

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

DESENVOLVIMENTO DE BANDAS DE RODAGEM PARA PNEUS DE
AUTOMÓVEL COM ADITIVOS ALTERNATIVOS

SUÉLEN MORESCO

ORIENTADOR: JANAINA DA SILVA CRESPO

CAXIAS DO SUL

2013

SUÉLEN MORESCO

DESENVOLVIMENTO DE BANDAS DE RODAGEM PARA PNEUS DE AUTOMÓVEL COM
ADITIVOS ALTERNATIVOS

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

CAXIAS DO SUL, 2013

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

M843d Moresco, Suélen, 1986-

Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneus de automóvel com aditivos alternativos / Suélen Moresco. - 2013.

81 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2013.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Prof.^a Dr.^a Janaina da Silva Crespo.”

1. Borracha – Aditivos. 2. Química da borracha. 3. Automóveis – Pneus. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.4

Índice para o catálogo sistemático:

1. Borracha – Aditivos
2. 2. Química da borracha
3. 3. Automóveis – Pneus

678.4
678.01:54
629.331.027.5

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

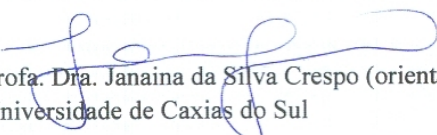
"Utilização de aditivos alternativos em formulações elastoméricas para bandas de rodagem".


Suélen Moresco

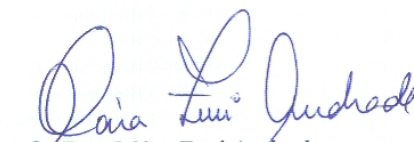
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

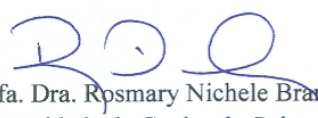
Caxias do Sul, 25 de março de 2013.

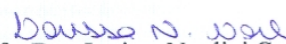
Banca Examinadora:


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


Profa. Dra. Márcia Gomes de Oliveira
Instituto Nacional de Tecnologia


Profa. Dra. Mára Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul


Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul


Profa. Dra. Larissa Nardini Carli
Universidade de Caxias do Sul

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
Sistema de Bibliotecas

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

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

Título: **Characterization of Passenger Tire Tread obtained from eco-friendly materials.**

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

Congresso: *XII Simpósio Latinoamericano de Polímeros – SLAP 2012*

Título: **Obtenção e caracterização de formulações elastoméricas para bandas de rodagem obtidas a partir de matérias-primas amigas do meio ambiente.**

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

*O mais importante da vida não é a situação em que estamos, mas a direção para a qual nos movemos.
(Oliver Wendell Holmes)*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças para enfrentar todas as adversidades encontradas.

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

À minha preciosa orientadora, Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pelo apoio, por sua amizade, dedicação, orientação e por acreditar e confiar em mim. Agradeço-a por oferecer a oportunidade de aprender visando à aplicação prática de nossas pesquisas e por me tornar uma profissional com coragem para enfrentar novos desafios.

Aos Professores Dr. Marcelo Giovanela, à Dr^a. Larissa N. Carli e a todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pela ajuda e ensinamentos transmitidos.

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

Aos colegas Gelsa Carpenedo, Gislaine Hermenegildo e Claudinir Chiomento pela amizade, coleguismo e companheirismo inexplicável em todas as etapas deste trabalho.

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

Aos meus irmãos Susane, Cilene, Simone, Sirlei e Lindomar, pelo amor, paciência e apoio incondicional.

Ao meu noivo Adriano De Souza que com amor e energia, ajudou-me a superar os momentos de incerteza, sempre presente em todos os momentos.

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

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Formulações elastoméricas.....	18
2.1.1 Elastômeros.....	20
2.1.2 Ativadores de vulcanização em compostos de borracha.....	21
2.1.3 Plastificantes/lubrificantes em compostos de borracha.....	23
2.2 Bandas de Rodagem.....	26
3 MÉTODOS E TÉCNICAS.....	29
3.1 Matérias-primas.....	29
3.2 Caracterização dos aditivos alternativos.....	29
3.2.1 Análise Termogravimétrica.....	30
3.2.2 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier.....	30
3.2.3 Espectrometria de absorção atômica.....	31
3.3 Preparação das formulações.....	31
3.4 Caracterização das formulações.....	33
3.4.1 Reometria.....	33
3.4.2 Viscosidade Mooney.....	34
3.4.3 Analisador de processamento de borracha.....	34
3.5 Confeção dos corpos de prova.....	35
3.6 Caracterização das formulações.....	35
3.6.1 Densidade.....	36
3.6.2 Dureza.....	36
3.6.3 Resistência à tração.....	36
3.6.4 Resistência ao rasgamento.....	37
3.6.5 Resistência à abrasão.....	37
3.6.6 Deformação permanente à compressão.....	38
3.6.7 Densidade das ligações cruzadas.....	38
3.6.8 Análise de difração de raio-X.....	39
3.6.9 Calorimetria exploratória diferencial.....	40
3.6.10 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	41
3.6.11 Envelhecimento acelerado em estufa.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Caracterização dos aditivos alternativos.....	43
4.1.1 Espectrometria de absorção atômica.....	43
4.1.2 Análise Termogravimétrica.....	43
4.1.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier.....	45
4.2 Testes Preliminares.....	48
4.2.1 Propriedades reométricas das composições com Zn orgânico e óleo proveniente de fonte vegetal separadamente.....	48
4.2.2 Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com Zn orgânico e óleo proveniente de fonte vegetal separadamente.....	52
4.3 Caracterização dos compósitos com zinco orgânico e óleo vegetal.....	58
4.3.1 Viscosidade Mooney.....	58

4.3.2	<i>Propriedades reométricas</i>	59
4.3.3	<i>Densidade</i>	61
4.3.4	<i>Densidade das ligações cruzadas</i>	62
4.3.5	<i>Calorimetria exploratória diferencial</i>	63
4.3.6	<i>Propriedades físico-mecânicas</i>	64
4.3.7	<i>Efeito do envelhecimento nas propriedades das formulações</i>	67
4.4	<i>Caracterização da banda de rodagem com aditivos alternativos</i>	69
4.4.1	<i>Análise de difração de raio-X</i>	69
4.4.2	<i>Análise térmica dinâmico mecânica</i>	70
4.4.3	<i>Analisador de processamento da borracha</i>	71
5	CONCLUSÃO	72
6	REFERÊNCIAS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de repetição da borracha natural.....	20
Figura 2: Partes constituintes da estrutura típica de pneus de veículo de passeio.....	28
Figura 3: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque <i>versus</i> tempo.....	33
Figura 4: Avaliação das propriedades de um pneumático através do $\tan \delta$	41
Figura 5: Curva de TGA do óleo proveniente de fonte vegetal.....	44
Figura 6: Curva de TGA do Zn orgânico.....	45
Figura 7: Espectro de FTIR para o óleo proveniente de fonte vegetal.....	46
Figura 8: Reação de transesterificação do óleo de soja para a obtenção do óleo proveniente de fonte vegetal.....	46
Figura 9: Espectro de FTIR para Zinco Orgânico.....	47
Figura 10: Fórmula estrutural proposta para o Zn orgânico.....	47
Figura 11: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com Zn orgânico: M_L , M_H e ΔM	48
Figura 12: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com Zn orgânico: t_{s2} , t_{90} e CRI.....	49
Figura 13: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com óleo vegetal (OV): M_L , M_H e ΔM	50
Figura 14: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com óleo vegetal (OV): t_{s2} , t_{90} e CRI.....	51
Figura 15: Propriedades de resistência à tração das composições desenvolvidas com Zn orgânico.....	53
Figura 16: Propriedades físico-mecânicas das composições com Zn orgânico: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.....	53
Figura 17: Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com Zn orgânico: resiliência e DPC.....	54
Figura 18: Propriedades de resistência à tração das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV).....	56
Figura 19: Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV): desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.....	56

Figura 20: Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV): resiliência e DPC.....	57
Figura 21: Propriedades reométricas das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV): M_L , M_H e ΔM	60
Figura 22: Propriedades reométricas das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV): t_{s2} , t_{90} e CRI.....	61
Figura 23: Propriedades de resistência à tração das composições Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV).....	64
Figura 24: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas.....	65
Figura 25: Propriedades físico-mecânicas das composições com óleo vegetal (OV): desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.....	66
Figura 26: Propriedades físico-mecânicas das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV): resiliência e DPC.....	67
Figura 27: Retenção percentual das propriedades físico-mecânicas dos compósitos desenvolvidos após envelhecimento.....	68
Figura 28: Módulo de cisalhamento elástico (G') versus frequência das composições.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Formulações desenvolvidas.....	32
Tabela 2: Viscosidade Mooney das composições.....	59
Tabela 3: Densidade das composições.....	62
Tabela 4: Densidade de ligações cruzadas das composições.....	62
Tabela 5: Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições.....	63
Tabela 6: Separação média intercadeias da matriz de NR nas composições desenvolvidas.....	69
Tabela 7: Resultados de DMA das composições.....	70

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM: *American Society for Testing and Materials Standards*

AAS Espectrometria de absorção atômica

BR Poli (butadieno)

CBS N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida

CIIR Borracha clorobutil

CRI Taxa de vulcanização

DAE Extratos aromáticos destilados

DIN Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normalização)

DMRT Aparelho de teste reológico mecânico dinâmico

DPC Deformação permanente por compressão

DSC Calorimetria exploratória diferencial

EPA Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana

EPDM Termopolímero de etileno-propileno-dieno

FTIR Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

G^* Módulo complexo

G' Módulo de cisalhamento elástico

G'' Módulo de cisalhamento viscoso

IR Borracha poli (isopreno)

KEMI Inspeção Sueca de Produtos Químicos

kPa Quilopascal

M_H Torque máximo

M_L Torque mínimo

MPa Megapascal

MQ Borrachas de silicone

NBR Poli (metacrilato de metila)

NR 2-metil-1,3-butadieno

ODR Reômetro de disco oscilatório

OV Óleo proveniente de fonte vegetal

PCA Compostos policíclicos aromáticos

phr Partes por cem de borracha

RPA Analisador de processamento de borracha

S* Sinal de torque complexo

S' Torque elástico

S'' Torque viscoso

SBR Poli (butadieno-co-estireno)

t_{90} Tempo ótimo de vulcanização

TDAE Distillate aromatic extracts

T_c Temperatura de cristalização

T_g Temperatura de transição vítrea

TGA Análise termogravimétrica

TRAE Residual aromatic extracts

T_m Temperatura de fusão

t_{s2} Tempo de pré-vulcanização

X_c Grau de cristalinidade

RESUMO

O objetivo dessa dissertação foi caracterizar e determinar a viabilidade técnica e desenvolvimento de uma banda de rodagem de borracha natural (NR) com a incorporação de óleo proveniente de fonte vegetal (OV) e ativador de vulcanização com menor teor de Zn (Zn orgânico). Esses aditivos foram utilizados em substituição aos componentes tradicionalmente utilizados na indústria da borracha, visando reduzir a quantidade de zinco na formulação e a utilização de um óleo proveniente de fonte vegetal como plastificante/lubrificante. Iniciou-se o estudo com a caracterização química e térmica de cada aditivo alternativo a partir da análise termogravimétrica (TGA), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de absorção atômica (AAS). Foram preparadas 15 misturas, sendo uma formulação padrão típica para banda de rodagem, e as demais variando-se o teor de óleo vegetal (3, 4, 6 e 8 phr), Zn orgânico (2, 3, 4 e 5 phr) e os dois aditivos juntamente (2 e 3 phr de Zn orgânico com 3 phr de óleo vegetal). Foram também preparadas formulações com ZnO com o teor de Zn equivalente às formulações propostas com os aditivos alternativos. A caracterização das composições foi realizada através de propriedades reométricas, calorimetria exploratória diferencial (DSC), densidade de ligações cruzadas, analisador de processamento da borracha (RPA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), difração de raio X, envelhecimento acelerado em estufa e as propriedades físico-mecânicas de densidade, dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, desgaste por abrasão e deformação permanente por compressão. Todos os resultados foram comparados à formulação padrão para bandas de rodagem. As características térmicas e químicas sugeriram que o óleo proveniente de fonte vegetal apresenta uma estrutura típica de um éster aromático derivado do óleo de soja e o Zn orgânico apresenta estrutura típica de um carboxilato de zinco aromático. A análise de DSC confirmou o efeito lubrificante do óleo proveniente de fonte vegetal, visto que não houve redução da temperatura de transição vítrea dos compostos. As propriedades físico-mecânicas e o envelhecimento acelerado em estufa indicam que o melhor desempenho foi alcançado com 3 phr de Zn orgânico e 3 phr de óleo proveniente de fonte vegetal, ocasionando assim em uma redução de 50% do teor de óleo plastificante e de 75% do teor de zinco, sem afetar adversamente as propriedades do artefato final.

Palavras-chave: Borracha natural, óleo vegetal, ativador de vulcanização, aditivos de fontes renováveis, bandas de rodagem.

ABSTRACT

The present study aimed at characterizing and determining the technical viability of a natural rubber tread (NR) with the incorporation of oil proceeding from vegetable source and vulcanization activator with less zinc content (organic Zn). These additives were used in replacement to the components traditionally used in the rubber industry, aiming at reducing the quantity of zinc in the formulation and application of oil proceeding from vegetable source as plasticizer/lubricant. The study has been begun with the chemical and thermal characterization of each alternative additive from the thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectrometry with Fourier transform (FTIR) and atomic absorption spectrometry (AAS). The mixtures were prepared in a Banbury and the incorporation of the acceleration components was performed in an open mixer. Fifteen mixtures were prepared, being one standard and the other ones varying the content of vegetable oil (3, 4, 6 and 8 phr), organic Zn (2, 3, 4 and 5 phr) and both additives together (2 and 3 phr of organic Zn with 3 phr of vegetable oil). It was also prepared a standard formulation typical of tread and formulations with ZnO, being the Zn content equivalent to proposed formulations. The characterization of the compositions was performed through the rheometric properties, differential scanning calorimetry (DSC), crosslink density, rubber processing analyzer (RPA), dynamic-mechanical thermal analysis (DMA), X-Ray diffraction, ageing accelerated in heater and the physical-mechanical properties of density, hardness, tensile strength, tear strength, abrasion loss and compression set. All the results have been compared to the standard formulation to treads. The thermal and chemical characteristics suggested that the oil proceeding from vegetable source presents a typical structure of soybean oil obtained through a transesterification reaction with phenol and the organic zinc presents typical structure of aromatic zinc carboxylate. The DSC analysis confirmed the lubricant effect of the oil proceeding from vegetable source, in as much as there hasn't been temperature diminution in glass transition of the compounds. The physical-mechanical properties and the ageing accelerated in heater indicate that the best performance has been achieved with 3 phr of organic Zn and 3 phr of oil proceeding from vegetable source, causing a diminution of 50% of plasticizer oil content and 75% of zinc content, without affecting unfavorably the properties of the final artifact.

Key-words: Natural rubber, vegetable oil, vulcanization activator, renewable sources, retreading treads.

1 INTRODUÇÃO

Um composto elastomérico requer a adição de várias matérias-primas como: elastômeros, cargas, plastificantes/lubrificantes, auxiliares de processo, agentes de proteção, agentes de vulcanização, protetivos e demais matérias-primas que variam de acordo com propriedades requeridas para o produto final [1].

Basicamente são três os principais agentes que promovem a vulcanização das borrachas: o enxofre, os peróxidos e os óxidos metálicos. Os parâmetros que atuam diretamente no processo de vulcanização são: temperatura, pressão e tempo. As composições de elastômeros empregam ativadores de vulcanização, constituídos de um óxido metálico, geralmente o óxido de zinco (ZnO) na proporção de até 5 phr e o ácido esteárico na proporção de 0,5 a 3 phr. O ZnO, juntamente com o ácido esteárico é considerado como um ativador indispensável para a vulcanização com enxofre. Recentemente a redução de ZnO em compostos de borracha tornou-se uma questão importante por causa da preocupação com os níveis de zinco em rodovias da Europa e dos efeitos nocivos do zinco para os organismos aquáticos [2,3]. De acordo com dados coletados recentemente em vários ecossistemas ao redor do mundo, a União Européia e a EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana) classificam o ZnO como um produto perigoso para o ambiente. O zinco provoca a coagulação do muco sobre as brânquias dos peixes, causando a asfíxia [4]. Seguindo essa tendência pode-se esperar para o setor da borracha a exigência de redução nos teores de ZnO em seus produtos.

Os plastificantes/lubrificantes são substâncias orgânicas adicionadas aos polímeros para melhorar a flexibilidade e a processabilidade [5]. Extratos aromáticos destilados (DAE) com um alto teor de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são amplamente utilizados em processos para a fabricação de borracha estendida com óleo natural ou sintética, e também em pneus acabados. Um estudo publicado em 1994 na Suécia destaca os problemas ambientais decorrentes da utilização destes óleos potencialmente cancerígenos em bandas de rodagem [6,7]. Nenhum estudo foi

encontrado descrevendo estes problemas ambientais no Brasil. Nesse contexto os óleos vegetais provenientes de fontes renováveis, não poluentes e biodegradáveis, podem ser uma opção como substituintes aos plastificantes tradicionais normalmente utilizados nos compostos de borracha, visto a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem por objetivo reduzir a quantidade de zinco e substituir o plastificante derivado do petróleo por um derivado de fonte renovável em uma formulação elastomérica para banda de rodagem de pneu de automóvel, visando à utilização de matérias-primas alternativas e a redução do impacto ambiental gerado por esse artefato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Formulações elastoméricas

Os elastômeros raramente são utilizados na sua forma pura. As propriedades de um artefato elastomérico são dependentes não só da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também de outros componentes, que em conjunto são chamados de formulação. O primeiro e mais importante fator a ser considerado na elaboração de uma formulação é a determinação das condições de serviço que será submetido o material. Além dos componentes da formulação, tanto o processo de mistura desses componentes, quanto o processo de conformação do artefato, afetam sensivelmente as propriedades do mesmo. Durante a formulação de um composto de borracha, é adicionada uma variedade de materiais, os componentes são selecionados e combinados de acordo com as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas desejadas ao produto final. A influência (sinergismo) destes componentes transformou a manipulação da borracha em um processo complexo. Para minimizar esta complexidade, também houve um avanço na tecnologia com o surgimento de novos equipamentos de processo e controle [6].

