



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CÂMPUS EXPERIMENTAL DE ROSANA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS - POSMAT

GABRIEL DELTREJO RIBEIRO

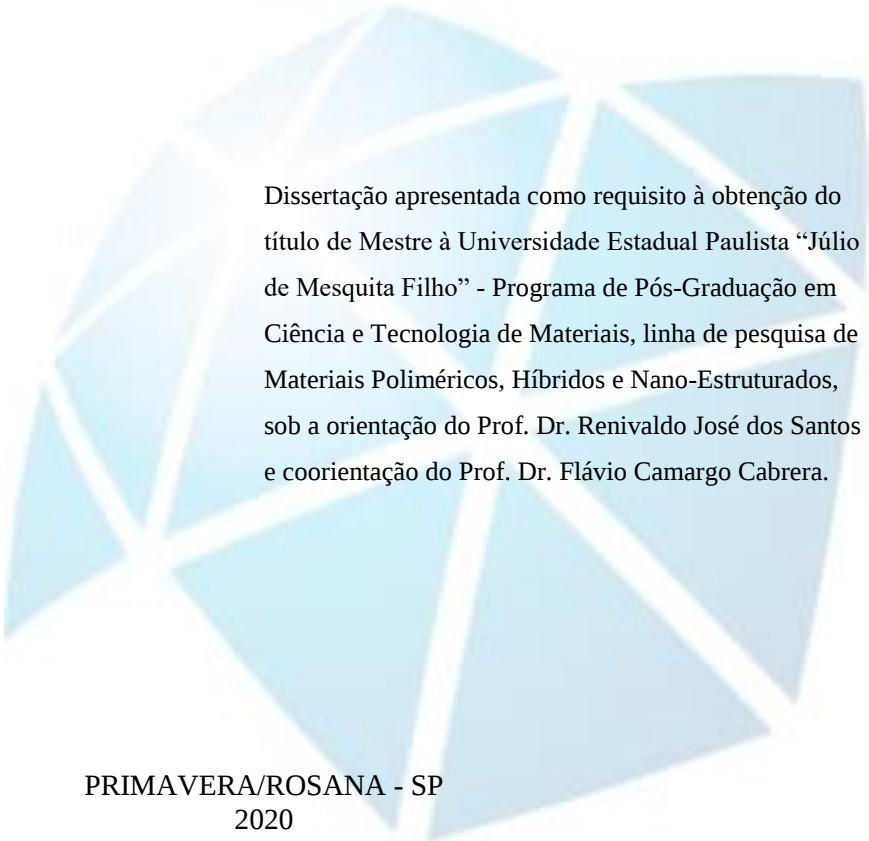
**ESTUDO DO CARBONATO DE CÁLCIO TRATADO COM
AGENTE DE ACOPLAMENTO CHARTWELL NA
SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE SÍLICA EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA NATURAL**



PRIMAVERA/ROSANA - SP
2020

GABRIEL DELTREJO RIBEIRO

**ESTUDO DO CARBONATO DE CÁLCIO TRATADO COM
AGENTE DE ACOPLAMENTO CHARTWELL NA
SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE SÍLICA EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA NATURAL**



Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, sob a orientação do Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos e coorientação do Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera.

PRIMAVERA/ROSANA - SP
2020

Ribeiro, Gabriel Deltrejo

Estudo do carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell na substituição parcial de sílica em compósitos de borracha natural / Gabriel Deltrejo Ribeiro. Rosana, 2020.

159 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus Experimental de Rosana, 2020.

Orientador: Renivaldo José dos Santos

Coorientador: Flávio Camargo Cabrera

1. Compósitos BN-CaCO₃. 2. Vulcanização. 3. Densidade de reticulação. 4. Características de cura. 5. Propriedades mecânicas. 6. Propriedades térmicas. II. Título

Termo de Aprovação

GABRIEL DELTREJO RIBEIRO

" ESTUDO DO CARBONATO DE CÁLCIO TRATADO COM AGENTE DE ACOPLAMENTO CHARTWELL NA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE SÍLICA EM COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL "

**Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à
Universidade Estadual Paulista (UNESP) "Júlio de Mesquita Filho" -
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos
Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia, UNESP Campus de Rosana.

Co-orientador: Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera
Departamento de Física, FCT-UNESP Campus de Presidente Prudente.

Banca Avaliadora:

Prof. Dr. John Fredy Franco Baquero
Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia, UNESP Campus de Rosana.
Primavera/Rosana – SP.

Prof. Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis
Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo.
Presidente Prudente – SP.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GABRIEL DELTREJO RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de janeiro do ano de 2020, às 14:30 horas, no(a) Auditório da Biblioteca - Câmpus de Rosana, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Energia / Campus Experimental de Rosana - UNESP/Rosana, Prof. Dr. JOHN FREDY FRANCO BAQUERO do(a) Departamento de Engenharia Elétrica / Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Câmpus Experimental Rosana, Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS do(a) Toledo / Toledo Centro Universitário, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GABRIEL DELTREJO RIBEIRO, intitulada **Estudo das propriedades de reforço de elastômeros com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento**. . Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS

Prof. Dr. JOHN FREDY FRANCO BAQUERO

Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS

Titulo novo:

Estudo do carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento charitwell na substituição parcial da sílica em compósitos de borracha natural.

Dedico este trabalho aos meus colegas da época de graduação que me incentivaram nessa nova descoberta, principalmente o Pira, ao grupo de pesquisa LTBA que me acolheu com carinho e respeito, a minha amada esposa Silvia, ao meu amado filho João Lucas, a nona, aos meus pais, irmão, sogro, sogra e aos amigos da Contatto Engenharia em que todos não mediram esforços para que eu vencesse esse novo desafio em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar os meus passos e iluminar o meu caminho sempre de mãos dadas comigo.

A minha amada esposa Silvinha por todo apoio, respeito, incentivo, orações, paciência, amor, carinho e compreensão para com as etapas vividas ao longo desse trabalho, em que sempre me motivou e acreditou que esse momento seria possível, aceitando e fazendo os sacrifícios necessários.

A meu amado e lindo filho João Lucas que sempre me recebia a noite em casa com um grande sorriso, abraços e beijos, que foram o combustível e energia para prosseguir e vencer cada etapa e novo desafio.

A minha avó que muito amo, a minha nona Adelaide, que sempre me amou e acolheu, fazendo de tudo por mim, e principalmente pelas orações.

Ao meu avô que está no céu ao lado dos anjos, que muito amo, por ter sido exemplo de pai e sempre ter ficado ao meu lado em todos os momentos.

A minha mãe que é muito especial e iluminada, Vera cheia de graça, que sempre me aconselha e orienta com muito amor, mostrando o caminho a ser seguido, e sempre ora por mim.

Ao meu padrasto Roberto (Roro), verdadeiro amigo e pai, presente em todos os momentos especiais da minha vida, orientando e conversando com amor e carinho.

Ao meu irmão Diego parceiro de todos os momentos, a minha cunhada Nathalia e ao meu sobrinho Pedro que muito amo, pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu sogro e sogra, Silvio e Luzia, por terem acreditado que essa conquista seria possível e principalmente pelo amor, carinho e compressão.

Ao meu cunhado Vagner e a sua esposa Marli, ao meu cunhado Nicka e a sua esposa Jaqueline, bem como aos meus sobrinhos de coração Bruno, Milena, Murilo e Vinícius que aceitaram a minha ausência em vários momentos e sempre tiveram carinho por mim, assim como os respectivos companheiros dos sobrinhos, Raiany, Marcelo, Fernanda e Aninha.

Ao meu Orientador e grande amigo Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos, que nunca esquecerei do que ele fez e faz de forma tão singela por mim, em que no início da graduação me ensinou Cálculo I e agora ensina a fazer ciências.

Ao meu Coorientador e amigo Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera Flavinho pela grande sabedoria, paciência e dedicação, buscando tirar o melhor de todos sempre, além dos vários momentos juntos em que me aconselhou e apoiou, além da grande amizade construída.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job por me receber de braços abertos no grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) possibilitando o avanço científico, além do carinho e atenção que teve comigo.

Ao grande amigo e parceiro Carlos, que fiz ao longo dessa jornada, e que se não fosse pelo incentivo, apoio, momentos de estudos, discussões científicas e muitos cafezinhos essa conquista não teria sido possível.

Ao grupo de pesquisa do LTBA, Cibeli, Fábio Friol, Gabrieli, Laura, Nelissa, Saulo, Sheila Vítor Peixoto, Williene e em especial a Giovani, em que todos me acolheram e orientaram ao longo da pesquisa, momentos que nunca esquecerei e que foram fundamentais, além da grande amizade que foi construída.

Ao Guilherme Dognani que é base e referência no grupo do LTBA, que me recebeu no início de forma ímpar (sem palavras), apresentando cada equipamento, técnica e material, com extrema paciência, além das discussões científicas de extrema qualidade.

Aos funcionários do Núcleo Morumbi da FCT/Unesp de Presidente Prudente Vandinha, Valmir, Thainer, João Guilherme, José Vicente, Paulo Valera, Toninho, Ademir e ao João Candido por terem proporcionado segurança e condições para a realização desse trabalho.

Aos colegas da época da graduação, em especial ao Deuber e ao Elton que me motivaram e serviram de exemplo e referência.

Aos Professores da banca de qualificação e de defesa por terem aceitado o convite para comporem a banca, contribuindo para a melhora do trabalho.

A todos os Professores e funcionários do Programa Posmat, em especial a Thamires Nascimento Parussolo e Leticia Lopes Veronez que além de fazerem um belo trabalho, conseguem nos apoiar e orientar, cuidando para que tudo saia correto.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Unesp pelo auxílio mobilidade discente.

Ao Grupo de Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia e Magnetismo do Instituto de Física de São Carlos (USP), sob a Orientação e Supervisão do Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, pelas Ressonâncias Magnéticas Nucleares.

Ao Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo pela parceria e os ensaios de resistência a tração, em especial ao professor Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis e a Yan Fraga da Silva.

