

Universidade Federal do ABC
Graduação em Engenharia de Materiais

Frederico de Andrade Camargo

Substituição de Aditivos Sintéticos por Aditivos de Origem Natural no
Processamento da Borracha Natural.

Trabalho de Graduação

Santo André – SP

2013

Frederico de Andrade Camargo

Substituição de Aditivos Sintéticos por Aditivos de Origem Natural no
Processamento da Borracha Natural.

Trabalho de Graduação

Trabalho apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do ABC, como requisito parcial para obtenção do
Grau de Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Santo André – SP

2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal do ABC

CAMARGO, Frederico de Andrade

Substituição de aditivos sintéticos por aditivos de origem natural no processamento de borracha natural/ Frederico de Andrade Camargo— Santo André : Universidade Federal do ABC, 2013.

27 fls. il. 29 cm

Orientador: Carlos Henrique Scuracchio

Monografia (Graduação) — Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, CECS - Engenharia de Materiais 2013.

1. Polímeros 2. Elastômeros 3. Borracha Natural I. SCURACCHIO, Carlos Henrique. II. Engenharia de Materiais 2013, IV. Título.

CDD 620.192

Substituição de Aditivos Sintéticos por Aditivos de Origem Natural no Processamento da Borracha Natural.

Este trabalho foi julgado e aprovado como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Engenheiro de materiais no curso de graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal do ABC.

Santo André – SP, 10 de Outubro de 2013.

ORIENTADOR

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio - UFABC

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani - UFABC

Prof. Dr. Suel Eric Vidotti - UFABC

Dedicatória

A Deus, por tudo que me deu.

À minha família, pelo apoio.

À minha namorada Júlia C. Peres, pelo companheirismo em todos estes anos.

Agradecimentos

À Universidade Federal do ABC.

Ao orientador Prof. Doutor Carlos Henrique Scuracchio, pelo
acompanhamento
pontual e competente.

Aos professores do curso de engenharia de materiais.

A todos os que direta ou indiretamente
contribuíram para a realização deste trabalho.

“Uma descoberta, seja feita por um menino na escola ou por um cientista trabalhando na fronteira do conhecimento, é, em sua essência, uma questão de reorganizar ou transformar evidências, de tal forma que se possa ir além delas assim reorganizadas, rumo a novas percepções”.

Jerone Bruner

Resumo

Este trabalho faz o estudo de algumas formulações elastoméricas, visando substituir alguns compostos bastante utilizados, os quais são o óleo de processo, as cargas e o óxido de zinco, utilizando componentes de fontes renováveis tais como soja, trigo e cana-de-açúcar. Estas matérias primas, proveniente de fontes naturais, foram respectivamente óleo de soja que atua como plastificante, carga de enchimento derivada de cereais em substituição ao CaCO_3 (composto inerte) e por fim, o carboxilato de zinco, proveniente da cana-de-açúcar e que substitui o ZnO e o ácido esteárico.

As propriedades mecânicas dos compostos, obtidas através de testes de resistência à tração e dureza shore, ficaram próximos à formulação padrão. Já para os testes reológicos constatou-se que o óleo de soja teve desempenho satisfatório uma vez que seu G' (módulo de armazenamento) e $\text{Tan } \delta$ (fator de amortecimento) foi semelhante ao do composto padrão. Os testes de densidade de ligações cruzadas (por inchamento em solvente) também confirmaram que do óleo de soja obteve densidade de ligações cruzadas semelhantes ao composto padrão. O composto de cana-de-açúcar (MDECR) evidenciou baixa reticulação nos testes de inchamento e também alto módulo de perda viscosa (G''), quando comparados aos valores do composto padrão. O composto contendo carga de trigo teve ligeira inferioridade nos resultados de resistência à tração e dureza quando comparado ao composto padrão, porém sem interferir significativamente na densidade de reticulações.

Palavras-chave: polímeros, elastômeros, borracha natural, aditivos naturais, fonte renovável, reologia, inchamento, tração, dureza.

Abstract

This work studies an alternative elastomeric formulations in order to replace some widely used compounds (which are processing oils, fillers and zinc oxide) by using components derived from renewable sources, such as soy, wheat and sugar cane. These raw materials from natural sources were, respectively, soybean oil (which acts as a plasticizer), filler (derived from cereals in place of CaCO_3 , an inert compound), and finally, the zinc carboxylate (derived from sugar cane, replacing ZnO and stearic acid).

The mechanical properties of the compounds, obtained by tensile strength and shore hardness tests, were close to the standard formulation's properties. For the rheological tests it was found that soybean oil had a satisfactory performance since their G' (storage modulus) and $\text{Tan } \delta$ (damping factor) were similar to the standard compound's. The crosslink's density tests (for swelling in solvent) have also confirmed that soybean oil obtained results similar to the standard compound. The cane sugar compound (MDECR) showed low degree of reticulation in the swelling tests and also high viscous loss modulus (G''), when compared to the values of the standard compound. Compound containing load of wheat had slight inferiority in results tensile strength and hardness when compared to standard composite, but not significantly interfere with the crosslinking density.

Keywords: polymers, elastomers, natural rubber, natural additives, renewable source, rheology, swelling, tensile, hardness.

Lista de Figuras

Figura 1 Fórmula estrutural do monômero cis-poliisopreno	8
Figura 2 Misturador de rolos - UFABC.....	15
Figura 3 Reômetro de disco oscilatório tech Pro Rheo Yech MDPT - UFABC	16
Figura 4 Durômetro Shore A da marca Reed modelo HT- 6510A - UFABC	17
Figura 5 Máquina de ensaios universal Instron 4202 – UFABC.....	18
Figura 6 Extração dos óleos das amostras	19
Figura 7 Módulo de armazenamento (G') na temperatura de 160 °C.....	20
Figura 8 Módulo de perda (G'') na temperatura de 160 °C.	21
Figura 9 Tan δ (amortecimento) na temperatura de 180 °C.....	22
Figura 10 Comparação de dureza Shore A das amostras da tabela 1	24
Figura 11 Resistência à tração das amostras da tabela 1	25
Figura 12 Densidade de ligações cruzadas.	26

Lista de Tabelas

Tabela 1 Óleos de Processo não-degradáveis	2
Tabela 2 Exemplos de Lubrificantes e seus efeitos	6
Tabela 3 Formulação típica de uma borracha natural	9
Tabela 4 Formulações das amostras	14
Tabela 5 Resultados de reometria de torque	23

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Elastômeros	2
1.2 Aditivação	3
1.3 Vulcanização.....	7
1.4 Borracha Natural.....	8
1.5 Incorporação de aditivos na borracha natural	9
1.6 Objetivos	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Óleos de processo	10
2.2 Cargas	11
3 PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Materiais	13
3.2 Preparação das misturas	14
3.3 Caracterização das amostras	15
<i>3.3.1 Reologia.....</i>	<i>15</i>
<i>3.3.2 Dureza.....</i>	<i>17</i>
<i>3.3.3 Tração.....</i>	<i>17</i>
<i>3.3.4 Densidade de ligações cruzadas.....</i>	<i>18</i>
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
4.1 Reologia.....	20
4.2 Dureza	24
4.3 Tração	25
4.4 Densidade de ligações cruzadas	26
5 CONCLUSÕES	28
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

1 Introdução

Os elastômeros são materiais utilizados em grande escala no mundo todo, nos mais diferentes ramos industriais, uma vez que as propriedades da borracha são de interesse e se aplicam nas muitas áreas de produção existentes . As propriedades de maior interesse nos elastômeros são sua elasticidade, flexibilidade, resistência elétrica, resistência à corrosão, resistência à abrasão e coeficiente de amortecimento, daí sua grande gama de aplicações [1].