Quando se considera as condições reais de trabalho, as propriedades mecânicas como dureza, resistência à tração, módulo, alongamento na ruptura, resiliência e resistência à abrasão se fazem necessárias. O processo de otimizar um número apreciável de variáveis, de modo a obter o melhor ajuste de uma faixa de propriedades para uma aplicação em particular, é uma prática normal e faz parte do desenvolvimento de uma formulação para um determinado composto elastomérico [7].

No desenvolvimento de formulações para compostos elastoméricos utiliza-se um grande número de aditivos, conforme descritos:

- Cargas: são utilizadas para reforçar as propriedades físicas ou para reduzir custo. Podem ser cargas reforçantes, que têm a função de reforçar os elastômeros, aumentar a dureza, a tensão na

ruptura, o módulo e a resistência ao rasgamento, sendo as mais utilizadas o negro de fumo e a sílica. Podem também ser cargas inertes ou de enchimento, que têm como função diminuir o custo do produto e conferir boas características de processamento [6];

- elastômeros: escolhido principalmente pelas propriedades químicas exigidas, como resistência a solventes, a óleos, ao ozônio e a produtos químicos [1];

- agentes de proteção: eliminam ou diminuem os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento (ozônio, calor, luz, flexão mecânica) [8], prolongando a durabilidade do artefato.

- auxiliares de processo: utilizados para facilitar a incorporação dos demais ingredientes e proporcionar menor desenvolvimento de calor durante a mistura, calandragem e extrusão [1, 8];

- agentes de vulcanização: sua função é promover a formação das ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros. São os responsáveis pela transformação que ocorre com o elastômero, passando do estado plástico para elástico. Classificam-se em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e não sulfurosos [1, 8, 9];

- aceleradores: reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de vulcanização e melhorando as propriedades físicas. São classificados em aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos. De acordo com sua atividade em relação à velocidade de vulcanização, o acelerador pode ser classificado como lento, médio, rápido ou muito rápido [6, 8, 9];

- ativadores: acentuam a ação dos aceleradores, aumentando a velocidade do processo de vulcanização. São constituídos de um conjunto de óxido metálico com um ácido graxo [1, 6, 8].

Além destas, outras substâncias com funções mais específicas podem ser utilizadas como, por exemplo, retardantes de chama, agentes de expansão, dentre outros. Cada um desses ingredientes desempenha papel decisivo, tanto nas propriedades quanto no custo da formulação.

Devido ao objetivo do trabalho, estarão especificadas abaixo maiores informações referentes ao elastômero base e às matérias-primas que foram substituídas pelos aditivos alternativos.

Os vulcanizados de borracha natural possuem propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente boa resistência à tração combinada com uma boa elasticidade, boa resistência ao calor (até 80-90 °C), boa flexibilidade a baixas temperaturas (cerca de -55 °C) e excelentes propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas [11, 12]. Possui uma excelente resistência à abrasão, recuperação a quente/frio e adesão a tecidos e metais, uma resistência muito boa ao rasgamento e absorção de água, e ainda uma boa resistência à deformação por compressão. Os pneus radiais são fabricados com borracha natural, pois somente ela proporciona a resistência necessária nos flancos e a melhor qualidade de adesão para as cintas de aço [1, 8].

2.1.2 Ativadores de vulcanização em compostos de borracha

As composições de elastômeros empregam ativadores de vulcanização, geralmente constituído de um óxido metálico na proporção de até 5 phr e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3 phr. O óxido de zinco e o ácido esteárico (12 átomos de carbono) constituem o sistema mais utilizado, porém outros óxidos e ácidos desempenham a mesma função, como por exemplo, o óxido de chumbo II; os ácidos oléicos (18 átomos de carbono); palmítico (16 átomos de carbono), entre outros. Os ativadores ativam o sistema de vulcanização e aumentam sua eficácia [1, 6, 8].

O zinco é um componente onipresente em compostos de borracha vulcanizada com enxofre. No início da história da cura da borracha insaturada foi descoberto que os óxidos metálicos podem melhorar significativamente a eficiência dos sistemas de cura à base de enxofre. O óxido de metal mais utilizado é o óxido de zinco. O ZnO, juntamente com ácido esteárico, é considerado como um ativador indispensável para a vulcanização com enxofre, sendo tradicionalmente utilizado em concentrações de 3 a 5 phr. Reage com a maioria dos aceleradores para formar o zinco altamente reativo, pela formação do composto de coordenação de zinco com os diferentes aceleradores, sendo fundamental para se obter uma eficiente cura. A eficiência de reticulação da borracha natural (NR) e

borracha poliisopreno (IR) é largamente aumentada quando o ZnO está presente. Além do seu papel como ativador para a vulcanização com enxofre, há evidências de que a inclusão de ZnO em um composto melhora as propriedades de resistência à abrasão e à ação dinâmica [13].

Embora o zinco seja considerado um dos menos prejudiciais dentre os metais pesados, o Ministério Holandês do Meio Ambiente, em 1985, decidiu com base em um número muito grande de estudos, incluir o zinco em uma lista prioritária de substâncias suspeitas de terem impactos negativos ao ambiente. De acordo com a diretiva do Conselho 2004/73/CE, esse metal é classificado como N (“Perigoso para o meio ambiente”), com frase de risco R50/53. (“Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos nos ambientes aquáticos”) [2].

Os produtos à base de zinco podem ingressar nos ecossistemas aquáticos de maneira indireta, por meio da erosão do solo, pelo vento, no ato da pulverização dos agrotóxicos, escoamento de água de chuva e contaminações dos lençóis freáticos. O zinco pode ser liberado no meio ambiente através da borracha durante a produção, utilização e reciclagem, principalmente de pneus. Uma fonte potencial de zinco na água e nos solos é o pó de borracha gerado durante o desgaste de pneus [3]. Desta forma, a redução dos níveis de zinco, nos compostos elastoméricos, tem como objetivo principal minimizar o impacto ambiental.

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 asfixia. Esta constitui uma das causas mais frequentes de intoxicação de peixes em rios de zonas agrícolas [4].

Henning [14] utilizou em seu estudo monometacrilato de zinco como ativador em compostos de vulcanização com enxofre. Quando comparado com ZnO em quantidades molares equivalentes, o monometacrilato de zinco produziu um aumento da densidade de ligações cruzadas com uma redução de 50 a 80% da concentração de zinco. De acordo com o resultado das avaliações relatadas,

sugere-se que para a maioria das formulações de produtos de engenharia da borracha, o monometacrilato de zinco seja considerado um candidato a um programa de racionalização do zinco.

Heideman e colaboradores [13, 15] e Pykslo e colaboradores [16] usaram complexos de zinco e óxidos metálicos alternativos como ativadores de vulcanização na presença de enxofre e ZnO ativo com nanopartículas, respectivamente. O uso de estearato de zinco e de glicerato de zinco demonstrou que o glicerato de zinco 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, onde uma redução da quantidade de zinco (10 a 20%) foi possível.

Estudos também avaliaram as características de cura e propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural com estearato de zinco como ativador em substituição ao ZnO e ácido esteárico na presença de diversas cargas. Observaram que o tempo de pré-vulcanização e o tempo de vulcanização apresentaram um aumento com o incremento do teor de estearato de zinco incorporado. As propriedades de módulo a 100% e a 200%, tensão na ruptura e alongamento na ruptura aumentaram, enquanto a energia de ruptura diminuiu [17].

2.1.3 Plastificantes/lubrificantes em compostos de borracha

Plastificantes/lubrificantes são substâncias orgânicas adicionadas aos polímeros para melhorar a sua flexibilidade e processabilidade. Eles aumentam o alongamento e a flexibilidade à baixa temperatura. No caso dos plastificantes, a diminuição das interações intermoleculares implica em uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero [5].

Os plastificantes/lubrificantes são utilizados também para facilitar a incorporação dos demais ingredientes e proporcionar menor desenvolvimento de calor durante a mistura. Há diversas famílias de plastificantes/lubrificantes, isto é, substâncias que não agem quimicamente na borracha,

mas modificam as características físicas tanto da composição crua como dos vulcanizados. Dentre os mais utilizados são os óleos minerais, classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos [1].

O óleo naftênico possui boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros comuns. Assim, é possível acrescentar teores mais elevados (comparado aos parafínicos) às composições de borracha. Apresenta uma coloração mais opaca (translúcida) e confere boa resistência à baixa temperatura quando comparado aos óleos aromáticos [8].

Os óleos com alto teor de aromáticos são, por tradição, os óleos extensores mais utilizados para compostos elastoméricos. Suas vantagens são a compatibilidade com a maioria dos elastômeros comuns naturais e sintéticos e o baixo custo [18, 19].

Em 1994, a Inspeção Sueca de Produtos Químicos (KEMI), publicou um relatório que iniciou a discussão sobre o uso dos óleos com alto teor de aromáticos em bandas de rodagem. Estes óleos têm um alto teor de compostos policíclicos aromáticos (PCA), muitos dos quais são identificados como suspeitos carcinógenos. A União Européia define na diretiva 67/548/CEE que os óleos têm de ser rotulados como R45, ou seja, podem causar câncer [20].

Durante o uso, os pneus dos automóveis podem perder até 2 kg, e pneus de caminhões até 12 kg da sua massa por abrasão. A maior parte do material desgastado é dispersado no chão, perto das estradas e removido com o escoamento superficial, contaminando a água. O relatório KEMI indica que não é possível fornecer uma estimativa confiável até que ponto o desgaste dos pneus contribui para a contaminação ambiental por PCAs, em comparação com outras fontes. Medições em Estocolmo sugerem que a contribuição anual de PCAs proveniente do desgaste dos pneus corresponde a 4% das emissões de gases de escape dos veículos movidos à gasolina e óleo diesel. No caso dos sedimentos o desgaste por pneus corresponde a 30% dos níveis de PCA encontrados [20].

Os óleos vegetais são provenientes de fontes renováveis, não poluentes e biodegradáveis, sendo uma opção como substituintes dos plastificantes/lubrificantes para os compostos de borracha,

visto a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos. Na literatura são descritos alguns estudos com: óleo de soja [20, 21]; óleos alternativos [22]; óleo de palma [23-25] e óleo de mamona [26] em aplicações de compostos elastoméricos.

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 solo e da época da colheita [27].

O óleo de soja é extraído da semente da soja (*Glycine hispida*). A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. 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 [28]. O óleo de soja é um óleo biodegradável que atualmente domina o mercado de alimentos. Aproximadamente 80% do óleo de soja produzido anualmente 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, etc.) [29].

Dasgupta e colaboradores [20, 21] realizaram a caracterização de compostos com borracha natural e óleos vegetais em comparação a óleos aromáticos, naftênicos e parafínicos. Os autores observaram que as propriedades mecânicas, principalmente com o uso do óleo de soja, apresentaram redução no módulo a 100% e a 300% de alongamento e na tensão na ruptura. Desta forma, o alongamento na ruptura aumentou, em função da maior mobilidade da cadeia do elastômero provocada pelo uso destes óleos vegetais.

Outro estudo em 2007 [22] foi focado na caracterização química e física de compostos com óleos de petróleo e óleos vegetais em borracha natural para bandas de rodagem para pneu de caminhão, onde foi observado que os óleos vegetais apresentam taxa de vulcanização (CRI) mais elevada.

Ismail e colaboradores [23-25] estudaram o efeito do ácido graxo do óleo de palma como ativador em compostos de borracha natural. Observaram que o tempo de cura (t_{90}) e o tempo de segurança do processo (t_{s2}) aumentaram em todos os compostos com o aumento da concentração do ácido graxo do óleo de palma, retardando o processo da vulcanização. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que houve aumento na tensão na ruptura e na resistência ao rasgamento, em função do aumento da densidade das ligações cruzadas e rigidez molecular.

No trabalho de Costa e colaboradores [26] o potencial do óleo de mamona como um ativador para a vulcanização de composições de borracha natural (NR) contendo sílica foi investigado. Quando o óleo de mamona foi combinado com ácido esteárico um melhor desempenho foi alcançado.

2.2. Bandas de rodagem

Depois da descoberta do processo de vulcanização por Charles Goodyear em 1845, a principal aplicação da borracha vulcanizada tem sido a fabricação de pneumáticos, comumente chamados de pneus. O Brasil produz cerca de 45 milhões de pneus por ano [30]. Apesar do alto índice de recauchutagem no país, o que prolonga a vida dos pneus em aproximadamente 40%, a maior parte deles, já desgastados pelo uso, acaba parando nos lixões, na beira dos rios e estradas, e até no quintal das casas. Os pneus e as câmaras de ar consomem cerca de 70% da produção nacional de borracha e sua reciclagem é capaz de devolver ao processo produtivo um insumo regenerado por menos da metade do custo da borracha natural ou sintética. Além disso, economiza energia e petróleo e melhora as propriedades de materiais feitos com borracha [30].

Muitos são os tipos de pneus conforme sua aplicação em diferentes veículos. Os mais comuns, e em maior quantidade, são os pneus para automóveis, caminhões, ônibus, utilitários leves (*pick-ups* e vans), motocicletas e bicicletas. Também são fabricados pneus especiais para aviões, veículos de competição esportiva, tratores agrícolas, equipamentos de construção e de

movimentação de materiais. Na maior parte desses tipos de usos, os pneus são preenchidos por ar comprimido, numa câmara de borracha inserida dentro do pneu. Porém nos últimos anos, cresceu a aplicação de pneus sem câmara, principalmente nos automóveis, com ar comprimido diretamente no interior do pneu. Há também, pneus de borracha sólida, chamados “pneus maciços” com aplicação restrita a alguns veículos industriais, agrícolas e militares [31].

Os compostos de borracha utilizados na fabricação dos pneus são formados por várias matérias primas, conforme citado anteriormente neste trabalho. Para cada parte do pneu há um composto específico, com propriedades físicas e químicas diferentes. A mistura é colocada num molde e segue para a vulcanização que é feita à temperatura de 120 a 160 °C. Além das partes de borracha, a construção dos pneus envolve o uso de tecidos e aço, conforme pode ser visualizado na Figura 2, podendo dividi-los nas seguintes partes [30, 31]:

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

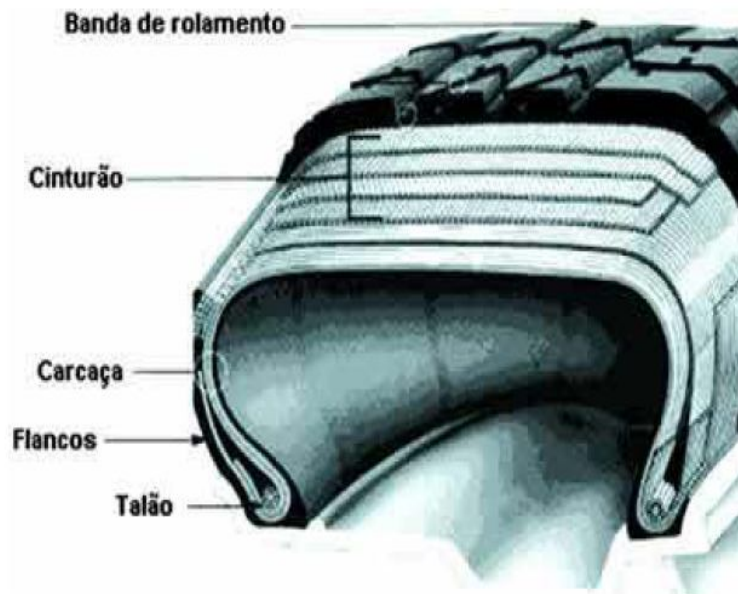


Figura 2: Partes constituintes da estrutura típica de pneus de veículo de passeio.

3 MÉTODOS E TÉCNICAS

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizados neste trabalho para caracterizar as matérias-primas utilizadas, bem como as formulações desenvolvidas.

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas para o desenvolvimento deste estudo foram cedidas pela empresa Borrachas Vipal S.A.

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Óxido de zinco da empresa Votorantim, com teor de zinco de 80%;
- óleo naftênico da empresa Nynas;
- borracha natural do tipo SMR 5 L da empresa Metalco Company Limited;
- negro de fumo N-330 da empresa Columbian;
- enxofre da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda;
- n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) da empresa Interquímica Comércio e

Indústria de Produtos Químicos Ltda.

As matérias-primas alternativas utilizadas:

- Zn orgânico da empresa LT Químicos, com teor de zinco de 27% de fórmula molecular $C_9H_6O_4Zn$;
- óleo proveniente de fonte vegetal da empresa Embacaps.