À empresa Aodran do Brasil Ltda que forneceu o carbonato de cálcio ultrafino tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR[®] (agente de acoplamento) para este trabalho.

Aos amigos que fiz na empresa Contatto Engenharia, em que trabalhava na época em que ingressei no programa da Posmat, Mara, Sharisy, Serginho, Domingos e Orivaldo que me incentivaram e acreditaram em mim, pessoas do bem que levo no coração. Em especial agradeço ao Boni (Luiz Bonifácio) que foi um verdadeiro espírito de luz em minha vida, onde por várias vezes deixou de ser o meu chefe e agiu como um pai, aconselhando, orientando e guiando, sendo ele um dos grandes responsáveis por essa conquista.

Ao professor de inglês Jhonny e a Cecília da escola FCE - First Class English de Bauru, que me ajudaram a vencer a barreira da língua inglesa de forma tão carinhosa e acolhedora.

À Glenda e ao LabMMev pelas imagens do MEV, realizadas com muita paciência e eficiência.

Ao meu amigo irmão Gustavo Henrique Ramalho que compartilhou sonhos e ideais, sendo um dos grandes motivadores para o ingresso no programa, sempre acreditando em mim.

¹O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.

²Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.

³Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

⁴Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum,
porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.

⁵Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos,
unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.

⁶Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias
da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias.

(Bíblia Sagrada: Salmos 23:1-6)

Trabalhos apresentados em Congressos durante a execução desta dissertação:

- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Estudo das propriedades de reforço de elastômeros com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento.”* – **Gabriel Deltrejo Ribeiro**, Carlos Toshiyuki Hiranobe, Flávio Camargo Cabrera, Vitor Peixoto Klienchen de Maria, Aldo Eloizio Job e Renivaldo José dos Santos (2018).
- 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – *“Estudo das propriedades reológicas por ressonância magnética Nuclear e inchamento por solvente orgânico da borracha natural com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell®.* – **Gabriel Deltrejo Ribeiro**, Carlos Toshiyuki Hiranobe, Flávio Camargo Cabrera, Aldo Eloizio Job e Renivaldo José dos Santos (2019).

Participação como colaborador em trabalhos apresentados em Congressos durante a execução desta dissertação:

- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Caracterização Mecânica e Reométrica de Elastômeros em Diferentes Sistemas de Reticulação”* – Carlos Toshiyuki Hiranobe, Silva, M. E., Klienchen de Maria, V. P., **Ribeiro, G. D.**, Cabrera, F. C., Job, A. E., Paim, L. L., Santos, R. J. (2018).
- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Propriedades Mecânicas e Reológicas da Substituição Parcial do Negro de Carbono pelo Carbonato de Cálcio Ultrafino em Compósitos de Borracha Natural”* – Vitor Peixoto Klienchen de Maria; Hiranobe, C. T., **Ribeiro, G. D.**, Paiva, F. F., Cabrera, F. C., Job, A. E., Santos, R. J. (2018).
- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Caracterização do comportamento mecânico, reológico e determinação da densidade de ligações em borracha de butadieno estireno (SBR) via inchamento.”* – Harison Franca dos Santos, **Ribeiro, G. D.**, Job, A. E., Santos, R. J. (2018).

- 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – “*Caracterização da borracha natural em diferentes sistemas de reticulação por ressonância magnética nuclear e por inchamento em solvente orgânico.*” Carlos Toshiyuki Hiranobe, **Ribeiro, G. D.**, Cabrera, F. C., Job, A. E., Paim, L. L., Santos, R. J. (2019).
- 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – “*Caracterização térmica e mecânica de compósitos de borracha natural com carbonato de cálcio ultrafino tratado com agentes de acoplamento.*” Renivaldo José dos Santos, Maria, V. P., **Ribeiro, G. D.**, Cabrera, F. C., Hiranobe, C. T., Job, A. E.

RIBEIRO, G. D. **Estudo do carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell na substituição parcial de sílica em compósitos de borracha natural**. 2019. 159f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Primavera/Rosana. 2020.

RESUMO

Durante o processo de fabricação dos artefatos de borracha natural (BN), é possível adicionar cargas, podendo ser combinadas em função das propriedades finais pretendidas. Nesse sentido o carbonato de cálcio vem sendo utilizado como carga de enchimento nas formulações com borracha natural, apenas para aumentar o volume da amostra para a mesma quantidade de borracha implementada, buscando apenas a redução do custo final. Devido a demanda industrial, surge a necessidade de investigar a possibilidade de fazer com que uma carga, ora antes utilizada como enchimento, passe a atuar como carga de reforço mecânico, ou seja, a realização de tratamentos superficiais se torna uma possibilidade viável, para que a carga consiga realizar ligações cruzadas entre as cadeias de carbono da BN. Dessa forma, foi proposto neste trabalho o estudo de compósitos de borracha natural tipo crepe claro com carbonato de cálcio ultrafino tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR[®] para substituição parcial da sílica comercial tratada com silano, buscando identificar a influência deste agente de acoplamento no processo de vulcanização, a fim de melhorar a interação entre a borracha natural e carbonato de cálcio ultrafino. O preparo ocorreu em um misturador aberto de cilindros com a variação de 10 em 10 phr para as cargas, nos híbridos, iniciou-se em 40/00 até 00/40 (sílica/carbonato de cálcio ultrafino), e foi produzida uma amostra controle, com a mesma formulação, porém sem carga, denominada goma pura. Foi possível substituir até 75% da sílica por carbonato de cálcio tratado, mas a melhor resposta foi com a substituição de 25%, pois apresentou a mesma tensão de ruptura de 16,8 MPa, a mesma dureza de 68 Shore A e a perda por abrasão ficou abaixo de 150 mm³/40m, essas propriedades indicam que o carbonato de cálcio ultrafino tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR[®] é potencialmente viável para futuras aplicações industriais.

Palavras Chaves: Compósitos BN-CaCO₃, vulcanização, características de cura, densidade de reticulação, propriedades mecânicas, propriedades térmicas.

RIBEIRO, G. D. **Study of calcium carbonate treated with Chartwell coupling agent in partial replacement of silica in natural rubber compounds.** 2019. 159f. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) - UNESP, Faculty of Sciences, Primavera/Rosana. 2020.

ABSTRACT

During the manufacturing process of natural rubber (BN) artifacts, it is possible to add loads, which can be combined depending on the desired final properties. In this sense, calcium carbonate has been used as filler in formulations with natural rubber, just to increase the sample volume for the same amount of rubber implemented, seeking only to reduce the final cost. Due to industrial demand, there is a need to investigate the possibility of causing a load, previously used as a filler, to act as a mechanical reinforcement load, that is, the performance of surface treatments becomes a viable possibility, so that the cargo is able to cross-link the BN carbon chains. Thus, the main objective of this work is the study of natural rubber composites of light crepe type with ultrafine calcium carbonate treated with 2% of Chartwell C-515.71HR® for partial replacement of commercial silica treated with silane, seeking to identify the influence of this coupling agent in the vulcanization process, in order to improve the interaction between natural rubber and ultrafine calcium carbonate. The preparation took place in an open cylinder mixer with a variation of 10 in 10 phr for the loads, in the hybrids, it started in 40/00 until 00/40 (silica / ultrafine calcium carbonate), and a control sample was produced , with the same formulation, but without load, called pure gum. It was possible to replace up to 75% of the silica with treated calcium carbonate, but the best response was to replace it with 25%, as it presented the same tensile strength of 16.8 MPa, the same hardness of 68 Shore A and the loss by abrasion was below 150 mm³ / 40m, these properties indicate that ultrafine calcium carbonate treated with 2% of Chartwell C-515.71HR® is potentially viable for future industrial applications.

Keywords: NR-CaCO₃ composites, vulcanization, curing characteristics, crosslink density, mechanical properties, thermal properties.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

A	- Acelerador
1/2Mc	- Densidade de ligações cruzadas
¹H	- Duplo-quantum (HDQ) - uma das técnicas de análise do RMN
Al₂O₃	- Óxido de alumínio
ASTM	- Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>).
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATR	- Transformada de Fourier utilizada na análise dos dados do FT-IR (<i>Attenuated total reflection</i>)
BET	- Teoria de Adsorção Multimolecular desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller
BN	- Borracha Natural.
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
Ca²⁺	- Íon cálcio
CaCO₃	- Carbonato de Cálcio
CaO	- Óxido de cálcio (cal virgem)
CBS	- Acelerador de Vulcanização - Sulfenamida de N-ciclohexil-2-benzotiazole
CO₂	- Dióxido de Carbono
CO₃	- Trióxido de carbono
CO₃²⁻	- Íon carbonato
CRI	- Velocidade de cura da análise reométrica
CTAB	- Brometo de cetiltrimetilamonio
CTP	- N-(ciclohexil-tio) ftalimida é inibidore de pré-vulcanização.
DIN	- <i>Deutsches Institut für Normung e.V.</i> é o Instituto Alemão para Normatização.
DMA	- Análise dinâmico-mecânica (<i>Dynamic-mechanical analysis</i>).
DPC	- Ensaio de deformação permanente a compressão sob deformação constante.
DPG	- Acelerador de Vulcanização - Difenilguanidina
DPTTS	- Acelerador de Vulcanização - <i>Dipeutamethylene thiuram tetrasulfide</i>
DQ	- Duplo quântico (<i>Double Quantum</i>)
DQ¹H	- Duplo quântico para hidrogênio (<i>Double quantum for hydrogen</i>).
Dres	- Constante de acoplamento média associada ao vulcanizado no RMN
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura (<i>Diferencial scanning calorimetry</i>)
DTG	- Derivada de primeira ordem da curva do gráfico do ensaio da TGA