Devido à posse de ligações cruzadas na sua microestrutura [2], conhecidas como reticulações, esta é a causa da dificuldade na reciclagem do material, uma vez que, a princípio, são ligações irreversíveis. Assim, o material não se torna atrativo ao reaproveitamento após o uso, e isso acarreta no descarte indiscriminado no meio ambiente.

Ao se processar o material, há a incorporação de diversos aditivos, entre eles, cargas, óleos de processo, antioxidantes, plastificantes, lubrificantes, entre outros. Os aditivos utilizados no processamento são, em sua maioria, de fontes não renováveis de forma que, ao se descartar o material no ambiente tem-se a possibilidade de contaminação do solo, lençóis freáticos, rios e da intoxicação da fauna local. Sabe-se que cerca de 8-12% dos resíduos poliméricos descartados são de origem termoplástica e sendo o restante de origem elastomérica, principalmente pneus velhos [3].

Para que se resolva o problema do impacto ambiental vem-se procurando soluções no âmbito de tornar a borracha reciclável, através de sua moagem e incorporação em asfalto ou concreto [4] e também utilizando outro processo chamado desvulcanização, o qual desfaz as ligações cruzadas por meio de microondas ou outro meio químico ou físico [5].

Nos elastômeros há a incorporação de aditivos do tipo óleos de processo, mencionados anteriormente, os quais podem ser substituídos por aditivos provenientes de fontes renováveis [6]. Alguns os óleos auxiliares de processo encontram-se exemplificados na Figura 1.

Tabela 1: Óleos de Processo não-degradáveis [7]

Aditivos de Processamento	Tipos
Hidrocarbonetos	Óleos minerais, petróleo, parafina, resinas
Derivados de ácido graxo	Ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, alcoóis graxos
Resinas sintéticas	Resinas fenólicas

1.1 Elastômeros

Os elastômeros ou borrachas são compostos de longas cadeias de moléculas orientadas aleatoriamente. Estas cadeias longas formam um emaranhamento o qual tem um impacto significativo sobre as propriedades viscoelásticas, tais como relaxamento de tensão [8].

Estes materiais possuem ampla utilização, em função das suas propriedades únicas, como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e resistência à corrosão, que os distinguem dos outros materiais. Os elastômeros podem ter ter origem sintética ou natural. O elastômero natural mais conhecido é a borracha natural (NR) e, os de origem sintética mais utilizados são os seguinte: copolímero de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha nitrílica (NBR), borracha clorobutil (CIIR) e borrachas silicone (MQ) [9].

A vantagem do uso de elastômeros está na sua capacidade de recuperar suas dimensões originais, quando submetido a solicitação mecânica, fazendo com que atinjam a ruptura com uma deformação elástica muito grande (300 a 700%). Esse comportamento é

explicado devido ao tipo de ligação química de suas moléculas e sua característica de viscoelasticidade, onde o elastômero se comporta ao mesmo tempo como sólido elástico e um fluido viscoso. A escolha dos elastômeros para determinada aplicação é baseada nas propriedades oferecidas, processamento, custo e disponibilidade. As propriedades finais da composição dependem, de uma forma geral, da formulação escolhida, do grau de vulcanização, do tipo e da quantidade de carga [9].

1.2 Aditivação

Durante o processamento de elastômeros são utilizados aditivos cada qual com sua função, e serem explanados em seguida:

a) Aceleradores

Aceleradores são substâncias que, em combinação com o agente de vulcanização, reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de cura, melhorando as propriedades físicas e a resistência ao envelhecimento. O uso dos aceleradores permitiu o emprego de temperaturas de processamento mais baixas e reduziu o nível de enxofre, sem prejuízo para as características do produto final [10].

Acelerador primário – atividade suficiente para vulcanização satisfatória em tempos satisfatórios. Ex: mercaptobenzotiazol (MBT).

Sistema de dois ou mais aceleradores, um primário e outro secundário, este em menor quantidade – A ação do uso dos dois aceleradores apresenta melhores efeitos do que cada um separadamente. Ex: dissulfeto de benzo-tiazila (MBTS) como acelerador primário e difenilguanidina (DPG) como secundário.

Sistema com aceleradores de ação retardada, do tipo sulfenamida – apresentam grande segurança nas temperaturas normais de processamento e vulcanizam rapidamente, quando atingidas as temperaturas normais de vulcanização [6]. Ex: N-ciclohexil-benzotiazil-sulfenamida (CBS).

b) Agentes de Vulcanização

O enxofre é o mais conhecido agente de vulcanização. O enxofre melhora as propriedades do material, pois com sua adição, torna a borracha mais resistente e mais elástica devido à formação de ligações cruzadas. [8,11]

Entende-se como agentes de vulcanização aquelas substâncias que promovem ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, conferindo à estrutura tridimensional final da borracha propriedades físico-química elevadas, em relação ao elastômero antes da vulcanização. Essas ligações cruzadas caracterizam o fenômeno da vulcanização, cura ou reticulação [6].

c) Cargas

Cargas são classificadas em reforço e materiais de enchimento. Aqueles que tem um efeito pronunciado sobre as propriedades físicas das borrachas, tais como resistência à tração, resistência à abrasão, resistência ao rasgo, e resistência a fadiga, são chamados de cargas de reforço. Exemplos deles são: negro de carbono e argilas organicamente modificadas. Cargas que não têm uma influência sobre estas propriedades de reforço são chamadas de cargas de enchimento apenas. Esses tipos de carga têm como principal função a redução do custo do composto, já que são mais baratas que o elastômero. Alguns exemplos de exemplos de cargas de enchimento inertes são o carbonato de cálcio, barites, talco, além de ebonite e pó de grafite [11].

d) Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias que retardam o processo oxidativo tanto no processamento, quanto na vida útil do material. Podem ser divididos em dois grupos principais:

- i) Antioxidante-primário: reagem com os radicais livres, introduzindo novas reações de terminação [12].
- ii) Antioxidantes secundários: neutraliza os hidroperóxidos, um dos principais iniciadores das reações de oxidação [12].

e) Óleos Auxiliares de Processo (Lubrificantes e Plastificantes)

Estes Aditivos, conhecidos também como lubrificantes, são adicionados à borracha principalmente, para auxiliar nas operações processamento tais como mistura, calandragem, e extrusão [11].

Sabe-se que os polímeros possuem altos pesos moleculares, tornando-os assim extremamente viscosos acima do seu ponto de fusão. A alta viscosidade dificulta o processamento, pois este consiste em dar vazão ao material em locais estreitos e curto período de tempo. Para se reduzir a viscosidade pode-se efetuar dois processos: Aumentar a temperatura do sistema, o que pode causar degradação das moléculas ou introduzir lubrificantes que diminuam o atrito entre as moléculas e as partes da máquina [12].

Os lubrificantes em são, em geral, hidrocarbonetos que podem ser polares ou apolares como exemplificados na tabela 2.

