

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA COMBINAÇÃO SÍLICA/NEGRO DE FUMO E
DAS ETAPAS DE PROCESSAMENTO NO DESEMPENHO
DE BANDAS DE RODAGEM DE PNEU DE CARGA

VIVIANE DALL' AGNOL VEIGA

ORIENTADORA: LARISSA NARDINI CARLI
COORIENTADORA: JANAINA DA SILVA CRESPO

CAXIAS DO SUL
2015

VIVIANE DALL' AGNOL VEIGA

INFLUÊNCIA DA COMBINAÇÃO SÍLICA/NEGRO DE FUMO E
DAS ETAPAS DE PROCESSAMENTO NO DESEMPENHO DE BANDAS
DE RODAGEM DE PNEU DE CARGA

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. Larissa Nardini Carli (UFSC) e coorientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (UCS).

CAXIAS DO SUL

2015

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

V426i Veiga, Viviane Dall'Agnol, 1989-
Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de
processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga /
Viviane Dall'Agnol Veiga. – 2015.
65 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.
Orientadora: Profa. Dra. Larissa Nardini Carli ; Coorientadora: Profa.
Dra. Janaína da Silva Crespo.

1. Pneumáticos. 2. Sílica. 3. Borracha. 4. Elastômeros. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.065

Índice para o catálogo sistemático:

1. Pneumáticos	678.065
2. Sílica	666.363
3. Borracha	678.4
4. Elastômeros	678.074

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

“Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga”.

Viviane Dall' Agnol Veiga

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, Simulação e Caracterização de Materiais.

Caxias do Sul, 19 de março de 2015.

Banca Examinadora:



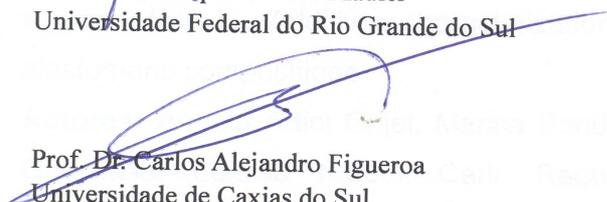
Profa. Dra. Larissa Nardini Carli - orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo – coorientadora
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Raquel Santos Mauler
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa
Universidade de Caxias do Sul



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



Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: 15º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha – ABTB, 23 e 24 de abril de 2014, São Paulo, Brasil

Título: Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga

Autores: Viviane Dall' Agnol Veiga, Taline Marchesini Rossignol, Janaina da Silva Crespo, Larissa Nardini Carli

Congresso: XIV *Latin American Symposium on Polymers* – SLAP and XIII *Ibero American Congress on Polymers* – CIP, 12 a 16 de outubro de 2014, Porto de Galinhas, Brasil

Título: Desenvolvimento de bandas de rodagem de pneus de carga de elevado desempenho

Autores: Viviane Dall' Agnol Veiga, Taline Marchesini Rossignol, Janaina da Silva Crespo, Larissa Nardini Carli

ARTIGO PUBLICADO

Periódico: Materials and Design; doi: 10.1016/j.matdes.2013.07.101

Título: Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I – Additives characterization and processing and cure properties of elastomeric compositions

Autores: Angela Artini Gujel, Marina Bandeira, Viviane Dall' Agnol Veiga, Marcelo Giovanela, Larissa Nardini Carli, Raquel Santos Mauler, Rosmary Nichele Brandalise, Janaina da Silva Crespo

*“Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow.
The important thing is not to stop questioning.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

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

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido pela taxa PROSUP.

À toda minha família, por vivenciar e apoiar os momentos mais importantes da minha vida e por ser a base de onde retiro minha força, meus valores e minha inspiração para crescer pessoal e profissionalmente.

A minhas queridas professoras, Dr^a. Larissa Nardini Carli e Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pelo apoio incondicional, dedicação, amizade, paciência, confiança, e por todos os ensinamentos e contribuições para a minha formação. Agradeço enormemente por tê-las encontrado em meu caminho!

À Taline Marchesini Rossignol, companheira na parte inicial desta pesquisa, pela inestimável ajuda, amizade e pelos inesquecíveis momentos de descontração.

Aos colegas de laboratório da empresa Vipal Borrachas, em especial à Lisandra Abatti, por todo auxílio prestado durante as análises. Outro agradecimento especial à Camila Taliotto, Suélen Moresco e Gelsa Carpenedo por toda ajuda e companheirismo. Agradeço também aos demais colegas de empresa, entre eles, Gislaine Hermenegildo, Elena Salvalaggio e Catenca Bettu, pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por todos os ensinamentos transmitidos, e à Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

Aos meus amigos, por trazerem leveza neste período importante da minha vida e por estarem sempre ao meu lado, independente da distância.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xv
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. O pneu.....	3
2.2. Formulações elastoméricas.....	5
2.3. Elastômeros.....	7
2.3.1. Borracha natural.....	8
2.3.2. Polibutadieno.....	9
2.3.3. Copolímero de butadieno e estireno.....	9
2.4. Cargas.....	10
2.5. Processos para obtenção de compostos elastoméricos.....	18
2.5.1. Mistura.....	18
2.5.2. Equipamentos de mistura.....	18
2.5.3. Métodos de mistura.....	19
2.6. Bandas de rodagem de elevado desempenho.....	19
2.7. Propriedades dinâmico-mecânicas.....	21
2.7.1. Superposição tempo-temperatura.....	24
2.7.2. Correlação das propriedades dinâmico-mecânicas com as principais propriedades do composto da banda de rodagem.....	24
3. Materiais e Métodos.....	27
3.1. Matérias-primas.....	27

3.2.	Preparação dos compostos elastoméricos	27
3.3.	Caracterização.....	30
3.3.1.	Viscosidade <i>Mooney</i>	30
3.3.2.	Propriedades reométricas	30
3.3.3.	Confecção dos corpos de prova	32
3.3.4.	Inchamento em solvente	32
3.3.5.	Dispersão.....	33
3.3.6.	Dureza	34
3.3.7.	Densidade absoluta	34
3.3.8.	Resistência à tração.....	34
3.3.9.	Resistência ao rasgamento.....	35
3.3.10.	Deformação permanente por compressão (DPC)	35
3.3.11.	Resiliência.....	36
3.3.12.	Resistência à abrasão.....	36
3.3.13.	Análise dinâmico-mecânica.....	37
4.	Resultados e discussões	38
4.1.	Propriedades reométricas e viscosidade <i>Mooney</i>	38
4.2.	Inchamento em solvente	43
4.3.	Dispersão.....	44
4.4.	Densidade absoluta	46
4.5.	Propriedades mecânicas.....	47
4.6.	Análise dinâmico-mecânica	53
5.	Conclusões	58
6.	Proposta para continuação do estudo.....	59
	Referências	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Partes constituintes de um pneu	4
Figura 2 – Inter-relação entre as principais propriedades de um pneumático.....	5
Figura 3 – Estrutura química da unidade de repetição da borracha natural.	8
Figura 4 – Estrutura química da unidade de repetição do polibutadieno.....	9
Figura 5 – Estrutura química da unidade de repetição do copolímero de butadieno e estireno.....	10
Figura 6 – Dimensões típicas para as cargas negro de fumo e sílica e para um elastômero insaturado	12
Figura 7 – Grupos funcionais presentes na superfície do negro de fumo e da sílica.	14
Figura 8 – Representação esquemática das reações da sílica com TESPT	15
Figura 9 – Representação esquemática da reação do TESPT com um polímero insaturado.....	16
Figura 10 – Ângulo de fase para o atraso da tensão de resposta na deformação senoidal	22
Figura 11 – Dependência de G' e G'' pela frequência	23
Figura 12 – Perfil de temperatura do fator de amortecimento ($\tan \delta$) e dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') e a correlação com as propriedades mais importantes da banda de rodagem.	25
Figura 13 – Perfis de temperatura para ângulo de fase para negro de fumo e sílica.	26
Figura 14 – Fluxograma do processamento e caracterização dos compostos.....	29
Figura 15 – Representação esquemática de uma curva reométrica: toque <i>versus</i> tempo	31
Figura 16 – Parâmetros reométricos dos compostos desenvolvidos: torque mínimo, torque máximo e ΔM	39
Figura 17 – Parâmetros reométricos dos compostos desenvolvidos: tempo de segurança, tempo ótimo de cura e taxa de vulcanização (CRI).	41
Figura 18 – Resultados para o ensaio de inchamento em solvente.	44
Figura 19 – Exemplos de imagens da análise de dispersão (a) composto 35/15/1,5-1 (dispersão de $57\% \pm 1\%$) e (b) composto 35/15/3,0-3 (dispersão de $99\% \pm 1\%$)	46

Figura 20 – Propriedades de um composto vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas.....	48
Figura 21 – Propriedades de dureza e resistência ao rasgamento.	49
Figura 22 – Propriedades de resistência à tração.	50
Figura 23 – Resultados de desgaste por abrasão.	51
Figura 24 – Resultados de resiliência e deformação permanente à compressão. ...	52
Figura 25 – Curvas de E' e E'' para os compostos desenvolvidos.	54
Figura 26 – Curvas de tan δ para os compostos desenvolvidos.....	54
Figura 27 – Resultados de aderência no molhado e resistência ao rolamento obtidos no DMA para os compostos desenvolvidos.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos elastômeros	7
Tabela 2– Composição das formulações.	28
Tabela 3 – Viscosidade <i>Mooney</i> dos compostos desenvolvidos.	38
Tabela 4 – Resultados de dispersão dos compostos desenvolvidos.....	45
Tabela 5 – Densidade absoluta dos compostos desenvolvidos.	46
Tabela 6 – Temperatura de transição vítrea dos compostos desenvolvidos.	55

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BR	Polibutadieno
CRI	Taxa de vulcanização
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DPC	Deformação permanente por compressão
DPG	<i>N, N'</i> difenilguanidina
E*, G*	Módulo de cisalhamento complexo
E', G'	Módulo de cisalhamento elástico ou de armazenamento
E'', G''	Módulo de cisalhamento viscoso ou de perda
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno e dieno
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
MDR	Reômetro de disco móvel
M _H	Torque máximo
M _L	Torque mínimo
ΔM	Variação entre torque máximo e torque mínimo
NBR	Copolímero de butadieno e acrilonitrila
NF	Negro de fumo
NR	Borracha natural
phr	Partes por cem de borracha
SBR	Copolímero de butadieno e estireno
t ₉₀	Tempo ótimo de vulcanização
tan δ	Fator de amortecimento
TBBS	<i>N-t</i> butil-2-benzotiazolsulfenamida
TESPT	bis-3-trietoxissililpropiltetrassulfureto
T _g	Temperatura de transição vítrea
t _{s2}	Tempo de segurança do processo
UCS	Universidade de Caxias do Sul
ZnO	Óxido de zinco

RESUMO

Um dos grandes desafios na indústria da borracha atualmente é suprir o mercado de pneumáticos, que é muito exigente em relação à durabilidade, segurança e economia. Significativo avanço nas melhorias simultâneas da aderência em pista molhada e resistência ao rolamento foi alcançado empregando sílica modificada por organosilanos em substituição ao negro de fumo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um composto elastomérico para uma banda de rodagem de pneu de carga combinando redução da resistência ao rolamento e melhora da aderência no molhado. Oito compostos foram preparados: duas formulações com base de negro de fumo (variando as condições de processamento), cinco formulações com a substituição parcial do negro de fumo por sílica e silano como agente de acoplamento (variando as condições de processamento e o teor de silano) e uma formulação com a substituição total do negro de fumo pela sílica. Foram avaliadas as propriedades reométricas, físicas, químicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compostos. Os resultados foram comparados a uma formulação padrão típica de banda de rodagem de pneus de carga. Através da análise dinâmico mecânica, o resultado mais relevante foi obtido com a proporção de 15 phr de sílica e 3 phr de silano para um processamento em três etapas, que conseguiu reduzir em 10% a resistência ao rolamento e aumentou em 18,5% a aderência no molhado. O uso parcial da sílica reduziu o desgaste por abrasão, promovendo maior durabilidade do composto. A formulação contendo apenas negro de fumo e preparada em três etapas de processamento também apresentou bons resultados, demonstrando que o processamento pode levar a uma melhor dispersão da carga. Para os compostos com 1,5 phr de silano não foram obtidos resultados satisfatórios, mostrando que para estes sistemas a carga não interage suficientemente com o polímero, devido provavelmente ao baixo teor de agente de acoplamento. Os resultados levam a concluir que o uso da sílica, o processamento em mais de uma etapa, bem como a quantidade de silano, promoveram um aumento na interação polímero-carga, melhorando assim as propriedades desejadas.

Palavras-chave: sílica, organosilano, banda de rodagem, resistência ao rolamento, aderência no molhado.

ABSTRACT

One of the major challenges in the rubber industry today is related to the relationship between durability, safety and economy for tire applications. Important progress on rolling resistance reduction with good wet grip was achieved replacing carbon black by silica-silane coupling agent system. The aim of this work was to develop an elastomeric compound for a truck tire tread combining the reduction of the rolling resistance and the improvement in the wet grip. Eight compounds were prepared: two formulations based on carbon black (varying the processing conditions), five formulations with the partial replacement of the carbon black by a silica-silane coupling agent system (varying the processing conditions and the silane content), and one formulation with the total replacement of the carbon black by silica. Rheometric, physical, chemical, mechanical, and dynamic-mechanical properties were evaluated. The results were compared to a standard formulation based on a typical formulation of truck tire treads. From dynamic mechanical analysis, the results showed that for the compound with 15 phr of silica, 3 phr of silane, and three processing steps, the rolling resistance decreased by 10% compared to the standard compound, and the wet grip increased by 18.5%. The partial use of silica reduced the abrasion loss, confirming the durability of the compound. The formulation with only carbon black and prepared in three processing steps also had good results, showing that more processing steps lead to a better dispersion of carbon black. The compounds with 1.5 phr of silane showed unsatisfactory results; the filler does not interact sufficiently with the polymer, probably because the low content of coupling agent. The results showed that the use of silica and the processing conditions, as well as the quantity of silane, were important to improve filler-polymer interaction and to promote a general improvement in the properties.

Keywords: silica, organosilane, tire tread, rolling resistance, wet grip.

1. Introdução

O mercado automobilístico vem exigindo da indústria de pneumáticos uma contínua evolução tecnológica no desenvolvimento de seus produtos, para que estes se tornem cada vez mais duráveis e proporcionem maior segurança e economia de combustível [1, 2]. Em relação à banda de rodagem dos pneus, essas exigências são atingidas através de melhorias nas propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento.

Embora antagônicas, o balanço dessas características é primordial para a fabricação de compostos de banda de rodagem de pneus. O item segurança é essencial, porém, durabilidade e economia de combustível têm se tornado fatores de importância crescentes. Essa preocupação encontra motivos no esgotamento das reservas energéticas não renováveis e nos problemas ambientais decorrentes das emissões atmosféricas pelos veículos automotores [2].

O pneu deforma-se ao entrar em contato com o solo e para recuperar a forma inicial em cada deformação, o pneu necessita de energia. Parte desta energia dissipa-se em forma de calor e a esta perda de calor denomina-se resistência ao rolamento [3]. O composto da banda de rodagem é o que gera um efeito mais importante sobre a resistência ao rolamento. Este é o motivo do grande interesse no desenvolvimento de novas formulações que permitam melhorar a resistência ao rolamento consoante ao controle das perdas de energia e deformação do pneu durante a sua rotação [4].

No início dos anos 90, um significativo avanço nas melhorias simultâneas da aderência em pista molhada e resistência ao rolamento foi alcançado empregando como carga de reforço sílica precipitada modificada por organosilanos, em substituição ao negro de fumo, dando origem aos chamados pneus verdes [2, 5, 6]. No entanto, para se obter compostos de qualidade usando sílica e a combinação organosilano-sílica em compostos elastoméricos, também se faz necessário um processamento diferenciado, o qual requer etapas de reprocessamento [1, 7].

Os benefícios econômico e ambiental da tecnologia da sílica têm sido importantes o suficiente para compensar os elevados custos de produção devido às dificuldades de processamento e alto custo das matérias-primas desses pneus.

Assim, ainda justificam-se os esforços pela busca de alternativas no sentido de transpor tais dificuldades.

Como forma de agregar estes conhecimentos, o objetivo deste trabalho é desenvolver um composto elastomérico para banda de rodagem de pneu de carga de elevado desempenho, ou seja, com baixa resistência ao rolamento, maior aderência no molhado e menor perda por abrasão. Especificamente, será avaliada a influência do uso da combinação organossilano-sílica em compostos elastoméricos, em comparação a compostos somente com negro de fumo. Para tanto, compostos elastoméricos foram preparados e caracterizados quanto às propriedades reométricas, mecânicas, físicas, químicas e dinâmico-mecânicas. Do mesmo modo, foram avaliadas as propriedades de compostos obtidos variando-se o número de etapas de processamento, e também compostos com diferentes teores do agente de acoplamento.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O pneu

Charles Goodyear transformou completamente as propriedades da borracha ao descobrir sua vulcanização por enxofre em 1839. Após este fato, iniciou o grande progresso da indústria da borracha, colaborada também por Dunlop em 1888 com a invenção do pneu e pelo aparecimento do automóvel alguns anos mais tarde [8].

Existem muitos tipos de pneus conforme sua aplicação em diferentes veículos. Na sua maior parte, os pneus são preenchidos por ar comprimido numa câmara de borracha inserida em seu interior, fabricada com borracha butílica que possui excelente impermeabilidade a gases. Nos pneus sem câmara, a mesma função é exercida pelo *liner*. Existem também pneus de borracha sólida, chamados pneus maciços, com aplicação restrita a alguns veículos industriais, agrícolas e militares [9, 10].

A construção do pneu envolve o uso de tecidos e aço, além das partes de borracha, onde para cada parte do pneu há um composto específico, com propriedades físicas e químicas diferentes. Na Figura 1 pode-se observar as diferentes partes do pneu [9, 10]:

- Cinturas e carcaça: constituem o reforço da estrutura do pneu e determinam também sua geometria. Podem ser de poliamida, poliéster, raiom ou aço. Pneus radiais de transporte para caminhões e ônibus são mais comumente feitos com carcaça e cinturas em aço, denominados *all-steel*;

- Flanco: é constituído de um composto de borracha de alta flexibilidade, como objetivo de proteger a carcaça contra os agentes externos;

- Talão e friso: os frisos são geralmente fios metálicos dispostos circunferencialmente na região dos talões. A finalidade é manter o pneu acoplado firmemente ao aro, impedindo-o de ter movimentos independentes;

- Banda de rolamento ou banda de rodagem: é a parte do pneu que entra diretamente em contato com o solo. Seus desenhos visam proporcionar boa tração, estabilidade e segurança ao veículo. Deve atender também diferentes requisitos: aderência no seco e molhado, conforto, resistência à abrasão e baixo consumo de combustível, requisito esse que pode ser alcançado com baixa resistência ao rolamento.