E	- Módulo de Young
EDX	- Espectroscopia de energia dispersiva de raio X
EPI	- Equipamento de Proteção Individual
E´	- Módulo de armazenamento
E’’	- Módulo de perda
f	- Função
Fd	- Fração de defeito associada ao vulcanizado no RMN
Fe	- Ferro
FT-IR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (<i>Spectroscopy Fourier Transform Infrared</i>)
H	- Hidrogênio
H₂O	- Água
ha	- Hectare, unidade de área
MBT	- Acelerador de Vulcanização - Mercaptobenzotiazol
MBTS	- Acelerador de Vulcanização - Dissulfeto de benzotiazila
Mc	- Massa Molecular Média
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
m_f	- Massa final
MgCO₃	- Carbonato de magnésio
M_H	- Torque máximo medido no reômetro
m_i	- Massa inicial
M_L	- Torque mínimo medido no reômetro
MM	- Massa molar
MQ¹H	- Múltiplo quântico para hidrogênio (<i>Multiple quantum for hydrogen</i>).
NBR	- Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
NH₃	- Amônia para preservar o látex em estado líquido
O	- Oxigênio
P	- Fósforo
phr	- Partes por 100 partes de borracha (<i>per hundred of rubber</i>)
R	- Cadeia do polímero da borracha natural
RDC	- Acoplamento dipolar residual (<i>Dipole residual coupling</i>)
RMN	- Ressonância magnética nuclear
RMN¹H	- Ressonância magnética nuclear por hidrogênio
RRIM	- <i>Rubber Research Institute of Malaysia</i>
S	- Enxofre

S₂	- Ligação dissulfídicas
S₈	- Anel de enxofre com oitos ligações covalentes
Si	- Silício
Si69	- Silano agente de acoplamento: Tetrassulfeto de bis [3-(trietoxi-silil)-propila]
SiO₂	- Sílica - Dióxido de silício
S_x	- Ligações polissulfídicas
T₂	- Tempo de relaxação efetivo, mobilidade associada ao vulcanizado no RMN
t₉₀	- Tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo
Tan δ	- Tangente de delta - relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento
TBBS	- Acelerador de Vulcanização - N-tert-butil-2-benzotiazol sulfenamida
T_c	- Temperatura de Cristalização
TEM	- Microscópio de Transmissão Eletrônica
T_g	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Análise Termogravimétrica
T_m	- Temperatura de Fusão
TMQ	- Antioxidante
TMTD	- Acelerador de Vulcanização - Dissulfeto de Tetrametiltiuram
TMTM	- Acelerador de Vulcanização - Monossulfeto de Tetrametiltiuram
t_{s1}	- Tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo M _L em uma unidade de torque
uma	- Unidade de massa atômica
vs.	- Versus
CVO	Conteúdo Volátil Orgânico
ZMBT	- Acelerador de Vulcanização - 2-mercaptobenzotiazolato de zinco
ZnO	- Óxido de zinco
ZnSe	- Seleneto de Zinco
Δm	- Variação da massa
ε	- Deformação elástica longitudinal no ensaio de resistência à tração
ε₀	- Amplitude da componente de deformação do ensaio de DMA
σ	- Tensão aplicada no ensaio de resistência à tração
σ₀	- Amplitude da componente da tensão do ensaio de DMA
τ_{DQ}	- Decaimento de magnetização
ΔM	- Variação do torque medido no reômetro
Δt	- Variação do tempo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hevea brasiliensis: a) Diagrama tridimensional de um setor de casca, mostrando a localização dos vasos laticíferos em seções transversais, radiais e tangenciais. b) Flores, semente, frutas, folhas e a seringueira.	27
Figura 2. Estrutura química da borracha poli (cis-1,4-isopreno).	28
Figura 3. Etapas do processo de obtenção da borracha natural tipo crepe claro brasileiro. a) Sangria. b) Coleta do látex. c) Formação das mantas. d) Processo de calandragem e) Processo de crepagem. f) Mantas secas. g) Fardo da BN após pesagem e prensagem. h) Detalhe do crepe claro, textura e flexibilidade.	29
Figura 4. Tipos de ligações de enxofre formadas na borracha natural.	31
Figura 5. Estrutura química da borracha natural vulcanizada através de ligações polissulfídicas.	31
Figura 6. Fluxo geral do processo de vulcanização com acelerador e ativador.	36
Figura 7. Parte I - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. A partir da formação do estearato de zinco, que se originou dos ativadores, ocorre a interação entre o íon zinco e o enxofre presente nas moléculas de ambos os aceleradores, transformando-se em complexos ativos de zinco.	37
Figura 8. Parte II - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. O complexo ativo de zinco se trona um novo complexo ativo de polissulfetos, devido a incorporação da molécula do enxofre. Em seguida é apresentado o ataque do mesmo na instauração do isopreno.	38
Figura 9. Parte III - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. Formação dos precursor polissulfureto ligado ao grupo pendente da cadeia principal do poli-isopreno, do sulfeto de zinco, do 2-mercaptobenzotiazol (acelerador MBT) e do N,N-Dimetilformamida.	39
Figura 10. Parte IV - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. Formação das ligações cruzadas formadas pelos precursores de polissulfuretos nas cadeias principais do poli-isopreno. (1) ligações monossulfídicas. (2) ligações dissulfídicas. (3) ligações polissulfídicas – $x > 2$. (4) ligações cíclicas. (5) grupos sulfídicos pendentes.	40
Figura 11. Estrutura dos hidrocarbonetos aromáticos	42
Figura 12. Estruturas de compostos polares	43
Figura 13. Classificação dos enchimentos de acordo com o tamanho médio de partícula, destaque para as cargas de carbonato de cálcio e sílica que são temas do estudo.	46
Figura 14. Sílica unidade estrutural a) Tetraédrica; b) Fórmula estequiométrica c) Cristal de dióxido de silício.	47

Figura 15. Imagem por Microscópio de Transmissão Eletrônica (TEM) de sílica. Destaque para partículas primárias, os agregados e aglomerados.....	47
Figura 16. Fórmula química do silano - tetrassulfeto de bis [3-(trietoxi-silil)-propila].	48
Figura 17. Representação da ligação da cadeia polimérica e sílica pela ação do silano, bem como a representação da bifuncionalidade do silano ligando a sílica a cadeia polimérica. ...	49
Figura 18. Ilustração sobre a interação de enchimento para borracha para um composto de sílica com silano.	50
Figura 19. Estrutura cristalina de CaCO_3	51
Figura 20. Formação de uma interface entre um substrato inorgânico e um material orgânico para promover a ligação entre os dois materiais diferentes, em que o “M” representa o metal, sem silicone, não tóxico e não cancerígeno, e o “X” pode representar amino, carboxi, carboxi/hidroxi, mercapto, metacrilato, sulfeto, oleofílico.	54
Figura 21. Carbonato de Cálcio a) registro fotográfico b) fórmula química.....	56
Figura 22. Sílica a) registro fotográfico b) fórmula química	58
Figura 23. Silano a) registro fotográfico b) fórmula química.	58
Figura 24. Borracha Natural poli (cis-1,4-isopreno) a) registro fotográfico; b) fórmula química	59
Figura 25. Antioxidante TMQ.....	61
Figura 26. Misturador aberto de cilindros – Makintec, mod. 379M.	63
Figura 27. Processamento da Borracha Natural: do látex a vulcanização.....	66
Figura 28. Compósitos híbridos com sílica e carbonato de cálcio tratado com Chartwell C-515.71HR [®] , em que o primeiro termo da fração indica a quantidade de sílica incorporada e o segundo termo indica a quantidade de carbonato de cálcio, ambos na unidade de phr.....	67
Figura 29. Análise da curva reométrica: velocidade de vulcanização, identificação dos torques mínimo e máximo, tempos pré-cura, ótimo de vulcanização e de reversão.....	70
Figura 30. Representação esquemática da transformada de Fourier para uma série composta pela combinação linear de outras funções senoidais. Em vermelho a série de Fourier e em azul a combinação linear de senos e cossenos que a originam.	74
Figura 31. MEV - Layout e interação. 1-Emissor de elétrons. 2-Lentes do condensador. 3-Bobinas de deflexão. 4-Lente final. 5-Amostra. 6-Detector de elétrons. 7-Amplificador. 8-Imagem cria por varredura linha por linha na tela. 9-Feixe incidente de elétrons. 10-Superfície da amostra. 11-Fonte de elétrons secundários. 12-Fonte de elétrons retroespalhados. 13-Fonte de Raio-X característicos.....	75
Figura 32. Operação do Durômetro e tipos. a) Em perfil. b) Aplicação de carga promovendo a penetração no material. c) Endentadores das escalas de dureza Shore A e D.....	77

Figura 33. Abrasímetro de Tambor Rotativo marca Maqtest.....	78
Figura 34. Modelo C de amostras da ASTM D412, utilizada na avaliação das propriedades mecânicas das amostras de borracha natural, ensaio de tração vs. deformação.....	80
Figura 35. Representação esquemática do ensaio de DSC, com a representação das placas de alumínio com a amostra e a placa de referência vazia, a fonte térmica e o computador monitorando a temperatura e controlando o fluxo de calor.....	81
Figura 36. Curva característica do DSC como exemplo de possíveis alterações da linha de base, bem como alguns picos e suas origens.	82
Figura 37. Representação da tensão aplicada e a deformação sofrida pela amostra e a defasagem entre as ondas no ensaio de DMA	84
Figura 38. Detalhe em corte de um equipamento de termogravimetria.	85
Figura 39. Exemplos de curvas termogravimétricas massa (%) vs. temperatura. a) Reação que ocorre em uma única etapa e numa estreita faixa de temperatura. b) Duas reações quase sobrepostas. c) Duas reações, uma lenta (I) e outra rápida em seguida (II). d) Várias reações secundárias ocorrendo simultaneamente ou próximas à reação principal.	85
Figure 40. Curva reométrica, com 1° de oscilação do disco e isoterma de 150 °C, dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO ₃), alterando apenas os agentes de acoplamento e a goma como referência.	87
Figura 41. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min ⁻¹ e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO ₃), alterando apenas os agentes de acoplamento.....	88
Figura 42. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler e perda de volume por Abrasão medida através de um tambor rotativo com frequência de 40 rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO ₃), alterando apenas os agentes de acoplamento.....	89
Figura 43. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min ⁻¹ e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos de BN com variação de 10 em 10 phr de carbonato de cálcio (CaCO ₃).	90
Figura 44. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min ⁻¹ e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos híbridos de BN com sílica (SiO ₂ + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO₃) tratado com 2% de Chartwell C.515-71HR® , partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica (SiO ₂ + Si69) como referência de comparação.	92
Figura 45. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min ⁻¹ e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos híbridos de BN com sílica (SiO ₂ + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO₃) não tratado , partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica (SiO ₂ + Si69) como referência de comparação.	92
Figura 46. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min ⁻¹ e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos híbridos de BN com sílica (SiO ₂ + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO ₃) não tratado e tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR®,	

partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) como referência de comparação..... 93