3.2 Caracterização dos aditivos alternativos

Os aditivos alternativos foram caracterizados através de métodos térmicos e químicos. 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, a partir da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de absorção atômica (AAS), pode avaliar as características estruturais e químicas de cada aditivo.

3.2.1 Análise termogravimétrica

É uma análise na qual a variação de massa é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita identificar 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 [32].

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a composição parcial do Zn orgânico e do óleo proveniente de fonte vegetal, a partir da perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA Q500, marca TA Instruments. A taxa de aquecimento utilizada foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre 30 a $980\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para determinar os grupos característicos presentes na estrutura química do Zn orgânico e do óleo proveniente de fonte vegetal. As análises foram realizadas num espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR, Marca Perkin Elmer, número de scans de 9 cm^{-1} e faixa de varredura de $667\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi realizada para determinar o teor de zinco no Zn orgânico. As análises foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer Analyst 200, após uma digestão ácida do Zn orgânico com ácido nítrico e ácido perclórico.

3.3 Preparação das formulações

A partir de uma formulação padrão para banda de rodagem de pneu de passeio, foram desenvolvidas várias formulações (Tabela 1), onde foram alteradas as quantidades de Zn orgânico e óleo vegetal, ambos separadamente. Após foi escolhida a melhor proporção e os mesmos foram utilizados conjuntamente. Também foram avaliadas formulações com óxido de zinco nos mesmos teores de zinco utilizadas para o Zn orgânico.

Tabela 1: Formulações desenvolvidas

Formulações		Matérias-primas (phr)								
		NR	ZnO	Zn orgânico	Ácido esteárico	NF	Óleo naftênico	Óleo vegetal	Enxofre	CBS
Padrão		100	5	-	2	40	6	-	2,25	0,65
Zn Orgânico	2 phr	100	-	2	2	40	6	-	2,25	0,65
	3 phr	100	-	3	2	40	6	-	2,25	0,65
	4 phr	100	-	4	2	40	6	-	2,25	0,65
	5 phr	100	-	5	2	40	6	-	2,25	0,65
Óleo vegetal	3 phr	100	5	-	2	40	-	6	2,25	0,65
	4 phr	100	5	-	2	40	-	6	2,25	0,65
	6 phr	100	5	-	2	40	-	6	2,25	0,65
	8 phr	100	5	-	2	40	-	6	2,25	0,65
Óleo vegetal + Zn orgânico	4 e 2 phr	100	-	2	2	40	-	4	2,25	0,65
	4 e 3 phr	100	-	3	2	40	-	4	2,25	0,65
	3 e 2 phr	100	-	2	2	40	-	3	2,25	0,65
	3 e 3 phr	100	-	3	2	40	-	3	2,25	0,65
Óleo vegetal + ZnO	3 e 0,83 phr	100	0,83	-	2	40	-	3	2,25	0,65
	3 e 1,25 phr	100	1,25	-	2	40	-	3	2,25	0,65

O processo de mistura foi realizado primeiramente num misturador interno também chamado de Banbury, marca Copé, numa quantidade de 1,15 kg por mistura, velocidade dos rotores de 50 rpm com descarga numa temperatura de 125 °C. Onde foram adicionados os polímeros mais o negro de fumo, em seguida foi adicionado o pó químico e após foi adicionado o plastificante/lubrificante.

Após o misturador fechado, à mistura parcialmente homogeneizada, foram incorporados os componentes de aceleração (enxofre e acelerador). A incorporação foi realizada em cilindro nas

seguintes condições: temperatura de aproximadamente 80 °C, razão de fricção entre os cilindros de 1:1,25 e velocidade dos cilindros: anterior de 1200 rpm e traseiro de 1000 rpm, onde foram adicionados os componentes de aceleração e incorporados por aproximadamente 3 minutos.

3.4 Caracterização das formulações

3.4.1 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório (Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies), baseado na norma ASTM D2084-06 [33], à temperatura de 150 °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 3, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de segurança do processo (t_{s2}) e tempo de vulcanização (t_{90}).

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

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

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

M_H é o torque máximo, em dN·m e

M_L é o torque mínimo, em dN·m.

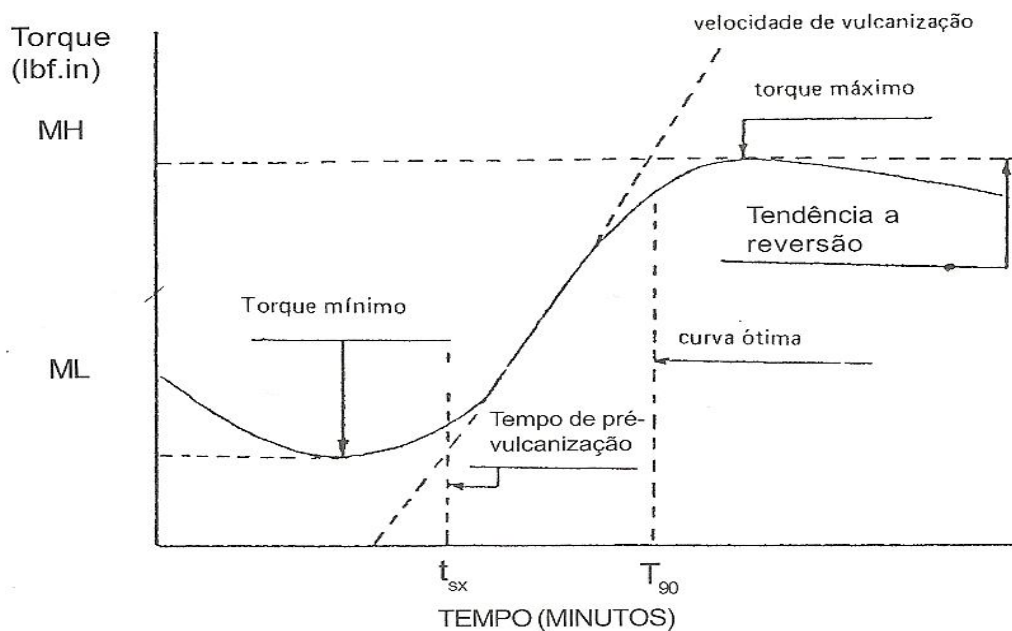


Figura 3: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque *versus* tempo.

3.4.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade está intimamente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição e maior sua massa molar. Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados segundo a norma ASTM D1646-07 [34] em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies na temperatura de 100 °C por cinco minutos.

3.4.3 Analisador de processamento de borracha

O analisador de processamento de borracha (RPA) é um aparelho de teste reológico mecânico dinâmico, que apresenta vantagens em relação aos demais equipamentos utilizados em reologia. O RPA pode analisar polímeros, elastômeros crus ou suas composições, tanto não vulcanizados quanto vulcanizados. Esse equipamento possui uma cavidade selada e pressurizada que permite a realização de testes em uma ampla faixa de ângulos de deformação e frequências.

Além disso, possibilita a realização de testes de envelhecimento e de desenvolvimento de calor e mede tanto as propriedades elásticas como as viscosas de elastômeros [35].

O RPA também é usado na avaliação do desempenho e do processamento de diferentes composições. Por meio do acompanhamento do módulo de cisalhamento elástico (G'), é possível avaliar a influência que a quantidade de carga e óleo tem sobre o processamento de uma composição de borracha. Além disso, o efeito da ordem de adição de óleo durante o processamento também pode ser avaliado, não só por meio do módulo elástico, mas também pelo módulo de cisalhamento viscoso (G'') [36, 37].

Para o presente trabalho o RPA foi utilizado com o objetivo de avaliar as propriedades de processamento e cisalhamento. O equipamento utilizado foi o RPA 2000 da Alpha Technologies. O ensaio foi realizado através da varredura de frequência (CPM), com ângulo de 7 Deg e temperatura de 100 °C.

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 marca Shultz, modelo PHS 15 T, vulcanizados a temperatura de 150 °C e pressão de 7,5 MPa.

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

3.6 Caracterização das formulações

As formulações obtidas foram avaliadas em função das seguintes propriedades: densidade, dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão, deformação

permanente por compressão, calorimetria exploratória diferencial (DSC), densidade de ligações cruzadas e análise térmica dinâmico-mecânica (DMA). Em todos os casos, os resultados obtidos foram comparados com a formulação padrão.

3.6.1 Densidade

A densidade das misturas e dos compósitos vulcanizados foi determinada segundo norma ASTM D297-06 [38] em equipamento marca Wallace. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 8.

$$\rho = \frac{0,9971 \times m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

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

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

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

3.6.2 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D2240-05 [39], em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

3.6.3 Resistência à tração

A tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 200% e a 300% das amostras foram determinados por ensaio de resistência à tração segundo norma ASTM 412-06 [40], 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 mm·min⁻¹. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

3.6.4 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento dos compósitos foi realizado segundo a norma ASTM D624-00 [41]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada foram as mesmas do ensaio de resistência à tração (20 kN e 500 mm·min⁻¹, respectivamente). Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

3.6.5 Resistência à abrasão

Nos ensaios de resistência à abrasão, determinou-se a perda de massa do corpo de prova a partir de uma trajetória de fricção de 40 m sobre uma lixa de referência, com uma força aplicada de 10 kN. Este ensaio foi realizado em abrasímetro Frank, de acordo com a norma DIN 53516-87 [42]. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura. A resistência à abrasão foi expressa em volume de massa perdida através da trajetória de 40 m percorrida (mm³·40 m⁻¹), calculada pela Equação 9.

$$\Delta V = \frac{\Delta m \cdot S_o}{\rho \cdot S} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

ΔV é a perda por abrasão, em mm³/40 m;

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

ρ é a densidade da amostra, em mg·mm⁻³;

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

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

3.6.6 Deformação permanente à compressão

A deformação permanente à compressão (DPC) está relacionada à recuperação elástica do material após ação prolongada de forças de compressão. Os ensaios de DPC foram realizados segundo a norma ASTM D395 B-03 [43] – método A. Os corpos de prova cilíndricos específicos para o ensaio (Tipo 1), com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, foram submetidos à compressão durante 22 h na temperatura de 70 °C.

A deformação residual foi medida após 30 minutos da remoção da compressão, e a deformação permanente à compressão foi determinada pela Equação 10.

$$DPC = \left(\frac{t_o - t_f}{t_o} \right) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

DPC é a deformação permanente à compressão, em %;

t_o é a espessura original, em mm; e

t_f é a espessura final, em mm

3.6.7 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das amostras incluiu a determinação da densidade de ligações cruzadas $[X]$ que foi obtida por um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner [44], com correção de Kraus [45] baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos [46]. As amostras com as

dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm foram submersas em n-heptano, ao abrigo da luz, a $23 \pm 2^\circ \text{C}$ por 72 h. A propriedade foi determinada pela Equação 11.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-\nu_r) + \nu_r + \chi \cdot \nu_r^2]}{V_o \left(\nu_r^{1/3} - \nu_r / 2 \right)} \quad \text{Equação 11}$$

Sendo:

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

ν_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

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

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume do n-heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é ν_r . O parâmetro de interação borracha-solvente para a NR/n-heptano é de 0,50, e o volume molar do n-heptano é igual a $147,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [45]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

3.6.8 Análise de difração de raio-X

A análise de difração de raio-X das amostras foi efetuada à temperatura ambiente utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD 600 radiação (Cu $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). As medições foram realizadas em modo de reflexão usando os parâmetros, filtro de níquel, 40 kV, 30 mA, velocidade de varredura $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, passo $0,05^\circ$ e tempo de aquisição 5 s.

A separação média intercadeias (R) em Å foi calculada segundo a Equação 12 [47].

$$R = \frac{5}{8} \left(\frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \right)$$

Equação 12

Sendo:

θ é o ângulo de difração da fase amorfa da borracha natural, em graus.

A análise de difração de raios-X foi utilizada para determinar a separação média intercadeias (R) da matriz de NR nas composições desenvolvidas.

3.6.9 Calorimetria exploratória diferencial

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente à 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 [32].

As misturas desenvolvidas já vulcanizadas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando verificar a temperatura de transição vítrea (T_g) das composições. As análises foram realizadas com as amostras vulcanizadas em um equipamento DSC, modelo Q 2000, TA Instruments, numa faixa de temperatura de -90 até -150 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹ e massa de amostra (vulcanizada) de aproximadamente 5 mg.

3.6.10 Análise térmica dinâmico-mecânica

A partir da análise das curvas de $\tan \delta$ em faixas de temperaturas específicas é possível realizar uma descrição do comportamento viscoelástico de compostos de banda de rodagem [48, 49]. As deformações cíclicas do composto de banda de rodagem, devido à rotação e frenagem, podem ser aproximadas com um processo de energia fornecida constante, porém envolvendo diferentes temperaturas e frequências. Desta forma, a resistência ao rolamento estaria relacionada ao movimento do pneu como um todo correspondendo a uma deformação com frequências de 10-100 Hz e temperatura de 50-80 °C [48, 50].

Através da curva do nível de $\tan \delta$, tem sido possível fazer inferências sobre as propriedades mais importantes de compostos de banda de rodagem como pode ser visto na Figura 4 [47-49].

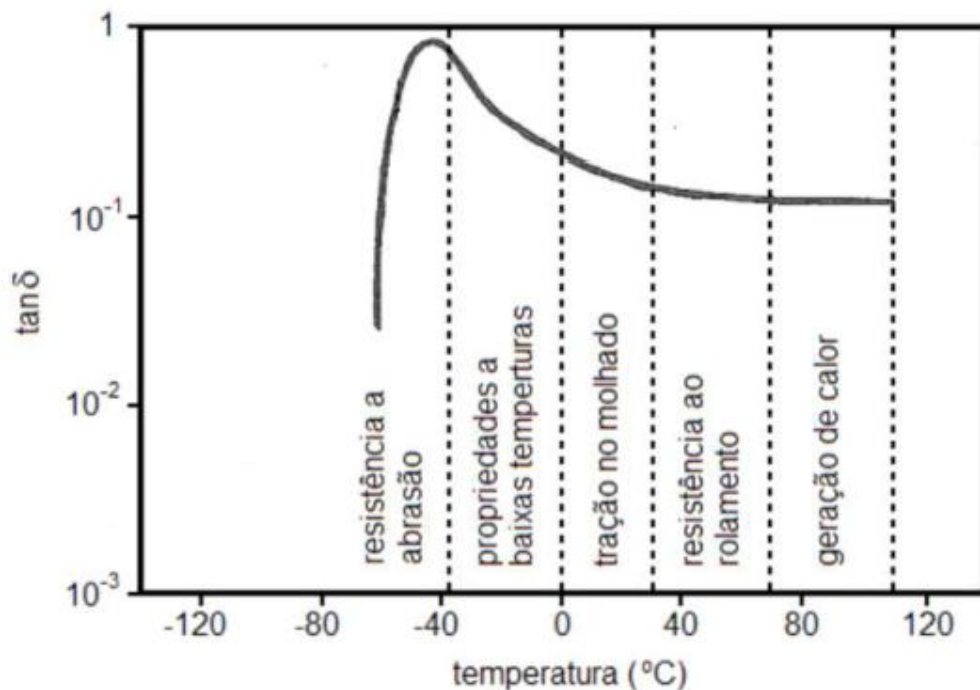


Figura 4: Avaliação das propriedades de um pneumático através do $\tan \delta$ [47].

No caso da derrapagem ou aderência no molhado, a tensão é gerada pela resistência da superfície da pista ao movimento da banda de rodagem em contato com ela. Esse movimento tem relação com a rugosidade da pista, mas acredita-se que esteja em torno de 10^4 a 10^7 Hz, à temperatura ambiente. Essas frequências são muito elevadas para realizar medidas, por essa razão é aplicado o princípio da equivalência tempo-temperatura para reduzi-las a um nível mensurável a temperaturas mais baixas, sendo estas na faixa de 0-30 °C [48, 50].

As propriedades dinâmicas dos compósitos foram determinadas pela análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), utilizando-se um equipamento TA Instruments DMA Q 800. O ensaio foi realizado no método *multi frequency strain*, com deformação de 0,06%, frequência de 10 Hz, na faixa de temperatura de -120 °C até 100 °C e taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹. Foram utilizados corpos de prova retangulares com as seguintes dimensões: 13,0 mm x 5,0 mm, sendo a espessura de 2,0 mm.

3.6.11 Envelhecimento acelerado em estufa

Para cada formulação, corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar (Marconi, modelo MA 035), à temperatura de 70 °C durante 72 horas. Após o envelhecimento das amostras, foram determinadas as propriedades das composições através dos ensaios de dureza, resistência à tração e resistência ao rasgamento. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, e foi determinado o percentual de retenção de propriedade através da Equação 13.

$$\% \text{retenção} = \left(\frac{P_{final}}{P_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Sendo:

P_{final} é o valor da propriedade após o envelhecimento; e

P_{inicial} é o valor da propriedade antes do envelhecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização dos aditivos alternativos e a caracterização das misturas desenvolvidas com diferentes teores destes materiais.

4.1 Caracterização dos aditivos alternativos

4.1.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica foi realizada para determinar o teor de zinco presente no Zn orgânico. A análise demonstrou que o aditivo possui 33% de zinco.

4.1.2 Análise termogravimétrica

A composição parcial do óleo proveniente de fonte vegetal foi determinada através da análise termogravimétrica (TGA). De acordo com a Figura 5, dois eventos de perda de massa foram observados. A primeira perda de massa ocorreu a 300 °C (74%), correspondente a degradação dos grupos alifáticos presentes no óleo vegetal. A segunda perda mássica, a 465 °C (22%) corresponde à perda de massa característica da degradação dos grupos aromáticos presentes neste óleo.