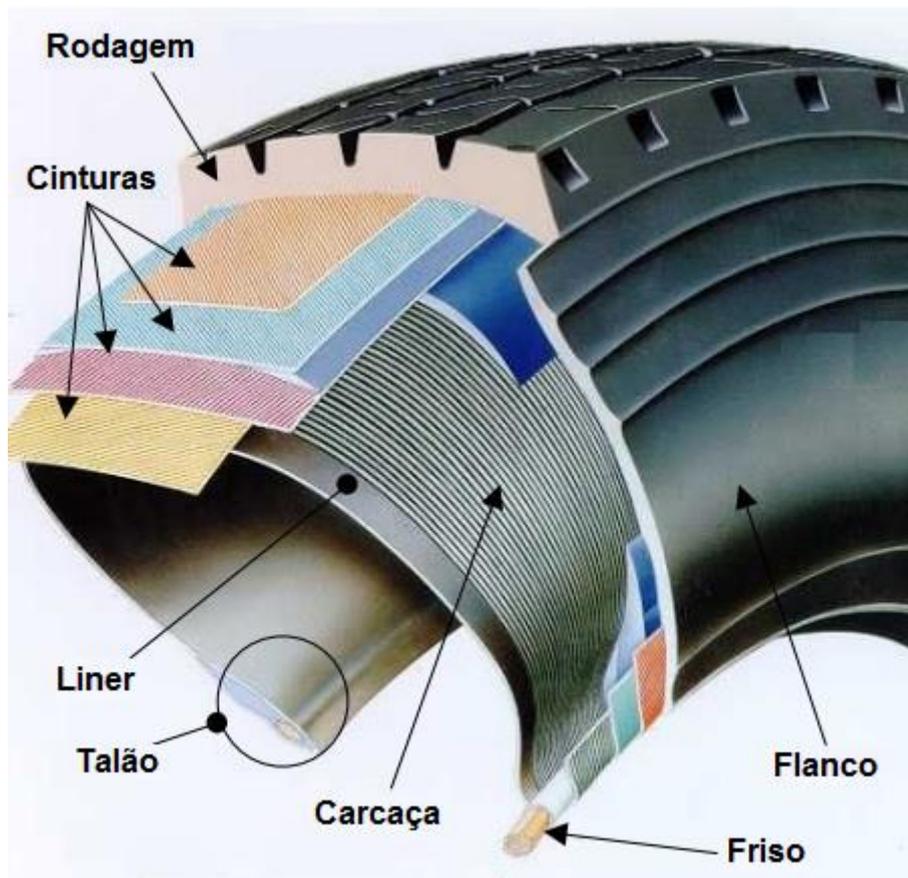


Figura 1 – Partes constituintes de um pneu. Adaptado de Costa [9].

Para alcançar um melhor desempenho são necessárias melhorias nas propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento. Com isso, tanto o meio científico quanto a indústria pneumática têm concentrado esforços em cima da banda de rodagem.

Entretanto, estas características são antagônicas, ou seja, quando uma melhora, conseqüentemente há prejuízo das outras. Para elucidação do antagonismo e dificuldade em se conciliar essas propriedades, a Figura 2 ilustra, através de um triângulo, a inter-relação entre elas, onde as setas simbolizam a melhoria na respectiva propriedade [11].

Durante o desenvolvimento da formulação têm-se muitas maneiras de conseguir as propriedades alvo, sem esquecer fins econômicos, mantendo uma compensação aceitável para essas características. No entanto, deve-se saber que a implementação de qualquer mudança na formulação ou processo para melhorar uma única propriedade, poderá afetar outras propriedades do composto [12].

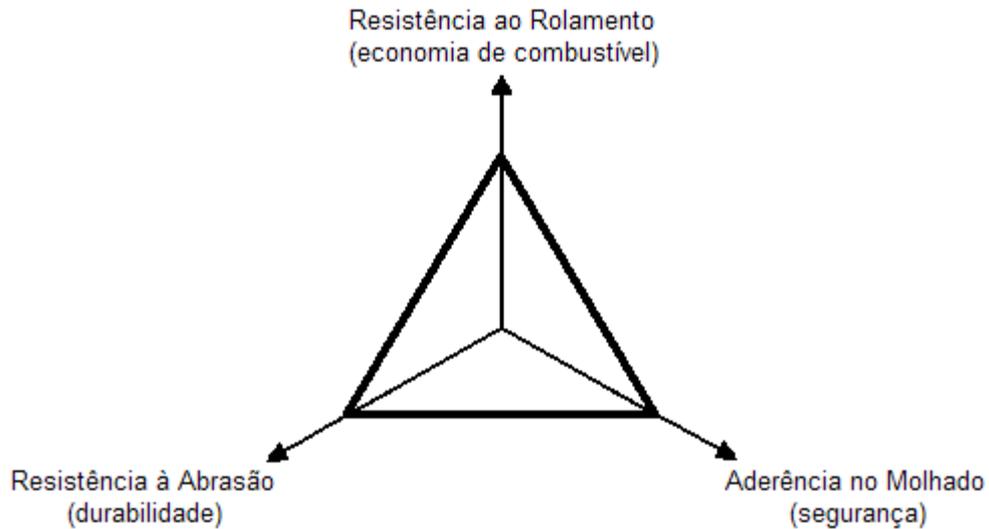


Figura 2 – Inter-relação entre as principais propriedades de um pneumático. Adaptado de Quirk e Moctezuma [13].

A seguir abordar-se-á em maiores detalhes a formulação elastomérica e seus principais componentes para obtenção de uma banda de rodagem de elevado desempenho.

2.2. Formulações elastoméricas

Compostos de borracha são provavelmente a classe de materiais mais complexa e mais amplamente utilizada no mundo. A capacidade da borracha como matéria-prima de ser combinada com vários produtos, como sílica, negro de fumo, óleos, óxidos metálicos, enxofre e outros polímeros, permite que estes compostos atinjam uma ampla gama de propriedades [14].

A escolha das matérias-primas para formulação de um composto elastomérico deve levar em conta as condições de serviço a que o material será submetido e também as propriedades físico-mecânicas, químicas e dinâmicas desejadas ao produto final. Além da formulação escolhida, o processo de mistura desses componentes e a conformação do material também afetam as propriedades do mesmo [15]. Em sistemas complexos, como os compostos elastoméricos que utilizam uma grande quantidade de aditivos, a maneira como estas matérias-primas são incorporadas na matriz elastomérica e os equipamentos utilizados para este fim podem resultar em materiais com propriedades diferenciadas [12, 16].

De forma geral, os componentes que integram uma formulação podem ser classificados como [8]:

- Elastômero: escolhido de acordo com a especificação técnica do artigo a se fabricar e o processo de produção;
- Cargas: usadas para reforçar as propriedades mecânicas de um elastômero, além de dar características de processamento e reduzir custo;
- Plastificantes/lubrificantes: têm a função de facilitar a incorporação dos demais componentes da formulação, proporcionar menor desenvolvimento de calor durante a mistura, e ter ação sob a temperatura de transição vítrea (T_g);
- Agentes de vulcanização: substâncias cuja função é realizar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, dando a estrutura tridimensional final da borracha e as propriedades físico-químicas. Os agentes de vulcanização são classificados em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurados;
- Aceleradores: reduzem o tempo de vulcanização, melhorando as propriedades físicas do composto. Os aceleradores são classificados em: aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos;
- Ativadores: ativam o sistema de aceleração e aumentam sua eficácia. As formulações geralmente empregam como ativadores um conjunto constituído de um óxido metálico com um ácido graxo;
- Antidegradantes e agentes de proteção: são substâncias adicionadas ao elastômero com o intuito de retardar o envelhecimento do produto final. Os antioxidantes e os antiozonantes são os mais utilizados para esta finalidade;
- Outros componentes: auxiliares de processo, retardadores, pigmentos, anti-esponjantes, retardantes de chama, agentes de expansão e agentes de acoplamento.

Dentre estes componentes, os principais ingredientes dentro de uma formulação elastomérica que impactam para as propriedades de resistência ao rolamento, aderência no molhado e desgaste por abrasão são os elastômeros, cargas e agentes de acoplamento.

2.3. Elastômeros

O primeiro passo para a elaboração de uma formulação elastomérica é a escolha do(s) elastômero(s) utilizado(s), que pode ser de origem natural ou sintética. Essa escolha é baseada nas propriedades químicas, limites de temperatura de trabalho, propriedades físico-mecânicas e específicas exigidas pelo produto final.

Na Tabela 1 podem-se observar de forma comparativa algumas propriedades de vários tipos de elastômeros.

Tabela 1 – Propriedades dos elastômeros. Adaptado de Hofmann [17].

Propriedade	Elastômeros				
	Borracha Natural (NR)	Copolímero de butadieno e estireno (SBR)	Polibutadieno (BR)	Terpolímero de etileno-propileno e dieno (EPDM)	Copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR)
Resistência à abrasão	B/E	E	S	B	E
Resistência ao rasgamento	E	B	B	B	B
Envelhecimento térmico a 100 °C	F	F	F	E	B
Temperatura de transição vítrea (T_g), °C	- 70	- 50	- 110	- 60	- 40
Resistência à intempérie	F	F	F	E	F
Resistência ao ozônio	F	F	F	E	F

Legenda: S = superior, E = excelente, B = boa, F = fraco.

Uma formulação padrão para pneus de caminhão, bem como para pneus de automóvel, contém a mistura de dois elastômeros, borracha natural (NR) e

copolímero de butadieno e estireno (SBR) em proporções adequadas para uma aplicação específica [18].

Além destes elastômeros, também utilizou-se neste trabalho o polibutadieno, que possui propriedades importantes para a finalidade desejada de baixa resistência ao rolamento.

2.3.1. Borracha natural

A borracha natural (NR), constituída basicamente por unidades estruturais do tipo *cis*-1,4-poliisopreno (Figura 3), é proveniente da seringueira (*Hevea brasiliensis* – originária da região amazônica do Brasil) em forma de látex, retirado através de incisão feita na casca da árvore [8].

A NR é auto-reforçadora, mas para uso em pneumáticos normalmente é utilizado o negro de fumo como carga de reforço. Por possuir elevado grau de insaturação, sua vulcanização requer maior teor de enxofre quando comparado aos elastômeros sintéticos, e devido à susceptibilidade à reversão, não se pode exceder 160 °C durante o processo [8, 19].

Produtos com NR na composição apresentam as seguintes propriedades que caracterizam a sua ampla gama de utilização frente a outros tipos de elastômeros: bom processamento, alta resistência mecânica do composto não vulcanizado, boa adesividade, boas propriedades de resistência à tração e ao rasgamento, boas propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas, elevada resistência à abrasão, fácil vulcanização, boas propriedades em baixas temperaturas, e ainda uma boa resistência à deformação por compressão [8]. Porém, a NR apresenta baixa resistência aos derivados de petróleo, ao ozônio, à radiação ultravioleta e ao intemperismo [20].

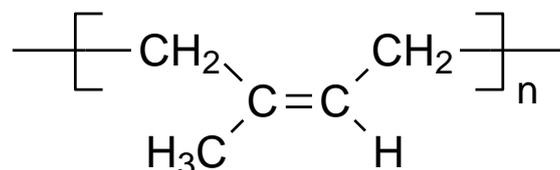


Figura 3 – Estrutura química da unidade de repetição da borracha natural.

A NR chega a atingir alongamento de 900% em relação ao comprimento inicial. Em formulações típicas de pneus, para melhorar os valores de resiliência,

que é a capacidade de devolver energia mecânica recebida, adiciona-se à borracha natural o polibutadieno [20].

2.3.2. Polibutadieno

O polibutadieno (BR), com estrutura química conforme ilustrado na Figura 4, é um elastômero sintético de uso geral, insaturado, podendo ser vulcanizado com enxofre. É obtido através da polimerização por adição em solução do butadieno, utilizando diversos tipos de catalisadores, o que confere produtos com diferentes isomerias. O maior campo de aplicação do BR é na indústria pneumática, com cerca de 80% do consumo [8].

O BR apresenta limitada resistência ao envelhecimento e a óleos e graxas. Depois de vulcanizado, possui propriedades como elevada resistência à abrasão, flexibilidade à baixa temperatura (por possuir T_g próxima de $-100\text{ }^\circ\text{C}$), baixo desenvolvimento de calor, baixa deformação permanente, baixa histerese e elevada resiliência [8, 19].

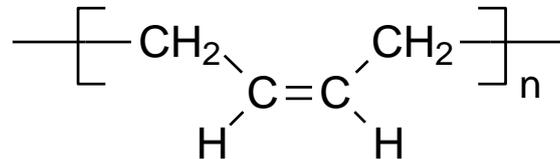


Figura 4 – Estrutura química da unidade de repetição do polibutadieno.

Por possuir propriedades mecânicas fracas e ser de difícil processamento em misturador aberto, é utilizado normalmente em misturas com SBR e/ou NR em proporção de até 40 phr (partes por cem de borracha) [8, 19].

2.3.3. Copolímero de butadieno e estireno

O copolímero de butadieno e estireno (SBR) é um elastômero sintético constituído por unidades de estireno e butadieno (Figura 5), com teor usual de 23 e 77%, respectivamente. O SBR pode ser obtido por polimerização em emulsão (E-SBR) via radicais livres, conduzida tanto a quente ou a frio, ou por polimerização por solução (S-SBR) via aniônica [21, 22]. Por apresentar massa molar e distribuição

controladas no processo de polimerização, é possível obter-se produtos com viscosidade uniforme em comparação à NR, adequando-se assim a diversas aplicações [8].

O SBR apresenta, após a vulcanização, propriedades semelhantes à NR vulcanizada, porém com menor elasticidade [19].

Com exceção de alguns materiais elastoméricos de elevado desempenho, como por exemplo, pneus de aviões, quase todos os produtos podem ser produzidos total ou parcialmente com SBR em substituição ou em combinação com a NR e/ou outros elastômeros [8].

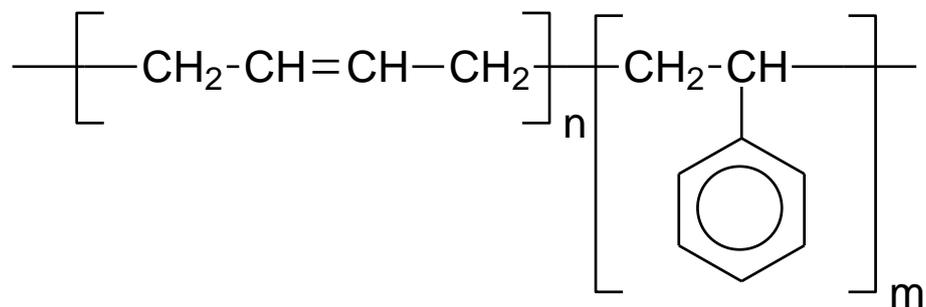


Figura 5 – Estrutura química da unidade de repetição do copolímero de butadieno e estireno.

2.4. Cargas

A maioria das aplicações dos elastômeros seria impossível sem a característica de reforço de certas cargas. Uma grande variedade de minerais pode ser utilizada nas formulações elastoméricas, mas nem todos tem capacidade de conferir reforço aos compostos [23]. Portanto, existem dois tipos de cargas [8]:

- Cargas de reforço: têm por função melhorar as propriedades mecânicas dos elastômeros, ou conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes. Exemplos: negro de fumo e sílica.

- Cargas inertes ou de enchimento: têm por função baratear o produto e conferir boas características de processamento. Exemplos: caulim, carbonato de cálcio.

As duas cargas que vem apresentando melhor capacidade de reforço em elastômeros são o negro de fumo e a sílica. As técnicas de obtenção dessas cargas

permitem o controle do tamanho de partícula elementar e da estrutura do agregado, características que têm influência direta no grau de reforço do composto elastomérico [23].

Os negros de fumo são classificados pelo processo de obtenção como de canal, de decomposição térmica e de fornalha [8]. O processo de fornalha é o mais utilizado atualmente, representando 95% da tecnologia usada para produção de negro de fumo no âmbito mundial. O óleo aromático (composto em essência por hidrocarbonetos de diferentes comprimentos de cadeia) é a matéria-prima utilizada. O craqueamento do óleo ocorre dentro de um reator sob condições controladas de pressão e temperatura, e em presença de ar atmosférico previamente aquecido. A temperatura elevada, gerada pela combustão do óleo aromático, associada a condições redutoras vigentes no interior da câmara de reação, levam ao craqueamento do óleo, produzindo negro de fumo [24].

Segundo a ASTM D 1765-14 [25], os códigos de identificação dos negros de fumo são compostos por 4 dígitos: o primeiro refere-se ao tipo de cura, ou seja, normal (N), quando o tipo de negro de fumo não interfere muito na vulcanização, ou cura lenta (S). Os demais números dizem respeito à característica de reforço. Especificamente, o segundo dígito traz informações sobre o tamanho típico médio da partícula elementar, que é inversamente proporcional à área superficial média. Os outros dois dígitos formam um número que descreve a estrutura do agregado. Embora a norma ASTM não cite regras para isto, é de consenso geral de que quanto maior for este número, mais complexa é a estrutura do agregado e mais reforçante é o negro de fumo. Por exemplo: o negro de fumo N340 é mais reforçante que o N327, mesmo que ambos possuam a mesma faixa de tamanho de partícula (diâmetro entre 26-30 nm) [23].

Tratando-se do reforço de elastômeros para aprimorar resistência à abrasão, tensão e rasgamento, a sílica com diâmetro de partícula elementar abaixo de 40 nm também pode ser utilizada [26]. A sílica pode ser obtida por precipitação ou por reação pirogênica. Tanto as precipitadas quanto as pirogênicas exibem uma geometria similar e complexa de partículas elementares esféricas, agregados e aglomerados [23]. A sílica pirogênica é a que oferece partículas de menor tamanho e, conseqüentemente, maior grau de reforço. Ela é produzida pela alta temperatura de hidrólise do tetracloreto de silício, processo que resulta em uma sílica mais pura,

com baixos teores de silanol e água. No entanto, problemas de processo e o alto custo limitam seu uso ao mercado de compostos de silicone e outros elastômeros especiais [26].

Desta forma, a sílica precipitada está recebendo maior atenção e, atualmente, está sendo utilizada para produção dos chamados pneus verdes [23], uma vez que essa carga também melhora as propriedades dinâmicas e diminui a geração de calor [27]. A forma de obtenção parte da areia de estrutura cristalina que é submetida a uma reação química com hidróxido de sódio, dando origem ao silicato de sódio suspenso em água. Posteriormente, passa por um processo de precipitação, limpeza, filtração e secagem [26].

A Figura 6 apresenta um comparativo das dimensões típicas entre partículas de negro de fumo, sílica e uma cadeia polimérica.

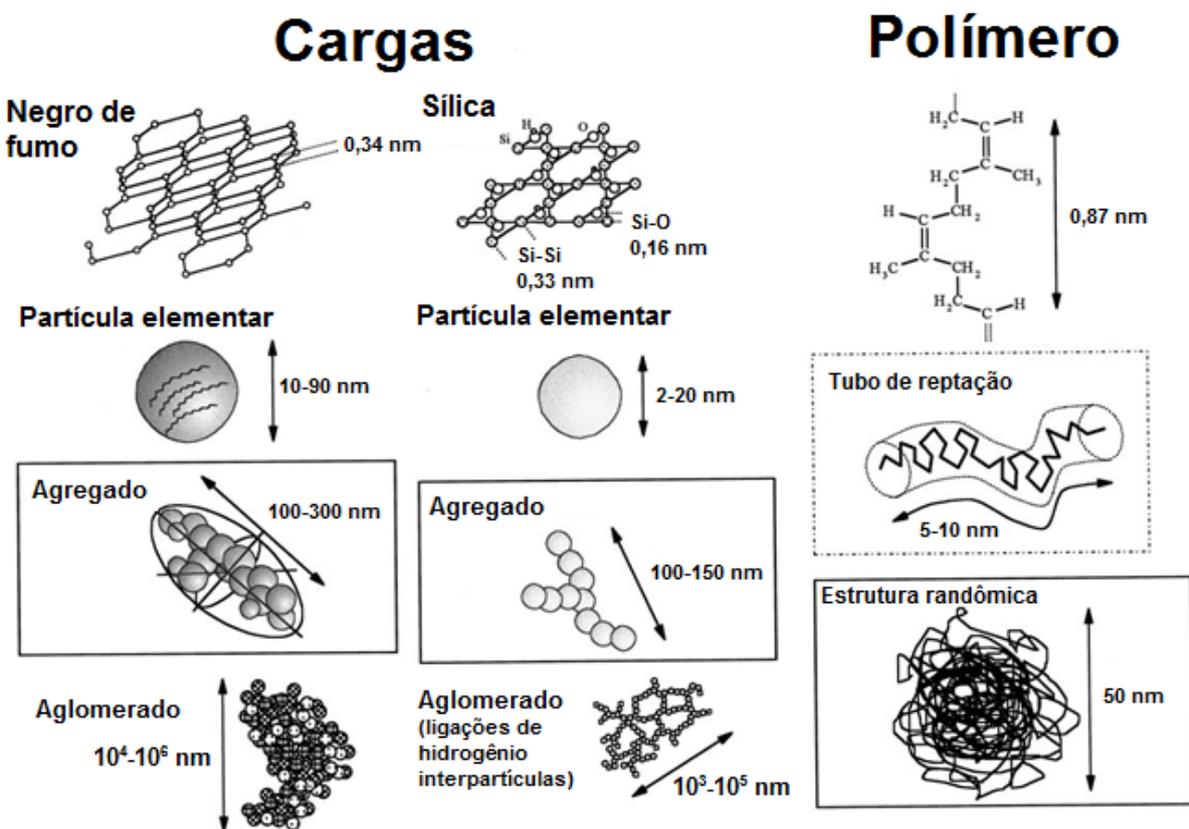


Figura 6 – Dimensões típicas para as cargas negro de fumo e sílica e para um elastômero insaturado. Adaptado de Leblanc [23].