Figura 47. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos híbridos envelhecidos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e **carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C.515-71HR®**, partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) como referência de comparação. 95

Figura 48. Comparação da máxima tensão na ruptura dos compósitos padrões (antes do envelhecimento) e dos compósitos após o envelhecimento. 96

Figura 49. Comparação da máxima elongação na ruptura dos compósitos padrões (antes do envelhecimento) e dos compósitos após o envelhecimento. 97

Figura 50. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma. 99

Figura 51. Perda de volume por Abrasão ($\text{mm}^3/40\text{m}$) medida através de um tambor rotativo com frequência de 40rpm, 150 mm de diametro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma. 101

Figura 52. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler e perda de volume por Abrasão medida através de um tambor rotativo com frequência de 40 rpm, 150 mm de diametro e distância nominal equivalente a 40m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e da goma. 103

Figura 53. Representação das vibrações por deformações axiais e angulares. 105

Figura 54. Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR (resolução espectral de 4 cm^{-1} , detector DTGS com 32 scans e analisado sobre uma janela de seleneto de zinco - ZnSe) dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) não tratado, tendo a goma como referência. 105

Figura 55. Detalhe para o intervalo de 2000 a 600 cm^{-1} e zoom entre 1600 a 1500 cm^{-1} da Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR (resolução espectral de 4 cm^{-1} , detector DTGS com 32 scans e analisado sobre uma janela de seleneto de zinco - ZnSe) dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) não tratado, tendo a goma como referência..... 106

Figura 56. Imagens do MEV (amostras quebradas criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro) com aproximação de **200 vezes** para (a) Goma e para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell:(b) 00/40, (c) 10/30, (d) 20/20, (e) 30/10 e (f) 40/00 (Todas as frações estão em phr). 110

Figura 57. Desenho esquemático: a) tendência de concentração das linhas de tensão aplicada a matriz polimérica; b) redistribuição de tensões na matriz polimérica devido à existência de um

defeito; c) redistribuição de tensões na matriz polimérica devido à existência da concentração de cargas ou bolhas representada pelo círculo..... 111

Figura 58. Imagem do MEV com aproximação de 3000 vezes para Goma com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro. 112

Figura 59. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito 00/40 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro..... 113

Figura 60. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito híbrido 10/30 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro..... 114

Figura 61. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito híbrido 20/20 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro..... 115

Figura 62. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito híbrido 30/10 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro..... 116

Figura 63. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito 40/00 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro..... 117

Figura 64. Curva reométrica, com 1° de oscilação do disco e isothermas de 150 °C, dos compósitos híbridos de BN com sílica (SiO₂ + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO₃) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e a goma como referência. 119

Figura 65. Torques característicos do ensaio de reometria 120

Figura 66. Tempos característicos do ensaio de reometria..... 121

Figura 67. Velocidade de cura dos compósitos 123

Figura 68. Densidade dos compósitos híbridos de borracha BN/Si/CC..... 124

Figura 69. Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner (massa $\approx 0,25 \pm 0,05$ g, imersa em tolueno por 5 dias, após segue para a estufa por 24 horas a 60 °C) dos compósitos

híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR [®] e a goma como referência.....	126
Figura 70. Curvas de acumulação de DQ (I_{DQ}) e de referência (I_{ref})	127
Figura 71. Intensidade Normalizada de Duplo Quantum	129
Figura 72. Distribuição da densidade de ligações cruzadas por RMN.....	130
Figura 73. Dres - Constante de acoplamento médio $1/2M_C$	131
Figura 74. Mobilidade das cadeias - Tempo de relaxação efetivo (T_2).....	131
Figura 75. Fração de defeitos - cadeias livres	132
Figura 76. Densidades de ligações cruzadas dos compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR [®] determinadas pelas técnicas de Inchamento e RMN.	133
Figura 77. Curva da Análise Termogravimétrica e DTG para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR [®] e da goma.	135
Figura 78. Curva da primeira derivada da Análise Termogravimétrica (DTG) para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR [®] e da goma.	136
Figura 79. Curva da Calorimetria exploratória diferencial para os compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR [®] e a goma como referência. Usado atmosfera de N_2 com fluxo de 15 ml.min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e massa aproximada de 10 mg.	138
Figura 80. Módulo de armazenamento (E') do DMA dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR [®] e da goma.	139
Figura 81. Curvas de $\tan \delta$ do DMA dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR [®] e da goma.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação sistema de vulcanização, acelerador/enxofre e propriedades.	33
Tabela 2 - Energia de ligação das estruturas químicas.	34
Tabela 3. Relação dos tipos de acelerados e velocidade de cura.	35
Tabela 4. Nomenclatura organofuncional de grupos da Chartwell International Inc.	55
Tabela 5. Composição elementar do carbonato de cálcio (CaCO_3)	56
Tabela 6. Características físico-químicas da sílica precipitada amorfa.	57
Tabela 7. Composição elementar da sílica precipitada amorfa ($10 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$)	57
Tabela 8. Características físico-químicas do silano.	58
Tabela 9. Propriedades de especificação da borracha natural utilizada.	59
Tabela 10. Massa molar e estrutura química dos reagentes.	60
Tabela 11. Especificações técnicas do antioxidante TMQ.	61
Tabela 12. Características físico-químicas do óleo plastificante.	62
Tabela 13. Representação da distribuição das amostras em função das cargas.	64
Tabela 14. Formulação padrão de vulcanização.	65
Tabela 15. Relação entre a escala Shore A e a compressão tátil.	76
Tabela 16. Resumo das condições experimentais para as amostras do DSC em relação a sensibilidade e resolução referente aos dados obtidos.	82
Tabela 17. Propriedades reométricas, com 1° de oscilação do disco e isoterma de 150°C , dos compósitos com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3), alterando apenas os agentes de acoplamento e a goma como referência.	88
Tabela 18. Dados obtidos a partir do gráfico Tensão vs. Deformação.	93
Tabela 19. Dados obtidos a partir do gráfico Tensão vs. Deformação para as amostras envelhecidas.	96
Tabela 20. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma.	98
Tabela 21. Perda de volume por Abrasão ($\text{mm}^3/40\text{m}$) medida através de um tambor rotativo com frequência de 40rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma com as massas iniciais e finais do ensaio bem com as densidades dos compósitos.	100

Tabela 22. Perda de volume por Abrasão ($\text{mm}^3/40\text{m}$) medida através de um tambor rotativo com frequência de 40rpm, 150 mm de diametro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma.	101
Tabela 23. Principais picos evidenciados pelo FT-IR modo ATR (resolução espectral de 4 cm^{-1} , detector DTGS com 32 scans e analisado sobre uma janela de seleneto de zinco - ZnSe) para o compósito de borracha natural (Goma) e para as cargas puras de sílica e carbonato de cálcio.	107
Tabela 24. Análise do EDX da Goma com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.	112
Tabela 25. Análise do EDX do compósito 00/40 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR [®] com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.	113
Tabela 26. Análise do EDX do compósito 10/30 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR [®] com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.	114
Tabela 27. Análise do EDX do compósito 20/20 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR [®] com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.	115
Tabela 28. Análise do EDX do compósito 30/10 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR [®] com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.	116
Tabela 29. Análise do EDX do compósito 40/00 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR [®] com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.	117
Tabela 30. Propriedades reométricas, com 1° de oscilação do disco e isotermas de 150 °C, dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR [®] e a goma como referência.	119
Tabela 31. Densidade dos compósitos de borracha	124
Tabela 32. Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner (massa $\approx 0,25 \pm 0,05$ g, imersa em tolueno por 5 dias, após segue para a estufa por 24 horas a 60 °C) dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$), carbonato de cálcio (CaCO_3) e a goma como referência.	125
Tabela 33. Ressonância Magnética Nuclear (RMN): fração de defeito (F_d), mobilidade dos compósitos (T_2) e constante de acoplamento média (D_{res}).	128

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Borracha natural	26
2.2 Crepe claro brasileiro	29
2.3 Processo de cura da borracha natural	30
2.4 Aceleradores.....	34
2.5 Ativadores	35
2.6 Antioxidantes	41
2.7 Óleos plastificantes	41
2.8 Compósitos.....	43
2.9 Cargas e agentes de acoplamento.....	44
2.9.1 Sílica	46
2.9.1.1 Silano	48
2.9.2 Carbonato de cálcio ultrafino.....	50
2.9.2.1 Chartwell C-515.71HR®	52
3. MATERIAIS	56
3.1 Carbonato de Cálcio tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR®	56
3.2 Sílica e Silano.....	57
3.3 Borracha Natural	59
3.4 Agentes de Cura	59
3.5 Aditivos: Antioxidante e óleo plastificante	60
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	63
4.1 Método de preparação dos compósitos	63
4.2 Métodos de caracterização	68
4.2.1 Comportamento Reológico	68
4.2.1.1 Reometria: estudo da reticulação dos compósitos	69
4.2.1.2 Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner	70
4.2.1.3 Densidade de ligações cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	71
4.2.1.4 Processo de Envelhecimento Acelerado	72
4.2.2 Análise Morfológica e Estrutural.....	73
4.2.2.1 Espectroscopia por Infravermelho FT-IR no modo ATR.....	73
4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74