A composição parcial do Zn orgânico também foi determinada pela análise termogravimétrica (TGA), conforme Figura 6. Na curva de TGA do Zn orgânico, três eventos de

perda de massa foram observados, totalizando 59% de perda de massa e restando 41% de resíduo, onde 33% é o teor de zinco conforme resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica.

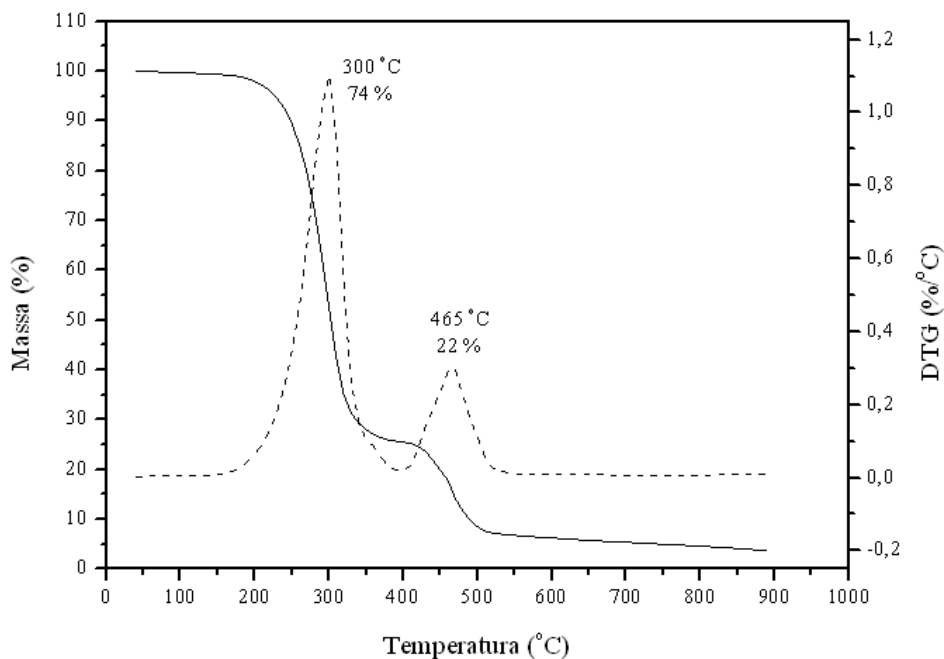


Figura 5: Curva de TGA do óleo proveniente de fonte vegetal.

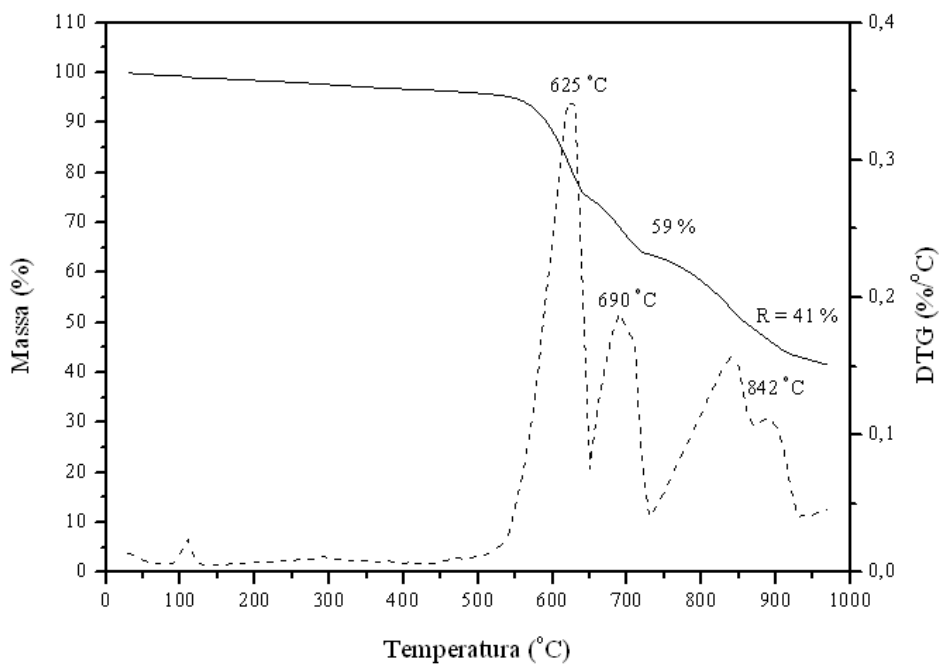


Figura 6: Curva de TGA do Zn orgânico.

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 7 apresenta o espectro de FTIR para o óleo proveniente de fonte vegetal. Para esta amostra, o pico na região de 3457 cm^{-1} está relacionado ao grupo -OH do glicerol, que é um subproduto da reação de transesterificação do óleo de soja. Outro pico à 3009 cm^{-1} está relacionado ao estiramento axial do grupo CH de grupos aromáticos. Os picos na região de $2854 - 2927\text{ cm}^{-1}$ indicam um estiramento axial CH dos grupos CH_2/CH_3 . O pico relacionado ao estiramento axial do C=O está em 1768 cm^{-1} . Os picos em $1588 - 1613\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados à presença de um anel benzênico. Na região de $1300 - 1450\text{ cm}^{-1}$ os picos estão relacionados ao estiramento angular dos grupos CH_2/CH_3 . Outro pico em 1207 cm^{-1} é característico de éster aromático e o pico a 723 cm^{-1} está relacionado a um grupo aromático mono substituído, indicando que o óleo proveniente de fonte vegetal foi provavelmente obtido a partir de uma reação de transesterificação de óleo vegetal com o fenol conforme descrito na Figura 8.

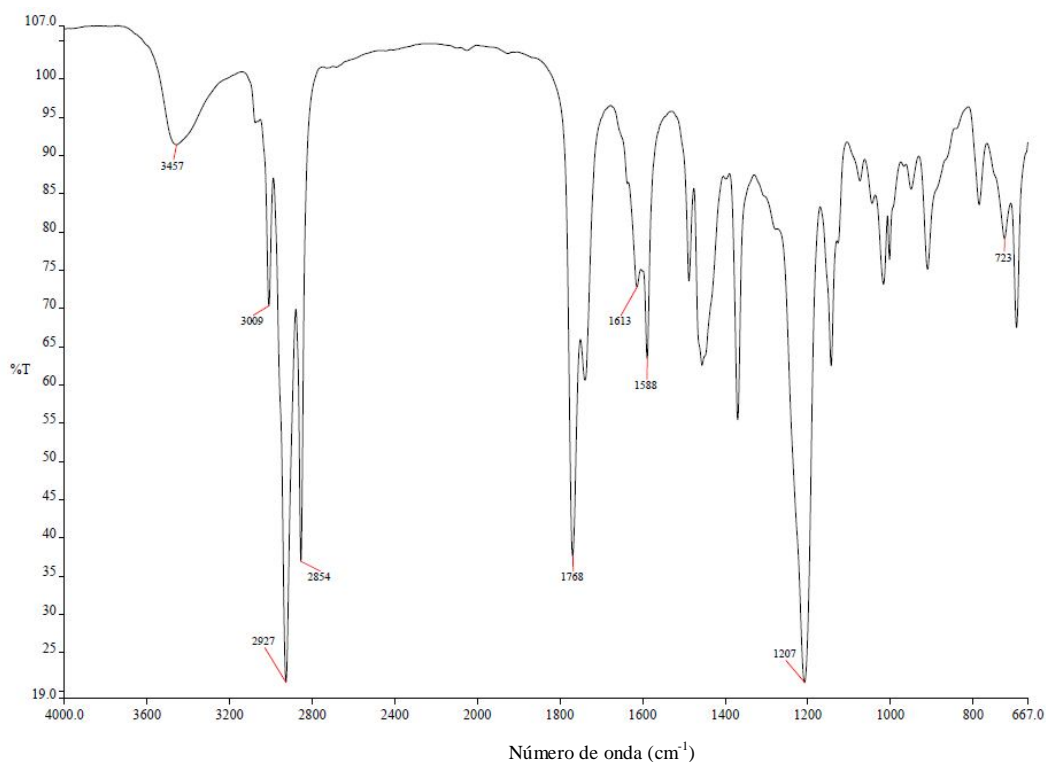


Figura 7: Espectro de FTIR para o óleo proveniente de fonte vegetal.

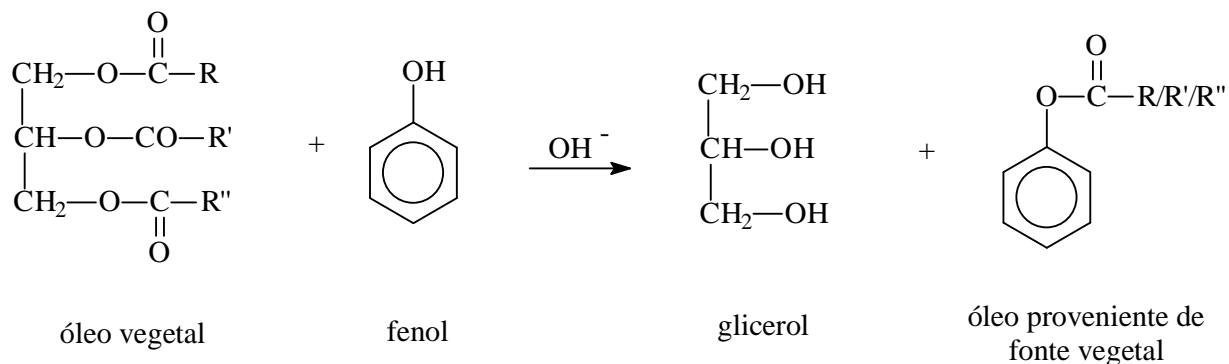


Figura 8: Proposta da reação de transesterificação do óleo de fonte vegetal para a obtenção do óleo proveniente de fonte vegetal.

O espectro de FTIR para o Zn orgânico (Figura 9) apresentou um pico a 3306 cm^{-1} relacionado ao estiramento do grupo NH_2 residual da anilina que é precursora na síntese desse aditivo. O estiramento em 3100 cm^{-1} está relacionado ao estiramento CH de aromático. O pico em 1573 cm^{-1} é característico do ânion carboxilato, e o pico em 1503 cm^{-1} indica a presença de anel benzênico. A região de $1397 - 1350\text{ cm}^{-1}$ apresenta picos característicos do ânion carboxilato e os picos em 825 e 754 cm^{-1} indicam a substituição 1,3,5 do anel aromático.

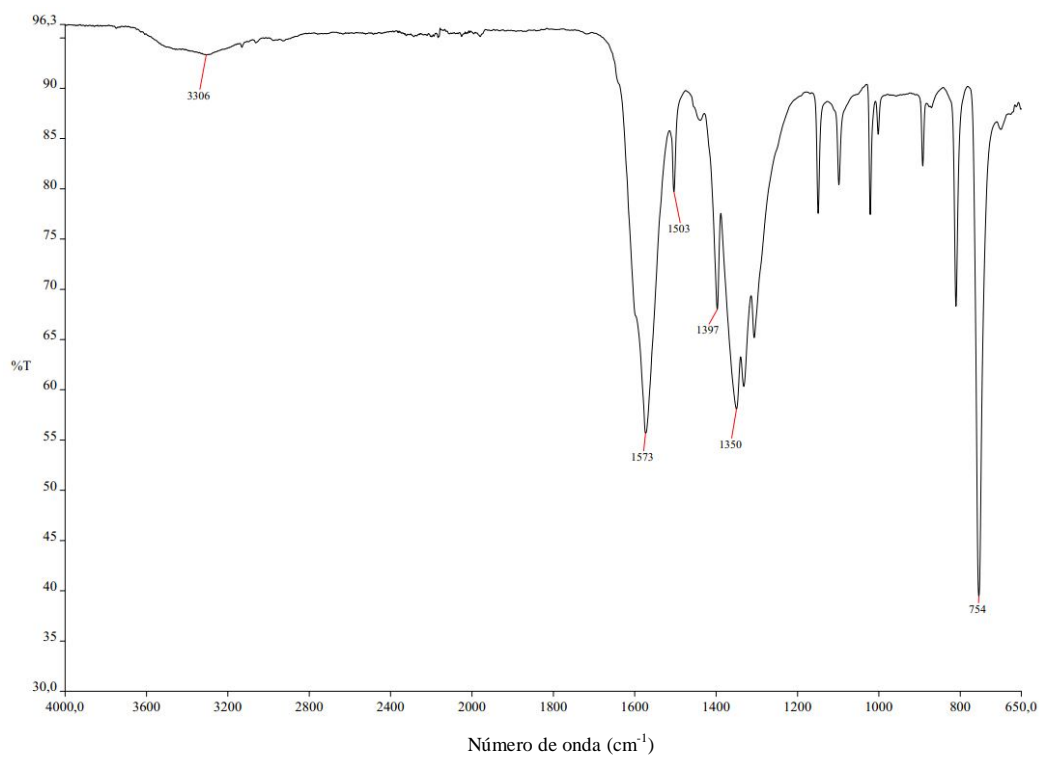


Figura 9: Espectro de FTIR para o Zn orgânico.

A Figura 10 ilustra a fórmula estrutural proposta para o Zn orgânico.

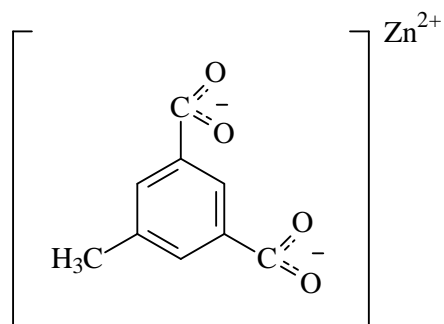


Figura 10: Fórmula estrutural proposta para o Zn orgânico.

4.2 Testes Preliminares

4.2.1 Propriedades reométricas das composições com Zn orgânico e óleo proveniente de fonte vegetal, separadamente

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 [1, 8].

Os parâmetros reométricos das composições desenvolvidas com Zn orgânico estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

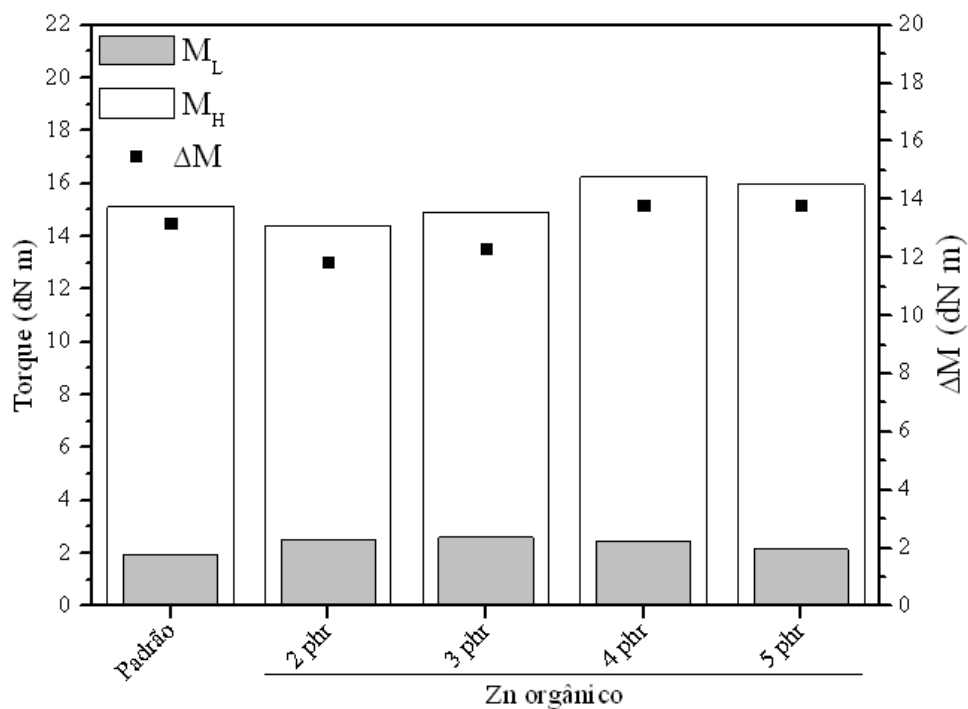


Figura 11: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com Zn orgânico: M_L , M_H e ΔM .

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 [1, 8]. De maneira geral, verificou-se que os valores de torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H) das misturas encontram-se próximos aos da formulação padrão, indicando pouca variação na viscosidade, processabilidade das composições e quantidade similar de ligações cruzadas, quando utilizou-se o aditivo Zn orgânico. Os valores de ΔM acompanharam o comportamento observado para M_H e M_L .