Como é possível observar, as partículas de sílica são conectadas por ligações químicas e formam agregados. Assim como o negro de fumo, os agregados

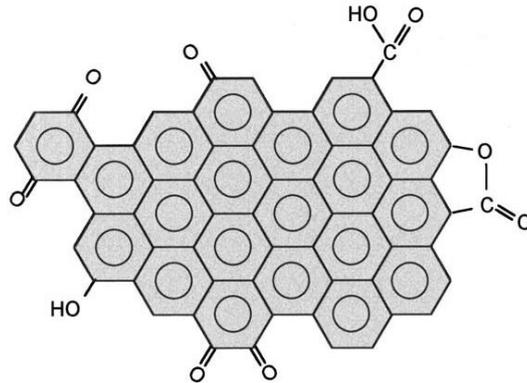
não são quebrados pelo processo de mistura. Devido à estrutura química superficial, as sílicas possuem uma tendência a formar aglomerados conectados por ligações de hidrogênio [23]. Além disso, observa-se também que as partículas elementares de carga são significativamente maiores do que um emaranhado de cadeias de polímero, podendo esse ficar ocluso em meio a estas.

Além do tipo de polímero empregado, a qualidade das interações entre polímero e carga também está fortemente relacionada com as propriedades do composto [28-31]. Leblanc [23] estudou a interação polímero-carga e suas influências nas propriedades dos compostos. Segundo o autor, o chamado *bound rubber* é o resultado macroscópico das interações polímero-carga que preenche a lacuna entre os efeitos que ocorrem em escala nanométrica e as propriedades dos compostos.

O nível de interação entre negro de fumo e polímero é alto em virtude principalmente da presença de grupos funcionais na superfície da partícula. Conforme ilustrado na Figura 7, a estrutura de um negro de fumo contém em sua superfície átomos de hidrogênio e oxigênio, e uma variedade de grupos funcionais que pode ser detectada, incluindo carboxilas, hidroxilas, fenóis, lactonas, quinonas, cetonas, aldeídos e hidroperóxidos. Atualmente, é de consenso considerar que a forte interação entre negro de fumo e borracha não é unicamente resultado das reações envolvendo os complexos de oxigênio da superfície da carga [23].

Em contraste com a natureza orgânica do negro de fumo, a sílica é inorgânica e possui a superfície saturada de grupos silanol (Si-OH) e siloxano (Si-O-Si) (Figura 7). A quantidade destes grupos em sua superfície é considerável, dando origem às interações com a água livre e a água ligada. Enquanto a água livre é facilmente removida pela secagem a 105-250 °C, a água ligada só é removida a 900-1000 °C. Assim sendo, essa umidade livre afeta fortemente as propriedades reológicas e de cura dos compostos com sílica. Isso torna essa carga polar e hidrofílica, o que diminui sua interação com o polímero [26]. Outra consequência da presença desses grupos na superfície da sílica é a forte interação entre carga-carga, resultando numa pobre dispersão desta na matriz elastomérica formando aglomerados [23, 28-31], e influenciando assim na reação de cura e propriedades finais do composto [28-31].

Negro de Fumo



Sílica

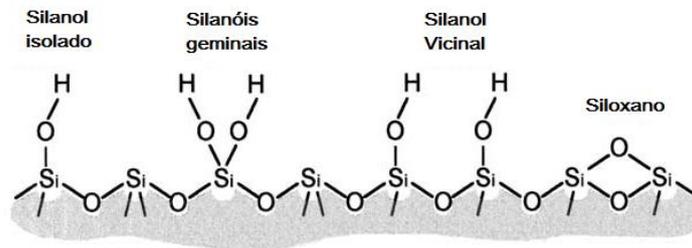


Figura 7 – Grupos funcionais presentes na superfície do negro de fumo e da sílica. Adaptado de Leblanc [23].

Portanto, não é somente a área superficial da carga que interfere nas interações polímero-carga, mas também o tipo de grupo funcional presente na superfície da partícula da carga, que pode promover outros fenômenos, como forças de Van der Waals e interações químicas mais específicas [23].

As deficiências na compatibilidade entre a sílica e o elastômero podem ser superadas com o uso de agentes de acoplamento [2, 26, 32]. Os principais agentes de acoplamento são os organossilanos – compostos orgânicos à base de silício [20] que possuem uma parte inorgânica que se une à carga, e uma parte orgânica que reage ou é compatível com a matriz elastomérica. O grupo funcional do organossilano sofre reações formando grupos -OH, e estes reagem com as hidroxilas superficiais da carga [33].

Como exemplos de organossilano, tem-se o bis-3-trietoxissililpropiltetrassulfureto (TESPT) e o bis-3-trietoxissililpropildissulfureto (TESPD), que são utilizados para melhorar a dispersão da sílica através da redução

de grupos silanol livres na sua superfície, diminuindo assim a interação carga-carga. Além disso, estes agentes aumentam a interação da sílica com o elastômero apolar [1, 5, 29].

As reações de silanização geralmente necessitam de tempos e temperaturas elevadas, na faixa de 140 a 160 °C [32]. A Figura 8 e a Figura 9 ilustram as reações na formação das ligações entre polímero, silano TESPT e carga.

A reação primária das moléculas de silano com os grupos silanol na superfície da sílica pode ocorrer por duas vias distintas. A primeira ocorre por meio da condensação direta dos grupos etóxi do silano com os grupos silanol da sílica, gerando etanol como subproduto. A segunda é caracterizada pela etapa preliminar de hidrólise dos grupos etóxi seguido por uma reação de condensação com grupos silanol. As velocidades das reações são diretamente influenciadas pelo pH e pela umidade do meio. A velocidade da reação primária diminui com o aumento da concentração de silano, provavelmente devido à redução da acessibilidade dos grupos silanol por efeitos de difusão a elevadas concentrações de silano, além da redução na quantidade de água disponível para a hidrólise das moléculas de silano [2].

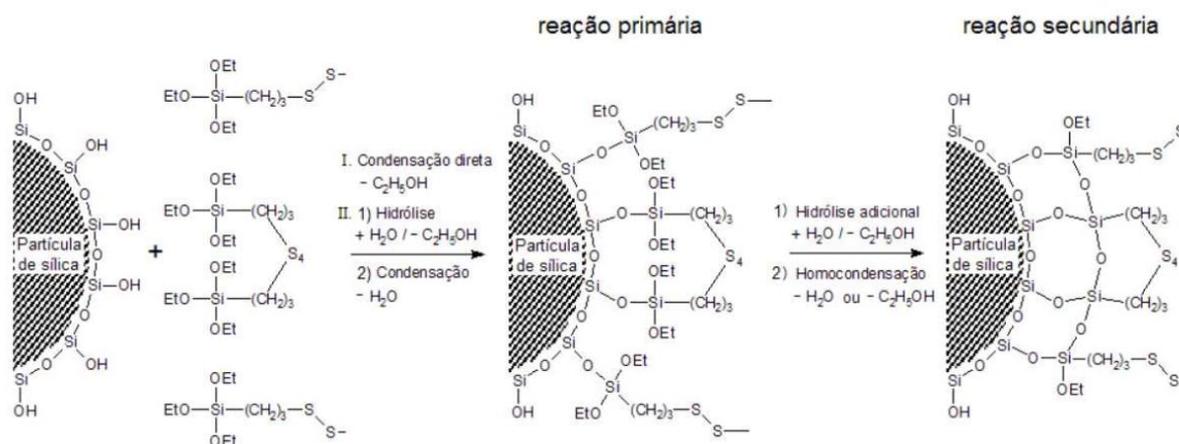


Figura 8 – Representação esquemática das reações da sílica com TESPT [7].

A reação secundária, chamada reticulação transversal, consiste de uma reação de condensação entre as moléculas de TESPT já ligadas à sílica, com liberação adicional de etanol. Esta reação é mais lenta do que a primária e requer presença de água, uma vez que possui uma etapa preliminar de hidrólise [2].

O enxofre presente na molécula de TESPT também desempenha um papel crucial na cinética de vulcanização, uma vez que contribui para o aumento da densidade de reticulação do produto final [2].

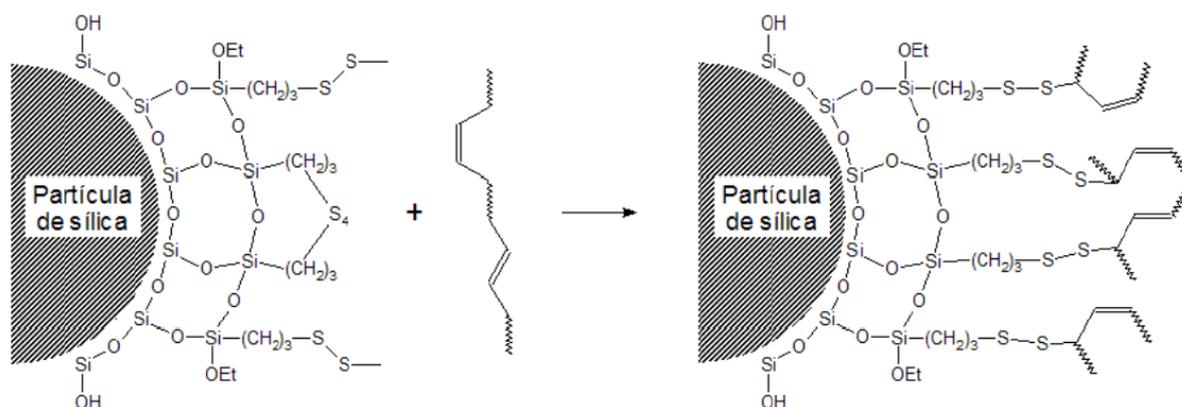


Figura 9 – Representação esquemática da reação do TESPT com um polímero insaturado [7].

O silano TESPT também foi usado nos estudos de Ansarifar, Lim e Nijhawan [1] em compostos com borracha natural. Os melhores resultados em dureza, resistência ao rasgamento e à tração foram obtidos com o uso de 7 phr do silano. Já a interação polímero-carga foi mais perceptível com 5 phr.

Outra referência muito importante sobre este assunto é o trabalho de Wilma Dierkes [32], que avaliou criteriosamente o processo de silanização em si, focando na interação da sílica com o agente de acoplamento como sendo o primeiro passo para a formação de uma rede estabilizada entre carga – agente de acoplamento – polímero. Além disso, este trabalho apresentou os benefícios e particularidades da sílica como carga de reforço em elastômeros, entre eles a dificuldade de processamento. Incluiu também dados sobre Efeito Payne e fatores que interferem na silanização, como por exemplo, a geração de etanol. Experimentos práticos e modelos teóricos também foram apresentados, bem como a cinética da reação de silanização e o uso de diversos tipos de agentes de acoplamento.

Ren, Qu e Zhao [34] também avaliaram a importância do uso de agentes de acoplamento na interação sílica – polímero para a melhoria de propriedades mecânicas e processabilidade. Em seus trabalhos utilizaram computação química

quântica para investigar a diferença nas ligações químicas formadas por diferentes tipos de silano, sílica e SBR.

Outros estudos encontrados na literatura indicam que a substituição do negro de fumo pela sílica combinada com silano resulta em alterações principalmente nas propriedades de resistência ao rasgamento, desgaste por abrasão, resistência ao calor, dureza, módulo, pegajosidade e resiliência [32]. Em 2013, Cichomski *et al* [5] estudaram a influência de alterações estruturais no silano para as propriedades dinâmicas de compostos de SBR e sílica. Sua pesquisa mostrou que a resistência ao rolamento e a aderência ao molhado melhoram com a utilização de um silano modificado que possui apenas um grupo etoxila, ao invés de três (assim como no TESPT). Enfatizaram também que, no geral, quanto melhor for a interação da superfície da sílica com o polímero, melhores serão estas propriedades dinâmicas.

O efeito dos agentes de acoplamento para o *Scorch Mooney* de compostos de borracha natural e sílica foram melhor avaliados por Poh e Ng [35], que esclareceram que o tempo de *Scorch Mooney* possui uma dependência exponencial com a temperatura em concentração fixa de silano. Já a energia de ativação da vulcanização aumenta com o aumento da concentração do silano TESPT, por exemplo. Numa temperatura até 120 °C, o *Scorch Mooney* aumenta com o aumento de TESPT, porém, em temperaturas superiores, a dependência não é significativa.

A influência do tempo de armazenamento, da temperatura e do teor silano na interação polímero-carga em compostos de SBR foi estudada por Choi [30]. Como conclusão de seus estudos tem-se que a interação polímero-carga aumenta com o aumento do tempo e temperatura de armazenamento (exceto compostos sem silano) e com o aumento do teor de silano. O autor atribuiu estes resultados à formação de ligações químicas entre polímero e carga através do silano.

Além dos diversos trabalhos apresentados relacionados à utilização de silanos como agentes de acoplamento para compostos contendo sílica, alguns autores também encontraram melhorias no desempenho de fibras naturais utilizadas como carga em compostos elastoméricos através do uso de silano [31].

2.5. Processos para obtenção de compostos elastoméricos

2.5.1. Mistura

A mistura é o processo utilizado para a incorporação completa e a dispersão uniforme de todos os ingredientes da fórmula. A homogeneidade da massa obtida na mistura é determinante para o seu fácil processamento nas etapas seguintes de conformação do material e vulcanização [8].

2.5.2. Equipamentos de mistura

Existem dois principais tipos de equipamentos para mistura: misturador fechado/interno (tipo *Banbury*) e misturador aberto (cilindro).

O misturador interno é composto de uma câmara, dentro da qual giram dois rotores. O volume da câmara é limitado por um peso flutuante, usualmente chamado pilão, movido por um pistão pneumático que tem a função de comprimir, no momento de sua introdução dentro da câmara, os diferentes ingredientes que ocupam determinado volume no início da mistura. Deste modo, o pistão mantém constantemente a carga dentro do campo de ação dos rotores [8]. O misturador pode ser aquecido ou resfriado pela circulação de água ou vapor entre suas paredes.

Outro equipamento de mistura é o cilindro, primeira máquina a ser utilizada na indústria da borracha. É importante não confundir o equipamento destinado à calandragem, isto é, a calandra, com o equipamento empregado para mistura, isto é, o misturador. Em ambos os casos, trata-se de um conjunto de cilindros, porém sua apresentação visual é diferente. Em geral, a calandra tem os cilindros dispostos verticalmente, enquanto que o misturador tem os rolos fixados horizontalmente. O misturador precisa ter rotações diferentes em cada rolo, sendo que esses giram em sentidos opostos, a fim de provocar o cisalhamento da massa e facilitar a incorporação de outros ingredientes. Se a velocidade dos cilindros for igual, o equipamento passa a funcionar como laminador [19].

2.5.3. Métodos de mistura

Quanto aos métodos de mistura, muitas variações são usadas para adaptação às características especiais de cada fórmula e equipamento utilizado.

A vulcanização prematura de um composto pode ocorrer se a temperatura de reação dos ingredientes de vulcanização for alcançada antes do tempo desejado. Isso é possível pois a energia consumida pelo misturador para obter uma boa dispersão entre os materiais da fórmula é considerável [8].

Para evitar a pré-vulcanização é comum realizar a mistura em mais de uma fase. Primeiramente, mistura-se o *master*, composto que não possui os ingredientes de vulcanização. Após descanso, o *master* retorna ao misturador interno onde é adicionado o agente de vulcanização e aceleradores, obtendo-se o composto final. Esta última fase também pode ser realizada em misturador aberto, adicionando *batches* de acelerador e enxofre, que são pré-misturas ricas no requerido ingrediente [8].

2.6. Bandas de rodagem de elevado desempenho

Toda transmissão de forças do pneu para o solo, sejam longitudinais ou transversais, é feita pelo atrito existente na zona de contato da banda de rodagem com o solo. Neste sentido, procura-se obter o máximo possível de aderência nas mais diversas condições de piso. Essa aderência depende basicamente do composto da banda de rodagem, do desenho das ranhuras e do tipo de pista [36].

Um pneu liso sobre um solo liso oferece pouca resistência ao rolamento, porém, tem pouca aderência. O desenho da banda de rodagem é indispensável para garantir o conforto e a aderência. Com base nisso, a resistência ao rolamento não é constante ao longo da vida útil do pneu. O desgaste do pneu durante o uso vai diminuindo a energia absorvida pela deformação e conseqüentemente a resistência ao rolamento [3].

A banda de rodagem sozinha é responsável por cerca de metade das perdas de energia por histerese, que por sua vez compõe de 80% a 95% das perdas por resistência ao rolamento nos pneumáticos. Isso é devido ao volume de material e às deformações cíclicas sofridas localmente [9].

Em geral, subestima-se a resistência ao rolamento dos pneus, contudo ela é responsável por 1/3 do consumo de combustível de um caminhão [3].

Outro fator importante para as indústrias de pneumáticos é a etiquetagem dos pneus, conforme determina a Portaria 544 do Inmetro de 25/10/2012 [37] juntamente com a Portaria 538 de 11/11/2013 [38]. A etiqueta brasileira será semelhante à adotada pela União Européia (Regulamento Europeu 1222/2009 [39]) e a previsão para entrar em vigor é a partir de outubro de 2016, quando os pneus novos deverão ser fabricados e importados somente em conformidade com os requisitos ora aprovados e devidamente registrados no Inmetro. Assim como na Europa, a etiqueta no Brasil informará ao consumidor a eficiência do pneu a partir da avaliação dos níveis de aderência ao piso molhado, resistência ao rolamento e ruído, com classificação de A até G, sendo da categoria A os pneus de melhor desempenho [40].

Segundo o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), em média, entre 20% e 30% do consumo de combustível em um automóvel e 24% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) são atribuídos aos pneus. Os valores da economia para o mercado seriam, no menor resultado, de R\$ 3,66 bilhões em um período de seis anos, enquanto que no maior seria de R\$ 4,81 bilhões. Portanto, quanto menor for a resistência ao rolamento dos pneus, maior será a economia de combustível [4]. O Inmetro prevê também que deixariam de ser emitidos entre 778 mil e 1 milhão de toneladas de CO₂ [40, 41].

Embora a Portaria não inclua bandas de rodagem para reforma de pneus, acredita-se que em breve passará a ser aplicável para esta área também. No mercado brasileiro de reposição de pneus para ônibus e caminhões, os reformados superam os novos em 33%, sendo 8 milhões de pneus reformados por ano para 6 milhões de novos. Com esses índices, o Brasil é o segundo maior mercado de reforma de pneus do mundo [42].

Em virtude dos vários motivos citados acima, muitos estudos foram e estão sendo realizados para ampliar esse conhecimento dentro da ciência dos compostos elastoméricos.

2.7. Propriedades dinâmico-mecânicas

Tanto a resistência ao rolamento quanto a aderência no molhado estão relacionadas às propriedades dinâmico-mecânicas do material constituinte da banda de rodagem. Essas, por sua vez, dependem da mobilidade das cadeias poliméricas, a qual sofre influência da temperatura do material [2].

A histerese na região viscoelástica linear, frequência angular de um pneu em movimento, se relaciona com a resistência ao rolamento. Já a aderência no molhado, por se tratar de um fenômeno de alta frequência, está fortemente relacionada à T_g do composto elastomérico [2]. De maneira análoga, admite-se que o desgaste da banda de rodagem esteja relacionado a movimentos de frequências ainda mais elevadas, pois ocorrem durante as frenagens do pneu, levando-se à correlação entre a T_g e o desgaste por abrasão [32].