Tabela 2: Exemplos de Lubrificantes e seus efeitos [12]

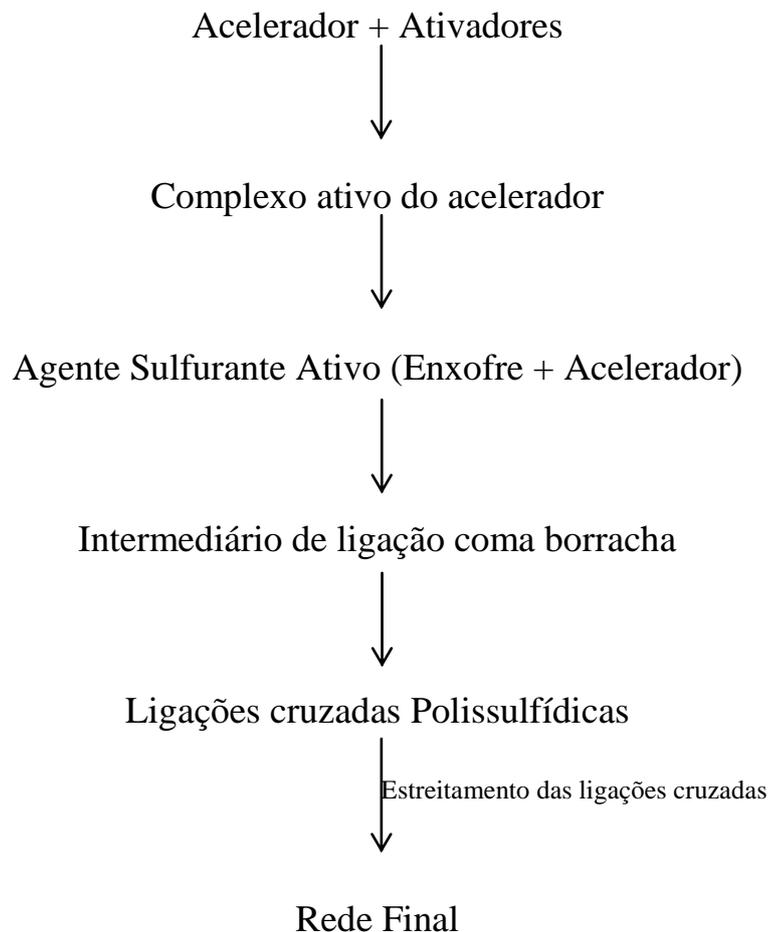
Tipo Químico	Grupo polar	Efeito
Álcool Graxo	álcoois	Interno, Polar
Éster de Ácido dicarboxílico	éster	Interno, Polar
Ácido graxo	Ácido	Interno, Polar
Amida de ácido graxo	Amida	Interno, Polar
Éster parcialmente saponificado	Sabão+éster	Lubrificação (interna + externa)
Éster	Éster	Lubrificação (interna + externa)
Parafina	-	Externos apolares
Cera de PE	-	Externos apolares

Os lubrificantes atuam de forma a proporcionar um maior escorregamento para as moléculas do elastômero. No caso dos lubrificantes externos ocorre a formação de uma camada de lubrificante nas paredes da máquina de forma que se aumenta o fluxo, pois o atrito é diminuído. Porém há de se precaver na proporção de lubrificante usada, pois em alguns processos, como extrusão e injeção o atrito entre o polímero e a máquina é desejável para que aconteça a redução da viscosidade (pseudoplasticidade), neste caso podendo prejudicar o processamento caso sejam usadas grandes quantidades do aditivo [12].

A aplicação de sistemas de lubrificantes facilita o fluxo, que atinge a condição ideal ao se equilibrar lubrificantes internos, plastificantes e lubrificantes externos (lubrificação entre a borracha e as partes da máquina), sendo conveniente que a proporção entre os lubrificantes depende do processamento que será feito, uma vez que a combinação para um injeção é diferente de uma combinação para extrusão, já que os dois processos envolvem características de fluxo diferentes [12].

1.3 Vulcanização

A vulcanização é processo que responde pela otimização das propriedades mecânicas e químicas da borracha. Para a ocorrência da vulcanização é necessário, além do próprio agente de cura, o fornecimento de energia, que pode ser calor ou por energia radiante ionizante como, por exemplo, raios gama e feixe de elétrons [10]. A transformação que ocorre com o elastômero, leva sua passagem de material de característica plástica para características elásticas, e de solúvel para insolúvel [13]. A seguir no esquema 1 a rota geral da vulcanização.



Esquema 1: Rota geral de vulcanização Acelerador-enzofre

1.4 Borracha Natural

A borracha natural é encontrada no látex da seringueira (havea brasilienses), como emulsão de borracha em água e sua estrutura química é a do poli-cis-isopreno, vide figura 1. (2)

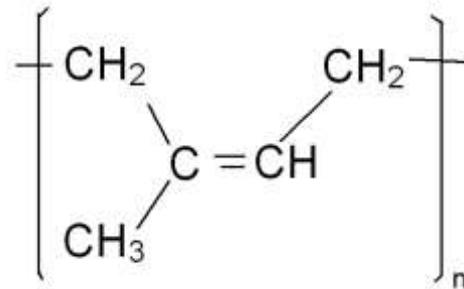


Figura 1: Fórmula estrutural do monômero cis-poliisopreno

Produtos de borracha são tipicamente curadas a alta temperatura e pressão. A adição de agentes de cura e aceleradores de formas de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero. É esta rede de ligações cruzadas que determina em grande parte as propriedades físicas de resistência, alongamento e um conjunto de compressão [8].

A grande variedade para a aplicação dos compostos com borracha natural são consequências de suas propriedades, tais como: baixa densidade, resistência à tração, resistência à abrasão e bom desempenho em baixas temperaturas. [6]

A borracha natural é, hoje, uma commodity mundialmente valorizada devido a sua múltipla utilidade na indústria (automobilística, materiais médico- hospitalares, calçados, etc.), tendo como principal substituto a borracha sintética. Atualmente, Tailândia, Malásia e Indonésia respondem por mais de 80% da produção mundial, sendo os maiores exportadores. [14]

1.5 Incorporação de aditivos na borracha natural

Os métodos mais comuns para incorporação dos aditivos na borracha, tanto em laboratório, quanto na indústria, consiste na utilização de misturador interno do tipo banbury ou moinho de rolos, A Tabela 3 mostra um exemplo de formulação típica para borracha natural. [15]

Tabela 3: Formulação típica de uma borracha natural

Aditivo	Quantidade (phr)	Função
Borracha natural	100	Borracha
Óxido de Zinco	5	Ativador
Enxofre	2.5	Agente de vulcanização
Óleo Neftênico	25	Plastificante
Ácido Esteárico	3	Ativador
Negro de fumo	50	Carga
TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram)	1	Acelerador
MBTS (2,2-ditiomercaptobenzotiazol)	1,5	Acelerador

* phr: *per hundred of rubber* = parte por cem de borracha, em massa.

1.6 Objetivos

A proposta apresentada neste trabalho consiste em processar a borracha utilizando óleo de soja como óleo auxiliar de processo e MDCO, tratando-se de carga de enchimento utilizada em substituição ao carbonato de cálcio e o MDECR na substituição do óxido de zinco e ácido esteárico. Efetuando testes mecânicos como dureza shore A, ensaio de tração e também ensaios reológicos e de densidade de ligações cruzadas para se observar alguma diferença entre os valores obtidos nos mesmos testes feitos no elastômero com aditivo padrão, levando assim a discussão da viabilidade da substituição desses aditivos.