4.2.3 Comportamento Mecânico.....	76
4.2.3.1 Dureza Shore A.....	76
4.2.3.2 Ensaio de Resistência à Abrasão	77
4.2.3.3 Ensaio de Resistência à Tração.....	79
4.2.4 Comportamento Térmico.....	80
4.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	80
4.2.4.2 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	82
4.2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1 Compósitos com apenas Carbonato de Cálcio	87
5.2 Compósitos Híbridos.....	91
5.2.1 Comportamento Mecânico.....	91
5.2.1.1 Ensaio de Resistência à Tração.....	91
5.2.1.2 Ensaio de Resistência a Tração com Envelhecimento Acelerado	94
5.2.1.3 Dureza Shore A.....	98
5.2.1.4 Ensaio de Resistência à Abrasão	99
5.2.2 Análise Morfológica e Estrutural.....	104
5.2.2.1 Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR.....	104
5.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
5.2.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX)	111
5.2.3 Comportamento Reológico	118
5.2.3.1 Reometria: estudo da reticulação dos compósitos	118
5.2.3.2 Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner	124
5.2.3.3 Densidade de ligações cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	126
5.2.4 Comportamento Térmico.....	133
5.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	134
5.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	137
5.2.4.3 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	139
5.2.5 Análise Econômica	142
6. CONCLUSÃO.....	143
7. PERSPECTIVAS.....	146
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

1. INTRODUÇÃO

A borracha natural (cis-1,4-poliisopreno) é um dos elastômeros renováveis mais importantes devido às suas excelentes propriedades físico-mecânicas com alta resistência a tração, flexibilidade e elasticidade. Apresenta grande versatilidade nas suas aplicações, sendo as mais variadas possíveis, podendo estar na forma de látex ou coagulada e vulcanizada, marcando presença nos mais diversos setores, como na área de dispositivos eletrônicos com armazenamento de energia [1], sensores de deformação [2] e barreira de gás [3]. Em biomateriais aparece em enxertos ósseos [4], regeneração de tecidos [5], nanocompósitos com características do tecido humano [6], função antibactericida [7] e em filmes biodegradáveis [8]. Na engenharia de materiais em asfalto modificado [9], aplicação sísmica [10] e argamassa de cimento modificado [11], em resumo é material de grande potencial tecnológico.

Para obter essas novas propriedades mecânicas, térmicas, elétrica entre outras nos compósitos de borracha voltadas para aplicações de alto desempenho, é essencial que se obtenha alta densidade de reticulação na vulcanização, mas que não seja só realizadas pelo agente de cura, mas também pelas cargas envolvidas como o negro de fumo [12] e a sílica [13], essas amplamente utilizadas pela indústria.

Novas cargas vem sendo testadas para validar o potencial de reforço e a busca por melhores e novas propriedades como a argila (montmorilonita) [14], nanotubos de halloysite [15], nanocompósitos de grafeno [16], sisal e óleo de palma [17], juta [18], coco [19], shell poder [20], cinzas de bagaço de cana [21], foundry waste [22] e resíduos de couro [23, 24] entre outros. Outra possibilidade e avanço são os compósitos híbridos, que é a combinação de mais de uma carga, assim o objetivo é atribuir ao novo material os melhores ganhos de cada carga adicionada, aumentam as possibilidades de interações e resultados diversificados, como a combinação entre fibras curtas de folhas de abacaxi e negro de fumo [25], bambu e sílica [26], cera de carnaúba e nanotubos de carbono [27] e nanossílica e nanotubos de carbono [28].

O problema é que muitas dessas cargas possuem alto valor agregado e outras ainda demandam de tratamentos superficiais caros e complexos, além de algumas vezes apresentarem processamentos inviáveis, com é o caso da sílica que entre as cargas brancas apresenta um dos maiores reforços mecânicos, porém possui alto valor agregado e dificulta o processamento dos compósitos exigindo a adição de aditivos complementares como o polietileno glicol (PEG) que é amplamente utilizado como agente dispersante [29].

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é amplamente utilizado como carga na indústria de plásticos e borracha, é o mineral mais comum, que não possui silício, presente na crosta

terrestre, é utilizado como enchimento, pois a busca é para diminuir o valor econômico do produto final. Em outros termos, dentro das várias cargas claras inertes, o carbonato de cálcio se torna uma boa opção para compor as misturas claras, porém com baixo ou nenhum poder de reforço mecânico.

Reduzir o tamanho das partículas é uma tentativa de melhorar o seu desempenho e aumentar a interação com a matriz polimérica, para assumirem, de forma modesta, o papel de carga de semi-reforço. Entretanto existe a possibilidade de melhorar a interação entre o carbonato de cálcio e a borracha natural realizando tratamentos superficiais com a utilização de agentes de acoplamento como aluminato [30], zirconato [31], titanato [32] e silano [33].

A empresa Chartwell International, Inc. possui no mercado o Chartwell C-515.71HR[®], que é um novo agente de acoplamento orgânico de metal com funcionalidade amino reagente aumentado por ser sintetizado com um complexo de metal neutralizado estável. Genericamente é usado como adesivo e revestimento sendo empregado em metais, plásticos, concreto, elastômeros, madeira e cerâmicas, tem função análoga ao do silano [34].

Dessa forma, o presente trabalho busca desenvolver compósitos de borracha natural tipo crepe claro com carbonato de cálcio ultrafino tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR[®] para substituição parcial da sílica comercial tratada com silano, estudando a influência desse novo agente de acoplamento no processo de vulcanização.

A vantagem e justificativa foram a busca para obter resultados de reforço mecânico similares a da sílica com um menor custo global envolvido, uma vez que existe uma diferença significativa entre os valores dessas duas cargas e entres os agentes de acoplamento utilizados, enquanto que a sílica precipitada amorfa com aspecto de micropérolas da Zeosil 1165 MP (Micro Perola), está R\$20,90¹ por quilograma, o carbonato de cálcio ultra fino sai por R\$2,10² por quilograma (cargas utilizadas nesse trabalho). Em relação aos agentes de acoplamento o Silano Si 69[®] (TESPT - tetrassulfeto de bis [3-(trietoxi-silil)-propila]) está R\$ 55,44¹ por quilograma e o Chartwell C-515.71HR[®] está R\$11,20². Dessa forma se reduz o custo do compósito, mantendo-se as propriedades iniciais e a capacidade produtiva de processamento, ou seja, mantém-se a qualidade e viabilidade do produto.

¹ Os valores relacionados a sílica e ao agente de acoplamento silano foram orçados em empresas do setor da borracha, porém foi solicitado pelos mesmos, que os nomes das empresas não fossem divulgados.

² Os valores relacionados ao carbonato de cálcio e ao agente de acoplamento Chartwell foram orçados na empresa Aodran e em outras empresas do setor da borracha, sendo que também foi solicitado pelos mesmos que os nomes das empresas não fossem divulgados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borracha natural

A borracha é um material que se origina da coagulação do látex extraído da seringueira por um processo que ocorre por meio de circuncisão em parte do tronco da árvore. Esta substância é conhecida pelos povos indígenas do Brasil desde os primórdios, tal que a resina liberada ao sangrar a árvore era usada para confecção de bolas e outros artefatos rudimentares. Durante o processo de colonização dos portugueses, mudas foram levadas para à Europa [35].

A difusão da espécie ocorreu por toda a Europa e Ásia, mas principalmente na Tailândia, Indonésia e Malásia, que até hoje estão entre os maiores produtores de borracha do mundo, as propriedades observadas são superiores às borrachas sintéticas tais como elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão e à corrosão, impermeabilidade e fácil adesão a tecidos e ao aço [36]. Na Inglaterra em 1820 foram fabricados os primeiros fios de borracha utilizados em acessórios de vestuários, ampliando o seu uso e potencialidades.

Atualmente o sudeste asiático possui os maiores produtores de BN sendo a Tailândia, Indonésia, Vietnã, Índia, China e Malásia responsáveis por mais de 80% da produção mundial, em valores para os três primeiros referente a produção do ano de 2017, Tailândia com 4,6 milhões de toneladas (32,3%), Indonésia com 3,6 milhões de toneladas (25,5%) e Vietnã com 1,1 milhões de toneladas (7,7%) representam 65,5% do total mundial [37]. Foram produzidas em 2018 quase 14 milhões de toneladas de BN, um aumento de 4,6% em relação a 2017 [38]. A produção mundial total de borracha nos primeiros seis meses de 2019 foi de 14,0 milhões de toneladas, uma queda de 0,2% em relação a 14,1 milhões de toneladas no período correspondente de 2018 [39].

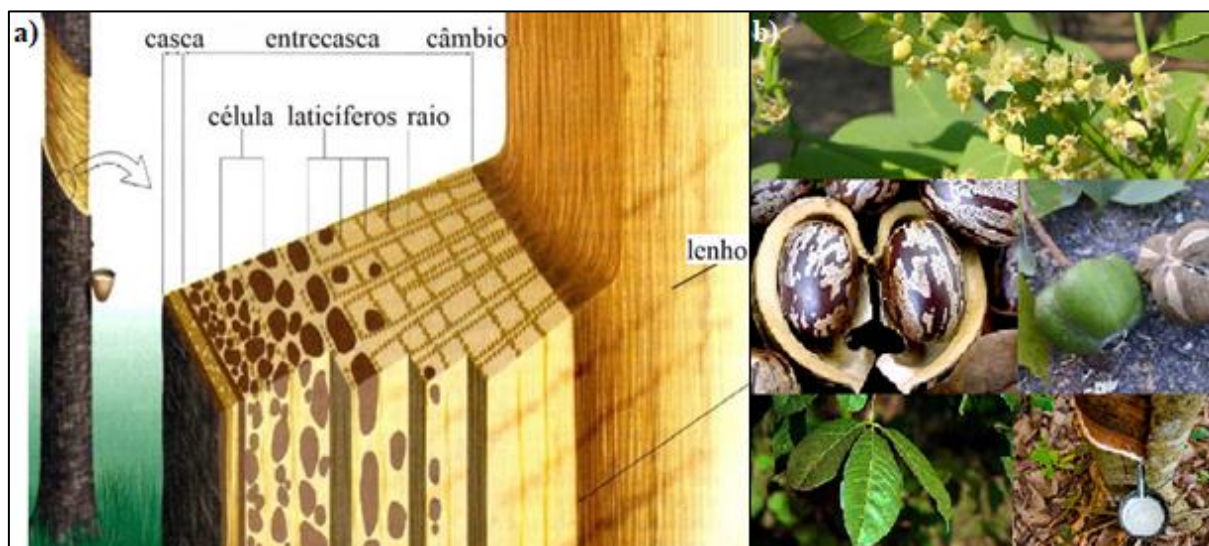
Diante desta perspectiva o Brasil deixou de ser o maior produtor e exportador de borracha natural no início do século XX, para uma produção menor que a metade da sua demanda [36, 40]. Em 2017 atingiu a 11ª colocação no *ranking* de produção com 191 mil toneladas, equivalente a 1,3% do total mundial [37].