Quando certa quantidade de energia é fornecida ao material elastomérico, parte dela é armazenada elasticamente e parte é dissipada sob a forma de calor. Esse fornecimento de energia pode ser modelado como uma deformação de cisalhamento senoidal $\gamma(t)$ de frequência angular ω :

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

sendo que γ_o é a amplitude de deformação máxima. A tensão de resposta $\sigma(t)$ também é senoidal, mas está fora de fase em relação à deformação, conforme ilustrado graficamente na Figura 10, onde σ_o é a tensão de resposta à deformação máxima, t é o tempo e δ é o ângulo de fase:

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

A tensão de cisalhamento pode ser separada em duas contribuições, uma em fase e outra 90° fora de fase com a deformação. Dois módulos podem descrever essas duas componentes:

$$G' = \frac{\sigma_o}{\gamma_o} \cos \delta \quad \text{Equação 3}$$

$$G'' = \frac{\sigma_o}{\gamma_o} \sin \delta \quad \text{Equação 4}$$

G' é a componente em fase e G'' a componente fora de fase. A correlação entre tensão e deformação dinâmica é expressa pela combinação desses dois módulos (Equação 5):

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

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

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

Ou:

$$G^{*2} = G'^2 + G''^2 \quad \text{Equação 7}$$

G' (ou E') é o módulo de armazenamento ou elástico e G'' (ou E'') é o módulo de perda ou viscoso. O ângulo de fase pode então ser definido em função destes dois módulos [32, 43, 44]:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad \text{Equação 8}$$

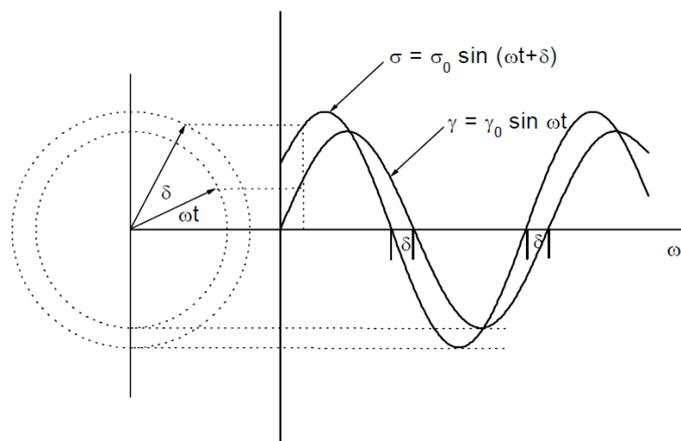


Figura 10 – Ângulo de fase para o atraso da tensão de resposta na deformação senoidal. Adaptado de Dierkes [32].

Ambos os módulos dependem da temperatura e da frequência da deformação aplicada [2]. A Figura 11 mostra a dependência dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência.

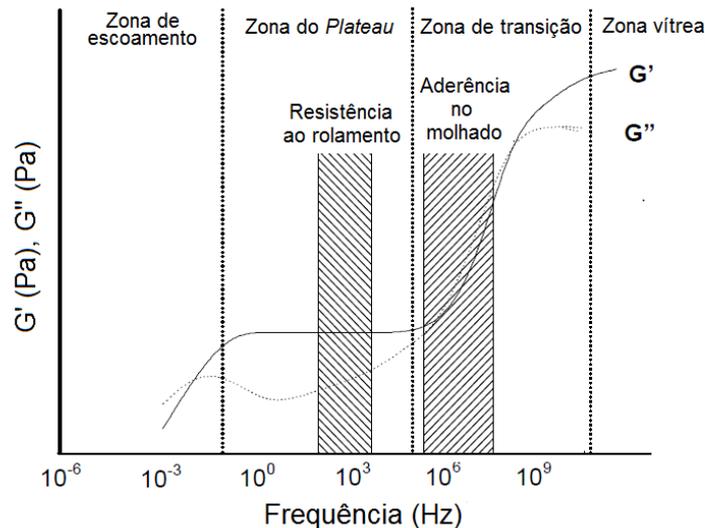


Figura 11 – Dependência de G' e G'' pela frequência. Adaptado de Dierkes [32].

A dependência dos módulos com a frequência é resultado do nível de mobilidade das cadeias poliméricas e seus segmentos. A baixas frequências, na zona de escoamento, as cadeias poliméricas são capazes de seguir a tensão aplicada sem atrasos e sem perda de energia. Aumentando a frequência da tensão aplicada, os emaranhados de cadeias já não são mais capazes de seguir a tensão aplicada e o material apresenta certa elasticidade. A região com módulo de armazenamento constante e mínimo módulo de perda é chamada de zona *plateau* ou *rubber plateau*. Aumentando um pouco mais a frequência, o material entra na zona de transição entre o estado borrachoso e o estado vítreo, que é caracterizado pelo forte decaimento da mobilidade das moléculas, com a consequência de que ambos os módulos aumentam. Na zona de transição a dissipação de energia é grande. Finalmente, o material entra na zona vítrea onde os módulos são elevados, resultado da rigidez das cadeias do polímero nestas altas frequências. Nesta zona, as cadeias não são flexíveis o suficiente para seguir a tensão aplicada, e somente pequenos movimentos locais ocorrem [32].

2.7.1. Superposição tempo-temperatura

O comportamento das propriedades dinâmicas em função da temperatura depende da escala de tempo do experimento. Em vista disso, uma vez que todos os movimentos moleculares são afetados da mesma maneira, o princípio da equivalência tempo-temperatura assegura que a medida de uma determinada propriedade, por exemplo, $\tan \delta$, a uma dada temperatura T e frequência ω é essencialmente equivalente a uma outra temperatura T_0 e frequência $\omega \cdot \alpha_T$, sendo α_T o fator de deslocamento [2].

Para polímeros amorfos a dependência do fator de deslocamento α_T é expressa pela Equação de William-Landel-Ferry (WLF) (Equação 9), onde c_1 e c_2 dependem da natureza do polímero e da temperatura de referência escolhida [43].

$$\log \alpha_T = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

α_T = fator de deslocamento;

c_1 = constante c_1 ;

c_2 = constante c_2 ;

T = temperatura requerida;

T_0 = temperatura de referência.

Uma prática comum é considerar a temperatura de referência como sendo a T_g do material. Isso está baseado na ideia de que todos os polímeros amorfos na sua temperatura de transição vítrea terão um comportamento viscoelástico similar [43].

2.7.2. Correlação das propriedades dinâmico-mecânicas com as principais propriedades do composto da banda de rodagem

A Figura 12 mostra a dependência do fator de amortecimento ($\tan \delta$) e os módulos de perda (G'') e armazenamento (G') em função da temperatura e sua correlação com as propriedades mais importantes da banda de rodagem [32].

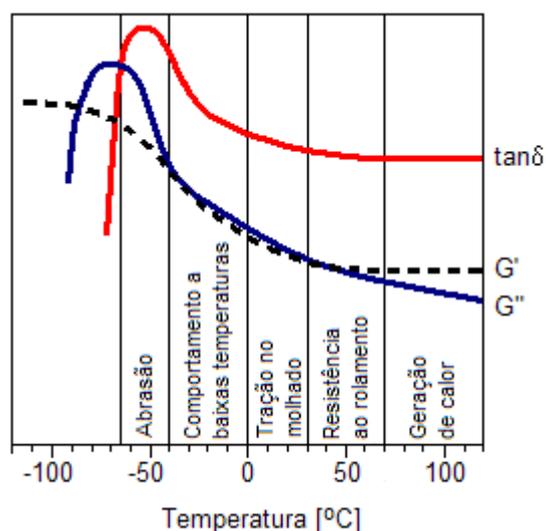


Figura 12 – Perfil de temperatura do fator de amortecimento ($\tan \delta$) e dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') e a correlação com as propriedades mais importantes da banda de rodagem. Adaptado de Dierkes [32].

Uma descrição mais precisa do comportamento viscoelástico do composto elastomérico é realizada pela análise das curvas de $\tan \delta$ em uma análise dinâmico-mecânica (DMA). Encontra-se na literatura que as deformações cíclicas do composto da banda de rodagem, devido à rotação e frenagem, podem ser aproximadas a um processo com energia fornecida constante, porém envolvendo diferentes temperaturas e frequências [2, 45]. Através da avaliação do valor de $\tan \delta$ em faixas de temperatura específicas tem sido possível fazer inferências sobre as propriedades mais importantes de um composto para banda de rodagem [45, 46].

A propriedade de resistência ao rolamento, por exemplo, corresponde a uma deformação com frequência na faixa de 10-100 Hz e temperatura de 50-80 °C. Quanto menor o valor de $\tan \delta$ nessas condições, menor será a resistência ao rolamento. A tensão gerada pela resistência da superfície da pista ao movimento da banda de rodagem em contato com ela está relacionada à aderência no molhado. A frequência deste movimento, que depende muito da rugosidade da pista, está em torno de 10^4 a 10^7 Hz, à temperatura ambiente. Por serem frequências elevadas, aplica-se o princípio de superposição tempo-temperatura e utilizam-se temperaturas mais baixas para trabalhar com frequências mensuráveis. Portanto, a aderência no molhado normalmente é determinada em um ensaio dinâmico-mecânico na faixa de

temperatura de 0 a 30 °C. Quanto maior o valor de $\tan \delta$ nessas condições, maior será a aderência em pista molhada [2, 7, 45].

As propriedades dinâmicas não são somente influenciadas pelo tipo de polímero empregado, mas também pelo tipo de carga e sua interação com o polímero. O efeito do negro de fumo na propriedade de histerese do material depende primeiramente no tamanho de partícula da carga e está relacionado com a quebra e formação de aglomerados, bem como pela presença de borracha ocluída nessa carga. A Figura 13 mostra a diferença dos perfis de $\tan \delta$ em função da temperatura para as cargas negro de fumo e sílica [32].

A diferença mais proeminente entre essas duas cargas é o aumento do ângulo de fase a altas temperaturas para os compostos com sílica. Com o aumento da temperatura, as interações carga-carga da sílica são reduzidas, e conseqüentemente, quebram com mais facilidade, aumentando a taxa de aglomerados quebrados e aglomerados reformados, resultando em um incremento da energia dissipada. O benefício de substituir o negro de fumo pela sílica está no fato da reduzida histerese desta carga na faixa de temperatura em torno de 60 °C, o valor típico para resistência ao rolamento. Portanto, a resistência ao rolamento de compostos com sílica é menor comparado com compostos com negro de fumo [32].

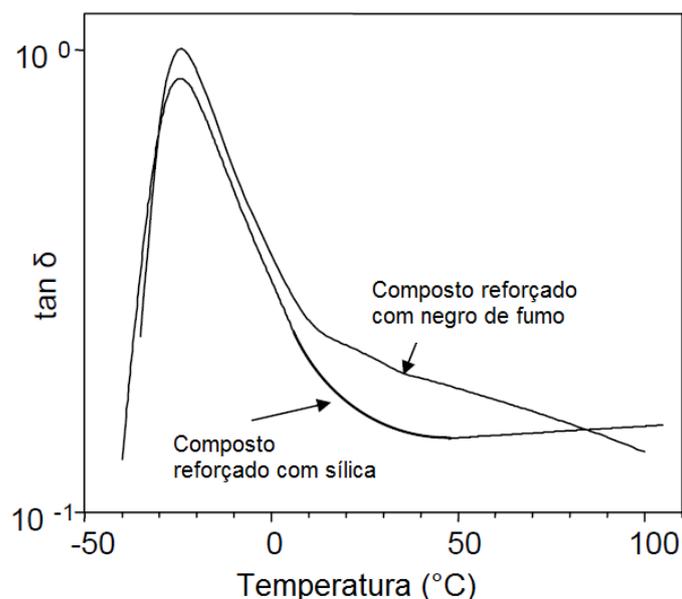


Figura 13 – Perfis de temperatura para ângulo de fase para negro de fumo e sílica. Adaptado de Dierkes [32].

3. Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais adotados na preparação dos compostos elastoméricos e também a metodologia empregada para a caracterização dos mesmos.

3.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho estão descritas a seguir e foram fornecidas pela empresa Vipal Borrachas S.A.:

- borracha natural com viscosidade *Mooney* de 80 ML 1 + 4 (100°C) (Borrachas Quirino);
- borracha SBR 1712 com viscosidade *Mooney* de 50 ML 1 + 4 (100°C) e 23% de estireno combinado (Lanxess);
- borracha BR alto cis com viscosidade *Mooney* de 40 ML 1 + 4 (100°C) (Goodyear);
- negro de fumo N330 com tamanho de partícula médio elementar de 26 a 30 nm e área superficial entre 70 a 99 m².g⁻¹ (Columbian Chemicals);
- óxido de zinco (Companhia Mineira de Metais);
- ácido esteárico (JBS);
- enxofre (Intercuf);
- acelerador primário *N-t*-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS) (Flexsys);
- acelerador secundário *N, N'*difenilguanidina (DPG) (Lanxess);
- sílica amorfa precipitada com área superficial de 160 a 190 m².g⁻¹ (Rhodia);
- silano SCA 98 – bis-3-trietoxissililpropiltetrassulfureto (TESPT), com teor de enxofre de 21 a 23% (Struktol).

3.2. Preparação dos compostos elastoméricos

As formulações utilizadas para o desenvolvimento deste estudo bem como a codificação utilizada estão apresentadas na Tabela 2. As formulações foram elaboradas variando-se o teor de negro de fumo, sílica e silano, de modo a comparar qual delas apresentaria melhores resultados para as propriedades desejadas de

resistência ao rolamento e aderência ao molhado, sem perder em propriedades mecânicas. Por fim, foi preparada uma formulação variando-se a quantidade de enxofre, de forma a se utilizar a mesma quantidade da formulação padrão, considerando o enxofre presente no silano.

Tabela 2– Composição das formulações.

Componente	Codificação* / Quantidade (phr)					
	50/0/0,0-n	35/15/1,5-n	35/15/3,0-3	35/15/0,0-3	0/50/0,0-3	35/15/3,0-3 (-S)
NR	34	34	34	34	34	34
BR	33	33	33	33	33	33
SBR	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4
Negro de fumo	50	35	35	35	0	35
Sílica	0	15	15	15	50	15
Silano	0	1,5	3,0	0,0	0,0	3,0
ZnO	5	5	5	5	5	5
Ác. Esteárico	2	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2	1,34
TBBS	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
DPG	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento (n = 1 ou 3)

O processo de mistura foi executado primeiramente em um misturador fechado tipo *Banbury*, da marca Copé, utilizando carga de 1,3 kg por mistura e velocidade dos rotores de 450 rpm. Nesta etapa foram adicionados os polímeros, as cargas, e os ativadores. O tempo de mistura foi de aproximadamente 150 s para as formulações com negro de fumo e, para as demais, o tempo de mistura foi de aproximadamente 300 s. Com isso, o silano (nas formulações em que está presente) recebe energia de ativação suficiente para reagir com as partículas de sílica, permitindo a ocorrência da reação de silanização [6]. A descarga ocorreu em uma temperatura controlada de 155 °C. A homogeneização foi concluída em um misturador aberto (cilindro), também da marca Copé, em aproximadamente 180 s, onde se adicionou os componentes de vulcanização (enxofre e aceleradores), a uma temperatura controlada de 90 °C e com velocidade de 1000 rpm para o cilindro

traseiro e 1300 rpm para o cilindro dianteiro, sendo a razão de fricção de 1:1,35. A mistura foi retirada do cilindro em forma de manta com espessura de 3 mm ficando sob repouso por no mínimo 16 h.

Como proposta de melhor interação polímero-carga, algumas formulações foram processadas em três etapas. Conforme se pode visualizar na Figura 14, quando o processo ocorreu em mais de uma etapa, a mistura obtida na primeira, sem adição dos agentes de vulcanização, após repouso, sofreu uma nova etapa constituída por nova passagem no misturador fechado e após misturador aberto. Neste caso, os componentes de aceleração foram adicionados na última etapa, evitando a pré-vulcanização.

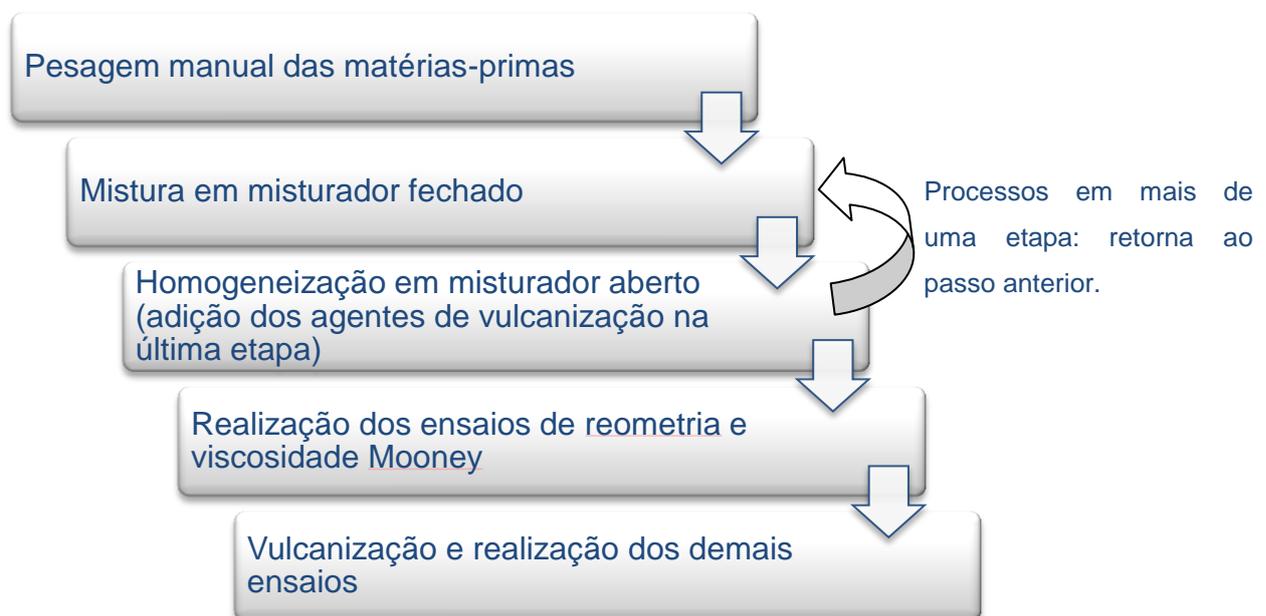


Figura 14 – Fluxograma do processamento e caracterização dos compostos.

A formulação do composto padrão de pneu de carga foi escolhida com base na literatura de Ohm [47]. As demais formulações e as condições do processo de mistura foram baseadas nas referências de Braum [2] e Rauline [48].

3.3. Caracterização

As composições foram caracterizadas quanto às propriedades reométricas, mecânicas, físicas, químicas, e dinâmico-mecânicas. Os ensaios foram realizados no laboratório de análises da empresa Vipal Borrachas S. A.

3.3.1. Viscosidade *Mooney*

A viscosidade está fortemente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior sua massa molar, maior a viscosidade e menor a plasticidade do elastômero ou da composição [8].

O ensaio de viscosidade *Mooney* foi realizado no composto não vulcanizado segundo a norma ASTM D1646-07 [49], em equipamento *Mooney* MV 2000 da *Alpha Technologies*, operando com rotor do tipo grande (L) a 100 °C. O tempo de pré-aquecimento utilizado foi de 1 min e de movimento do rotor de 4 min.

Neste ensaio, a resistência à rotação é medida em unidades arbitrárias e é apresentada da seguinte forma [50]: 50 ML 1+4 (100 °C). O número 50 indica o valor de viscosidade (unidades); M indica *Mooney*; L é o tipo do rotor usado (grande); o número 1 identifica o tempo de pré-aquecimento, em min; o número 4 o tempo do ensaio contado após a partida do rotor, em min; e 100 °C indica a temperatura do ensaio.