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma abordagem histórica sobre trabalhos que envolvem substituição de aditivos como cargas e óleos de processo no processamento de elastômeros e os seus principais resultados obtidos.

2.1 Óleos de processo

Os óleos naturais vêm sendo usados em diversos trabalhos, os quais vêm apresentando resultados satisfatórios no uso destes aditivos no processamento de elastômeros. Em seguida alguns trabalhos e seus resultados mais evidentes são descritos:

No estudo de Costa *et. al.*[16], o óleo de mamona foi utilizado e teve seu potencial observado como um ativador para a vulcanização de composições de borracha natural (NR) contendo sílica. Utilizando-se um planejamento de experimentos adequado, manteve-se a concentração de sílica e outros aditivos constantes enquanto as quantidades de ácido esteárico, óleo de mamona e poli (etileno-glicol) foram variadas. A cura foi conduzida em um reômetro de disco oscilatório e foi observada a característica de resistência à tração dos materiais em estudo. Os resultados demonstraram que o óleo de mamona sozinho não exerce influência considerável sobre o desempenho mecânico da borracha natural em presença de sílica, porém apenas quando é combinado com ácido esteárico na composição do elastômero.

No trabalho de Hanafi *et. al* [17], compostos de borracha contendo negro de fumo e ácidos graxos de óleo de palma foram examinados segundo as características de cura para vulcanização convencional e para semi-vulcanização. Verificou-se que o tempo de cura e tempo de início de vulcanização foram aumentados, com o acréscimo da concentração do óleo de palma, para ambos os tipos de vulcanização. Os resultados do módulo de

elasticidade, dureza, torques máximo e mínimo e inchamento indicam que óleo de palma tem melhores propriedades mecânicas para o tipo de vulcanização convencional.

Nas pesquisas de Hanafi *et. al* [18], os efeitos da concentração de óleo de palma nas características de cura e de resistência à fadiga de compostos de borracha contendo negro de fumo também foram estudados. Utilizando enxofre convencional para a cura, observou-se que o tempo de início de vulcanização, torque máximo, torque mínimo e a resistência à fadiga de todas as borrachas foram aumentados com o acréscimo da concentração de ácidos graxos de óleo de palma.

Em estudos recentes de Sirqueira *et. al.*[19], foi utilizada a borracha nitrílica pré-plastificada e o plastificante vegetal, de fórmula sob sigilo de patente, reduziu o tempo de vulcanização dos compostos, melhorou a processabilidade e manteve as propriedades mecânicas semelhantes à da borracha pré-plastificada com dioctilftalato.

2.2 Cargas

Trabalhos na literatura também vêm mostrando que é possível a utilização de cargas naturais no processamento da borracha natural.

Em trabalho de Ismail *et. al.* [20], foi produzido um compósito utilizando fibra de bambu como carga de reforço para borracha natural, sendo que os efeitos da sílica sobre as características de cura e as propriedades mecânicas da fibra de bambu como reforço na borracha natural foram avaliados. O tempo de cura (t_{90}) foi reduzido em função do aumento da concentração de carga e a presença de sílica. A Viscosidade Mooney também foi aumentada com a presença da carga assim como a resistência à tração, dureza, resistência ao rasgamento.

Costa *et. al.* [21] utilizou casca de arroz para fins de comparação, com duas cargas comerciais, sílica precipitada (Zeosil-175) e negro de fumo (N762). Foi observado que a

adição da cinza da casca de arroz às composições de NR, em comparação às demais cargas utilizadas, aumentou a velocidade de vulcanização e diminuiu a energia de ativação aparente de forma nítida.

Ooi *et. al.* [22] utilizou as cinzas do Óleo de Palma (OPA) como carga em borracha natural (NR), utilizando, para incorporação na borracha, moinhos de rolo. Para fins de comparação, foram utilizadas duas cargas comerciais (sílica e negro de fumo). As comparações foram feitas em termos de características de cura, propriedades de tração, interação carga-borracha e análise dinâmico-mecânica. Os resultados mostraram que o tempo de início de cura e t_{90} para o negro de fumo foi menor em relação à OPA. A incorporação de OPA também conferiu ao processo maior taxa de cura. Como característica de carga de reforço, o negro de fumo teve maior resistência à tração (26 MPa), seguido do OPA (25 MPa), e sílica (23 MPa). É interessante notar que a incorporação da OPA aumentou o alongamento na ruptura de 7,4%, comparada às demais cargas.

3 Parte Experimental

3.1 Materiais

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Borracha natural - Ciaflex Indústria LTDA, Caxias do Sul – RS. Sólido Granulado escuro Brasileiro Tipo 1/GEB-1. Autoignição: 400°C. Densidade: 0,92 g/cm³.
- Óxido de zinco - Agrozinco Ind. e Comércio Ltda, Caxias do Sul – RS. Sólido. Pó fino, branco. pureza 99,9%. Densidade 5,4 g/cm³. Sublimação: 1800 °C.
- Ácido esteárico - Proquitec Ind. de Produtos Químicos S/A, Caxias do Sul – RS. Sólido branco em escamas. Solubilidade: Insolúvel em água. Ponto de fusão: 56-62 °C. Densidade 0,9 g/cm³.
- Sílica - Ciaflex Indústria LTDA, Caxias do Sul – RS. Pó sólido cinza. Ponto de fusão: 1550-1570 °C. Pureza 98%. Densidade aparente: 150-700 kg/m³.
- Óleo Naftênico: óleo naftênico Agecom 600N da Agecom produtos de petróleo. Possui densidade relativa em 0,9 g/cm³, ponto de fulgor em 200°C e viscosidade cinemática entre 130 – 150 cSt.
- Enxofre insolúvel - Basile Química Ind. e Comércio Ltda, Caxias do Sul – RS. Pureza: 98,5%.
- 2,2-ditiomercaptobenzotiazol (MBTS) - Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda, Caxias do Sul – RS.
- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) - Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda, Caxias do Sul – RS.

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

- MDECR: ativador de processo proveniente da cana de açúcar, em substituição ao óxido de zinco e ácido esteárico da formulação.
- MD600: óleo vegetal derivado da soja, utilizado em substituição ao óleo naftênico da formulação.
- MDCO: proveniente de cereais, tratando-se de carga de enchimento utilizada em substituição à sílica da formulação.

3.2 Preparação das misturas

Nesta parte do trabalho foi realizada a mistura dos materiais e aditivos em um misturador interno conhecido como misturador de rolos (Figura 2), onde dois rolos giram em sentido contra rotacional. Foram feitas misturas nas seguintes variações de composição de acordo com as tabelas seguintes:

Tabela 4: Formulações das amostras (phr)

Aditivo	Composto						
	Padrão	Mod1	Mod2	Mod3	Mod4	Mod5	Mod6
NR	100	100	100	100	100	100	100
Silano	5	5	5	5	5	5	5
ZnO	5	-	-	5	5	5	5
Ácido Esteárico	3	-	-	3	3	3	3
Sílica	50	50	50	50	50	-	-
Óleo Naftênico	5	5	5	-	-	5	5
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,875	2,875	2,5	2,5
MBTS	2	2	2	2	2	2	2
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MDECR	-	3	4	-	-	-	-
MDCO	-	-	-	-	-	20	30
MD600	-	-	-	2,5	3	-	-

O ZnO e o ácido esteárico foram substituídos pelo ativador de processo de fonte renovável – MDECR. Já o óleo naftênico foi substituído pelo óleo vegetal – MD600. Sílica foi substituída pela carga de enchimento vegetal – MDCO. As quantidades de aditivos naturais foram baseadas nos trabalhos de *Gujel et al.*, da Universidade de Caxias do Sul.