As regiões Sudeste e Centro-Oeste do Brasil são responsáveis por quase toda a produção nacional de borracha, pois apresentam as melhores condições climáticas para o desenvolvimento da cultura da seringueira e ao mesmo tempo são desfavoráveis ao mal-das-folhas, principal doença que ataca a mesma [41].

A seringueira está classificada botanicamente como *Angiospermae*, classe *Dicotyledoneae*, família *Euphorbiaceae* e gênero *Hevea* [36], assim a seringueira brasileira é denominada *Hevea Brasiliensis*, o seu látex sofre coagulação espontânea ou por ação de produtos químicos como o ácido acético e fórmico. A adição de amônia (NH_3), logo após a coleta, é realizada a fim de preservar o látex em estado líquido, provocando uma lenta hidrólise dos lipídios [42].

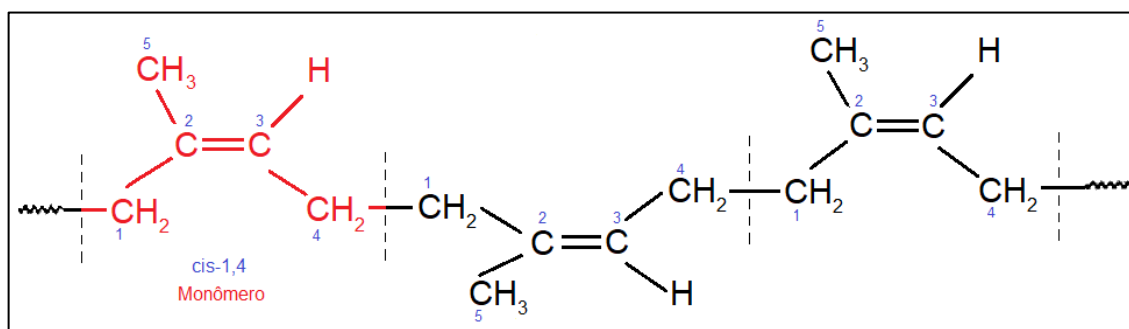
A incisão da faca deve atingir os vasos laticíferos distribuídos no floema, situado entre o córtex (casca) e o xilema, ver Figura 1, que possuem pressão interna de 10 a 12atm, dessa maneira quanto mais espessa for essa região maior é produção de látex [43].

Figura 1. *Hevea brasiliensis*: a) Diagrama tridimensional de um setor de casca, mostrando a localização dos vasos laticíferos em seções transversais, radiais e tangenciais. b) Flores, semente, frutas, folhas e a seringueira.



Fonte: Adaptada de Evert, 2015 [44] e INCAPER, 2013 [45].

A borracha da *Hevea Brasiliensis* é um polímero de alta massa molecular da ordem de 200.000 uma, composta basicamente de poli (cis-1,4-isopreno), na qual as unidades repetitivas da molécula são arranjadas na configuração cabeça-cauda [40], conforme é apresentado na Figura 2. Segundo a sua estrutura química, é classificada como um polímero de cadeia carbônica (polímeros de dienos), quanto ao método de preparação é classificada como polímeros de adição, onde ocorre a quebra das ligações duplas do isopreno e todos os átomos são adicionados na cadeia polimérica, uma vez que ocorre por um processo natural sem que ocorra perda de massa na reação entre os monômeros.

Figura 2. Estrutura química da borracha poli (cis-1,4-isopreno).

Fonte: Mano, 1999 [46].

É o principal exemplo dos materiais plásticos enquadrado como elastômero ao analisarmos o seu comportamento mecânico, em que pode sofrer uma deformação de no mínimo duas vezes ao seu comprimento inicial, retornando 100% ao cessar a força aplicada, em outras palavras possui deformações superiores a 200%, após cessar a ação da solicitação tem rápida recuperação total [40].

As ligações duplas e os grupos metilo em posição alfa, são grupos reativos para a reação de vulcanização com enxofre, sendo as ligações duplas “um pré-requisito para a vulcanização com enxofre”. Estas ligações duplas podem, no entanto, entrar em reações adicionais com o oxigênio ou o ozônio degradando (envelhecer) os compostos [47].

Uma das grandes contribuições para o aumento da produção de borracha é o melhoramento genético, aumentando o nível da produção de 400 kg para 2.500 kg/ha/ano de borracha seca. Um clone é formado por um grupo de plantas obtidas através da propagação vegetativa de uma planta matriz, e todas as árvores de um clone possuem a mesma constituição genética [43].

As variedades com melhores desempenhos são selecionadas e sua propagação ocorre por enxertia, método de clonagem de plantas, promove dessa forma a formação de plantações uniformes, mantendo as características da sua matriz, com alta produtividade já nos primeiros anos, respondam bem a estimulação com baixa intensidade de sangria, resistência a ácaros, fungos e que apresentem crescimento satisfatório antes e depois da entrada da fase de produção, além de outras características de interesse [48]. Um exemplo de alta produtividade é o clone RRIM 600 desenvolvido pela *Rubber Research Institute of Malaysia* – RRIM cultivada no estado de São Paulo [43, 49]. Dessa forma, a seguir, será apresentado o Crepe Claro Brasileiro.

2.2 Crepe claro brasileiro

O Crepe Claro Brasileiro (CCB) é um tipo de borracha com qualidade superior as outras, é originado de seringueiras selecionadas que produzem borracha com alta viscosidade e com baixo teor de pigmentos, minimiza-se a tendência a escurecer por reações enzimáticas, o amarelo claro é devido a presença de β -carotenos. O Látex é diluído até obter um teor de 20% de borracha seca e os pigmentos amarelos são descorados com 0,05% de mercaptano de tolilo.

Uma pequena quantidade de ácido é adicionada e após 3 horas em torno de 10% da borracha se coagula. Em seguida o coagulado coletado é aberto em placas seguindo para nove lavagens liberais através de rolos diferenciais sulcados [50].

O processo mecânico para a obtenção do crepe claro se dá inicialmente pelo processo de calandragem, máquina constituída de vários cilindros, entre os quais corre a BN de modo contínuo, para retirada do excesso de água devido à pressão exercida, em seguida passa pelo processo de crepagem, que tem a função de tornar a superfície mais crespada, transformando a borracha em manta com maior área superficial. Após este estágio, as mantas de borracha são encaminhadas até as máquinas laminadoras, que terão a função de diminuir a espessura sendo posteriormente penduradas nos varais para a pré-secagem. A Figura 3 apresenta as principais etapas que a borracha natural sofre no processo industrial desde a sangria até a prensagem.

Figura 3. Etapas do processo de obtenção da borracha natural tipo crepe claro brasileiro. a) Sangria. b) Coleta do látex. c) Formação das mantas. d) Processo de calandragem e) Processo de crepagem. f) Mantas secas. g) Fardo da BN após pesagem e prensagem. h) Detalhe do crepe claro, textura e flexibilidade.



Fonte: Adaptado de Heron, 2019 [51] e Caetano, 2019 [52].

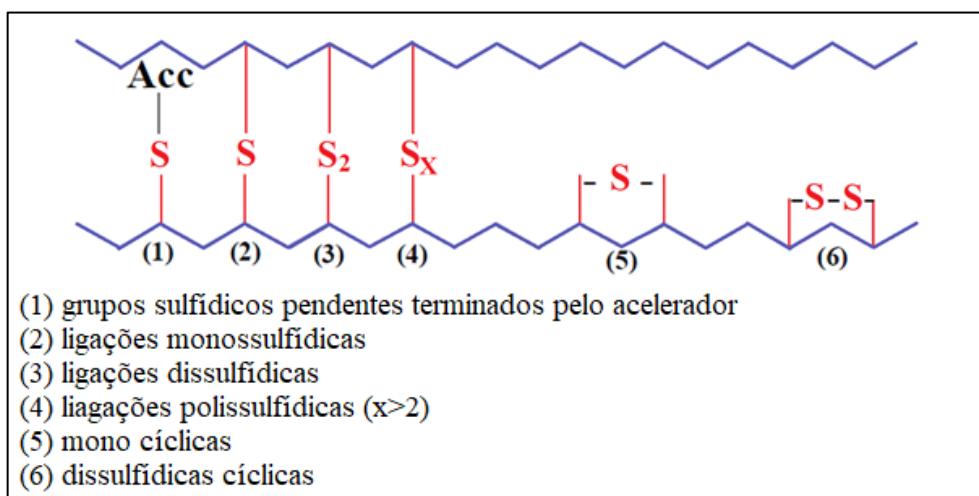
Visando a otimização da secagem são utilizados jatos de ar através de ventiladores, para que ela entre na estufa menos úmida possível, evitando sobrecargas. Após passar por uma pré-secagem, a manta de borracha vai para as estufas de secagem, onde permanecerá durante 72 horas sob temperatura de 50 a 70 °C. As estufas de secagem dos crepes são projetadas para que não entre qualquer quantidade de fumaça no seu interior, assim evita o escurecimento e aderência de cheiro na borracha. Depois deste período o crepe estará pronto para o processamento industrial desejado [53,54].