3.3.2. Propriedades reométricas

A vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio das ligações cruzadas, visando à obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades desejadas no produto final. O comportamento do material nesta fase do processo é avaliado pelos testes de vulcanização. Embora este processo seja basicamente químico, os ensaios empregados são geralmente baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha. Conforme ilustra a Figura 15, essas mudanças geralmente ocorrem em três estágios: período de indução; estágio de cura ou vulcanização; e estágio de reversão ou sobrecura [50].

A curva reométrica obtida fornece os seguintes parâmetros (Figura 15): torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de segurança do processo (t_{s2}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}).

O torque mínimo está relacionado à viscosidade do composto à temperatura de vulcanização considerada. Por sua vez, o torque máximo reflete o módulo do vulcanizado e está relacionado à sua rigidez. O tempo de pré-vulcanização é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 dN.m, sendo uma propriedade de grande importância, pois indica o grau de segurança do processo. O tempo ótimo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 10 [8, 50].

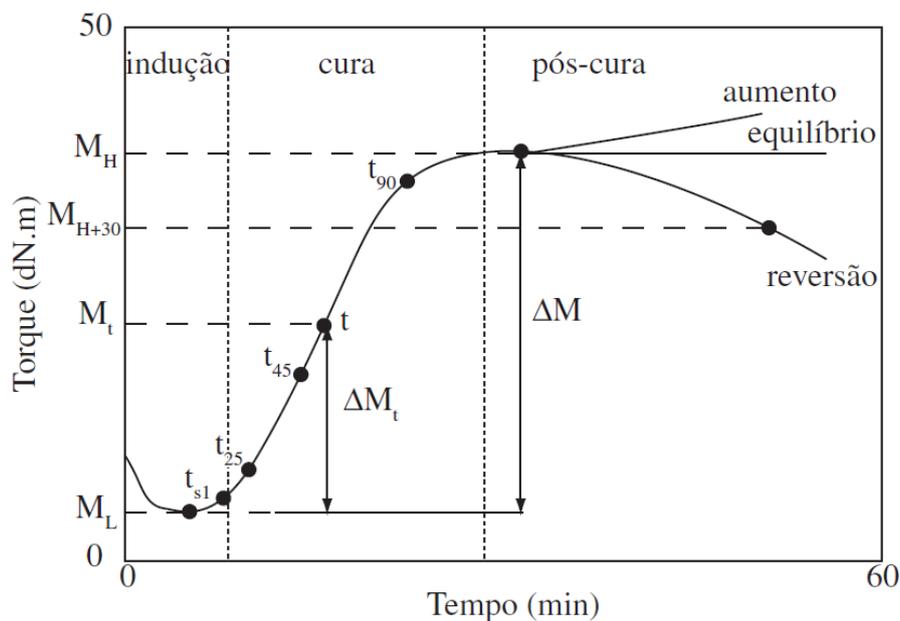


Figura 15 – Representação esquemática de uma curva reométrica: torque *versus* tempo [51].

$$T_{90} = (M_H - M_L) \cdot 0,9 + M_L \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

T_{90} = torque a 90% de vulcanização, dN.m;

M_H = torque máximo, dN.m;

M_L = torque mínimo, dN.m.

Outros fatores a serem avaliados são a diferença entre os torques ΔM , conforme Equação 11, e a taxa de vulcanização (CRI), conforme Equação 12 [52].

$$\Delta M = M_H - M_L \quad \text{Equação 11}$$

Sendo:

M_H = torque máximo, dN.m;

M_L = torque mínimo, dN.m.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo:

CRI = taxa de cura, min^{-1} ;

t_{s2} = tempo de pré-vulcanização, min;

t_{90} = tempo ótimo de vulcanização, min.

A curva reométrica para determinar as características de vulcanização foi obtida em um reômetro sem rotor ou de cavidade oscilante (MDR) da marca *Alpha Technologies* modelo MDR 2000, baseado na norma ASTM D5289-12 [53], à temperatura de 150 °C, com aproximadamente 5 g do composto não vulcanizado.

3.3.3. Confecção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria (t_{90}), foram confeccionados corpos de prova para a realização dos demais ensaios 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, em molde específico para cada ensaio.

3.3.4. Inchamento em solvente

O ensaio de inchamento teve como finalidade avaliar e comparar o inchamento das amostras em um solvente específico. As borrachas vulcanizadas

são insolúveis em solventes porque a presença de ligações cruzadas entre as cadeias impede que as suas moléculas sejam envolvidas pelo solvente. Entretanto, todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos em maior ou menor quantidade, acarretando em um aumento de volume, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes [54].

Esse processo ocorre por difusão. No início, a concentração de líquido na superfície da borracha é alta, enquanto a concentração no interior da borracha é nula. À medida que o processo de difusão prossegue, as moléculas do solvente se difundem para o interior da borracha, e suas dimensões aumentam até que a concentração do solvente seja uniforme em toda a amostra e tenha sido alcançado o equilíbrio. A quantidade necessária de solvente depende do número de ligações cruzadas por unidade de volume. Quanto maior este número, menores serão o comprimento médio das cadeias de borracha entre as ligações cruzadas e o grau de inchamento. Além das ligações cruzadas, o grau de inchamento depende da compatibilidade da borracha com o solvente, em escala molecular, e da quantidade e do tipo de carga presente na borracha [55]. O inchamento no equilíbrio por solvente orgânico é um dos métodos mais simples para caracterizar a estrutura reticulada dos elastômeros [16]. Para um mesmo solvente, uma maior densidade de ligações cruzadas resulta em um menor inchamento [56].

O ensaio foi realizado com base na norma ASTM D 3616-14 [57], utilizando-se três corpos de prova com as dimensões aproximadas de 1 cm² x 2 mm. Inicialmente extraiu-se o óleo contido nas amostras com acetona por 8 h para que esse não interferisse na etapa posterior. Logo após, mediu-se as massas iniciais dos corpos de prova antes de imergi-los em tolueno, ao abrigo da luz, a 23 °C ± 2 °C por 72 h. O tolueno foi empregado como solvente devido a sua afinidade com os elastômeros. Depois de decorrido o tempo de imersão, retirou-se rapidamente os corpos de prova e verificou-se a massa final. Analisando-se a quantidade de solvente que foi absorvido pelo corpo de prova, através da razão entre a massa da amostra inchada e a massa inicial da amostra, tem-se o percentual de inchamento.

3.3.5. Dispersão

A análise de dispersão da carga foi realizada nas amostras vulcanizadas em um equipamento *Dispergrader+* (*Alpha Technologies*). O *Dispergrader+* opera com

uma ampliação de 100 vezes. O método de análise consiste em incidir luz a um ângulo de 30°, e através de sensores verificar o comportamento de sua reflexão sobre a superfície do material testado. A luz refletida das superfícies lisas do material é espalhada, e a reflexão de luz sobre a carga e aglomerados é direcionada para um sensor. Para esse ensaio, foram confeccionados cilindros do composto vulcanizado com dimensões de 30 mm de diâmetro por 6 mm de espessura e a partir desses foram realizados 3 cortes em cada amostra, sendo nesses cortes realizadas as medidas de dispersão.

3.3.6. Dureza

O ensaio de dureza indica a medida de resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões e carga determinadas. A escala mais apropriada para materiais elastoméricos é a escala Shore A [58]. Para este ensaio foi utilizado o equipamento tipo Shore A da marca Bareiss, seguindo a norma ASTM D2240-05 [59].

3.3.7. Densidade absoluta

A densidade é uma característica muito importante para um artefato, pois pode expressar a quantidade de material necessário para a obtenção de um dado volume e o seu custo [8].

O ensaio de densidade absoluta foi efetuado pelo método hidrostático, sendo sua unidade g.cm^{-3} , utilizando água como solvente. Este ensaio foi realizado em um densímetro de marca Wallace, baseado na norma ASTM D297-13 [60].

3.3.8. Resistência à tração

Para o ensaio de resistência à tração foram utilizados corpos de prova em forma de halteres, tipo C, seguindo a norma ASTM D412-06 [61]. Os parâmetros avaliados no ensaio de resistência à tração foram:

- tensão de ruptura, em MPa: força por unidade de área da seção original necessária para romper o corpo de prova;

- alongamento na ruptura, em %: distanciamento entre dois pontos de referência no corpo de prova, produzido pelo deslocamento resultante da aplicação de uma força, determinado no momento da ruptura;

- módulo a 300%, em MPa: força necessária para se realizar um alongamento de 300%, sem romper o corpo de prova.

O ensaio foi realizado em um equipamento *Alpha Technologies*, com célula de carga de 5kN, com velocidade de separação das garras de $500 \pm 50 \text{ mm.mim}^{-1}$. Os resultados foram obtidos através da média de 5 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

3.3.9. Resistência ao rasgamento

É a força por unidade de espessura necessária para iniciar e propagar um rasgamento em um corpo de prova na direção perpendicular à força aplicada [8]. A unidade deste ensaio é expressa em kN.m^{-1} .

O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado com o mesmo equipamento da resistência à tração, com célula de carga de 5 kN, velocidade de separação das garras de $500 \pm 50 \text{ mm.min}^{-1}$, conforme norma ASTM D 624-00 [62], utilizando corpos de prova tipo C. Os resultados foram obtidos através da média de 5 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

3.3.10. Deformação permanente por compressão (DPC)

O ensaio de deformação permanente por compressão tem o objetivo de verificar a capacidade apresentada pelos compostos de borracha vulcanizados de reter suas propriedades elásticas depois de ações prolongadas de esforços de compressão [8].

O equipamento consiste de duas lâminas de aço de faces paralelas, entre as quais os corpos de prova, de formato cilíndrico, devem ser comprimidos em 20%. O procedimento para a realização do ensaio foi baseado na norma ASTM D 395-03 [63] utilizando o método B. As amostras ficaram sob compressão por 2 h à temperatura ambiente e após permaneceram em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 22 h. Depois de 30 min de repouso, à temperatura ambiente, a espessura da amostra foi novamente medida.

O cálculo da deformação foi realizado por meio da Equação 13:

$$DPC (\%) = \frac{H_o - H_i}{H_o - H_e} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Sendo:

H_o = espessura inicial do corpo de prova, mm;

H_i = espessura final do corpo de prova, mm;

H_e = espessura do espaçador, mm.

3.3.11. Resiliência

A resiliência é a razão entre a energia restituída pelo material após a deformação e a energia aplicada para produzir a deformação, expressa em porcentagem (%). Quanto menor a resiliência, maior é a quantidade de energia absorvida pela borracha e transformada em calor [58]. O método se baseia na queda de um peso sobre um corpo de prova padrão, onde se determina a porcentagem de volta do peso em uma escala padrão, conforme norma ASTM D 7121-05 [64]. Neste trabalho, o ensaio foi realizado utilizando equipamento da marca Vzwick. Os resultados foram obtidos através da média de 2 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

3.3.12. Resistência à abrasão

O objetivo do ensaio de resistência à abrasão é determinar o desgaste do material seguindo a norma DIN ISO 4649-06 método A [65]. Os corpos de prova cilíndricos com dimensões de 16 mm de diâmetro e 6 mm de espessura foram submetidos a uma trajetória de fricção de 40 m sobre uma lixa de referência, com uma força aplicada de 10 kN. A resistência à abrasão foi expressa em volume de massa perdida ($\text{mm}^3 \cdot (40 \text{ m})^{-1}$). O abrasímetro utilizado é da marca *Frank* e o resultado foi calculado pela Equação 14.

$$\Delta V = \frac{\Delta m \times S_0}{\rho \times S}$$

Equação 14

Sendo:

ΔV = perda por abrasão, $\text{mm}^3 \cdot (40\text{m})^{-1}$;

Δm = perda de massa da amostra, mg;

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

S_0 = perda de massa nominal da borracha padrão (20 mg);

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

O resultado foi expresso como a média de 3 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

3.3.13. Análise dinâmico-mecânica

Esta análise foi realizada a fim de avaliar, através da curva de $\tan \delta$, duas importantes propriedades dos compostos de banda de rodagem: aderência no molhado e resistência ao rolamento.

Para a análise dinâmico-mecânica foi utilizado um equipamento *TA Instruments DMA Q 800*. O ensaio foi realizado com deformação de 0,06%, frequência de 10 Hz, na faixa de temperatura de -100 °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. Através da avaliação da amplitude de $\tan \delta$ em temperaturas específicas de 0 °C e 60 °C, foi possível verificar as propriedades de aderência no molhado e resistência ao rolamento, respectivamente [32, 45].

4. Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios reométricos, físicos, químicos, mecânicos e dinâmico-mecânico para caracterização dos compostos obtidos, de modo a avaliar as melhores condições para obtenção de um composto para banda de rodagem de pneu de carga de elevado desempenho.

4.1. Propriedades reométricas e viscosidade *Mooney*

A fabricação de artefatos de borracha envolve a mistura e o processamento de compostos não vulcanizados. A facilidade ou dificuldade na processabilidade depende de como estes materiais respondem às tensões e deformações aplicadas durante esse processamento: suas propriedades reológicas [2].

Os parâmetros reométricos dos compostos desenvolvidos estão apresentados na Figura 16 e Figura 17, bem como a Tabela 3 transcreve os resultados de viscosidade *Mooney*.

Tabela 3 – Viscosidade *Mooney* dos compostos desenvolvidos.

Compostos*	Viscosidade <i>Mooney</i> (ML 1 + 4 (100°C))
50/0/0,0-1	71,8
50/0/0,0-3	48,8
35/15/1,5-1	90,7
35/15/1,5-3	51,5
35/15/3,0-3	45,4
35/15/0,0-3	40,3
0/50/0,0-3	95,2
35/15/3,0-3 (-S)	40,2

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

De maneira geral, verifica-se que os valores de torque mínimo (M_L) e viscosidade *Mooney* tendem a aumentar com o uso da sílica, portanto, esses resultados estão de acordo com o que se encontra na literatura [1, 66]. Esse comportamento é devido principalmente às fortes interações sílica-sílica [1]. Além disso, os compostos que sofreram mais de uma etapa de processamento tiveram

esses valores reduzidos em virtude do aumento do tempo de processabilidade, o que leva a uma diminuição da massa molar do elastômero devido à quebra das cadeias, além da quebra dos aglomerados de carga.

Para o processo de extrusão da banda de rodagem a viscosidade do composto deve ser inferior a 80 ML 1 + 4 (100°C) [10]. Assim, o composto contendo apenas sílica e sem adição de agentes de acoplamento torna-se inviável. O mesmo se aplica para o composto 35/15/1,5-1 (1,5 phr de silano com apenas uma etapa de processamento).

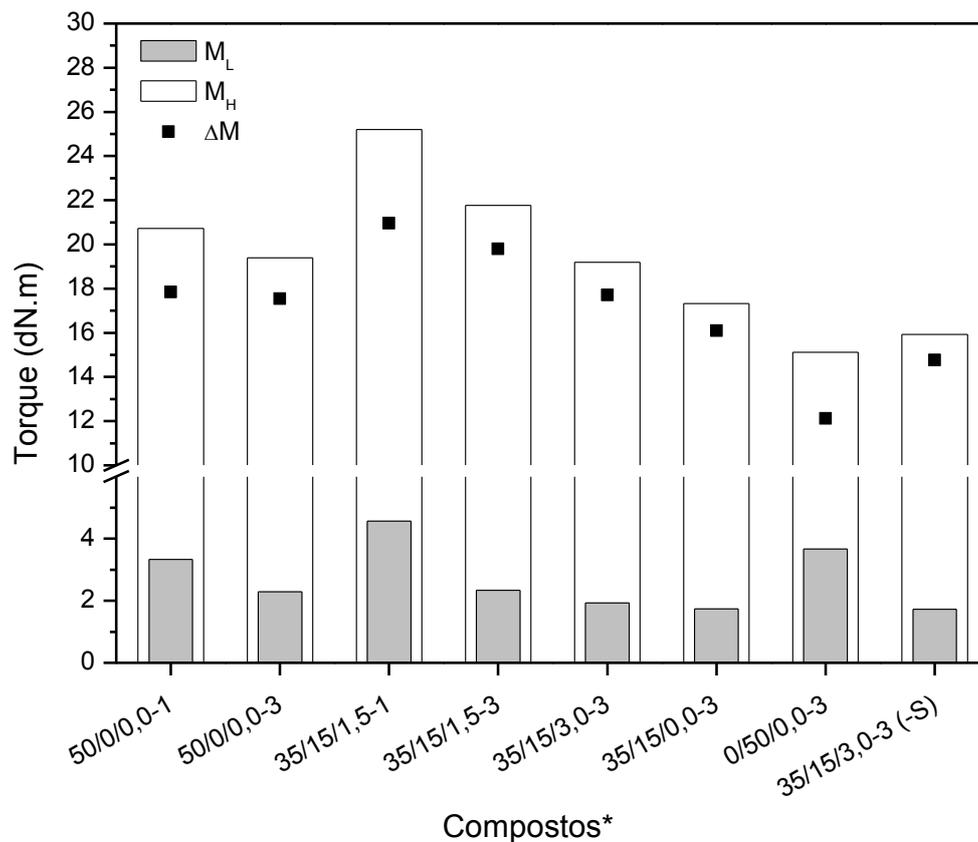


Figura 16 – Parâmetros reométricos dos compostos desenvolvidos: torque mínimo, torque máximo e ΔM .

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Em relação ao torque máximo (M_H), medida da rigidez da matriz elastomérica, observa-se que o composto contendo apenas sílica apresenta os menores valores de M_H . Analisando-se a diferença entre os torques (ΔM), tem-se que a presença da sílica em elevadas quantidades, sem agente de acoplamento, não contribui para a formação de ligações cruzadas. É provável que a pobre

dispersão da sílica e a adsorção de curativos (aceleradores) em sua superfície leve à redução do ΔM [30].

É de amplo conhecimento que a sílica tende a adsorver uma quantidade bastante significativa de agentes de cura, causando um aumento no tempo ótimo de cura e uma redução na densidade de reticulação dos compostos [1, 2, 28-30]. Esses efeitos podem ser minimizados através da modificação superficial da carga, de forma a reduzir a disponibilidade dos grupos silanol presentes em sua superfície [2, 26, 32].

Por sua vez, os compostos com 15 phr de sílica possuem valores maiores de M_H quando comparados aos compostos com processamento similar, porém, com negro de fumo. Isso pode estar relacionado à estrutura química do silano contido nessas formulações (TESPT), pois este possui enxofre, o que contribui para o aumento na densidade de reticulação da borracha [2, 6].

Quanto às etapas de processamento, comparando os compostos 50/0/0,0-1 e 50/0/0,0-3 (com negro de fumo processados uma e três vezes) e 35/15/1,5-1 com 35/15/1,5-3 (com negro de fumo e sílica, processados uma e três vezes, com a mesma quantidade de silano), observa-se que com o aumento no número de etapas de processamento, tem-se uma redução no M_H . Esse comportamento pode estar relacionado com a redução do volume de aglomerados pois, conforme será discutido posteriormente, a dispersão da carga na matriz elastomérica é bastante superior com o processamento em três etapas.

Quando comparado ao composto 35/15/1,5-3, o composto com 3 phr de silano (35/15/3,0-3) apresentou uma queda no M_H , devido à redução das interações sílica-sílica e o aumento da interação sílica-elastômero. Se a carga estiver mais homoganeamente distribuída, uma quantidade menor de elastômero estará oclusa nesses aglomerados, resultando em um menor efeito hidrodinâmico [2]. Além disso, é possível que essa melhor dispersão da carga na matriz elastomérica atue como uma barreira física, aumentando o espaçamento entre as cadeias do polímero, acarretando na diminuição da quantidade de ligações cruzadas.

Por sua vez, o composto sem agente de acoplamento possui um comportamento semelhante ao composto contendo apenas sílica em sua composição, uma vez que a superfície da sílica fica livre para adsorver os aceleradores, reduzindo sua atividade.