Figura 2: Misturador de rolos – UFABC

3.3 Caracterização das amostras

Com o intuito de determinar as características das transformações de cura em cada uma das composições apresentadas, foi realizado um ensaio de reometria para as misturas confeccionadas.

3.3.1 Reologia

Os parâmetros de vulcanização serão obtidos em um reômetro de disco oscilatório tech Pro (modelo Rheo Yech MDPT) (Figura 3), conforme ASTM D 2084-06 [23], à temperatura de 160 °C, amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 10 g. A curva reométrica obtida, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e tempo de vulcanização (t_{90}).

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

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

Onde: M_{90} é o torque a 90% de vulcanização (dN×m) ; M_H é o torque máximo (dN×m) ; M_L é o torque mínimo (dN×m).

Os módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e também $\tan \delta$ foram obtidos neste ensaio.



Figura 3: Reômetro de disco oscilatório tech Pro Rheo Yech MDPT - UFABC

3.3.2 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração por um indentador, sob condições específicas, e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material [13]. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D 2240 05 [24], em um durômetro Shore A Reed, modelo HT – 6510A (Figura 4).



Figura 4: Durômetro Shore A da marca Reed modelo HT- 6510A - UFABC

3.3.3 Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a ASTM D 412-97 [25], Método A, em um equipamento marca *Instron*, (Figura 5). Utilizou-se corpo de prova tipo gravata

(dumbbell) ou tipo C, com espessura de 1 mm em velocidade de 500 mm/min com célula de carga de 500 N.



Figura 5: Máquina de ensaios universal Instron 4202 – UFABC

3.3.4 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas foi obtida através de um experimento de inchamento, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner [26], segundo a qual as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em um solvente apropriado.

A caracterização química das amostras incluiu a determinação da densidade de ligação cruzadas. A densidade de reticulação $[X]$ foi obtida utilizando a equação de Flory-Rehner [26], com a correção de Kraus [27] baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos [28]. As

Amostras foram submetidas a refluxo em acetona (Figura 6) para extração de óleos por 12 horas e em seguida submersas em n-heptano, ao abrigo da luz, à temperatura ambiente, por 24 h. A propriedade foi determinada pela Equação 2.



Figura 6: Extração dos óleos das amostras

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

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

v_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente;

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

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume de n-heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é v_r . O parâmetro de

interação borracha-solvente para o n-heptano-NR é de 0,50, e o volume molar do n-heptano é igual a $147,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [29]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

4 Resultados e Discussões

4.1 Reologia

Os testes para a avaliação da vulcanização do material consistem em fenômenos de mutação física ocorridas na estrutura do polímero [30]. As características reológicas de cura são determinadas nestes testes. As amostras obtidas são ensaiadas por reometria de disco oscilatório para temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

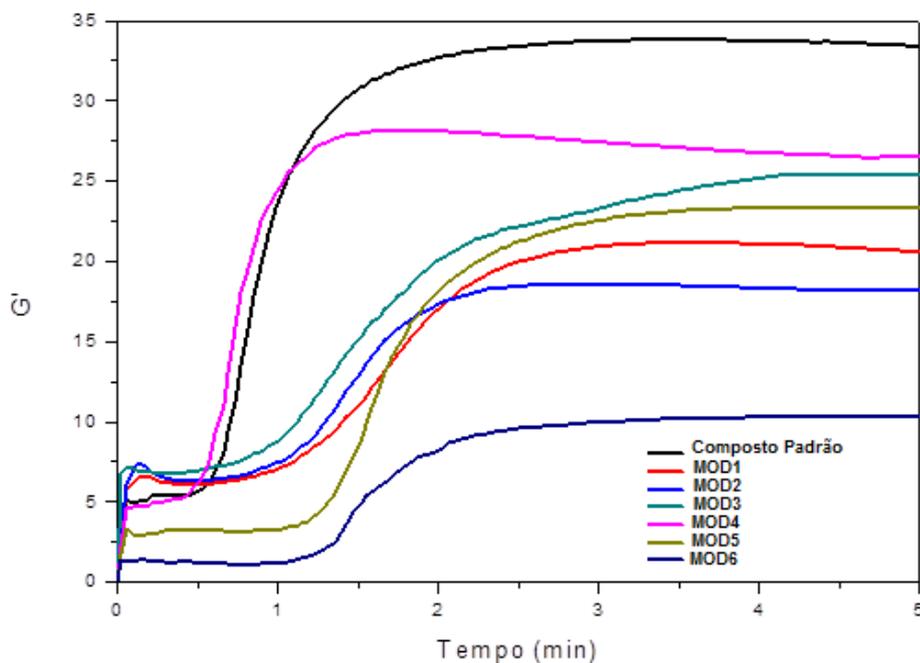


Figura 7: Módulo de armazenamento (G') na temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

O módulo de armazenamento (G') (Figura 7) está relacionado com a elasticidade do material, sendo este relacionado à densidade de ligações cruzadas presentes no elastômero. O módulo de perda (G'') (figura 8) é relativo à viscosidade, ou seja, à dissipação de energia de deformação [31].

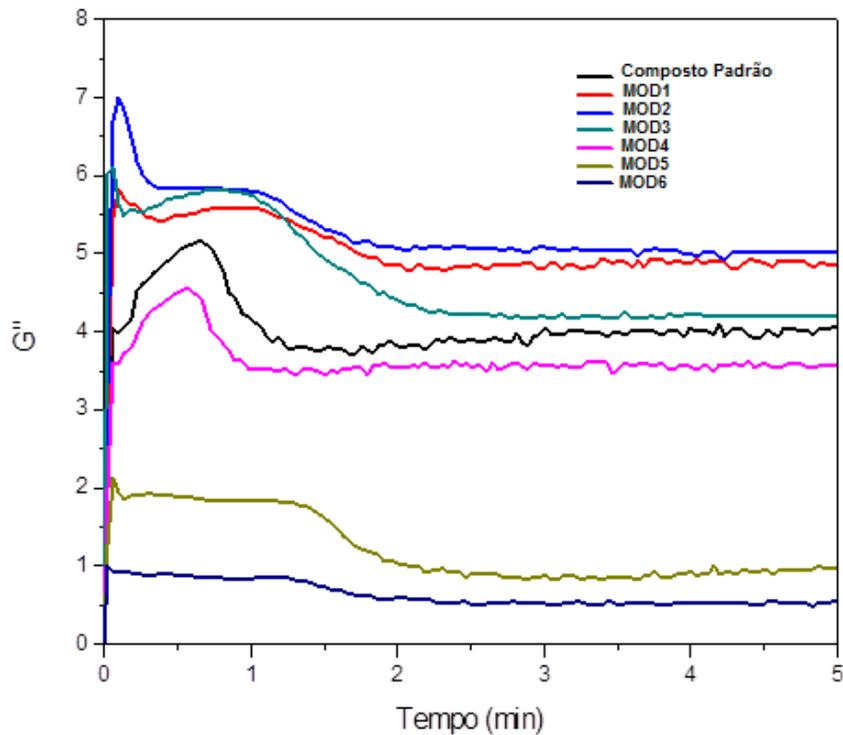


Figura 8: Módulo de perda (G'') na temperatura de 160 °C.