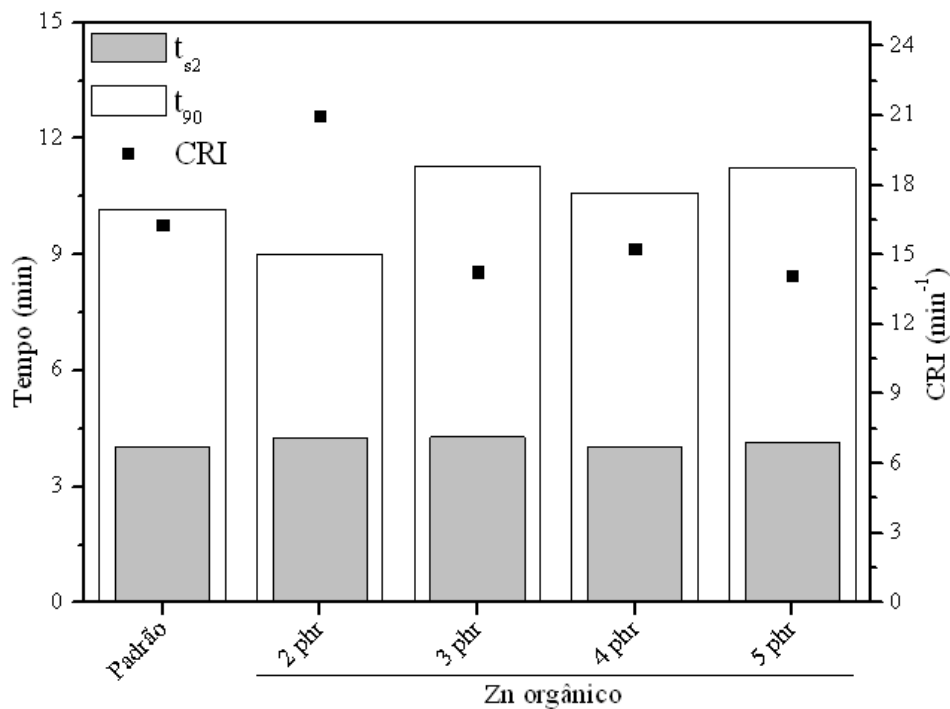


Figura 12: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com Zn orgânico: t_{s2} , t_{90} e CRI.

Para as composições desenvolvidas com Zn orgânico os tempos de segurança de processo (t_{s2}) foram similares à formulação padrão, indicando que a utilização desse aditivo não altera a segurança do processo durante a obtenção dos artefatos. Para o tempo de vulcanização (t_{90}) observou-se um pequeno aumento nesta propriedade, com exceção da amostra com 2 phr de Zn orgânico, consequentemente, os valores de CRI acompanharam esta propriedade.

Os parâmetros reométricos das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal estão apresentados nas Figuras 13 e 14.

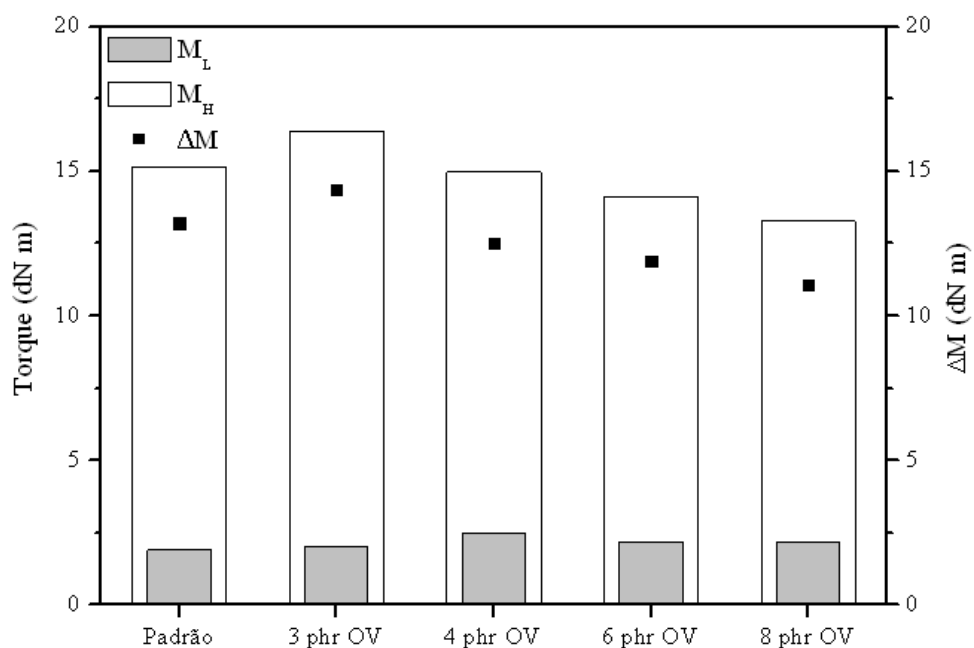


Figura 13: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV): M_L , M_H e ΔM .

De maneira geral, verificou-se que os valores de torque mínimo (M_L) das misturas encontram-se próximos aos da formulação 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 3 phr OV apresentou valores para estas propriedades superiores à formulação padrão. Acima deste teor de OV ocorreu um decréscimo, devido ao efeito plastificante/lubrificante do óleo vegetal, que ocasiona o espaçamento das cadeias [51] e provavelmente acarreta na diminuição da quantidade de ligações cruzadas nessas composições [10].

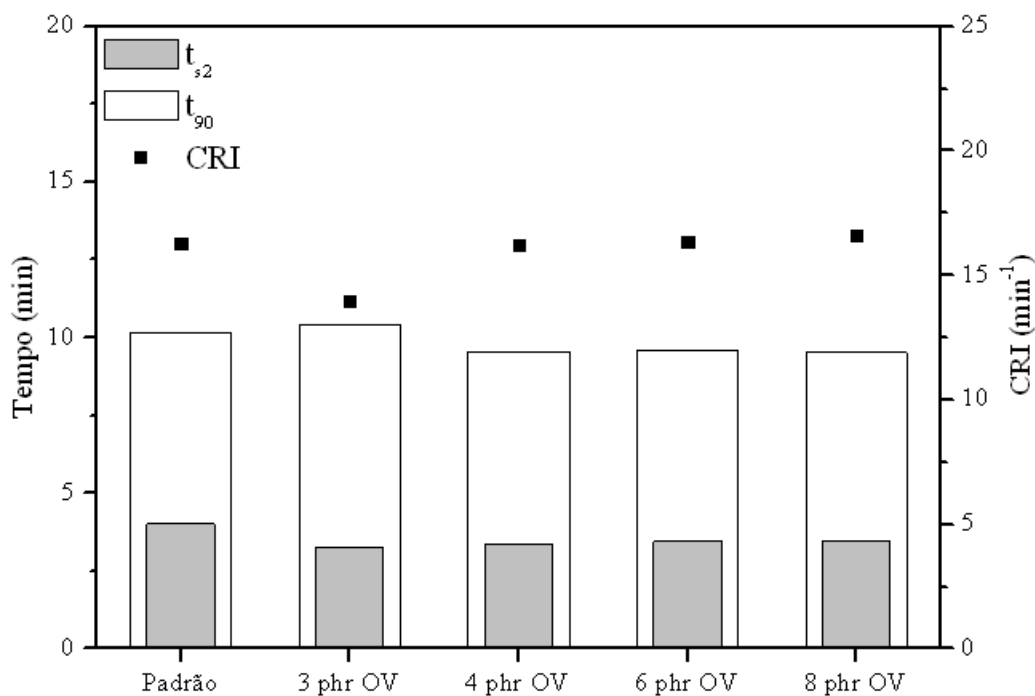


Figura 14: Propriedades reométricas das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV): t_{s2} , t_{90} e CRI.

O tempo de segurança do processo (t_{s2}), bem como o tempo de vulcanização (t_{90}) para as amostras com óleo proveniente de fonte vegetal, com exceção da amostra 3 phr OV, diminuíram para todas as composições em comparação à formulação padrão. Este comportamento pode ser comprovado pelos maiores valores da taxa de vulcanização (CRI) com a adição de OV. Para a amostra com 3 phr de OV houve um menor valor da taxa de vulcanização (CRI), t_{s2} menor e t_{90} maior quando comparado a amostra padrão.

Assim, corroborando os resultados de M_L e M_H obtidos e permitindo que seja reduzida a quantidade de óleo adicionado (redução de 50% comparando-se a amostra 3 phr OV com a formulação padrão que contém 6 phr de óleo naftênico). Esses resultados também foram observados em alguns trabalhos da literatura [21, 22], nos quais a presença de óleo de soja, como aditivo em formulações elastoméricas, provocou uma diminuição do M_H , do t_{s2} e do t_{90} .

4.2.2 Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com Zn orgânico e óleo proveniente de fonte vegetal separadamente

A Figura 15 apresenta os resultados de resistência à tração das composições com Zn orgânico. Para essas composições, considerando-se o desvio padrão, é possível observar que as propriedades ficaram similares à formulação padrão, corroborando os resultados de reometria discutidos anteriormente.

A resistência à tração depende diretamente do teor de óleo, de carga e da densidade de ligações cruzadas existentes na formulação. Como os teores de óleo e carga são similares nas composições, a manutenção das propriedades de tração pode ser um indicativo de que a densidade de ligações cruzadas foi mantida, mesmo utilizando-se o Zn orgânico que possui um teor de zinco menor do que o ZnO tradicionalmente utilizado. Este resultado se deve provavelmente pelo fato do Zn orgânico ser mais reativo do que o ZnO. Esta maior reatividade está relacionada à ressonância da carga negativa do ânion carboxilato com as ligações π do anel aromático. Essa ressonância implica na diminuição da interação Zn^{2+} /ânion carboxilato, tornando o zinco mais disponível para ativar o processo de vulcanização. Por outro lado, esta ressonância não ocorre no sistema de ativação clássico constituído de ácido esteárico/ZnO. Neste caso, o sal formado é o estearato de zinco que possui alta estabilidade. Por isto a literatura indica [17] que nesse caso teores maiores de Zn são necessários para ativar o sistema de vulcanização.

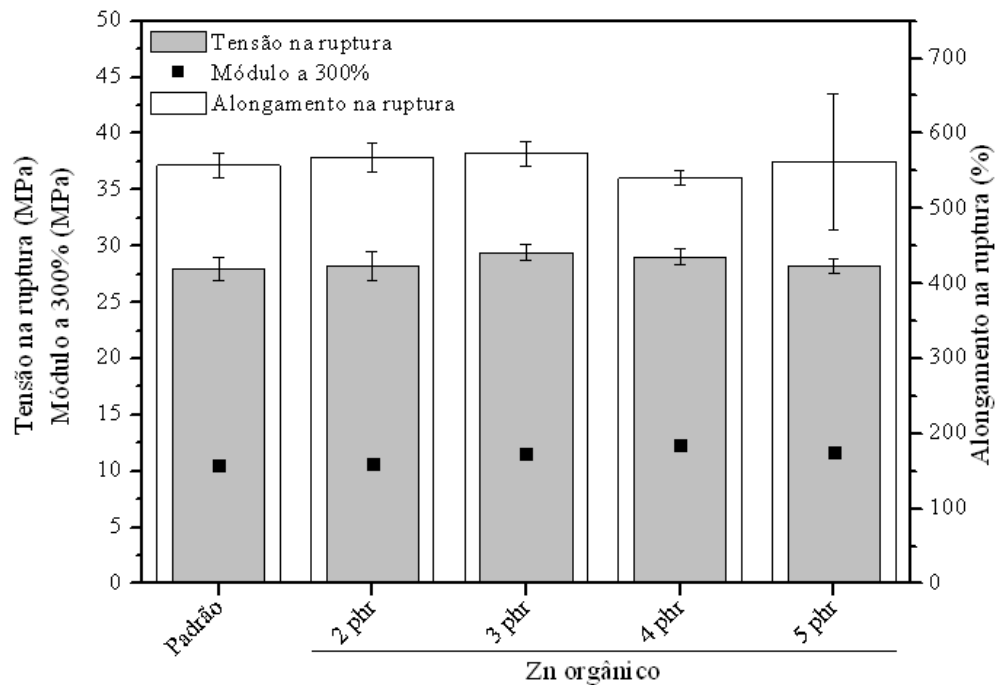


Figura 15: Propriedades de resistência à tração das composições desenvolvidas com Zn orgânico.

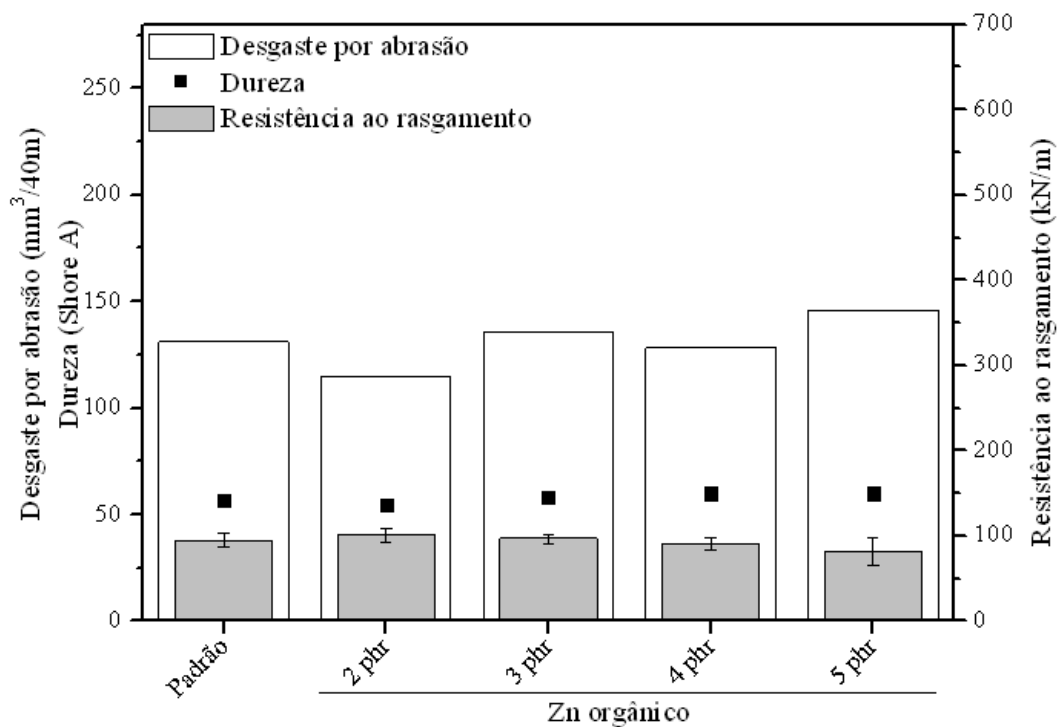


Figura 16: Propriedades físico-mecânicas das composições com Zn orgânico: desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.

A Figura 16 apresenta os resultados de dureza, resistência ao rasgamento e desgaste por abrasão. Os resultados obtidos indicam manutenção das propriedades de dureza e resistência ao rasgamento. O desgaste por abrasão foi inferior nas amostras com 2 e 4 phr de Zn orgânico, o que é interessante do ponto de vista de aplicação do produto final em uma banda de rodagem.

As propriedades de resiliência e DPC estão apresentadas na Figura 17. Para a propriedade de DPC ocorreu um aumento da deformação para todas as composições onde foram acrescentadas o Zn orgânico, indicando que este aditivo não favoreceu a recuperação elástica da matriz. Os resultados obtidos estão acima do limite exigido para uma banda de rodagem, que é de um DPC de no máximo 30%, valor de referência da empresa Borrachas Vipal S.A, 2003.

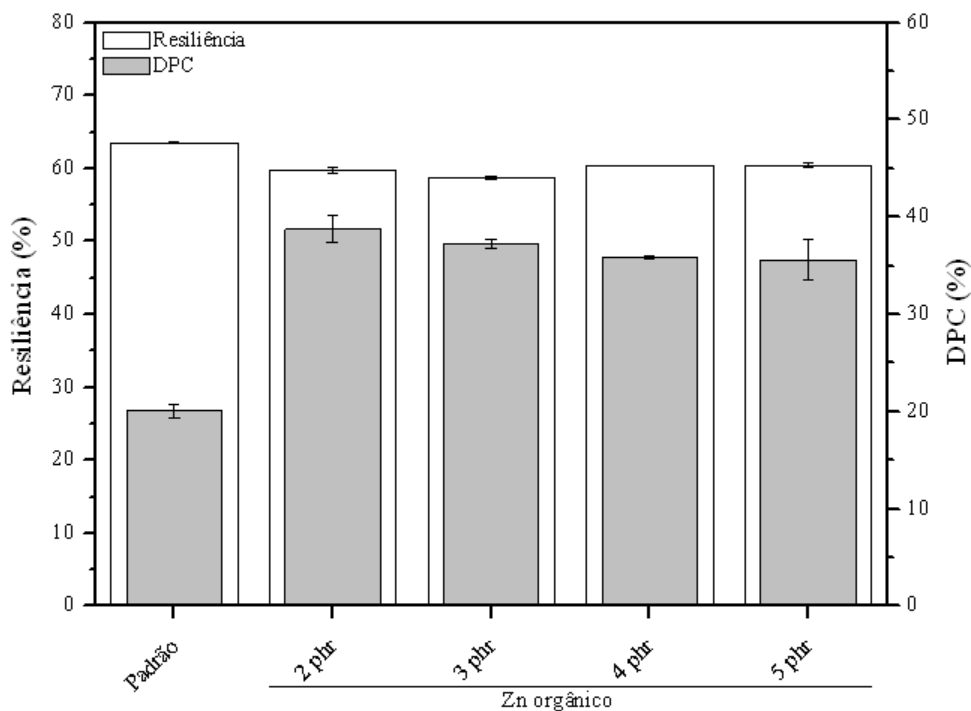


Figura 17: Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com Zn orgânico: resiliência e DPC.

A propriedade de resiliência apresentou uma pequena diminuição em relação à formulação padrão, indicando que a energia armazenada pelo material não foi alterada com a incorporação deste aditivo.

O conjunto dos resultados obtidos até o momento indica que o Zn orgânico pode ser utilizado em substituição ao ZnO, sem afetar adversamente as propriedades reométricas e físico-mecânicas do artefato, com exceção da propriedade de DPC. A utilização do mesmo implica em uma redução do teor de Zn em 75% para a amostra 3 phr quando comparada com a formulação padrão que contém 5 phr de ZnO.