Comparando os valores dos compostos 35/15/0,0-3 e 35/15/3,0-3 (-S), que possuem teores totais de enxofre iguais em sua composição, nota-se um leve aumento no M_H para o composto que possui somente enxofre elementar. O composto que possui o agente de cura na molécula do silano mostra não ter a mesma eficiência, o que pode estar relacionado ao fato desse elemento não estar disponível da mesma forma que no estado elementar. Além disso, algumas moléculas do silano podem não ter sido quebradas, o que torna o enxofre da molécula do agente de acoplamento inativo. Observando os valores do composto 35/15/3,0-3 com o composto cujo teor de enxofre foi corrigido, 35/15/3,0-3 (-S), conclui-se que esse último possui menor valor de M_H , pois, como já era esperado, possui menor quantidade de enxofre para formar ligações entre as cadeias, ou seja, uma menor densidade de ligações cruzadas.

O comportamento das composições quanto aos tempos de vulcanização pode ser visualizado na Figura 17.

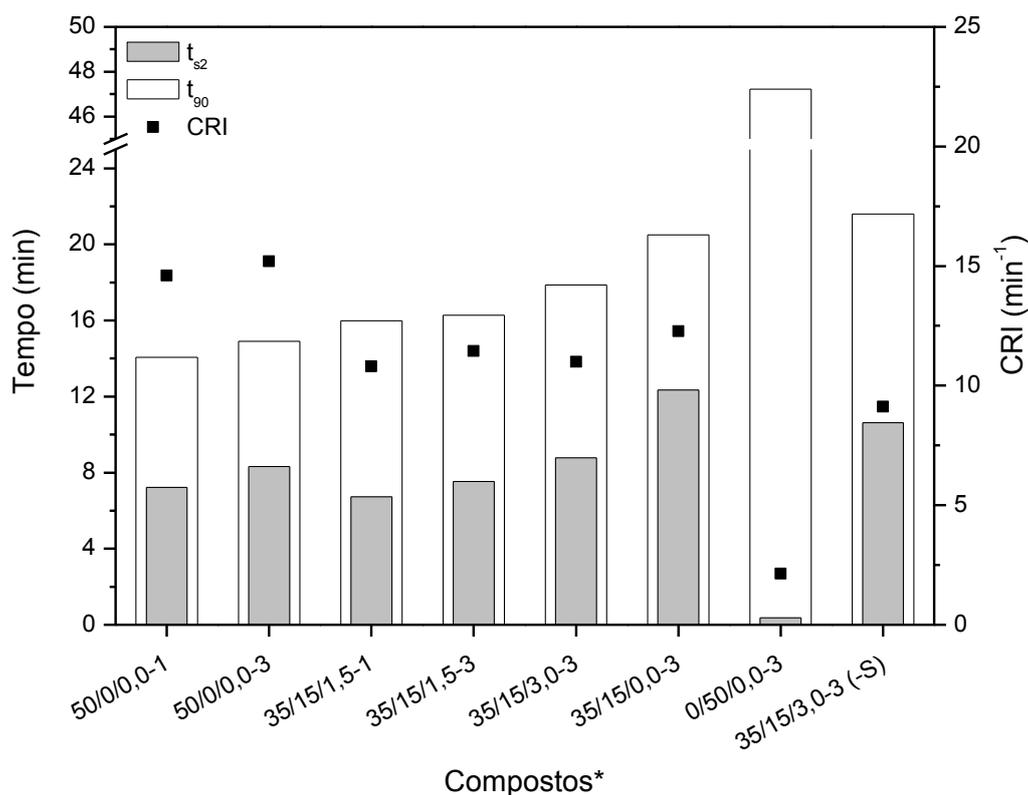


Figura 17 – Parâmetros reométricos dos compostos desenvolvidos: tempo de segurança, tempo ótimo de cura e taxa de vulcanização (CRI).

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Analisando os valores obtidos para o composto somente com sílica como carga, 0/50/0,0-3, observa-se um baixíssimo valor do tempo de segurança do processo (t_{s2}) e um valor extremamente elevado do tempo ótimo de cura (t_{90}), o que levou a uma taxa de vulcanização bem inferior comparada aos demais compostos. Além disso, sua curva de vulcanização (não mostrada aqui) indicou que não houve uma vulcanização completa, uma vez que foi observado um aumento contínuo do torque com o tempo, não ocorrendo a estabilização da curva em um patamar de torque. A explicação para este comportamento está no fato da sílica interagir com os aceleradores, inativando-os [1, 28-30].

Esse mesmo comportamento é observado nos demais compostos que contém sílica em sua composição, porém, com teores mais baixos. Comparando-se os compostos contendo sílica com aqueles contendo apenas NF, observa-se que a vulcanização dos compostos somente com negro de fumo na composição mostrou ter taxas mais elevadas. Novamente isso pode estar relacionado ao fato da sílica interagir com os curativos, causando um retardo na taxa de cura até atingir o tempo ótimo [1, 2, 28-30]. O composto sem silano em sua composição, 35/15/0,0-3 também apresentou um aumento nos valores de t_{s2} e t_{90} , o que corrobora com esse argumento.

O mesmo ocorreu com o composto com correção no teor de enxofre, 35/15/3,0-3(-S) que, por possuir menor quantidade do agente de cura, levou a uma menor taxa de vulcanização se comparado ao composto 35/15/3,0-3. Da mesma forma, se comparado ao composto 35/15/0,0-3, observa-se um t_{90} próximo, porém, um CRI menor, o que indica que o enxofre elementar contribui para a formação das ligações cruzadas de maneira mais rápida.

Por sua vez, o número de etapas de processamento não afetou de forma significativa os tempos de vulcanização.

Como valores maiores de CRI são mais interessantes do ponto de vista tecnológico para artefatos obtidos por moldagem por compressão [10], alterações na formulação podem ser realizadas, aumentando as quantidades dos agentes de cura, de modo a ajustar o tempo de vulcanização nos compostos contendo sílica [1, 5].

4.2. Inchamento em solvente

Os valores obtidos para o ensaio de inchamento em solvente podem ser relacionados à densidade de ligações cruzadas, visto que quanto menor o inchamento, maior a densidade de ligações cruzadas da amostra [56].

Para aplicação como banda de rodagem, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação após deformação. No entanto, esta densidade também não deve ser tão elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, tornando o artefato duro e quebradiço [67].

Da literatura [68], sabe-se que a diferença entre os torques, ΔM , relaciona-se com as propriedades de tensão de ruptura e módulo 300% e, ainda, é inversamente proporcional à densidade de ligações cruzadas. Esta teoria confirma os valores apresentados na Figura 18, quando comparados com os valores anteriormente discutidos de ΔM .

O composto contendo apenas sílica apresenta um maior percentual de inchamento, assim como apresenta um menor valor de ΔM . Esse resultado corrobora a discussão já realizada, onde a presença da sílica em elevadas quantidades, sem agente de acoplamento, não contribui para a formação de ligações cruzadas em virtude da pobre dispersão da sílica e da adsorção de curativos (aceleradores) em sua superfície.

O silano TESPT, por possuir enxofre em sua composição, contribui para o aumento na densidade de reticulação da borracha [2, 6] e, como resultado, uma diminuição no inchamento deve ser observada. Foi exatamente essa a situação verificada nos compostos com 15 phr de sílica quando comparados aos compostos com processamento similar, porém, com negro de fumo.

Quanto às etapas de processamento, observa-se que com o aumento no número de etapas, tem-se um aumento no inchamento, confirmando novamente os resultados obtidos na diferença entre os torques.

O composto 35/15/1,5-3, que apresentou valores superiores de ΔM comparado ao composto 35/15/3,0-3, também apresentou comportamento inverso para os resultados de inchamento. Isso pode estar relacionado à redução das interações sílica-sílica e o aumento da interação sílica-elastômero, conforme discutido anteriormente. Já o composto sem agente de acoplamento apresentou um

inchamento mais elevado que os demais compostos com adição de silano. Esse resultado também corrobora os já obtidos na análise reométrica.

Observando os valores dos compostos 35/15/0,0-3, 35/15/3,0-3 e 35/15/3,0-3 (-S), verifica-se que o teor de enxofre influencia no inchamento de igual forma como influenciou no valores apresentados de torque máximo e ΔM .

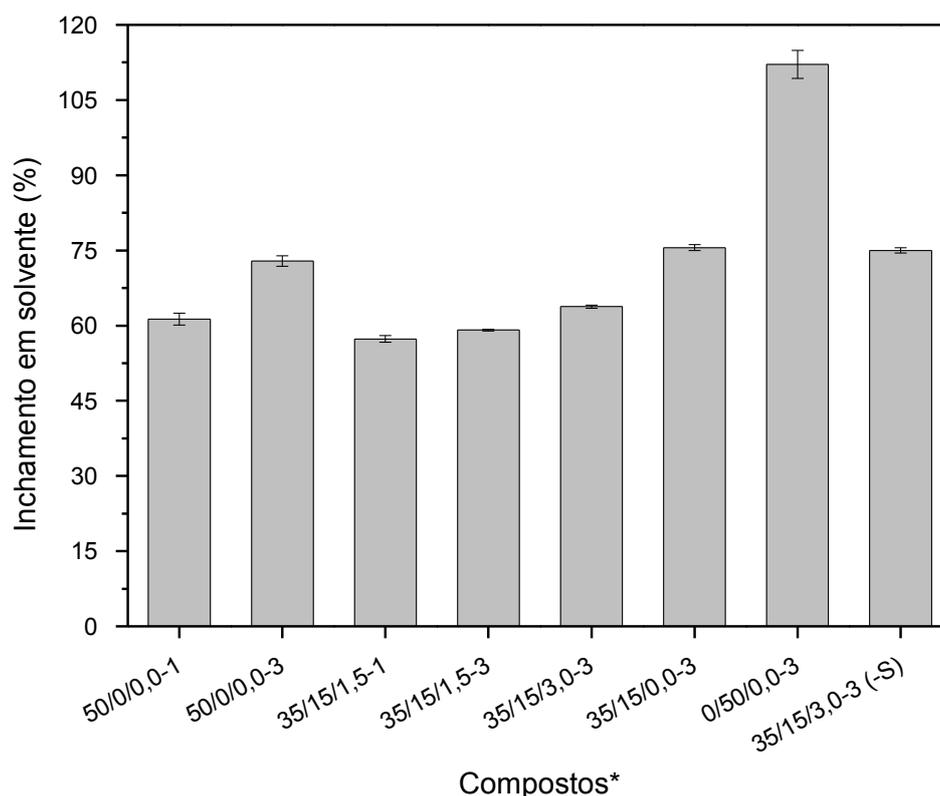


Figura 18 – Resultados para o ensaio de inchamento em solvente.
*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

A influência das ligações cruzadas nas propriedades físicas da borracha depende da quantidade e do tipo de ligação formada. Desta forma, um estudo do tipo de ligação formada se faz necessário para um completo entendimento da relação entre a densidade de ligações cruzadas e as propriedades do sistema [54].

4.3. Dispersão

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados do ensaio de dispersão. Os compostos contendo apenas sílica (0/50/0,0-3) e negro de fumo/sílica sem silano (35/15/0,0-3) apresentaram valores reduzidos de dispersão, com elevado desvio

padrão. Esse resultado corrobora a discussão já realizada, onde a presença da sílica em elevadas quantidades, ou sem agente de acoplamento, leva a uma pobre dispersão.

Tabela 4 – Resultados de dispersão dos compostos desenvolvidos.

Compostos*	Dispersão (%)
50/0/0,0-1	57 ± 2
50/0/0,0-3	95 ± 1
35/15/1,5-1	57 ± 1
35/15/1,5-3	89 ± 3
35/15/3,0-3	99 ± 1
35/15/0,0-3	79 ± 7
0/50/0,0-3	89 ± 5
35/15/3,0-3 (-S)	97 ± 1

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Observa-se ainda que, de modo geral, o número de etapas de processamento é determinante e melhora significativamente a dispersão de ambas as cargas nos compostos.

Verifica-se um menor percentual de dispersão para o composto 35/15/1,5-3 comparado ao composto 35/15/3,0-3. Isso pode estar relacionado à redução das interações sílica-sílica e ao aumento da interação sílica-elastômero, conforme discutido anteriormente, em função do aumento no teor de agente de acoplamento, melhorando assim a dispersão da carga na matriz elastomérica.

Observando os valores obtidos para os compostos 35/15/0,0-3, 35/15/3,0-3 e 35/15/3,0-3 (-S), verifica-se que o teor de enxofre não impacta de forma significativa na dispersão, sobressaindo dessa forma a condição relativa a quantidade de etapas de processamento e a presença de silano.

Na Figura 19 ilustra diferentes níveis de dispersão para dois compostos selecionados.

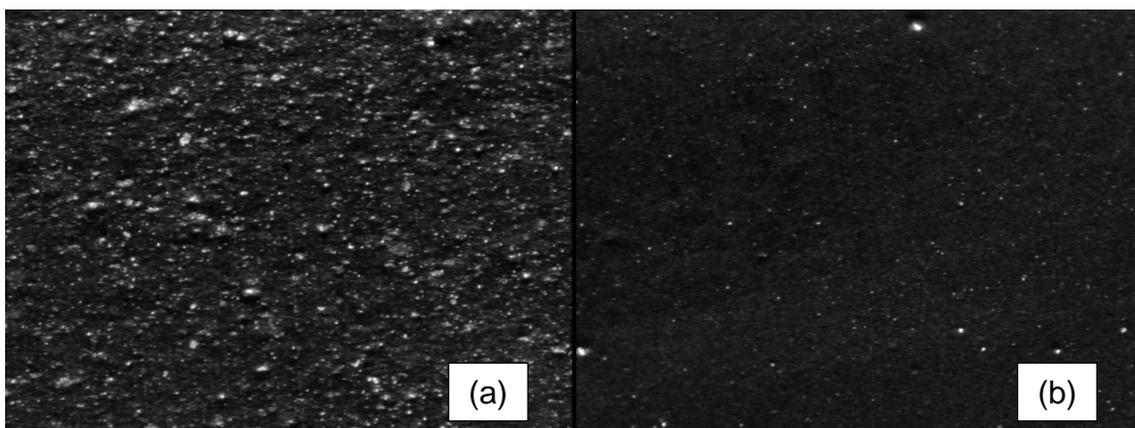


Figura 19 – Exemplos de imagens da análise de dispersão (a) composto 35/15/1,5-1 (dispersão de $57\% \pm 1\%$) e (b) composto 35/15/3,0-3 (dispersão de $99\% \pm 1\%$).
Imagem com aumento de 100 vezes.

4.4. Densidade absoluta

A Tabela 5 apresenta os valores de densidade absoluta dos compostos.

Tabela 5 – Densidade absoluta dos compostos desenvolvidos.

Compostos*	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
50/0/0,0-1	$1,114 \pm 0,002$
50/0/0,0-3	$1,113 \pm 0,001$
35/15/1,5-1	$1,155 \pm 0,001$
35/15/1,5-3	$1,152 \pm 0,001$
35/15/3,0-3	$1,119 \pm 0,002$
35/15/0,0-3	$1,114 \pm 0,002$
0/50/0,0-3	$1,127 \pm 0,003$
35/15/3,0-3 (-S)	$1,116 \pm 0,002$

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Comparando-se os compostos 50/0/0,0-3 e 0/50/0,0-3, percebe-se que o valor de densidade é ligeiramente superior para a formulação que contém sílica, devido ao valor superior de densidade desta carga em comparação ao negro de fumo [26]. O mesmo comportamento pode ser verificado para os compostos 50/0/0,0-1 e 50/0/0,0-3, comparados às formulações 35/15/1,5-1 e 35/15/1,5-3,

respectivamente. Quanto às etapas de processamento, essas não influenciam de maneira significativa na densidade absoluta dos compostos.

De maneira geral, pode-se relacionar os valores obtidos para densidade com os valores obtidos em percentual de inchamento em solvente. O menor percentual de inchamento do elastômero indica que este apresenta uma maior densidade de ligações cruzadas. Sendo assim, se o composto possui uma maior reticulação, as cadeias possuem mais ligações entre si e, portanto, o volume livre é menor, aumentando a densidade. Esse resultado fica evidente comparando-se as amostras 35/15/1,5-3 e 35/15/3,0-3 onde o aumento no teor de silano ocasionou uma menor densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, uma menor densidade absoluta. Nos compostos com mesmo teor de enxofre, que apresentaram valores similares de inchamento, os valores de densidade absoluta também não apresentaram diferença significativa.

4.5. Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico de um elastômero vulcanizado depende fortemente da densidade de ligações cruzadas. A dureza e o módulo a 300% de alongamento aumentam com o aumento de número dessas ligações, e ao mesmo tempo, essa rede de ligações torna-se mais elástica, conforme ilustra a Figura 20 [69]. Entretanto, vale acrescentar que essas propriedades não são funções apenas desse parâmetro, mas também são afetadas pelo tipo de ligação cruzada, tipo de polímero utilizado, tipo e quantidade de carga empregada, entre outros fatores [70].

Na Figura 20 também pode-se observar que a histerese, medida da energia de deformação que não é armazenada e sim convertida em calor, reduz com o aumento do grau de reticulação. A resistência ao rasgamento, à fadiga e a tenacidade, que estão relacionadas com a energia de ruptura, aumentam rapidamente com uma pequena densidade de reticulação, mas acabam diminuindo com o subsequente aumento da quantidade de ligações cruzadas. Como as propriedades relacionadas com a energia de ruptura aumentam com o grau de reticulação e com a histerese, acabam apresentando um máximo para densidades de reticulação intermediárias [70].

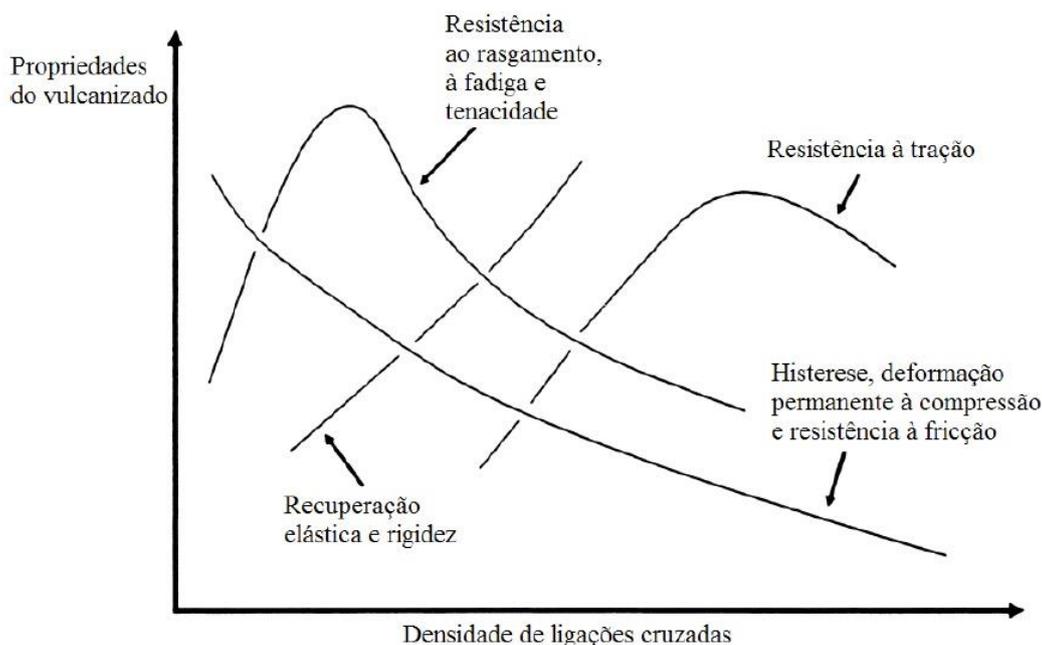


Figura 20 – Propriedades de um composto vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas. Adaptado de Coran [70].

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos compostos desenvolvidos nesse trabalho acompanharam de forma coerente os valores já discutidos de M_H e percentual de inchamento, conforme discutido a seguir.

A Figura 21 apresenta os resultados de dureza e resistência ao rasgamento dos compostos desenvolvidos.

Observa-se que os valores de dureza comportam-se de forma semelhante à variação encontrada nos valores de M_H . Resultados similares foram encontrados por Furtado *et al* [6] e Ansarifar *et al* [1]. É possível relacionar estes resultados à densidade de ligações cruzadas, conforme observado na Figura 18.