$\tan \delta$ (Figura 9) é a tangente do ângulo formado entre a parte viscosa e a parte elástica do material, de forma que quanto maior a densidade de ligações cruzadas, maior a contribuição da componente elástica em relação à contribuição viscosa.

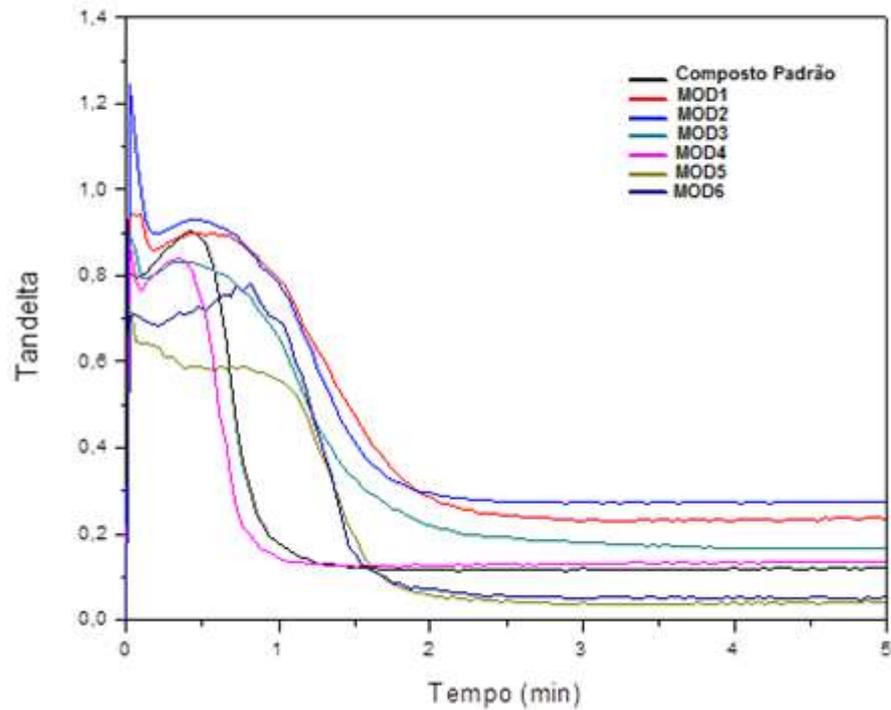


Figura 9: Tan δ (amortecimento) na temperatura de 180 °C.

Para G' observamos que a amostra contendo 3 phr de óleo de soja teve um desempenho mais próximo à amostra Padrão NR. Para G'' , a amostra contendo 2,5 phr de óleo de soja teve comportamento semelhante à amostra Padrão NR, assim como as duas amostras contendo 3 e 4 phr de carga de celulose. Já para tan δ observa-se que as amostras com contendo óleo de soja tiveram comportamento semelhante à amostra padrão.

Tabela 5: Resultados de reometria de torque

Teste ID	M_H	M_L	T_{c90}	T_{s1}
Padrão NR	26.25	5.82	1,33	0,49
3 phr MDECR	10.51	3.57	2,15	1,18
4 phr MDECR	9.36	3.87	2,27	1,25
2,5 phr MD600	6.80	2.07	1,52	1,17
3 phr MD600	26.65	6.36	1,48	1
20 phr MDCO	11.79	1.08	1,46	1,01
30 phr de MDCO	6.07	0.24	2,31	1,35

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade das composições não vulcanizadas, e o torque máximo (M_H) é relativo à rigidez molecular, isto é, à formação de ligações cruzadas [31]. Na Tabela 5 estão os resultados de M_L , M_H e T_{90} e T_{S1} para as composições padrão e com MDECR.

De uma forma geral, verificou-se que os valores de torque mínimo (M_L) das misturas encontraram-se pouco abaixo da amostra padrão, com exceção da amostra que contém 3 phr de óleo de soja, onde houve a obtenção de um valor superior ao da amostra padrão. Isto indica uma ligeira variação, para menos, na viscosidade e processabilidade das composições. Em relação ao torque máximo (M_H), medida da rigidez da matriz elastomérica, observou-se um decréscimo considerável a partir da substituição do ZnO e ácido esteárico pelo MDECR (celulose).

O tempo de segurança do processo (t_{s1}) e o tempo de vulcanização (T_{90}), em comparação à formulação padrão, também ficaram superiores, porém sem muita discrepância, desta forma o composto MDECR configura-se como uma boa alternativa de ativador em substituição ao óxido de zinco [32].

4.2 Dureza

A Figura 10 apresenta os resultados para o ensaio de dureza Shore A para todos os compostos desenvolvidos. Para os compostos com MDECR (Mod 1 e Mod 2), MD600 (Mod 3 e Mod 4) e MDCO (Mod 5 e Mod 6), os valores de dureza diminuíram com a adição destas matérias primas em relação ao composto padrão.

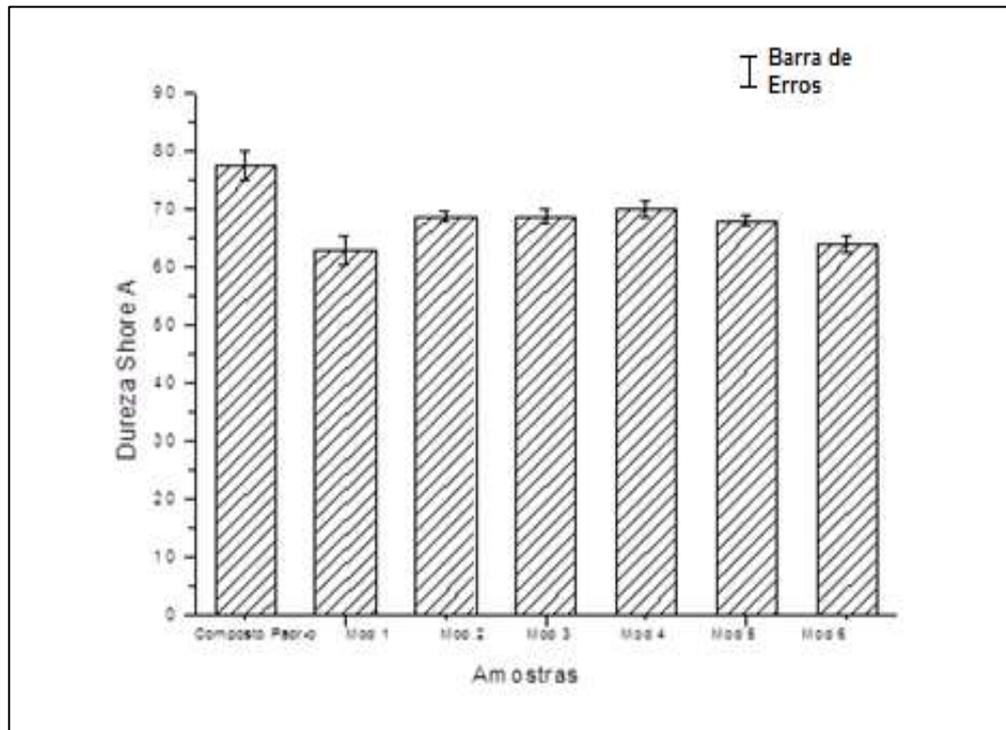


Figura 10: Comparação de dureza Shore A das amostras da tabela 1

Para os compostos com MDECR este resultado era esperado pois isto foi constatado na literatura, onde foram utilizadas outras matérias primas em substituição ao ZnO tradicionalmente empregado [33]. Para os compósitos com adição de MD600, o ocorrido se deve ao efeito que lubrificante deste óleo de soja exerce na interação das cadeias do elastômero [34].