Resultados semelhantes foram obtidos por Henning [14] que utilizou monometacrilato de zinco como substituto ao ZnO onde foi possível reduzir em 80 % o teor de Zn, sem afetar as propriedades do produto final.

A seguir, estão descritas as propriedades encontradas para as composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV).

A Figura 18 apresenta os resultados de tensão na ruptura, módulo a 300% e alongamento na ruptura para os compósitos desenvolvidos com OV. Considerando-se os valores de desvio-padrão, as propriedades de resistência à tração foram semelhantes, com exceção do módulo a 300% que apresentou uma ligeira diminuição, atribuído ao maior espaçamento e mobilidade das cadeias do elastômero provocada pelo aumento do teor de OV na composição.

As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados das propriedades físico-mecânicas das composições com OV.

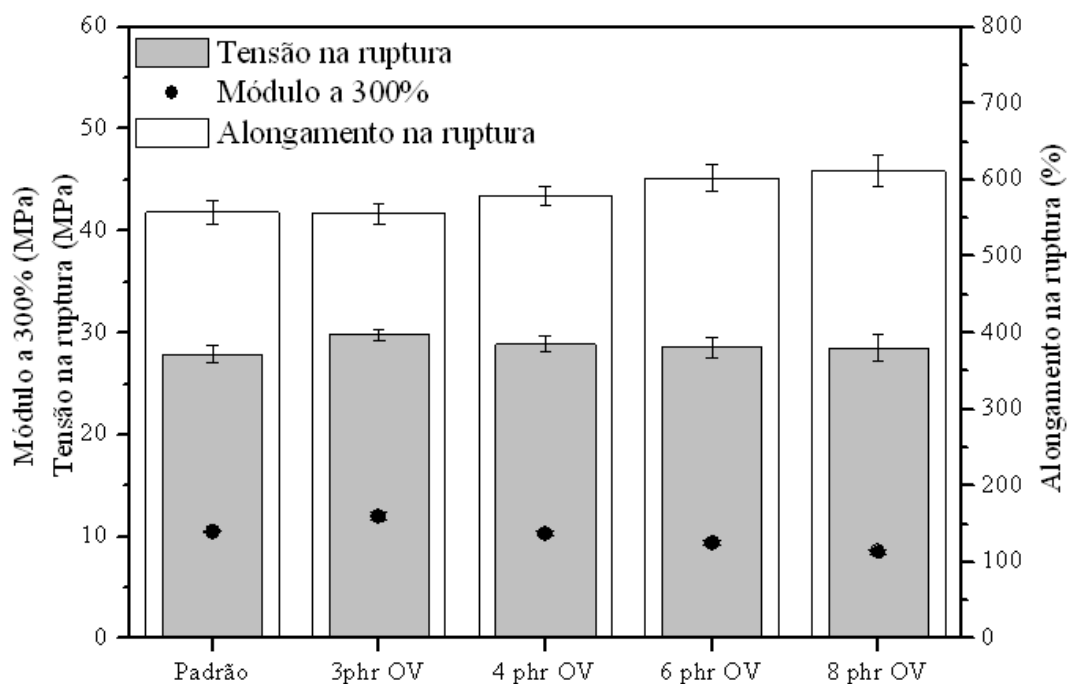


Figura 18: Propriedades de resistência à tração das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV).

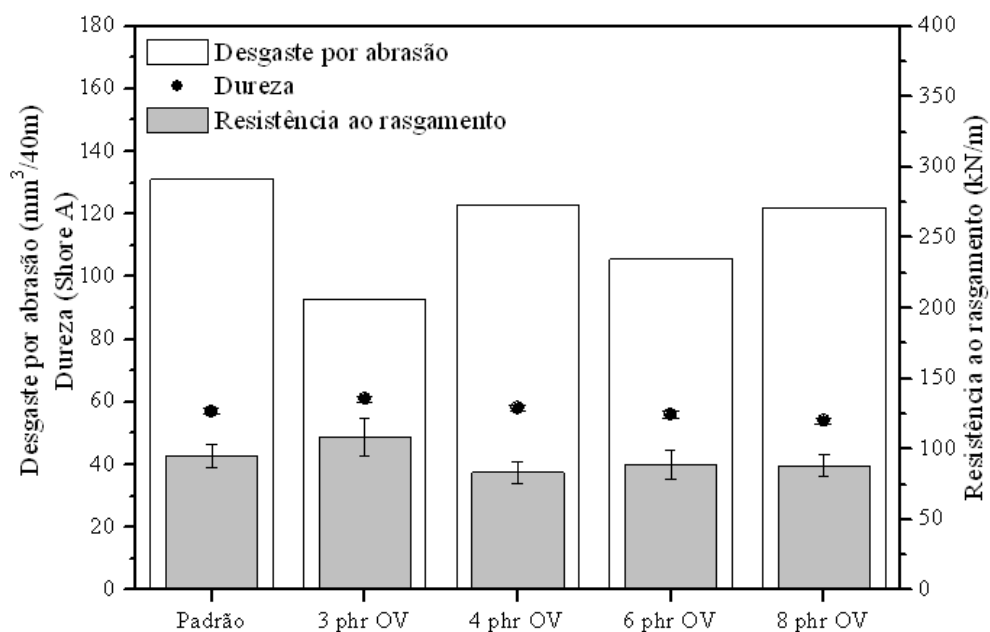


Figura 19: Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV): desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.

Com a incorporação de OV na formulação padrão, considerando-se o desvio-padrão, obteve-se propriedades similares de resistência ao rasgamento e dureza e uma diminuição do desgaste por abrasão. A diminuição do desgaste por abrasão foi mais significativa para as amostras com 3 e 6 phr de OV, sendo um resultado interessante para uma formulação para banda de rodagem. Estes resultados indicam que é possível reduzir a quantidade de plastificante/lubrificante na formulação, melhorando as propriedades avaliadas.

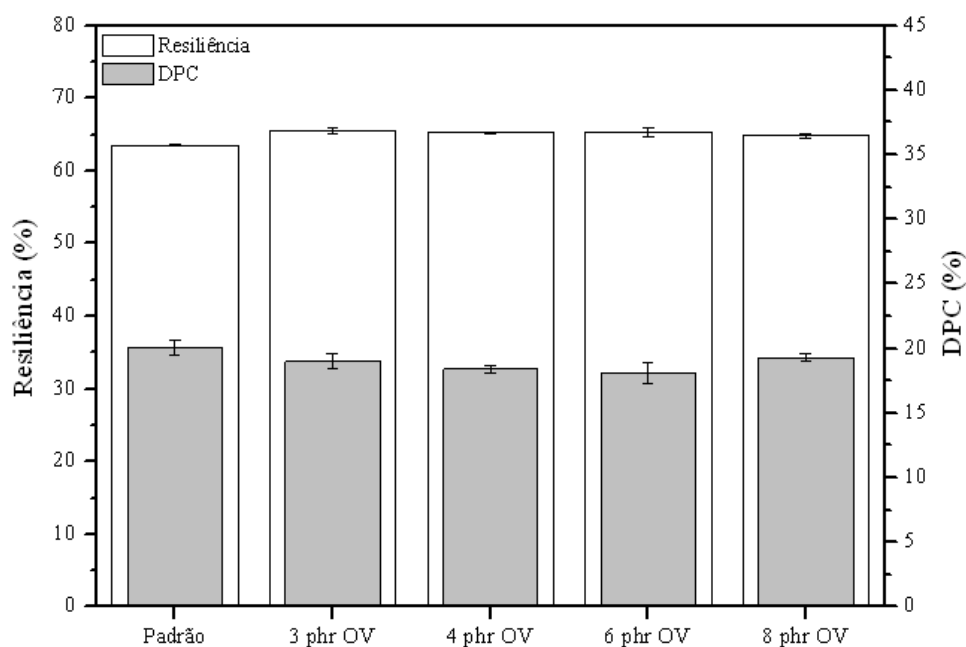


Figura 20: Propriedades físico-mecânicas das composições desenvolvidas com óleo proveniente de fonte vegetal (OV): resiliência e DPC.

Quando adicionado OV na formulação padrão, obteve-se uma pequena diminuição na deformação permanente por compressão e um pequeno aumento na resiliência para todos os percentuais de OV avaliados. Fator positivo tendo em vista ser uma formulação para bandas de rodagem, onde o valor de deformação permanente por compressão conforme comentado anteriormente é um dos fatores determinantes na definição da formulação.

O conjunto dos resultados obtidos até o momento indicam que o OV pode ser utilizado em substituição ao óleo naftênico, sem afetar adversamente as propriedades reométricas e físico-mecânicas do artefato. A utilização do mesmo implica em uma redução do teor de plastificante/lubrificante em 50% para a amostra 3 phr OV quando comparada com a formulação padrão que contém 6 phr de óleo naftênico.

Os resultados obtidos no referido trabalho foram superiores aos encontrados na literatura por Dasgupta *et al.* [20, 21] onde foi observada uma redução das propriedades físico-mecânicas das formulações elastoméricas com o uso do óleo de soja.

4.3 Caracterização das composições com Zn orgânico e óleo vegetal

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, foram escolhidas as melhores composições para cada aditivo e a partir disto foram realizadas as composições com a adição de Zn orgânico e óleo vegetal juntamente. As proporções escolhidas foram de 2 e 3 phr de Zn orgânico e 3 phr de óleo vegetal. Paralelamente, as composições com 0,83 e 1,25 phr de ZnO e 3 phr de óleo vegetal também foram avaliadas, com o objetivo de avaliar as composições desenvolvidas com Zn orgânico e ZnO em níveis similares de teor de zinco. Os resultados foram comparados aos da formulação padrão.

4.3.1 Viscosidade Mooney

Na Tabela 2 estão descritos os resultados de viscosidade Mooney das composições. Observa-se que a formulação padrão obteve menor viscosidade quando comparada aos demais composições. Isto pode estar relacionado à maior quantidade de plastificante/lubrificante na formulação. Para o processo de extrusão da banda de rodagem, a viscosidade da formulação deve ser inferior a 80 UML 1 + 4 (100°C), valor de referência da empresa Borrachas Vipal S.A, 2003.

Observa-se que todos os valores encontrados ficaram abaixo deste valor, indicando que as formulações são adequadas para o processo de extrusão.

Tabela 2: Viscosidade Mooney das composições.

Amostras	Viscosidade Mooney (UML 1 + 4 (100°C))
Padrão (5 phr ZnO + 6 phr óleo naftênico)	46,5
0,83 phr ZnO + 3 phr OV	50,0
2 phr Zn orgânico + 3 phr OV	56,9
1,25 phr ZnO + 3 phr OV	58,4
3 phr Zn orgânico + 3 phr OV	57,1

4.3.2 Propriedades reométricas

A Figura 21 apresenta os valores de M_L , M_H e ΔM das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de OV. Para o M_L observa-se comportamento semelhante, quando utilizado 3 phr de óleo proveniente de fonte vegetal, à formulação padrão onde é utilizado 6 phr de óleo naftênico. Esse resultado indica que o óleo proveniente de fonte vegetal possui melhor efeito lubrificante/plastificante na matriz de NR. Em relação ao ΔM e ao M_H , medida da rigidez da matriz elastomérica, observou-se que as amostras com os aditivos alternativos apresentaram valores inferiores à formulação padrão, porém similares entre si, com exceção da amostra com 0,83 phr de ZnO. Isto está relacionado à redução do teor de Zn o que provavelmente implica em uma diminuição da rigidez da matriz elastomérica. Entretanto, isto não ocorreu quando utilizado 2 phr de Zn orgânico pelo fato de ele ser mais reativo, conforme comentado anteriormente.

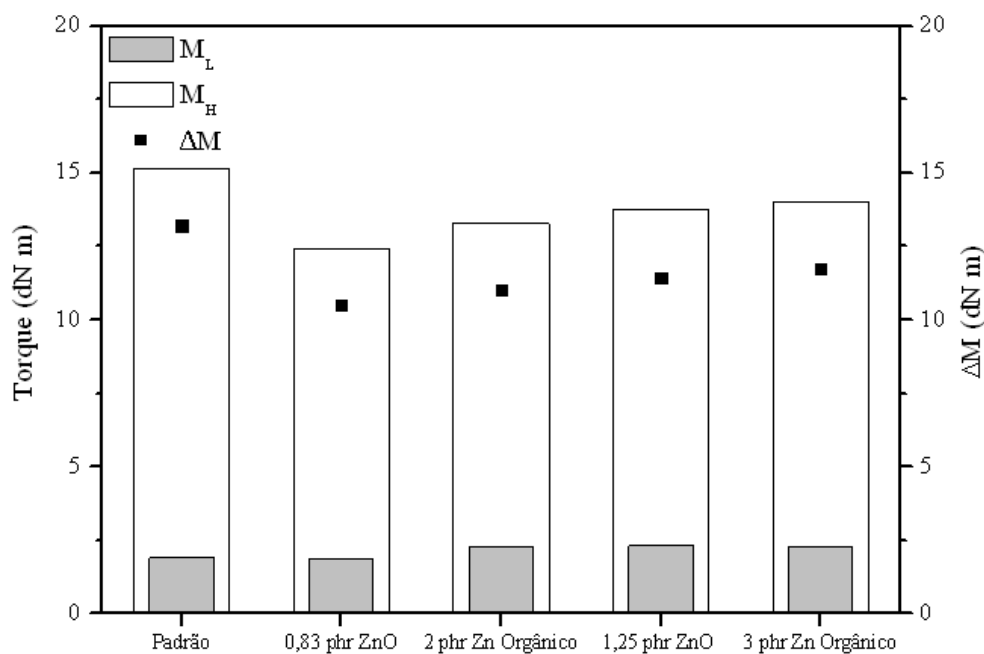


Figura 21: Propriedades reométricas das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV): M_L , M_H e ΔM .

A Figura 22 apresenta os valores de t_{s2} , t_{90} e CRI das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de OV. Para as amostras onde foi utilizado o Zn orgânico observa-se que o t_{s2} ficou semelhante à formulação padrão. Entretanto, as amostras com ZnO apresentaram valores inferiores, o que diminui a segurança do processo durante a obtenção do artefato.

Para o t_{90} , observa-se que os resultados ficaram inferiores à formulação padrão, porém similares entre si com exceção da amostra 0,83 phr de ZnO, onde ficou evidente que atingiu-se o teor mínimo de Zn para manutenção das propriedades. Esse comportamento é diferente para a amostra com 2 phr de Zn orgânico que apesar de possuir teor de Zn similar, pelo fato do mesmo ser mais reativo, acaba não alterando o processo de vulcanização. Maiores valores de t_{90} para a formulação padrão pode estar relacionado ao maior teor de plastificante/lubrificante, o que ocasiona um maior afastamento das cadeias sendo necessário desta forma maior tempo para que ocorra a vulcanização. Os menores valores de t_{90} obtidos para as formulações com Zn orgânico são

interessantes, pois diminuem o tempo de vulcanização ocasionando uma redução no custo de produção do artefato final. Os valores de CRI acompanham o comportamento das demais propriedades (t_{90} e t_{s2}).

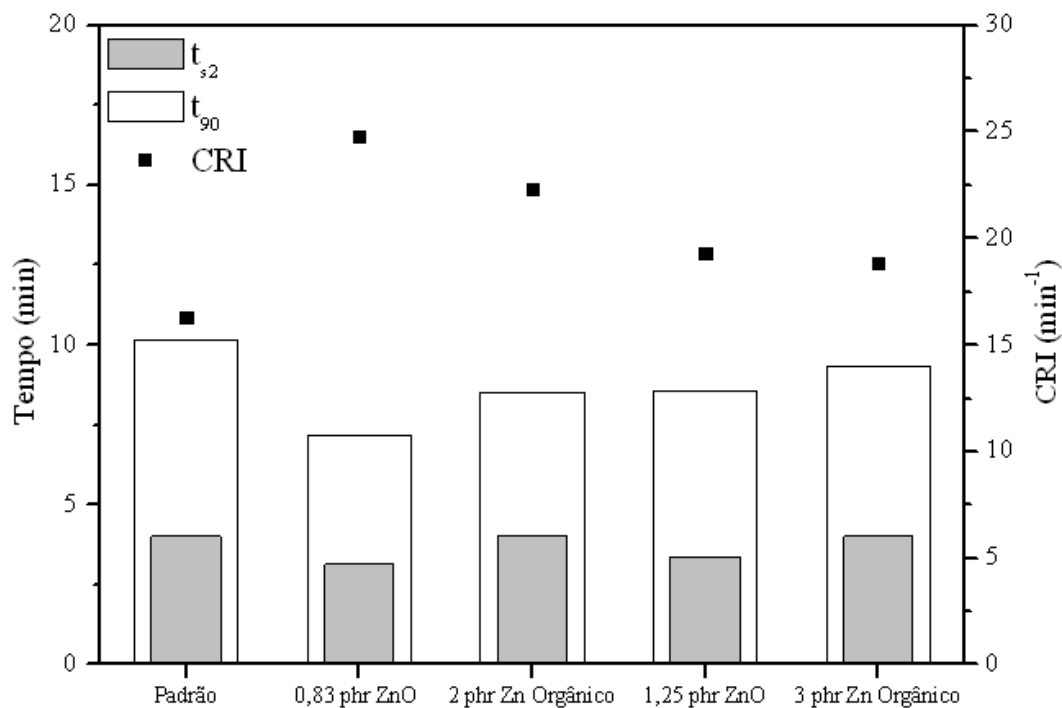


Figura 22: Propriedades reométricas das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV): t_{s2} , t_{90} e CRI.