2.3 Processo de cura da borracha natural

O processo de cura da borracha natural é definido como sendo a conversão da macromolécula da borracha em um retículo tridimensional através da formação de ligações cruzadas promovidas por um agente reticulante. A estrutura formada aumenta a resistência à tração e à elasticidade da borracha, minimiza a tendência à deformação permanente à compressão e reduz a sensibilidade ao calor e ao frio [41].

O processo de cura pode acontecer na borracha natural com os mais diversos agentes reticulantes, como o selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos e outros [55]. Atualmente o agente de reticulação mais usado é o enxofre, devido ao seu valor acessível e a sua eficiência de formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo [56], isso se deve pela sua distribuição eletrônica apresentar maior reatividade com as ligações insaturadas do poliisopreno formando ligações estáveis $C - S_x - C$.

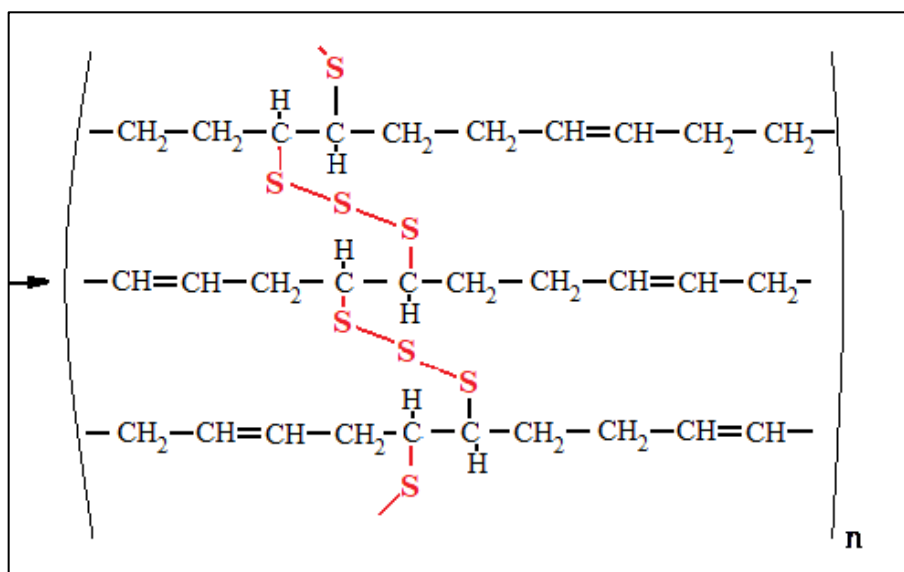
Dessa forma ao incorporar enxofre na borracha natural e elevando a sua temperatura, em que catalisadores facilitam esta etapa, ocorre as quebras das ligações π das duplas ligações do poli (cis-1,4-isopreno), como resultado se tem novas ligações simples, que permitem a união entre as moléculas da borracha através das ligações sulfídicas, monossulfídicas, dissulfídicas ou polissulfídicas, mono e dissulfídicas cíclicas, como mostrado na Figura 4 [54].

Figura 4. Tipos de ligações de enxofre formadas na borracha natural.

Fonte: Santos, 2014 [54]

Em outras palavras, o enxofre promove as ligações cruzadas (“crosslinks”) ao se ligar aos carbonos das cadeias poliméricas da borracha, alterando a mobilidade intermolecular [57, 58].

Como consequência as cadeias são travadas evitando deslizamentos entre si, ver Figura 5, alternado as características iniciais, promove, por exemplo a melhora a resistência à tração mantendo boa elasticidade, boa resistência ao calor até 80-90 °C, boa flexibilidade a baixas temperaturas, até cerca de -55 °C, e excelentes propriedades dinâmicas exibidas durante as solicitações cíclicas [59].

Figura 5. Estrutura química da borracha natural vulcanizada através de ligações polissulfídicas.

Fonte: Modificado de Fogaça, 2017 [60]

As principais características que estão relacionadas ao processo de cura da borracha são: o tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de *scorch* (resistência à vulcanização pré-matura), a taxa de formação dos retículos após o seu início, a extensão da reticulação ao término do processo, o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H) e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que é o tempo em que noventa por cento do torque máximo já foi atingido [61, 62].

O tempo ótimo (t_{90}) de cura é obtido para 90% do torque máximo (M_H) desenvolvido, o que assegura ao processo a não reversão do retículo formado. Além do (t_{s1}) que é o tempo de pré-cura, tempo necessário para aumentar o torque mínimo M_L em uma unidade de medida [63]. Com a equação abaixo, pode-se calcular o valor do tempo ótimo de vulcanização em função dos torques máximo (M_H) e mínimo (M_L) [64, 65].

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

O aquecimento da borracha natural com enxofre resulta em melhorias significativas nas propriedades físicas dos compósitos, mas incorporando apenas ele o tempo de cura é muito alto, maior que cinco horas e os vulcanizados apresentam algumas desvantagens, como por exemplo diminuição das propriedades mecânicas e térmicas após envelhecimento. Até hoje os esforços são direcionados na busca de aperfeiçoar os processos de vulcanização e na tentativa de melhorar a qualidade dos produtos finais [66].

O sistema de vulcanização é composto por vários materiais que são acrescentados à borracha e ao enxofre, para acelerarem a formação de ligações cruzadas, controlando o tempo de reação e o tipo de ligação formada [55, 67].

Abaixo destaque para os mais relevantes:

- a) Agente de Cura: é a substância responsável pela formação de ligação cruzada, exemplos: enxofre, selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos, etc.
- b) Aceleradores: são usados para aumentar a taxa de cura, melhorando as propriedades físicas e resistência a intempéries. Exemplos: dissulfeto de benzotiazila (MBTS), monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM) e aldeído/amina.
- c) Ativadores: reagem com os aceleradores formando complexos que ativam o enxofre presente na mistura, exemplos: óxido de zinco e ácidos graxos.
- d) Outros aditivos: antioxidantes, pigmentos antiestáticos, retardantes de chama, lubrificantes, etc.

Os sistemas de vulcanização são classificados de acordo com a razão entre acelerador (A) e enxofre (S), conforme mostrada na Tabela 1[68]:

Tabela 1. Relação sistema de vulcanização, acelerador/enxofre e propriedades.

Sistema de Vulcanização	Relação Acelerador / Enxofre	Propriedades Conferidas
Convencional	0,1- 0,6	Resistência à flexão e desgaste, não tem bom DPC, ótima resistência ao rasgo.
Semi-eficiente	0,7 – 2,5	Concede ótima resistência à flexão e desgaste, tem médio DPC, ótima resistência ao calor
Eficiente	2,5 – 12,0	Concede pobre resistência à flexão e desgaste, tem ótimo DPC, excelente resistência ao calor.

Fonte: Fan, 2001 [69]

Os sistemas eficientes são empregados em vulcanizados que serão submetidos em aplicações com aquecimento elevado. A presença de cerca de 80% de ligações monossulfídicas confere ao vulcanizado alta resistência ao calor e baixa resistência ao rasgamento e a fadiga, além de baixa compressão [70].

Os sistemas convencionais são aqueles em que o alto teor de enxofre contribui para formação de 95% das ligações do tipo poli e dissulfídicas, o que confere ao vulcanizado propriedades como, baixa resistência à reversão e ao envelhecimento, mas com alta resistência a fadiga e ao rasgamento [71].

Para se obter vulcanizados com propriedades mecânicas e dinâmicas com valores intermediários, além de certo grau de flexibilidade, o sistema mais adequado é o semieficiente, pois a porcentagem de ligações monossulfídicas é de cerca de 50% ficando o restante entre ligações poli e dissulfídicas [73, 74].

A eficiência do enxofre como agente de cura se deve à formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo e também outras vantagens, tais como [54, 75]:

- Fácil ajuste no controle do início da vulcanização;
- Alta flexibilidade durante a compostagem;
- Possibilidade de utilização de ar quente;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Possibilidade de controlar o tamanho da reticulação;
- Baixo custo.

A Tabela 4 fornece um comparativo entre as estruturas químicas e sua energia de ligação, assim a eficiência do processo de cura com enxofre se dá, em grande parte, pelo menor gasto energético necessário para formar as ligações químicas necessárias entre as cadeias poliméricas.

Tabela 2 - Energia de ligação das estruturas químicas.

Tipo de Ligação Química	Estrutura Química	Energia de Ligação (kJ.mol ⁻¹)
Polissulfídico	-C-S _x -C- (x ≥ 3)	< 270
Dissulfídico	-C-S-S-C-	270
Monossulfídico	-C-S-C-	285
Carbono-Carbono	-C-C-	350
Carbono-Carbono	-C=C-	620

Fonte: Junger, 2007 [72].

Outros elementos além dos agentes de cura, aceleradores, ativadores podem ser incorporados a matriz polimérica alterando as propriedades mecânicas e térmicas finais do compósito, podendo ainda assumir a função de facilitador ao longo do seu processamento.

Em síntese, as etapas de vulcanização ocorrem em três [76]:

- I) Inicialmente os aceleradores formam um agente sulfurante ativo;
- II) Formação das ligações cruzadas;
- III) Reações pós-reticulação, em que ocorre o encurtamento da reticulação e à degradação.

Dessa forma serão apresentados a seguir os tópicos referentes a aceleradores e ativadores antes de apresentar as cargas trabalhadas.

2.4 Aceleradores

Devido a reação ser lenta com apenas o enxofre, acrescenta-se no processo para deixá-lo mais rápido e eficiente os acelerados e ativadores [77].

Existem vários tipos de aceleradores com estruturas e efeitos distintos e de acordo com sua atividade no processo de vulcanização eles podem ser divididos em quatro grupos diferentes, conforme apresentado na Tabela 3 abaixo [78].