4.3 Tração

Para os resultados de resistência à tração (figura 11), somente as composições com MD600 (Mod 3 e Mod 4), tiveram valores ligeiramente superiores às demais amostras. Isto é devido à sua atuação como lubrificante, pois as cadeias poliméricas são afetadas diretamente por suas propriedades de expansão.

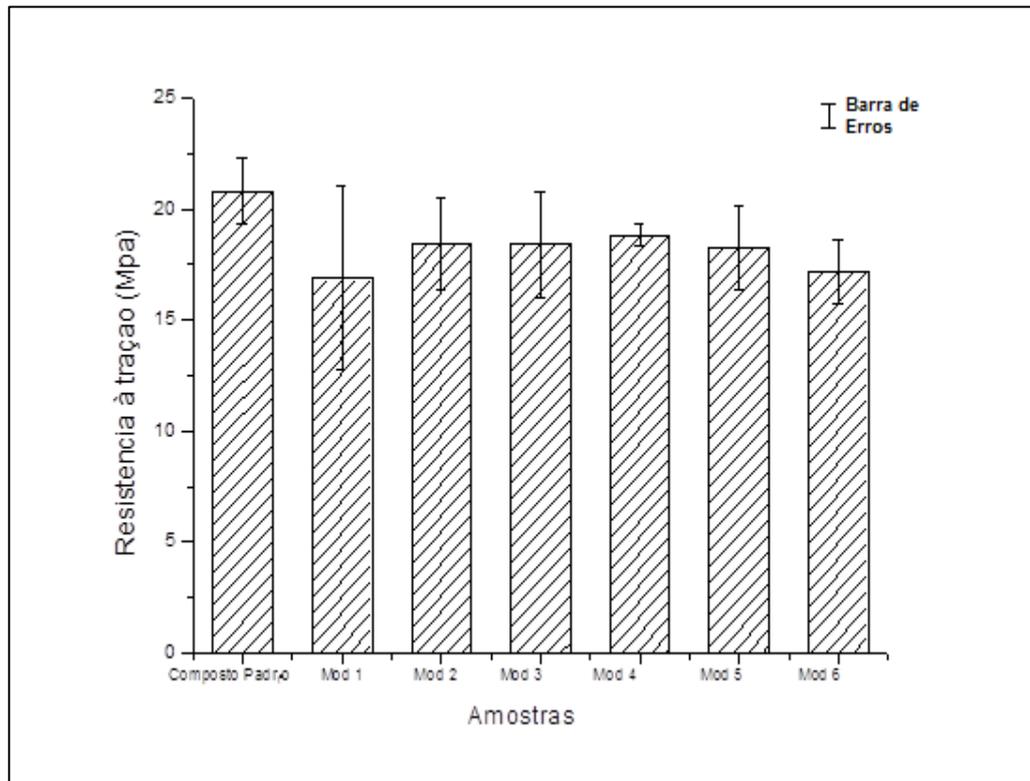


Figura 11: Resistência à tração das amostras da tabela 1

De um modo geral, para todas as amostras modificadas, a resistência à tração pode ter sido afetada pela porosidade durante a vulcanização devido à volatilidade de algum componente ou até por baixa pressão utilizada. Um poro atua como uma falha, portanto, causa menor resistência à tração. Além disso, outros fatores como o tamanho da partícula dos aceleradores e agentes de cura, devem ter uma boa dispersão e distribuição homogênea no composto de borracha, para que a resistência à tração não seja prejudicada.

4.4 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas é o parâmetro que é responsável por manter as características de integridade mecânica da borracha, de tal forma que o material suporte altas solicitações mecânicas e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, pois pode tornar o elastômero frágil e quebradiço uma vez que atua imobilizando as cadeias poliméricas [35]. A Figura 12 apresenta os resultados de densidade de ligações cruzadas, para os compostos modificados e o composto padrão, obtidos no teste de inchamento.

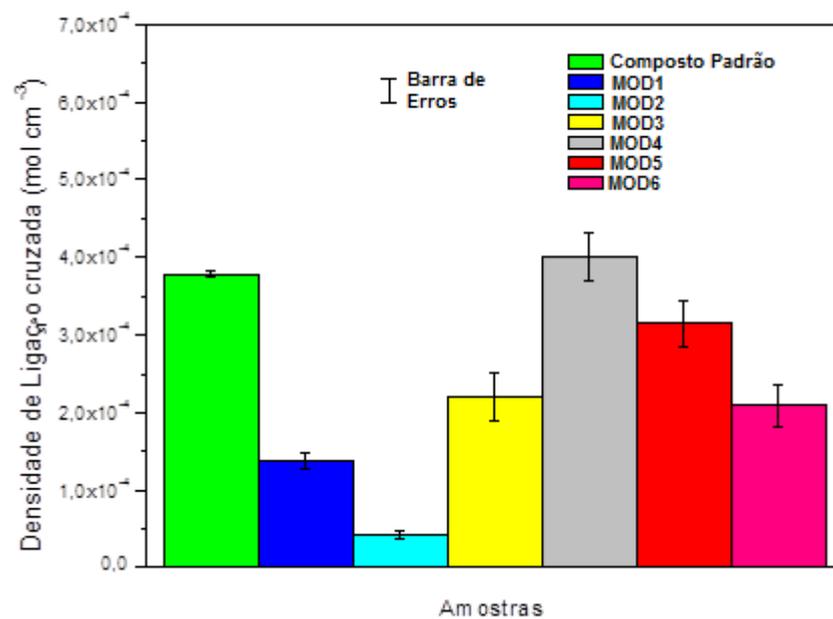


Figura 12: Densidade de ligações cruzadas.

Os resultados de densidade de ligações cruzadas para os compostos desenvolvidos com a adição de MDECR (Celulose) mostraram resultados inferiores quando comparados ao composto padrão. Segundo trabalhos de Heidman *et. al*, O MDECR contém íons Zn^{+2} , os quais reagem com os aceleradores orgânicos da formulação, formando complexos de zinco-acelerador. O ácido graxo da composição e o óxido de zinco, são co-ativadores da

vulcanização e reagem formando estearato de zinco, deixando o Zn^{+2} livres para reagir com o acelerador e o enxofre [36].

A incorporação direta de compostos de estearato de zinco, como é o caso do MDECR, pode afetar negativamente as características de cura e a densidade das ligações cruzadas, como observado na Figura 12. Isto se explica através do fato que o estearato de zinco tem uma menor eficiência como ativador e também provoca um efeito plastificante, em caso de excesso deste componente em comparação com o sistema convencional. A elevada estabilidade dos compostos de zinco também podem reduzir a formação dos complexos com os aceleradores orgânicos e assim afetar o andamento correto do processo de vulcanização [37].