4.3.3 Densidade

A Tabela 3 apresenta os valores de densidade das composições. Observa-se que os valores de densidade para as composições vulcanizadas não apresentaram variação significativa quando utilizados os aditivos alternativos em comparação à formulação padrão. Isto favorece o desenvolvimento do trabalho, tendo em vista que não haverá variação de peso nas bandas de rodagem.

Tabela 3: Densidade das composições.

Amostras	Densidade (g/cm³)
Padrão (5 phr ZnO + 6 phr óleo naftênico)	1,09 ± 0,001
0,83 phr ZnO + 3 phr OV	1,07 ± 0,001
2 phr Zn orgânico + 3 phr OV	1,08 ± 0,001
1,25 phr ZnO + 3 phr OV	1,07 ± 0,001
3 phr Zn orgânico + 3 phr OV	1,09 ± 0,001

4.3.4 Densidade de ligações cruzadas

Para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica do artefato, de tal forma que ele suporte carga e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois leva a artefatos duros e quebradiços [52].

A Tabela 4 apresenta os resultados de densidade de ligações cruzadas para os compostos desenvolvidos.

Tabela 4: Densidade de ligações cruzadas das composições.

Amostras	Densidade de ligações cruzadas (x 10⁻⁴ mol·cm⁻³)
Padrão (5 phr ZnO + 6 phr óleo naftênico)	5,37 ± 1,3
0,83 phr ZnO + 3 phr OV	1,10 ± 1,8
2 phr Zn orgânico + 3 phr OV	1,88 ± 1,2
1,25 phr ZnO + 3 phr OV	1,76 ± 1,3
3 phr Zn orgânico + 3 phr OV	1,93 ± 0,5

Observa-se que os resultados de densidade de ligações cruzadas foram inferiores para todas as amostras quando comparado à formulação padrão, devido ao fato de que essas amostras possuem menor teor de Zn disponível para ativar o processo de vulcanização. Cabe ressaltar que quando utilizado o Zn orgânico as amostras apresentaram maior quantidade de ligações cruzadas em comparação as amostras com ZnO, comprovando a maior reatividade de ativação do Zn orgânico.

4.3.5 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para avaliação das amostras vulcanizadas, para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz de NR e conseqüentemente o efeito plastificante dos óleos utilizados.

Tabela 5: Temperatura de transição vítrea (T_g) das composições.

Amostras	Temperatura de transição vítrea - T_g (°C)
NR	-61,5
Padrão (5 phr ZnO + 6 phr óleo naftênico)	-58,8
0,83 phr ZnO + 3 phr de OV	-60,0
2 phr Zn orgânico + 3 phr de OV	-59,5
1,25 phr ZnO + 3 phr de OV	-59,1
3 phr Zn orgânico + 3 phr de OV	-60,6

Tanto para as composições com o óleo proveniente de fonte vegetal, quanto para a formulação padrão com óleo naftênico não foram observadas variações no valor da T_g . Como não ocorreu diminuição dos valores de T_g das composições pode-se afirmar que os óleos utilizados possuem somente efeito lubrificante sobre a matriz de NR.

4.3.6 Propriedades físico-mecânicas

A Figura 23 apresenta os resultados de tensão na ruptura, módulo a 300% e alongamento na ruptura para os compósitos utilizando os aditivos alternativos.

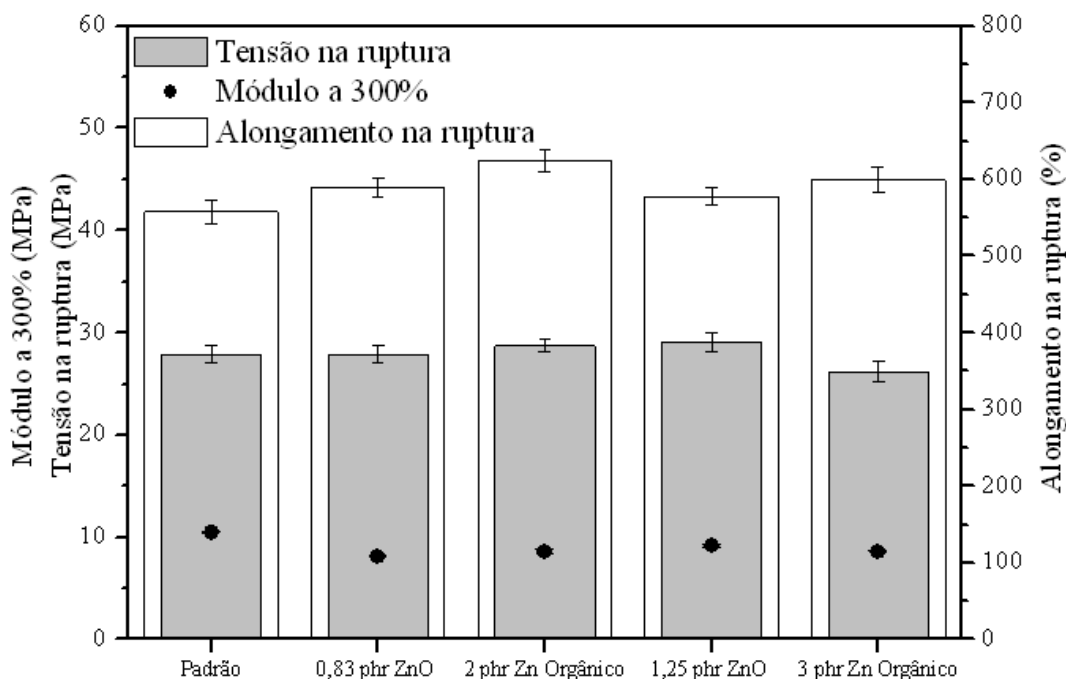


Figura 23: Propriedades de resistência à tração das composições Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV).

Considerando-se o desvio padrão das amostras, todas as propriedades de resistência à tração apresentaram valores similares. A única exceção encontrada refere-se ao alongamento ligeiramente superior quando utilizado 2 phr de Zn orgânico. Esses resultados indicam que apesar das composições apresentarem menor teor de Zn e menor densidade de ligações cruzadas, essas ligações são suficientes para manter as propriedades de tração dessas composições similares à formulação padrão. Esse resultado é corroborado pela Figura 24 que apresenta as propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas.

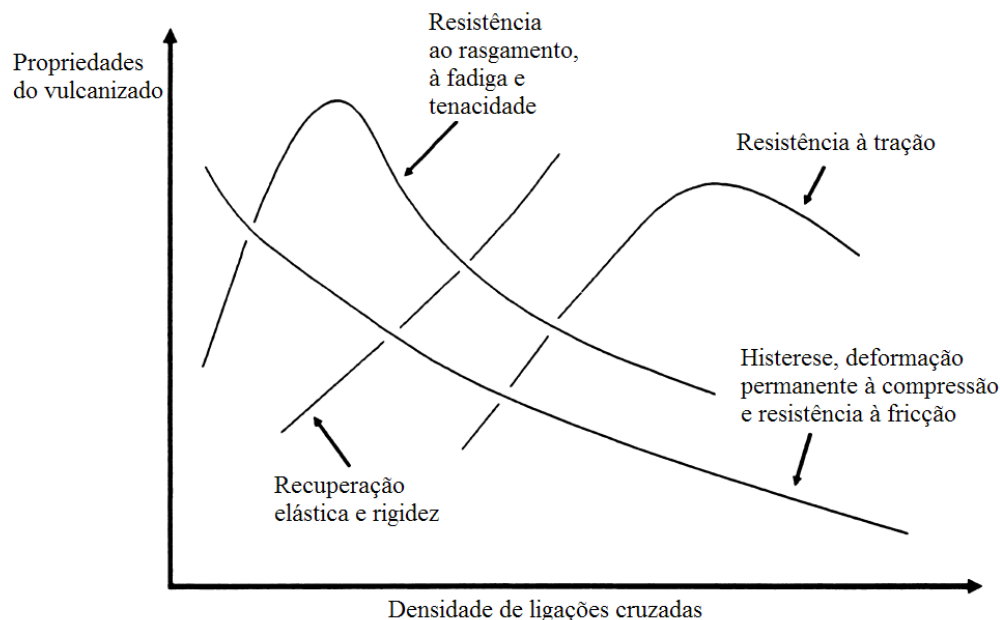


Figura 24: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas.

A Figura 25 apresenta as propriedades físico-mecânicas para os compostos desenvolvidos.

Para o ensaio de dureza Shore A e resistência ao rasgamento, considerando-se o desvio padrão, todas as amostras apresentaram valores similares, provavelmente devido às amostras já terem atingido a densidade de ligações cruzadas necessária (Figura 24) para manter as propriedades similares à formulação padrão. Observa-se que a resistência à abrasão da formulação foi melhorada quando utilizado os aditivos alternativos. Para a amostra com 0,83 phr de ZnO observa-se menor desgaste por abrasão comparado as demais amostras. Essa melhoria na resistência à abrasão pode ser atribuída à menor rigidez da matriz que acaba deformando e não desgastando por abrasão, o que está diretamente relacionado ao fato da densidade de ligações cruzadas dessa amostra ser menor do que as demais composições. Os resultados de desgaste por abrasão são importantes para as bandas de rodagem, tendo em vista que esse teste representa o que uma banda de rodagem irá desgastar no momento do seu uso, ou seja quanto menor a abrasão, menor o desgaste da banda de rodagem e conseqüentemente maior sua vida útil. Os valores de abrasão corroboram os valores encontrados para o M_H e densidade de ligações cruzadas das formulações indicando que quanto maior a rigidez

da matriz elastomérica, maior é a densidade de ligações cruzadas e consequentemente maior será o desgaste por abrasão.

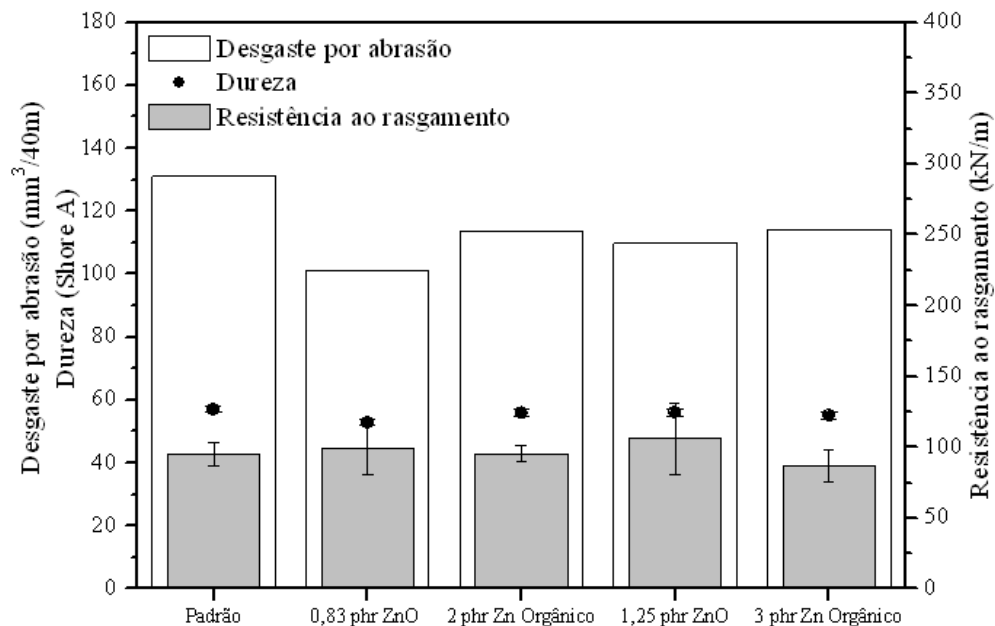


Figura 25: Propriedades físico-mecânicas das composições com óleo vegetal (OV): desgaste por abrasão, dureza e resistência ao rasgamento.

Os resultados dos ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) e resiliência estão indicados na Figura 26. Observa-se que o DPC foi maior quando adicionado os aditivos alternativos em relação à formulação padrão, este resultado de recuperação elástica do material à deformação imposta está diretamente relacionado à densidade de ligações cruzadas obtidas para as composições. Observa-se que a amostra com 0,83 phr de Zn se difere das demais, apresentando um maior valor de DPC, indicando novamente que um teor mínimo de Zn é necessário para ativar o processo de vulcanização. Para a amostra com 2 phr de Zn orgânico o valor se manteve similar as demais formulações devido ao fato do Zn orgânico ser mais reativo, conforme comentado anteriormente.

Nos testes preliminares discutidos anteriormente, foi observado que quando utilizado o Zn orgânico com 6 phr de óleo naftênico (Figura 17), a deformação da matriz (DPC) de NR foi maior, o que inviabilizava o uso deste aditivo. Entretanto, quando este aditivo foi utilizado juntamente com o OV este problema foi resolvido, devido provavelmente ao maior efeito lubrificante deste óleo em comparação ao naftênico. Desta forma, as composições com Zn orgânico apresentam um valor de DPC que está dentro dos limites necessários para sua aplicação em bandas de rodagem.

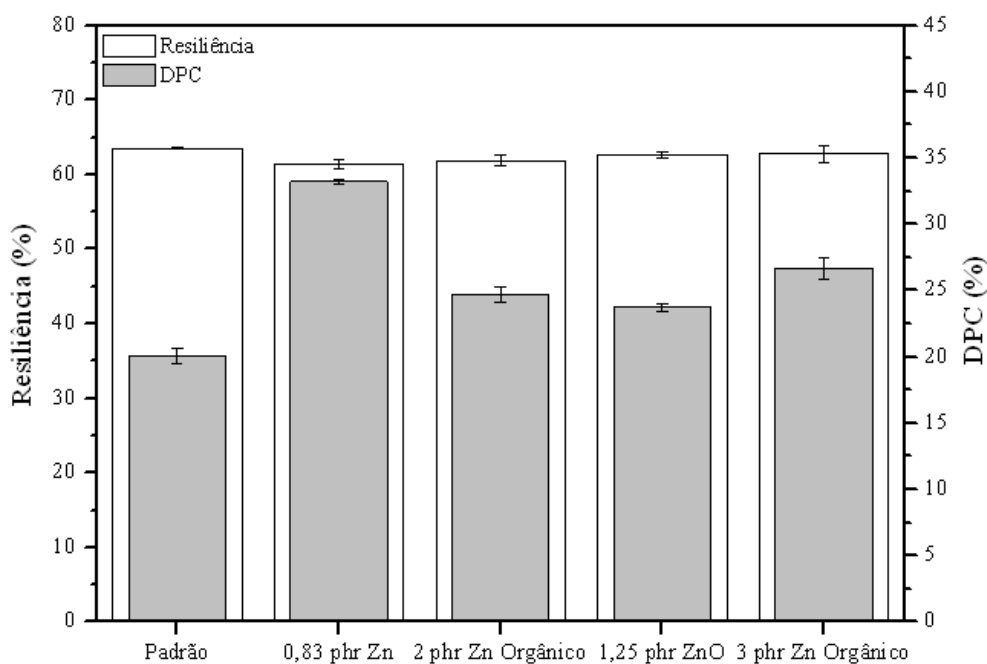


Figura 26: Propriedades físico-mecânicas das composições com Zn orgânico e ZnO com 3 phr de óleo vegetal (OV): resiliência e DPC.

4.3.7 Efeito do envelhecimento nas propriedades das formulações

A Figura 27 apresenta a retenção das propriedades físico-mecânicas para os compósitos, após o envelhecimento acelerado em estufa.

De maneira geral, a retenção das propriedades de módulo a 200%, alongamento na ruptura, dureza e resistência ao rasgamento das composições com OV foram semelhantes à formulação

padrão. Esse resultado indica que a utilização dos aditivos alternativos não afetou significativamente a degradação da matriz de NR durante o envelhecimento, com exceção para a retenção da propriedade de tensão na ruptura das amostras 0,83 phr ZnO e 2 phr Zn orgânico. Esse resultado indica novamente um teor mínimo de Zn necessário para manutenção e retenção das propriedades do artefato. O aumento do desgaste por abrasão das composições com OV pode ser um indicativo que essas composições apresentaram um aumento da densidade de ligações cruzadas devido ao envelhecimento [52, 53]. Esse aumento foi suficiente para provocar a retenção das demais propriedades, mas acabou acarretando em uma rigidez muito elevada da matriz, o que implicou em um aumento do desgaste por abrasão. Na formulação padrão provavelmente isto não foi observado pelo fato de essa amostra apresentar um teor de óleo mais elevado.