Quanto aos resultados de resistência ao rasgamento, considerando os desvios padrões, os compostos não apresentaram variações significativas entre si, indicando que as variações realizadas nas composições não influenciaram esta propriedade.

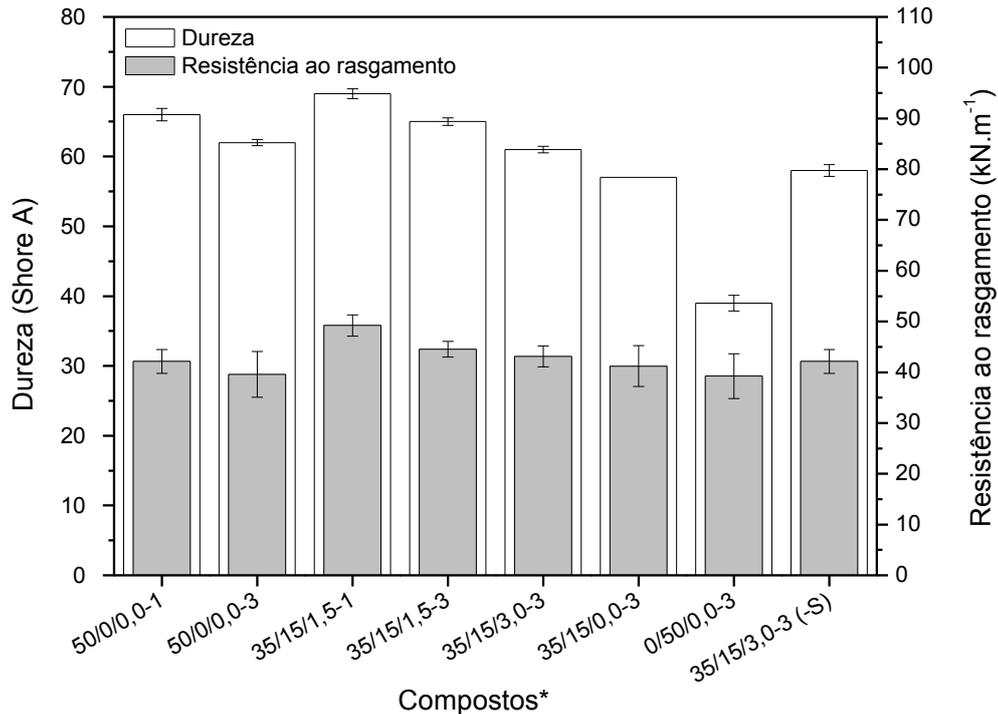


Figura 21 – Propriedades de dureza e resistência ao rasgamento.
 *quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Os resultados dos ensaios de resistência à tração estão representados na Figura 22. De maneira geral, observa-se que as características de tensão de ruptura, alongamento e módulo a 300% de alongamento estão relacionadas com os resultados encontrados nos ensaios de M_H , dureza e grau de inchamento, e conseqüentemente, com a densidade de ligações cruzadas.

O composto contendo apenas sílica na formulação (0/50/0,0-3) obteve um elevado valor de alongamento e baixos valores de tensão de ruptura e módulo a 300%. Isso é mais uma evidência que a vulcanização nesse composto não foi completa e as amostras ainda possuem certo grau de plasticidade.

Por sua vez, os compostos com a combinação negro de fumo/sílica e silano apresentaram valores semelhantes ou superiores quando comparados aos compostos com processamento similar, porém com negro de fumo. Novamente, isso pode estar relacionado à estrutura química do TESPT, pois além de promover maior afinidade entre a sílica e o elastômero, contribui para o aumento na densidade de reticulação da borracha [2, 6]. Já o composto preparado sem silano na formulação (35/15/0,0-3) não apresentou bons resultados, reforçando a importância deste aditivo para o reforço dos compostos com sílica.

Resultados semelhantes são encontrados na literatura. Furtado *et al* [6] também observaram a melhora nas propriedades de tração com o uso de silano e atribuíram este comportamento a dois principais fatores: melhora na interação polímero-carga e aumento no número de ligações cruzadas, em virtude do silano utilizado possuir enxofre em sua composição. Ismail e Chia [52], em seus estudos, atribuíram a melhoria dessas propriedades não só à variação na quantidade de densidade de ligações cruzadas, mas também à melhor dispersão da sílica na matriz elastomérica.

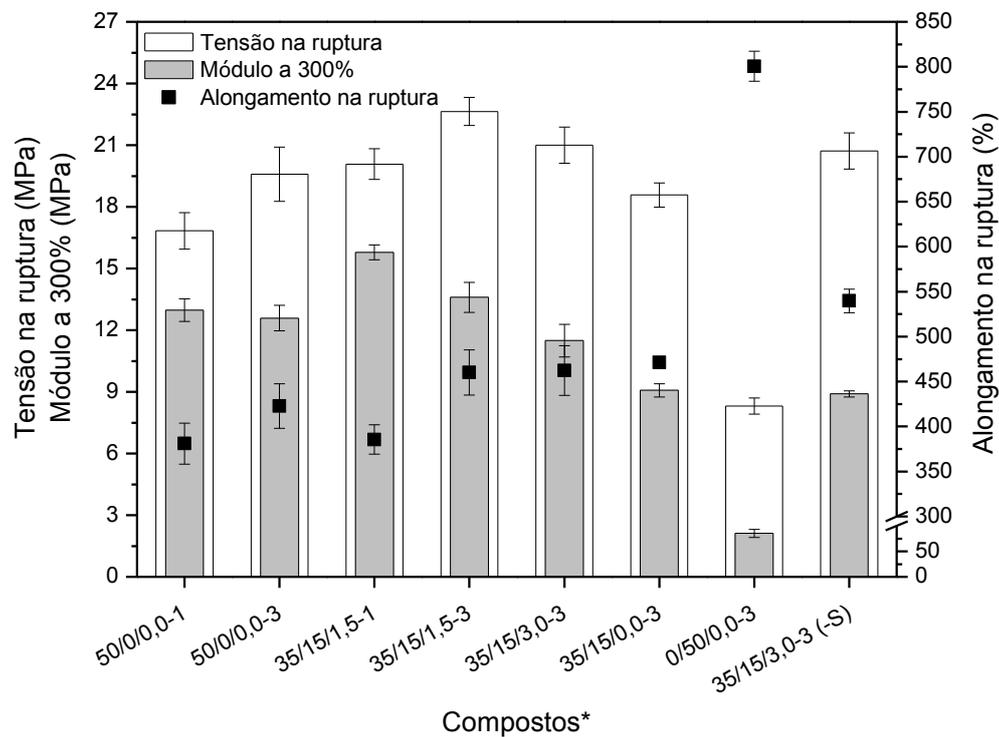


Figura 22 – Propriedades de resistência à tração.

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Quanto às etapas de processamento, comparando os compostos 50/0/0,0-1 e 50/0/0,0-3 (negro de fumo processado uma e três vezes) e 35/15/1,5-1 com 35/15/1,5-3 (sílica processada uma e três vezes, com a mesma quantidade de silano), observa-se que as propriedades de resistência à tração são iguais ou superiores. Esse resultado novamente corrobora com a discussão de que a dispersão da carga na matriz elastomérica é bastante superior com o processamento em três etapas e isso afeta de forma positiva nas propriedades mecânicas.

Comparando-se os compostos com diferentes teores de silano (1,5 e 3,0 phr - 35/15/1,5-3 e 35/15/3,0-3) percebe-se que não ocorreram diferenças significativas para estas propriedades. Por sua vez, o composto sem agente de acoplamento possui propriedades inferiores, uma vez que a superfície da sílica fica livre para adsorver os aceleradores, fazendo-os perder sua atividade, diminuindo assim a densidade de ligações cruzadas.

Outro comportamento importante a ser observado é em relação aos compostos com diferentes teores de enxofre na sua composição (35/15/3,0-3 e 35/15/3,0-3 (-S)). O valor de alongamento do composto com menor teor de enxofre foi superior, enquanto que os valores de tensão na ruptura e módulo a 300% foram inferiores. Esse resultado evidencia a influência da quantidade de ligações cruzadas nas propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos, corroborando os resultados de inchamento em solvente.

A Figura 23 apresenta os resultados de desgaste por abrasão dos compostos. Esse ensaio é muito importante para as bandas de rodagem, pois quanto menor a perda por abrasão, menor o desgaste e conseqüentemente maior a vida útil do pneu.

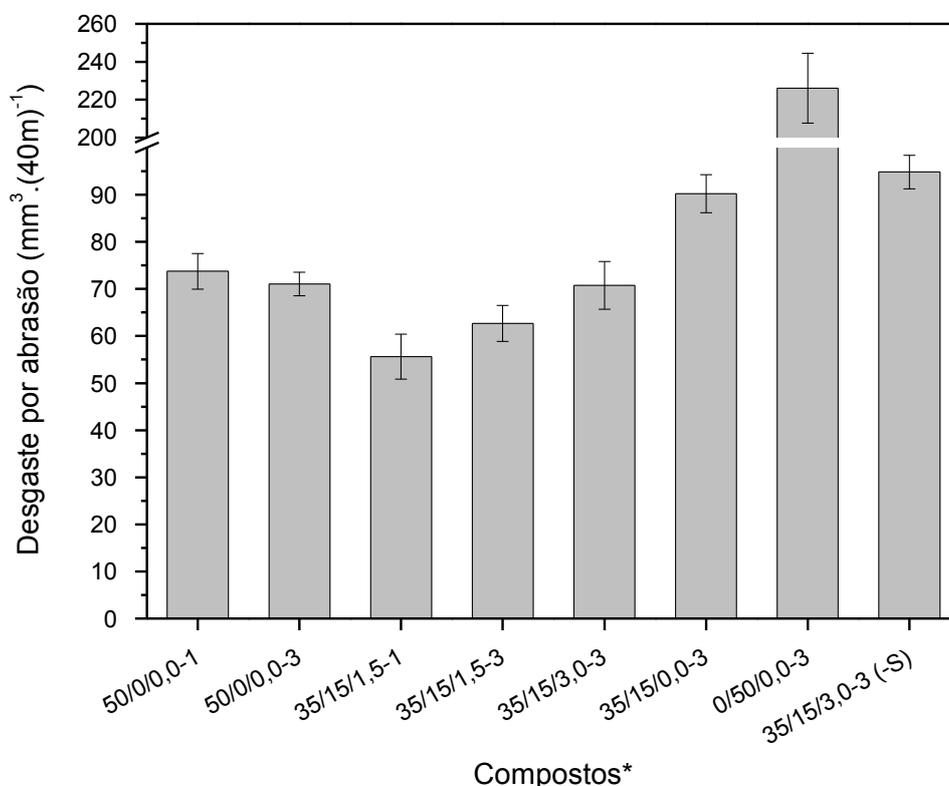


Figura 23 – Resultados de desgaste por abrasão.

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Os valores de abrasão estão confirmando os valores encontrados para o M_H e o grau de inchamento dos compostos, indicando que quanto maior é a densidade de ligações cruzadas, maior é sua rigidez, e conseqüentemente menor será o desgaste por abrasão [10]. Cabe ressaltar o comportamento dos compostos contendo a combinação negro de fumo/sílica e silano, que foram os que apresentaram melhor desempenho em relação a esta propriedade.

Os resultados de resiliência e deformação permanente por compressão podem ser visualizados na Figura 24.

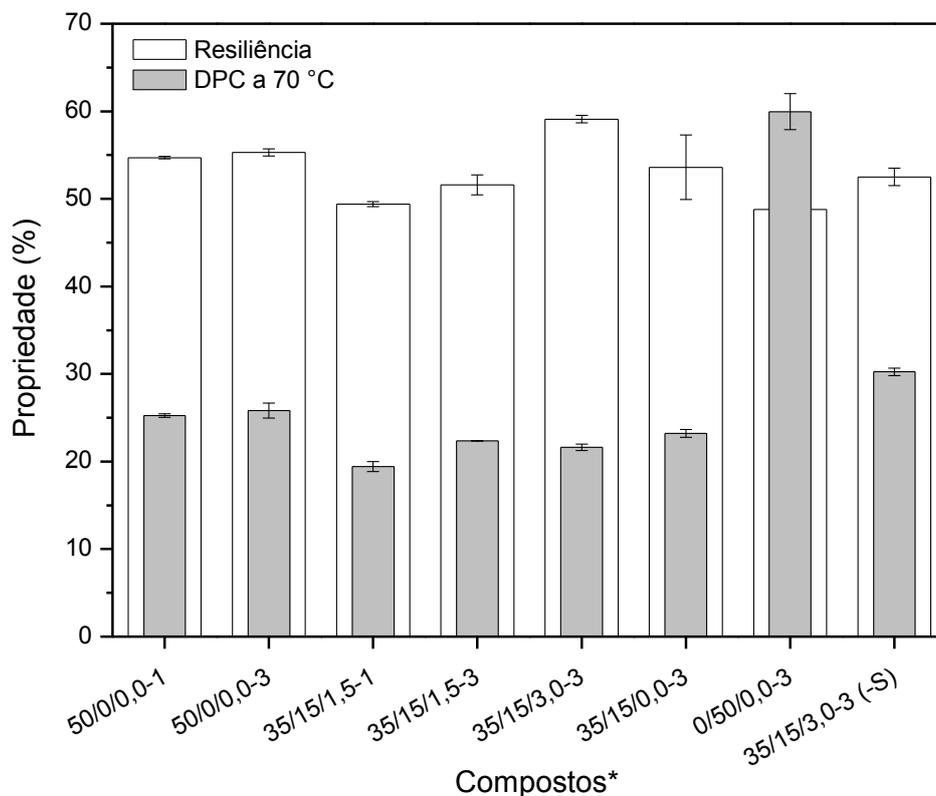


Figura 24 – Resultados de resiliência e deformação permanente à compressão.

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

A propriedade de resiliência não sofreu variações significativas se comparada à amostra padrão, o que indica que a energia armazenada pelo material foi pouco alterada. Contudo, a amostra que apresentou melhor resultado foi o composto 35/15/3,0-3, onde se identifica uma maior resiliência, ou seja, menor foi a quantidade de energia absorvida pela borracha e transformada em calor, o que é um resultado interessante para a aplicação em bandas de rodagem. Para compostos com cargas minerais (como a sílica) que fazem uso de agentes de acoplamentos do

tipo silano, a tendência é obter valores maiores de resiliência, assim como foi obtido neste trabalho com o uso de 3 phr de TESPT. Isso pode estar relacionado com a maior interação da sílica com a matriz elastomérica, promovendo uma melhor dissipação de calor no composto [32].

A deformação permanente por compressão apresentou uma diminuição para as amostras contendo sílica e silano. O limite exigido para uma banda de rodagem no ensaio de deformação permanente por compressão é de 30% [10]. Portanto, essa redução nos valores é um resultado positivo, mostrando uma melhor recuperação elástica da matriz.

Dentre os compostos que apresentaram valores nesse limite, a amostra 35/15/3,0-3(-S) foi a que apresentou valores mais elevados de DPC. Considerando o menor teor de enxofre presente nessa amostra, pode-se atribuir este comportamento à menor densidade de ligações cruzadas, conforme discutido anteriormente na Figura 18.

A amostra 0/50/0,0-3 apresentou valores de DPC superiores a 30%, corroborando os demais ensaios realizados onde se observou uma cura não completa do material, uma vez que apresenta uma elevada deformação e baixa recuperação elástica.

4.6. Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada de modo a se obter um indicativo do comportamento dos compostos quanto às características de aderência no molhado e resistência ao rolamento. Para a aderência no molhado, tem-se que quanto maior for o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 0 °C, melhor será esta propriedade. Por outro lado, para a resistência ao rolamento, que está relacionada ao movimento do pneu propriamente dito, quanto menor for o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 60 °C melhor o desempenho do composto. Os resultados da análise de DMA estão apresentados na Figura 25 e Figura 26. Nesta última, os valores de $\tan \delta$ estão ampliados à direita do gráfico, na faixa de temperatura de -15 a 65 °C.

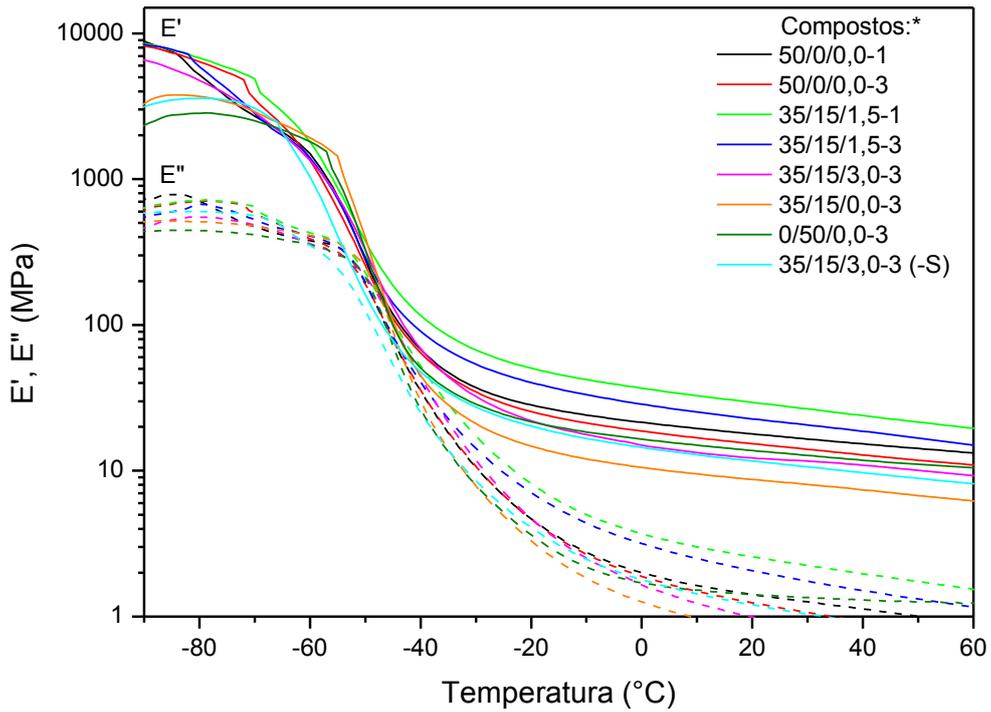


Figura 25 – Curvas de E' e E'' para os compostos desenvolvidos.
 *quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

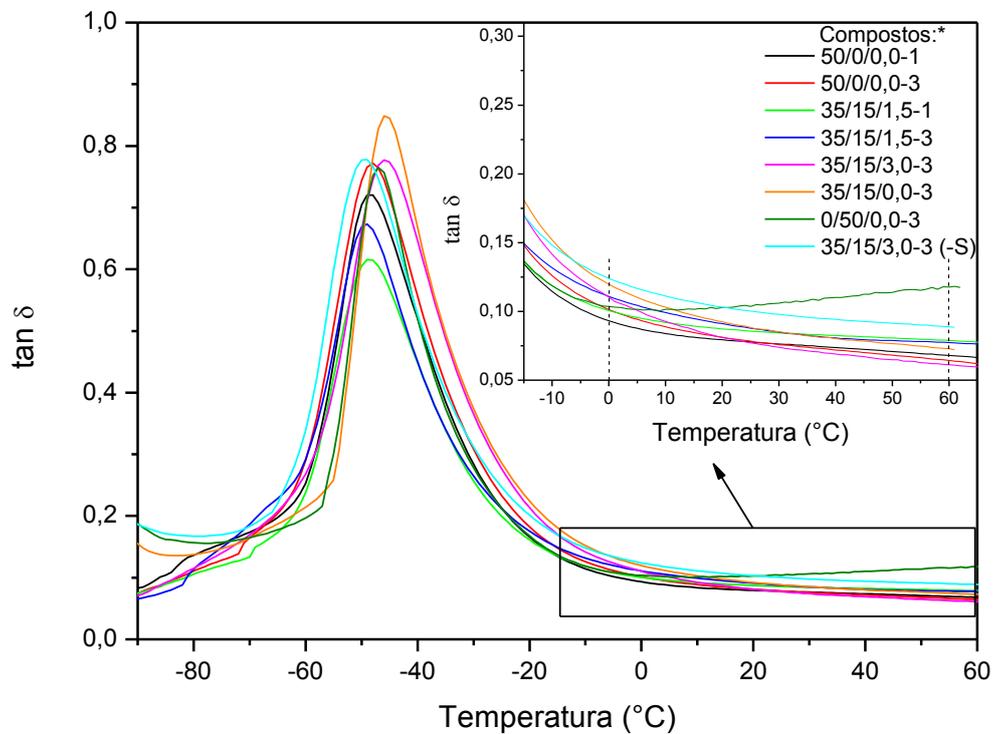


Figura 26 – Curvas de $\tan \delta$ para os compostos desenvolvidos.
 *quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Na Figura 25, pode-se observar o comportamento viscoelástico dos compostos elastoméricos, onde tem-se a região vítrea, em que o valor do módulo de armazenamento para polímeros amorfos fica em torno de 10^9 Pa, região de transição vítrea, e região do *plateau* elástico.