Para os compostos com adição de MD600 (óleo de soja), constatou-se que com o aumento da proporção de óleo vegetal, houve um aumento da quantidade de ligações cruzadas formadas com relação ao composto padrão. A amostra com 3 phr de óleo de soja foi a amostra que mais se aproximou da amostra com componentes padrão. A densidade de ligações cruzadas para os compostos com carga MD60 (trigo) tiveram ligeira variação inferior ao composto padrão. Para o composto com 30 phr de MD60, esta propriedade diminuiu, uma vez que o excesso de carga incorporada impediu a formação das reticulações.

5 Conclusões

No geral, o composto que apresentou melhores resultados, quando comparado ao composto padrão, foi o composto MD600, contendo 3 phr de óleo de soja. Nos resultados reológicos seu G' (módulo de armazenamento) e $\tan \delta$ (fator de amortecimento) foi semelhante ao do composto padrão, assim como os valores de M_H e M_L .

Nos testes mecânicos (Dureza shore A e teste de tração) os compostos contendo MD600 obtiveram melhor aproximação ao composto padrão. Os testes de densidade de ligações cruzadas (inchamento) também evidenciaram a superioridade do óleo de soja na densidade de ligações cruzadas para o composto de 3 phr de MD600.

O menor desempenho dos compostos de MDECR se deve ao fato da baixa densidade de ligações cruzadas constatadas no teste de inchamento, isso leva a um alto G'' que mostra alta perda de energia em forma de deformação e conseqüentemente menor dureza e resistência à tração. É um material que pode ser usado eventualmente quando se exige baixas solicitações mecânicas uma vez que sua reticulação foi baixa.

Para os compostos contendo MDCO, no geral, obtiveram-se resultados próximos da amostra padrão, nos testes mecânicos, apenas tendo pequena variação, para menos, nos valores de dureza e tração e também nos testes de inchamento, de maneira que não interferiu nas reações de reticulação do material, e configurou assim como um bom substituto às cargas convencionais, principalmente a 20 phr.

6 Referências Bibliográficas

- [1] CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC, 7ª edição, 2008.
- [2] CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [3] SREEJA, T. D.; KUTTY, S. K. N. **Cure characteristics and mechanical properties of short nylon fiber reinforced natural rubber-reclaimed rubber blends**. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 42, p. 239-252, 2003.
- [4] SEGRE, N. C. **Reutilização de borracha de pneus usados como adição em pasta de cimento**. Tese de Doutorado – Universidade estadual de Campinas. 1999.
- [5] SCURACCHIO, C. H. et al. **Borracha de pneu desvulcanizada por microondas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 1, p. 46-52, 2006.
- [6] ROCHA, E. C.; LOVISON, PIEROZAN, N. J. *Tecnologia dos Elastômeros*, SENAI-CETEP, São Leopoldo, 2003
- [7] SCHILL, S. **Struktol Rubber Handbook**. 2004.
- [8] PSP GLOBAL. **The Physics of the Rubber**. Disponível para consulta em: <<http://www.pspglobal.com/properties-physics-rubber.html>>. Acesso em 18/04/2012.
- [9] COSTA, P. F. M. ; PINTAUDE, G. **Efeito do envelhecimento no módulo elástico de elastômero EPDM determinado em ensaios instrumentados de dureza com geometria esférica**. In: Seminário Anual em Engenharia Mecânica e Materiais, 09, 2010, Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/eventos/mopp/2010/artigos/ppgem/MOPP2011PPGEMPFM-eiraCosta.pdf>> Acesso em: Outubro 2013.

- [10] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L.Y.; NUNES, R. C. R. **Aspectos históricos da vulcanização**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v.13, n.2, p. 125-129, 2003
- [11] CHANDRASEKARAM, V. C. **Essential Rubber Formulary**. Plastics Design Library.2007.
- [12] RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**, editora Artliber, 2000.
- [13] LOVISON, V. M. H.; Rocha, E. C. da; Pierozan, N. J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. 2 ed., São Leopoldo: SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.
- [14] GAMEIRO, A. H.; SARETA, C. B. Preços do petróleo puxam os da borracha. **Revista Preços Agrícolas**, São Paulo, n. 168, p. 29, out./nov. 2000.
- [15] MORTON, M. **Rubber technology**. Third Edition. Kluwer academic Publishers. 1987.
- [16] COSTA, H. M. et al. **Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 14, nº 1, p. 46-50, 2004.
- [17] HANAFI, I. SALMIAH, I. TSUKAHARA, Y. **Palm Oil Fatty Acid as an Activator in Carbon Black Filled Natural Rubber Compounds: Effect of Vulcanization System**. *Polymer International* ,V. 44, n.4 , p.523-529,1997.
- [18] HANAFI, I.; ANUAR, H.; TSUKAHARA,Y. **Effects of palm oil fatty acid on curing characteristics, reversion and fatigue life of various natural rubber compounds** . *Polymer International* V. 48, p.607-613,1999.
- [19] SIRQUEIRA, A. S.; Reis, R.; Sirelli, L.;Silva, M,V, O. **Nitrigreen a borracha ecológica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 19, p. 10-13, 2009.

- [20] ISMAIL, H. *et al.* **The effects of a silane coupling agente on curing characteristics and mechanical properties of a bamboo fibre filled natural rubber composites.** European polymer Journal, v. 38, p. 39-47, 2002.
- [21] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. **Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz.** Polímeros: ciência e tecnologia, v.13, n.2, p. 102-106, 2003.
- [22] OOI, Z. X. *et al.* **Optimisation of oil palm ash as reinforcement in natural rubber vulcanisation: A comparisson between sílica and carbono black fillers.** Polymer Testing, v. 32, p. 625-630, 2013.
- [23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 2084: Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk meter**, EUA, 2006.
- [24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 2240: Standard test method for rubber property – durometer hardness.** EUA, 2005.
- [25] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 412. “Standard Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers: Tension”**, EUA, 1998.
- [26] FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry.** Cornel University: New York, 1953.
- [27] BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook.** 4. ed., Wiley-Interscience Publication: New York, 1999.
- [28] BILGILI, E.; Arastoopour, H.; Bernstein, B. **Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I.** Process concepts and characteristics. Powder Technology, v. 115, p. 265-276, 2001.

- [29] MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 2 ed., Oxford University press: New York, 1999
- [30] CARLI, L. N., et al. **Materials Science and Engineering**. v. 29, p. 383-386, 2009.
- [31] BALASUBRAMANIAN, M. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire-natural rubber blends. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 133-141, 2009.
- [32] ZANCHET, A. et al. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 23-27, 2007.
- [33] PYSKLO, L.; PAWLOVSKI, P.; PARASIEWICZ, W. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds part I. **KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 60, n. 10, p. 548-553, 2007
- [34] KUKREJA, T. R.; CHAUHAN, R. C.; CHOE, S.; KUNDU, P. P. Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: studies on castor oil and other vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1574-1578, 2002.
- [35] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. **Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.
- [36] HEIDEMAN, G. *et. al.* **Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds**. *Macromol. Symp.*, p.657-667, 2006.
- [37] SANTOS, A. C. S. *et. al.* **Efeito do resíduo do processo de galvanoplastia sobre a vulcanização da borracha natural (NR)**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19, n.3, p. 255-261, 2009.