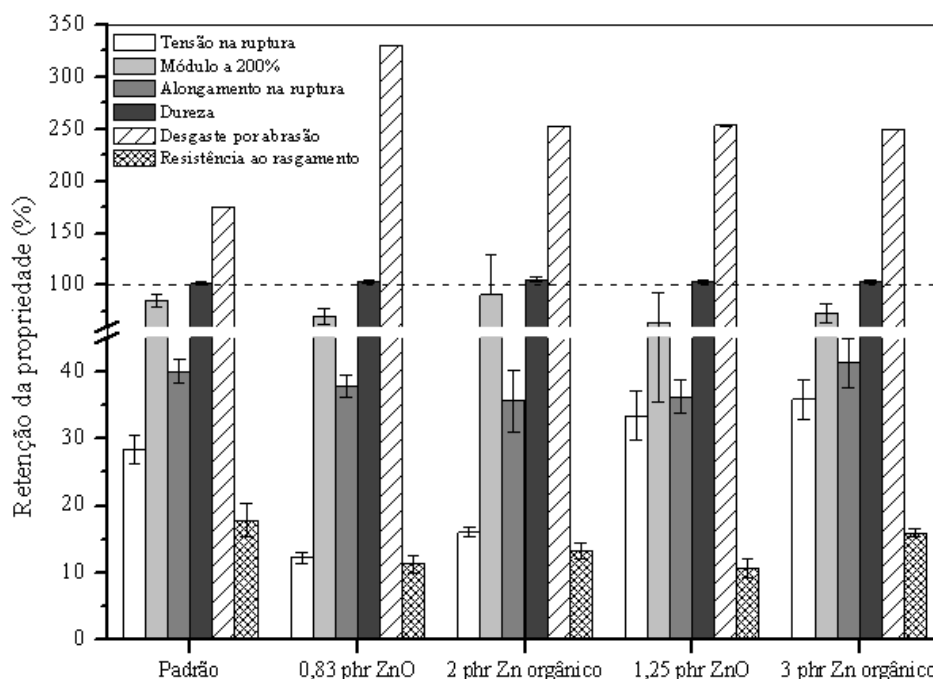


Figura 27: Retenção percentual das propriedades físico-mecânicas dos compósitos desenvolvidos após envelhecimento.

A partir das propriedades avaliadas até o momento antes e após o envelhecimento, observa-se que foi possível utilizar o Zn orgânico e o óleo proveniente de fonte vegetal juntamente em composições elastoméricas, substituindo os aditivos tradicionalmente utilizados sem afetar

adversamente as propriedades do artefato final. A utilização desses aditivos levou a uma redução do teor de Zn e de lubrificante em 75% e 50%, respectivamente, em comparação a formulação padrão quando considerada a composição 3 phr Zn orgânico. Por esse motivo, mais algumas análises foram realizadas para continuidade do estudo, considerando-se somente a formulação padrão e as composições 1,25 phr ZnO e 3 phr Zn orgânico.

4.4 Caracterização da banda de rodagem com aditivos alternativos

4.4.1 Análise de difração de raios-X

A análise de difração de raios-X foi utilizada para determinar a separação média intercadeias (R) da matriz de NR nas composições desenvolvidas (Tabela 6). Os valores obtidos são um indicativo do efeito lubrificante do óleo adicionado à composição. Considerando o valor de R da NR (R_{NR}), pode-se inferir que o óleo terá um efeito de lubrificante interno quando $R > R_{NR}$, e um efeito de lubrificante externo quando $R \leq R_{NR}$ [47].

Tabela 6: Separação média intercadeias (R) da matriz de NR nas composições desenvolvidas.

Amostras	R (Å)
NR	6,09
Padrão (5 phr ZnO + 6 phr óleo naftênico)	5,97
1,25 phr ZnO + 3 phr de OV	6,01
3 phr Zn orgânico + 3 phr de OV	5,97

Os resultados de R obtidos para todas as amostras foram similares ao R_{NR} , indicando que tanto o óleo proveniente de fonte vegetal como o óleo naftênico possuem um efeito lubrificante externo na matriz de NR.

4.4.2 Análise térmica dinâmico-mecânica

A Tabela 7 apresenta os valores da T_g , e $\tan \delta$ a 0 °C das composições obtidos por DMA.

Tabela 7: Resultados de DMA das composições.

Amostras	T_g (°C)	$\tan \delta$ a 0 °C	$\tan \delta$ a 60 °C
Padrão (5 phr ZnO + 6 phr óleo naftênico)	- 46,0	0,103	0,043
1,25 phr ZnO + 3 phr de OV	- 47,3	0,098	0,057
3 phr Zn orgânico + 3 phr de OV	- 47,3	0,097	0,061

Observa-se que os valores de T_g foram similares para as composições independente do óleo utilizado, corroborando os resultados de DSC obtidos anteriormente.

Em uma análise de DMA de uma banda de rodagem, os valores de $\tan \delta$ a 0 °C e a 60 °C estão relacionados à derrapagem ou aderência ao molhado e à resistência ao rolamento respectivamente [48, 50]. Os valores de $\tan \delta$ a 0 °C ficaram similares para todas as amostras indicando segurança na aderência ao molhado similar quando utilizado os aditivos alternativos. Os valores de $\tan \delta$ a 60 °C mostraram melhores resultados quando utilizado a composição com OV e Zn orgânico comparativamente a composição com OV e ZnO.

4.4.3 Analisador de processamento de borracha

A Figura 28 apresenta os valores obtidos pelo RPA correspondentes ao módulo de cisalhamento elástico (G') das composições não vulcanizadas.

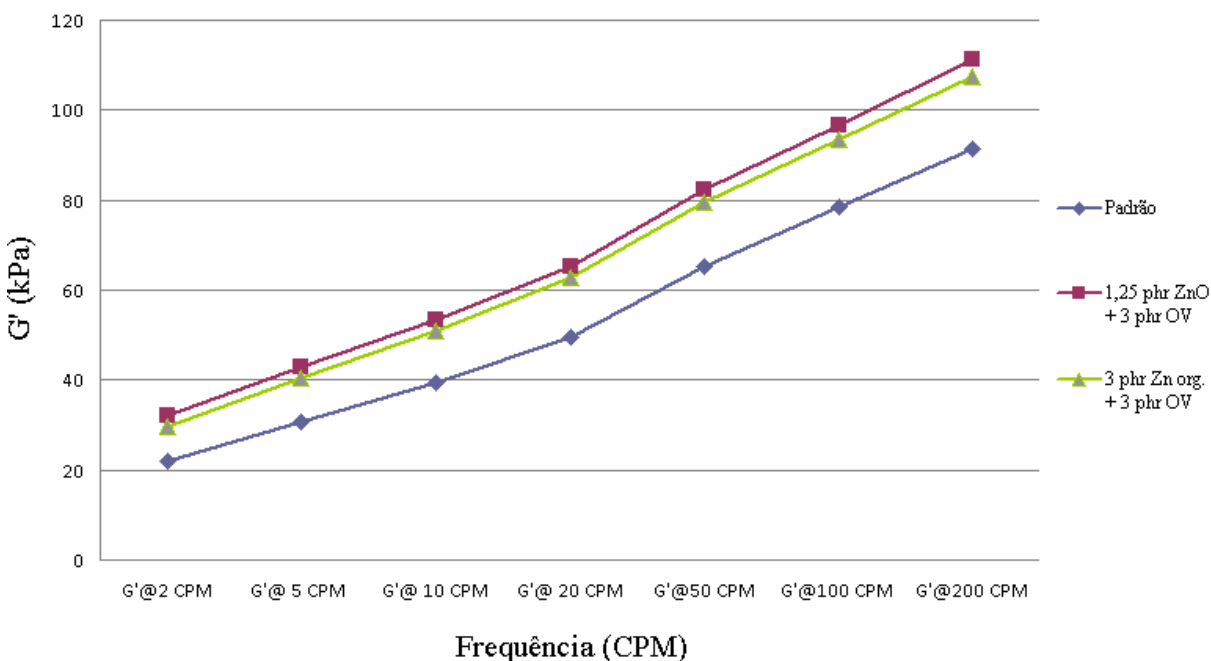


Figura 28: Módulo de cisalhamento elástico (G') versus frequência das composições.

Os resultados de G' mostram que nas composições onde foram utilizados os aditivos alternativos o valor de G' ficou superior a formulação padrão, demonstrando que houve uma menor dispersão das cargas, devido à maior viscosidade ocasionada pela menor quantidade de lubrificante. Entretanto, a composição com Zn orgânico apresentou melhor dispersão das cargas quando comparado a formulação com ZnO. Estes resultados são concordantes com os valores de viscosidade Mooney descritos na Tabela 2.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a preparação e caracterização de formulações elastoméricas para bandas de rodagem de pneu de automóvel contendo aditivos alternativos. Com relação a esses aditivos, as análises de TGA, FTIR e AAS indicaram que o Zn orgânico apresentou uma estrutura típica de um carboxilato de zinco aromático e o óleo proveniente de fonte vegetal apresentou uma estrutura típica de um éster aromático.

Para as formulações desenvolvidas com esses aditivos, as propriedades reométricas, tais como torque mínimo e torque máximo, mostraram que o efeito lubrificante do óleo proveniente de fonte vegetal é melhor que o óleo naftênico, pois o mesmo apresentou boa processabilidade mesmo em quantidades inferiores. Referente ao tempo de segurança do processo e tempo de vulcanização os resultados mostraram que quando utilizado o Zn orgânico o artefato final pode ser obtido em menor tempo com segurança similar de processo.

As propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência ao rasgamento e dureza foram similares à formulação padrão quando utilizado os aditivos alternativos. Entretanto, o desgaste por abrasão foi inferior ao padrão e similar entre as amostras com aditivos alternativos, com exceção da formulação com 0,83 phr de ZnO, que apresentou menor desgaste devido a menor densidade de ligações cruzadas.

O teste de envelhecimento acelerado em estufa mostrou que quando utilizado 3 phr de Zn orgânico e 3 phr de óleo proveniente de fonte vegetal as propriedades de resistência à tração e ao rasgamento obtiveram maior retenção das propriedades. A retenção da dureza foi similar quando os resultados foram comparados aos da formulação padrão.

Na análise térmica dinâmico-mecânica os valores de $\tan \delta$ a 0 °C ficaram similares para todas as amostras indicando segurança na aderência ao molhado similar quando utilizado os aditivos alternativos.

A análise realizada pelo analisador de processamento de borracha indicou que onde foram utilizados os aditivos alternativos o módulo de cisalhamento elástico foi superior ao padrão devido à maior viscosidade ocasionada pela menor quantidade de lubrificante.

No balanço das propriedades antes e após envelhecimento, a amostra que apresentou melhor desempenho quando comparada à formulação padrão foi a com 3 phr de óleo proveniente de fonte vegetal e 3 phr de Zn orgânico. Essa formulação possibilita a redução de 50% no teor de óleo plastificante e 75 % no teor de zinco sem causar prejuízos ao desempenho técnico do produto final, quando os resultados são comparados à formulação padrão para banda de rodagem.

6 REFERÊNCIAS

- 1- DA ROCHA, E.; LOVISON, V. M. H.; PIREROZAN, N. J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. 2 ed. São Leopoldo: SENAI-CETEPPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.
- 2- CHAPMAN, A.V., **Safe Rubber Chemicals: Reduction of Zinc Levels in Rubber Compounds**, TARRC/MRPRA, p. 20, 1997.
- 3- 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/Apresentação_Zinco_Organico-IRC.pdf. Acesso em [31/03/2012](#).
- 4- BRANCO, S. M. Efeitos da poluição sobre a exploração de recursos naturais vivos. **Revista DAE**, v. 35, n. 101, p. 37-41, 1974.
- 5- JOSEPH, R.; MADHUSOODHANAN K. N.; ALEX, R.; VARGHESE, S.; GEORGE, K. E.; KURIAKOSE, B. Studies on epoxidised rubber seed oil as secondary plasticizer/stabilizer for polyvinyl chloride. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 33, n. 5, p. 217-222, 2004.
- 6- SILVIA, I. B. **Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos**. São Leopoldo: SENAI-CETEPPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- 7- ALCANTARA, A. F.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas BR/SBR: Propriedades mecânicas em função do modo de preparo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 279-282, 2004.
- 8- GRISON, E.C. **Borracha e seus Aditivos, Componentes, influências e segredos**. 1 ed. Letra e Vida: Porto Alegre, 2010.

- 9- MARIANO, R. M.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M. Avaliação de Bis(4-Metilfenilditiocarbimato) Zincato (II) de Tetrabutilamônio como Acelerador em Composições de Borracha Natural. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 297-301, 2008.
- 10- CARLI, L. N. ; BONIATI, R. ; TEIXEIRA, C. ; NUNES, R. C. R. ; CRESPO, J. S. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**. v. 29, n. 15, p. 383-386, 2009.
- 11- <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php> - acessado em 31/03/2012
- 12- NUNES, D. S. S., MELLO, I. L. Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 296-305, 2005.
- 13- HEIDEMAN, G. **Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur vulcanization of Rubber Compounds; mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives**. PhD. Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2004.
- 14- HENNING, S. K. **Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization**. Cray Valley USA: Cleveland, 2007.
- 15- HEIDEMAN, G.; NOORDERMEER, J. W. M.; DATTA, R. N.; BAARLE, B. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. **Macromol. Symp.**, v. 245, n. 1, p.657-667, 2006.
- 16- PYSKLO, L.; PAWLOWSKI, 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.
- 17- HELALY, F. M., SABBAGH, S. H. E. ; KINAWY, O. S. E. ; SAWY, S. M. E. Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. **Materials & Design**, v. 32, n. 5, p. 2835-2843, 2011.

- 18- POCKLINGTON, J. E. A safer alternative to aromatic process oils. **Tire Technology International**, v. 43, n. 3, p. 12-17, 1998.
- 19- NULL, V. Safe Process Oils for tires with Low Environmental Impact. **Raw Materials and Applications**, v. 52, n.12, p. 799-805, 1999.
- 20- DASGUPTA, S.; AGRAWAL, S. L.; BANDYOPADHYAY, S.; MUKHOPADHYAY, R.; MALKANI, R. K.; AMETA, S. C. Eco-friendly processing oils: a new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. **Polymer Testing**, v. 28, n. 3, p. 251-263, 2009.
- 21- DASGUPTA, S.; AGRAWAL, S. L.; BANDYOPADHYAY, S.; MUKHOPADHYAY, R.; MALKANI, R. K.; AMETA, S. C. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compounds: Part II. **Polymer Testing**, v. 27, n. 3, p. 277-283, 2008.
- 22- DASGUPTA, S.; AGRAWAL, S. L.; BANDYOPADHYAY, S.; MUKHOPADHYAY, R.; MALKANI, R. K.; AMETA, S. C. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compounds. **Polymer Testing**, v. 26, n. 4, p.489-500, 2007.
- 23- 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**, v. 44, n. 4, p. 523-529, 1997.
- 24- ISMAIL, H.; ANUAR, H.; TSUKAHARA, Y. Effects of palm oil fatty acid on curing characteristics, reversion and fatigue life of various natural rubber compounds. **Polymer International**, v. 48, n. 7, p. 607-613, 1999.
- 25- ISMAIL, H.; TAJUR, A. R. Effect of Palm Oil Fatty Acid on Curing Characteristics and Mechanical Properties of CaCO₃ Filled Natural Rubber Compounds. **Iranian Polymer Journal**, v. 6, n. 2, p. 97-104, 1997.
- 26- COSTA, H. M. ; RAMOS, V. D. Óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 46-50, 2004.

- 27- 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 Ciência dos Materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- 28- ÓLEO de soja. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93leo_de_soja>. Acesso em: mar. 2012.
- 29- LI, F.; HANSON, M. V.; LAROCK, R. C. Soybean oil – divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1567-1579, 2001.
- 30- NICIURA, C. L. **Avaliação do uso da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um Reator Anaeróbio de Leito Expansível**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2005.
- 31- FAPEMIG. **Revista Minas Faz Ciência**. Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG). Edição Digital (<http://revista.fapeming.br/10/index.html>). n. 10, março-maio. 2002.
- 32- CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1 ed. LTC: São Paulo, 2004.
- 33- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D 2084**: Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.
- 34- _____. **ASTM D 1646**: Standard Test Methods for Rubber – Viscosity Stress Relaxation, and Pre-vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), EUA, 2003.
- 35- GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p.289-294, 2004.

- 36-DICK, J. S.; Pawlowski, H. A. - “**Applications for the Rubber Process Analyser**”, apresentado na Reunião da Divisão de Borracha ACS, Tennessee, Novembro, 1992.
- 37-Dick, J. S.; Pawlowski, H. A. & Moore, J. - “**Viscous Heating and Reinforcement Effects using the Rubber Process Analyser**”, apresentado na Reunião da Divisão de Borracha ACS, Chicago, Abril, 1999.
- 38-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D 297**: Standard test methods for rubber products – chemical analysis, EUA, 2006.
- 39-_____. **ASTM D 2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.
- 40-_____. **ASTM D 412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension, EUA, 2006.
- 41-_____. **ASTM D 624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.
- 42- DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG (DIN). **DIN 53516**: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance, Alemanha, 1987.
- 43- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D 395 B**: Standard test methods for rubber property – compression set under constant deflection in air, EUA, 2003.
- 44- FLORY, P.J. **Principles of polymer chemistry**. Cornel University: New York, 1953.
- 45- BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4. ed., Wiley-Interscience Publication: New York, 1999.
- 46- 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, n. 3, p. 265-276, 2001.

- 47- VINEETA, N.; SETUÁ, D. K.; MATHUR, G. N. Characterization of liquid carboxy terminated copolymer of butadiene acrylonitrile modified epoxy resin. **Polymer Engineering & Science**, v. 39, n. 08, p. 1425-1432, 1999.
- 48- BRAUM, M. V. **Melhoria da Interação Polímero-carga Através do Uso de Borracha de Polibutadieno Epoxidada**; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
- 49- DIERKES, W. **Economic mixing of sílica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the sílica-silane reaction and physics of mixing**; Tese de Pós-doutorado, University of Twente, The Netherlands, 2005.
- 50- WANG, M.J. **Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates**; Cabot Corporation, Billerica Technical Center 157 Concord Road, Billerica, Massachusetts 0181-7001.
- 51- 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.
- 52- 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.
- 53- HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 72, n. 4, p. 721-730, 1999.