Na região de transição vítrea, observa-se uma variação significativa nos valores de E' , resultado do aumento na mobilidade das cadeias com o aumento da temperatura. Na região do *plateau* elástico, normalmente a presença das cargas de reforço e os valores de densidade de ligações cruzadas provocam variações na rigidez do material.

Analisando-se os valores de E' à temperatura ambiente (~ 25 °C), tem-se um comportamento similar ao observado para M_H e módulo a 300% de alongamento, destacando-se as amostras contendo a combinação negro de fumo/sílica e silano (35/15/1,5-3 e 35/15/3,0-3) com os valores mais elevados.

Em relação à $\tan \delta$, percebe-se que as curvas apresentaram seus picos na faixa de temperaturas entre -60 °C e -30 °C, indicando uma região de transição. Para a determinação da T_g , mostrada na Tabela 6 foi considerado o pico máximo de $\tan \delta$.

Tabela 6 – Temperatura de transição vítrea dos compostos desenvolvidos.

Compostos*	T_g (°C)
50/0/0,0-1	-48
50/0/0,0-3	-48
35/15/1,5-1	-49
35/15/1,5-3	-49
35/15/3,0-3	-46
35/15/0,0-3	-46
0/50/0,0-3	-47
35/15/3,0-3 (-S)	-49

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

A transição vítrea de um polímero semi-cristalino ou predominantemente amorfo está relacionada à energia térmica requerida para possibilitar mudanças nos ângulos de torção das ligações C-C da cadeia do polímero. Portanto, quando tal polímero se encontra a uma temperatura abaixo da T_g , a conformação das suas

cadeias apresenta comportamento vítreo, tornando o material mais quebradiço, com elevada dureza e rigidez [2]. De maneira geral, os valores de T_g foram similares para todas as composições.

A Figura 27 sintetiza os resultados de aderência no molhado e resistência ao rolamento. Os valores do composto padrão (50/0/0,0-1) foram considerados iguais a zero. Para os compostos com 1,5 phr de silano (35/15/1,5-1 e 35/15/1,5-3), somente com sílica (0/50/0,0-3), e com a combinação negro de fumo/sílica sem silano (35/15/0,0-3), não foram obtidos resultados satisfatórios que incluíssem melhorias em ambas as características, mostrando que para estes sistemas a carga não interage suficientemente com o polímero, devido provavelmente ao baixo teor de agente de acoplamento ou ausência do mesmo.

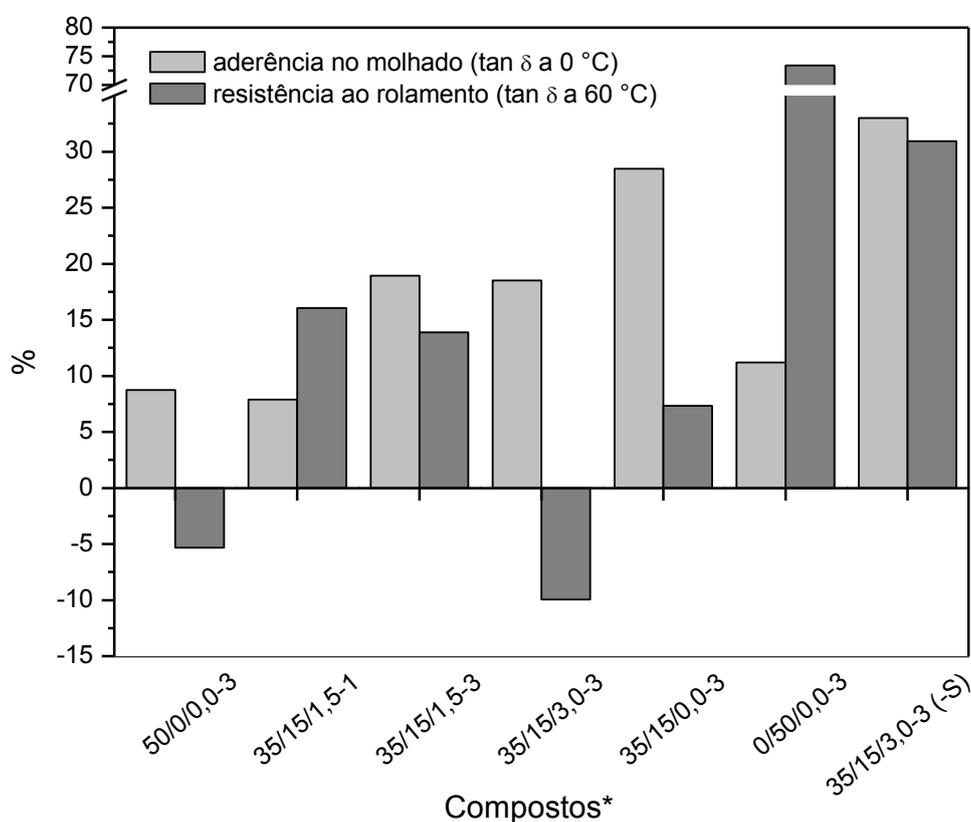


Figura 27 – Resultados de aderência no molhado e resistência ao rolamento obtidos no DMA para os compostos desenvolvidos. Os valores do composto padrão (50/0/0,0-1) foram considerados iguais a zero.

*quantidade de negro de fumo/sílica/silano-número de etapas de processamento

Verificou-se que com 3 phr de silano (35/15/3,0-3) conseguiu-se reduzir a resistência ao rolamento em aproximadamente 10% em comparação com a amostra padrão. Esse resultado está relacionado a uma maior economia de combustível.

Para esse composto, houve um aumento de 18,5% na aderência no molhado, indicando maior segurança ao rodar. Esse composto apresentou resultados mais satisfatórios na análise de resistência ao rolamento, além de mostrar resultados positivos em todas as demais propriedades, sendo similares ou superiores ao composto padrão.

A formulação 50/0/0,0-3 também apresentou bons resultados, mesmo não possuindo sílica em sua composição. Isso demonstra que o processamento também é determinante na interação carga-polímero. A realização de três ciclos de processamento leva a uma melhor dispersão do negro de fumo, conforme verificado anteriormente, melhorando essas propriedades.

Yan [29] utilizou da mesma metodologia para calcular a aderência ao molhado e a resistência ao rolamento. Em seus estudos, concluiu que ao aumentar o teor de silano, essas propriedades melhoraram. Além disso, pesquisou a adição de borracha nitrílica aos compostos de borracha natural, o que ajudou a melhorar a aderência no molhado, porém, piorou a resistência ao rolamento.

5. Conclusões

Nesse trabalho foram estudadas formulações de banda de rodagem para pneus de carga de elevado desempenho, ou seja, que apresentem boa durabilidade, elevada aderência no molhado e menor resistência ao rolamento.

Conforme verificado nas análises, o uso da sílica aumenta a viscosidade dos compostos, porém, com o uso combinado com negro de fumo e um processo em três etapas, a viscosidade pode ser reduzida. Ao que cabe às propriedades reométricas, o uso da sílica aumentou o tempo ótimo de vulcanização e reduziu a taxa de vulcanização (CRI) se comparado aos compostos com negro de fumo. Entretanto, alterações na formulação podem ser realizadas, aumentando as quantidades dos agentes de cura, de modo a ajustar o tempo de vulcanização nos compostos contendo sílica.

De forma complementar, a análise de inchamento em solvente, que está relacionada à densidade de ligações cruzadas, corroborou os resultados obtidos de ΔM , na análise reométrica. Além disso, pode-se facilmente relacionar a análise de inchamento com as demais propriedades mecânicas.

Os resultados mostraram que, de modo geral, o número de etapas de processamento é determinante e melhora significativamente a dispersão de ambas as cargas nos compostos e sua interação com o polímero. Isso foi evidenciado nas propriedades obtidas com o composto 50/0/0,0-3, que apresentou bons resultados para resistência ao rolamento, mesmo não possuindo sílica em sua composição.

Observou-se que com o composto com 3 phr de silano para um processamento de três etapas (35/15/3,0-3), foi possível reduzir em 10% a resistência ao rolamento em comparação com a amostra padrão, indicando maior economia de combustível. Para este mesmo composto, aumentou-se em 18,5% a aderência no molhado, indicando maior segurança ao rodar. Além disso, nas análises para avaliação das propriedades mecânicas, este composto apresentou resultados próximos ou melhores do que o composto padrão.

Os resultados levam a concluir que o uso da sílica, o processamento realizado em mais de uma etapa, bem como a quantidade de silano utilizada, condicionaram os compostos a um aumento na interação polímero-carga, melhorando assim as propriedades desejadas.

6. Proposta para continuação do estudo

Como forma de complementar as análises já realizadas e enriquecer as conclusões obtidas, torna-se interessante a determinação do efeito Payne dos compostos realizados, a fim de melhor analisar as interações carga-carga e sua relação com as demais propriedades dos compostos; também verificar a influência da estrutura química do silano; e avaliar a ordem de adição dos componentes da formulação e seu efeito na reação de silanização.

Referências

- 1 ANSARIFAR, A.; LIM, H. P.; NIJHAWAN, R. Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, p. 9-22, 2004.
- 2 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.
- 3 LOUREIRO, M. **Economia de combustível - Capítulo II - Pneus**. Disponível em: <<http://www.michelin.com.br>>. Acesso em: 08 ago. 2013.
- 4 BRIDGESTONE. **Notícias Novembro - Pneu Ecopia EP001S**. Disponível em: <<http://www.bridgestone.com.br>>. Acesso em: 08 ago. 2013.
- 5 CICHOMSKI, E.; 2; 3; 4; 5. **Structural influences of silane coupling agents on the dynamic properties of a SBR-silica compound**. Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting, Nuremberg, Germany, 2013.
- 6 FURTADO, C. R. G.; LEBLANC, J. L.; NUNES, R. C. R. Mica as additional filler in SBR-silica compounds. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1717-1723, 2000.
- 7 OLIVEIRA, V. **Métodos de processamento de bandas de rodagem de baixa resistência ao rolamento**. Trabalho de diplomação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- 8 ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIREROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2 ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- 9 COSTA, A. **Caracterização do comportamento vibracional do sistema pneu-suspensão e sua correlação com o desgaste irregular verificado em pneus dianteiros de veículos comerciais**. Tese de Doutorado. São Carlos, 2007.
- 10 MORESCO, S. **Utilização de Aditivos Alternativos em Formulações Elastoméricas para Bandas de Rodagem**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2013.
- 11 WANG, M. J.; 2; 3; 4; 5. Apresentado na **Functional Tire Fillers 2001**. Ford Lauderdale, Florida, 2001, Janeiro 29-31.
- 12 DICK, J. S. **How to Improve Rubber Compounds: 1800 Experimental Ideas for Problem Solving**. USA: Hanser Gardner Publications, Inc., 2004.

- 13 QUIRK, R.; MOCTEZUMA, E. **Tire Technology International**. 2003. Annual Review, 20.
- 14 CONZATTI, L.; COSTA, G.; FALQUI, L.; TURTURRO, A. Microscopic Imaging of Rubber Compounds **Rubber Technologist's Handbook**. Smithers Rapra Technology, 2008.
- 15 SILVIA, I. B. **Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos**. São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- 16 COELHO, D. D. B.; MARIANO, R. M.; ZINE, C. L. G.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas. **Polímeros**, v. 21, p. 204-208, 2011.
- 17 HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. Munich: Hanser, 1994.
- 18 FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; GONZÁLEZ, N.; MUGICA, A.; BERNICOT, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. **Thermochemica Acta**, v. 444, n. 1, p. 65-70, 2006.
- 19 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 1999. 191 p.
- 20 GRISON, É. C.; J., B. E.; F., S. A. **Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos**. Porto Alegre: Suliani Letra e Vida, 2010. 206 p.
- 21 COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia - Mecanismo e cinética**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
- 22 UNITED STATES PATENT (US). Howard Allen Colvin, Michael Leslie Senyek. **Emulsion styrene-butadiene rubber**. US 6,512,053 B1, 20 jun. 2002, 28 jan. 2003.
- 23 LEBLANC, J. L. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 627-687, 2002.
- 24 MONTEIRO, C. P. **Comparação do Desempenho Ambiental da Produção de Negro de Fumo com a Implementação de Ações de Controle Ambiental**. 2011. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production.
- 25 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D1765: Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products**, EUA, 2014.

- 26 HEWITT, N. Chapter 1 – Silica as a reinforcing filler. **Compounding precipitated silica in elastomers**. Norwich, Ny: William Andrew Publishing, 2007.
- 27 MOHSEN, M.; ABD-EL SALAM, M. H.; ASHRY, A.; ISMAIL, A.; ISMAIL, H. Positron annihilation spectroscopy in carbon black–silica–styrene butadiene rubber (SBR) composites under deformation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 381-388, 2005.
- 28 BOKOBZA, L.; LEROY, E.; LALANNE, V. Effect of filling mixtures of sepiolite and a surface modified fumed silica on the mechanical and swelling behavior of a styrene-butadiene rubber. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 996-1001, 2009.
- 29 YAN, H.; SUN, K.; ZHANG, Y. Effect of nitrile rubber on properties of silica-filled natural rubber compounds. **Polymer Testing**, v. 24, n. 1, p. 32-38, 2005.
- 30 CHOI, S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene–butadiene rubber compounds. **Polymer Testing**, v. 21, p. 201-208, 2002.
- 31 XIE, Y.; 2; 3; 4; 5. Silane coupling agents used for natural fiber-polymer composites: A review. **Composites: Part A**. v. 41, 2010. p. 806-819.
- 32 DIERKES, W. **Economic mixing of silica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and physics of mixing**. Phd thesis, University of Twente. The Netherlands, 2005.
- 33 RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- 34 REN, H.; QU, Y.; ZHAO, S. Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 93-98, 2006.
- 35 POH, B. T.; NG, C. C. Effect of silane coupling agents on the mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 7, p. 975-979, 1998.
- 36 LEAL, L. C. M.; ROSA, E.; NICOLAZZI, L. C. **Uma introdução à modelagem quase-estática de automóveis**: Publicação interna do GRANTE, Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Florianópolis, 2012.
- 37 BRASIL. INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia. **Portaria INMETRO/MDIC número 544 de 25/10/2012** - Requisitos de avaliação da conformidade para pneus novos. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001918.pdf>. Acesso em: 01 jan. 2015.

- 38 _____ . **Portaria INMETRO/MDIC número 538 de 11/11/2013** - Adequar e esclarecer os critérios da Portaria Inmetro n.º 544, de 29 de outubro de 2012, que dispõe da revisão dos Requisitos de Avaliação da Conformidade para Pneus Novos. Determinar que pneus destinados exclusivamente ao uso em neve deverão ter o mesmo tratamento que pneus fora de estrada. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC002040.pdf>>. Acesso em: 01 jan. 2015.
- 39 EUROPEAN UNION. European Parliament and of the Council. . **Amending Regulation (EC) N° 1222/2009** - Regard to the wet grip grading of tyres, the measurement of rolling resistance and the verification procedure. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32009R1222:EN:NOT>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
- 40 REIS, S. **Portaria para etiquetagem de pneus sai este mês: Inmetro conclui revisão da regulamentação e aguarda publicação no Diário Oficial.** Disponível em: <<http://www.automotivebusiness.com.br/noticia/15384/portaria-para-etiquetagem-de-pneus-sai-este-mes>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
- 41 PROGRAMA NACIONAL DA RACIONALIZAÇÃO DO USO DOS DERIVADOS DO PETRÓLEO E DO GÁS NATURAL (CONPET). **Começa nova era para os pneus no Brasil, com portaria que determina a sua etiquetagem.** Disponível em: <http://www.conpet.gov.br/portal/conpet/pt_br/noticia/comeca-nova-era-para-os-pneus-no-brasil-com-portaria-que-determina-a-sua-etiquetagem.shtml>. Acesso em: 12 nov. 2013.
- 42 CONTE, R.; SACCO, E. **Portaria 544 do Inmetro – Estudo de caso Vival.** In: CONFERÊNCIA ECOTRANSPORTE & LOGÍSTICA, São Paulo, 2013.
- 43 SHAW, M. T.; MACKNIGHT, W. J. **Introduction to Polymer Viscoelasticity.** 3rd ed. Wiley, 2005.
- 44 CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, p. 255-263, 2005.
- 45 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.
- 46 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. 8, p. 1425-1432, 1999.
- 47 OHM, R. F. **The Vanderbilt Rubber Handbook.** 13 ed. Norwalk: R. T. Vanderbilt Company, 1990.

- 48 EUROPEAN PATENT OFFICE (UK). Roland Rauline. **Composition de caoutchouc et enveloppes de pneumatiques à base de ladite composition**. FR EP 0 501 227 A1, 12 fev. 1992, 02 set. 1992.
- 49 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D1646**: Standard Test Methods for Rubber – Viscosity stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer), EUA, 2007.
- 50 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.
- 51 SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito do EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**., v. 16, p. 299-304, 2006.
- 52 ISMAIL, H.; CHIA, H. H. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 12, p. 1857-1863, 1998.
- 53 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D5289**: Standard test method for rubber property vulcanization using rotorless cure meters, EUA, 2012.
- 54 ANJOS, M. R. O. **Avaliação de Borrachas SBR utilizadas em solas de calçados de uso da Marinha do Brasil**. Tese de Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ. Rio de Janeiro, 2007.
- 55 HARWOOD, J. A. C. The physics of raw and vulcanized rubbers. **Rubber technology and manufacture**. 2nd ed. London: Newnes Butterworths, 1892. cap. 3.
- 56 NUNES, R. C. R. **Celulose regenerada em compósitos elastoméricos**. Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ. Rio de Janeiro, 1989.
- 57 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D3616**: Rubber - Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity, EUA, 2014.
- 58 ZORTEA, J. **História, propriedades, utilização e formulação - Guia de atividades, Coleção Elastômeros**. Porto Alegre: SENAI, 2008. 77 p.
- 59 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.
- 60 _____. **ASTM D297**: Standard test methods for rubber products – chemical analysis, EUA, 2013.

- 61 _____ . **ASTM D412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension, EUA, 2006.
- 62 _____ . **ASTM D624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.
- 63 _____ . **ASTM D395**: Standard test methods for rubber property – compression set under constant deflection in air, EUA, 2003.
- 64 _____ . **ASTM D7121**: Standard test methods for rubber property – resilience using schob type rebound pendulum, EUA, 2005.
- 65 DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG (DIN). **DIN 4649**: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance, Alemanha, 2006.
- 66 DA COSTA, H. M.; ABRANTES, T. A. S.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G. Design and analysis of experiments in silica filled natural rubber compounds—effect of castor oil. **Polymer Testing**, v. 22, n. 7, p. 769-777, 10// 2003.
- 67 ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros**, v. 14, p. 13-16, 2004.
- 68 ISMAIL, H.; FREAKLEY, P. K.; SUTHERLAND, I.; SHENG, E. Effects of multifunctional additive on mechanical properties of silica filled natural rubber compound. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 11, p. 1109-1117, 1995.
- 69 ALAN, N. G. **Engineering with rubber: How to design rubber components**. Hanser Publiser, 1992.
- 70 CORAN, A. Y. Vulcanization. **The Science and Technology of Rubber**. New York: Academic Press, 1994. cap. 7.