Os aceleradores de vulcanização em borracha natural apresentam uma série de vantagens, como a redução da temperatura necessária para vulcanização que está relacionado a energia de ativação necessária, a redução do tempo de vulcanização, a redução das quantidades de enxofre utilizado, possibilita a incorporação de cargas e auxilia na redução da degradação térmica e oxidativa [79].

Tabela 3. Relação dos tipos de acelerados e velocidade de cura.

Tipos	Abreviações	Classificação	Velocidade de Cura Relativa
Tiazóis	MBT, MBTS, ZMBT	Primários	Moderado
Sulfenamidas	CBS, MBT, TBBS	Primários	Moderado com alto tempo de <i>scorch</i>
Guanidinas	DPG	Secundários	Lento a moderado
Tiurans	TMTD, TMTM, DPTTS	Secundários	Ultrarrápido

Fonte: Blow, 1982 [78].

No processo de vulcanização também são adicionados os ativadores, sendo que o ativador mais utilizado é o óxido de zinco. Na maioria das vezes ele é usado combinado com ácido esteárico, formando um sal, que junto com os aceleradores formam um complexo intermediário que reage com o enxofre e aumenta a taxa de reação [80].

Os retardadores e inibidores de pré-vulcanização, também podem fazer parte do sistema. Os retardadores prolongam o início da reação de vulcanização e reduz a densidade de *cross-linking*, entre os materiais mais utilizados temos ácidos orgânicos, ácido benzoico e salicílico. Já os inibidores, o mais utilizado é o N-(ciclohexil-tio) ftalimida (CTP), cuja função é prolongar o período de indução [81].

2.5 Ativadores

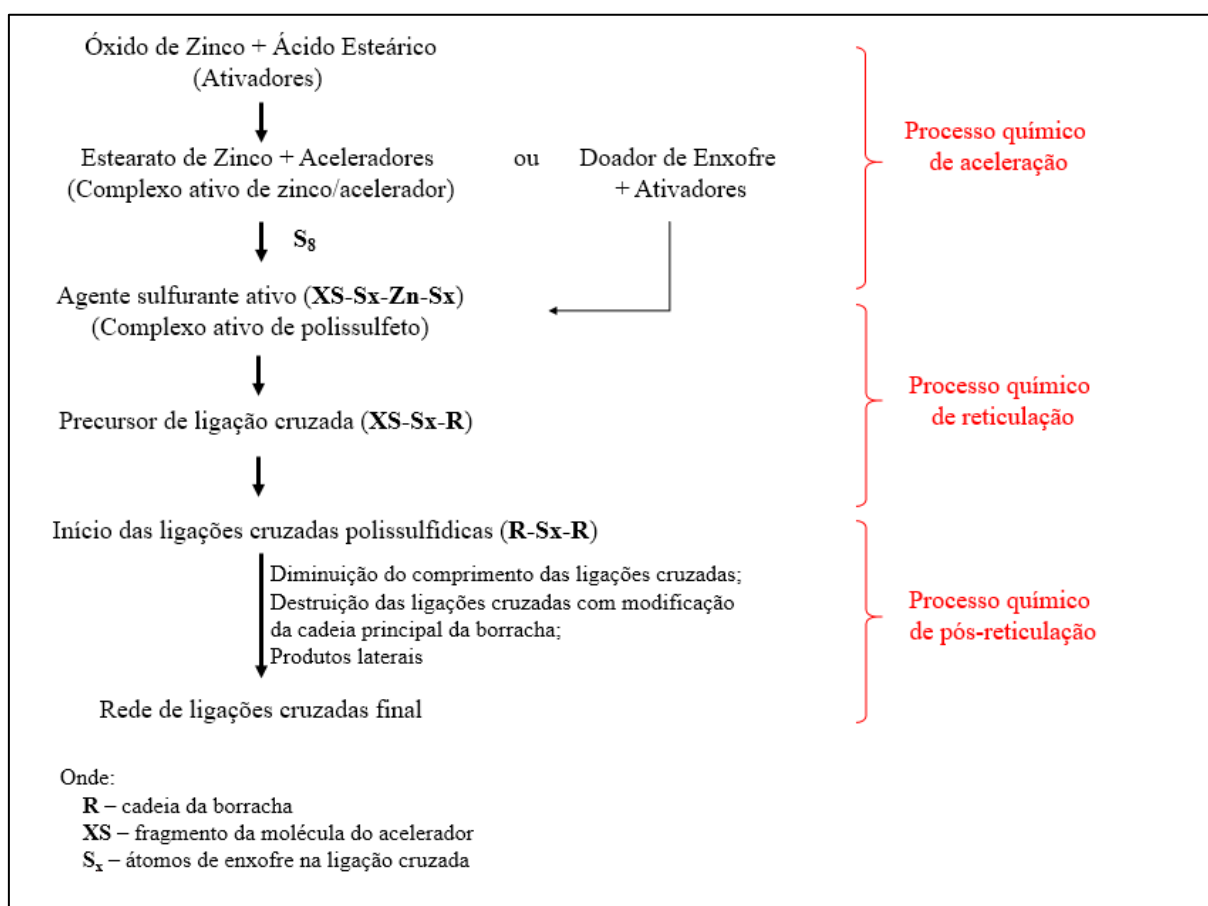
O processo de vulcanização se inicia a partir da reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico formando o estearato de zinco, que reage com o acelerador dando origem a um

complexo bastante reativo. Por sua vez este complexo reage com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel S_8 , para formar um agente sulfurante [82].

Posteriormente, o agente sulfurante reage com as cadeias da borracha para formar um precursor das ligações cruzadas, que subsequentemente leva a formação das ligações cruzadas polissulfídicas [83].

Neste meio tempo, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido à formação de ligações laterais como decomposição ou dessulfurização de precursores, que não contribuem para a formação das ligações cruzadas [55]. Abaixo é apresentado a Figura 6 com o fluxo geral do processo de vulcanização.

Figura 6. Fluxo geral do processo de vulcanização com acelerador e ativador.

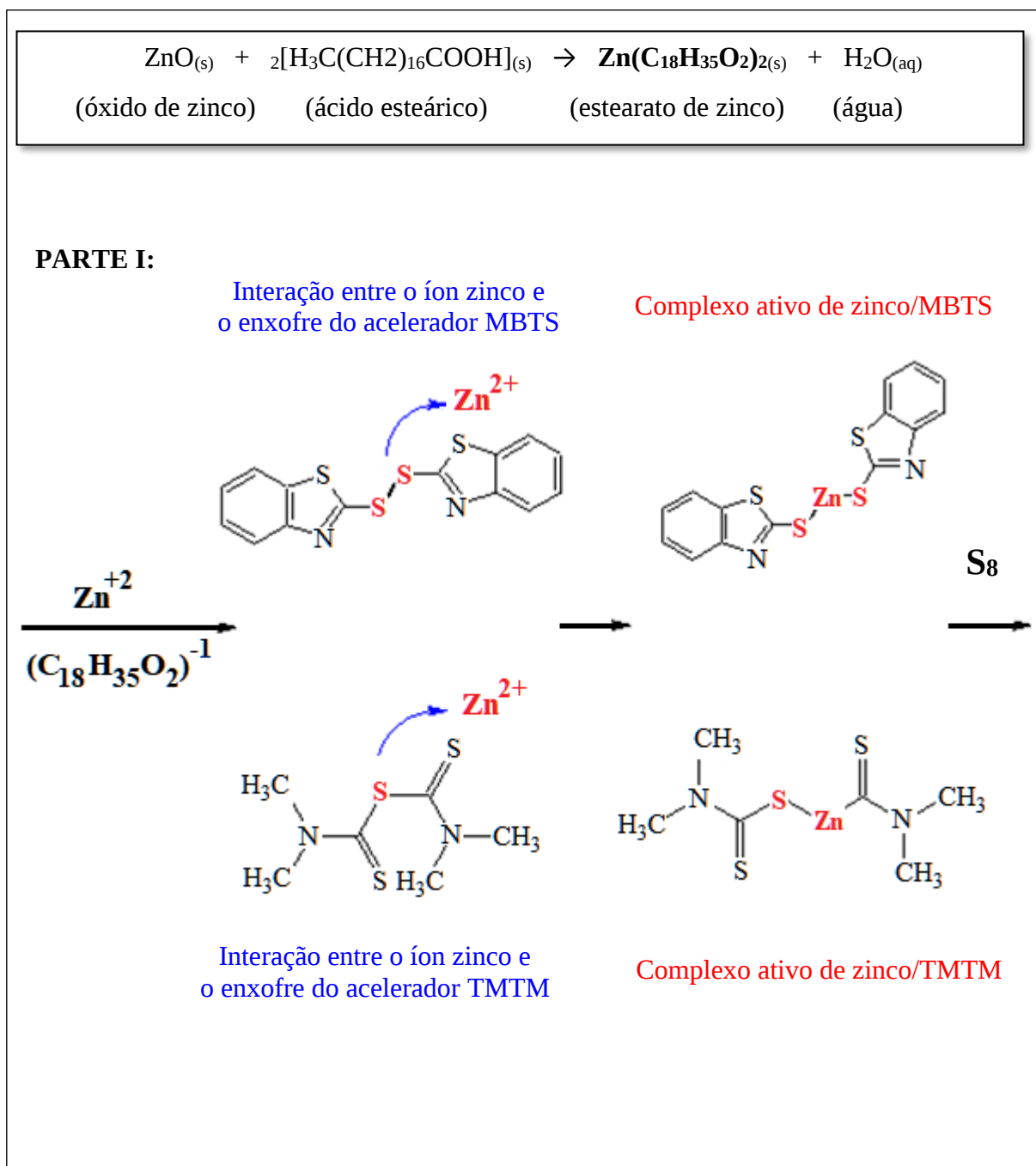


Fonte: modificado de Joseph, 2015 [84].

Finalmente, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sobre maturação e, durante esse processo, a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a formação de ligações monossulfídicas) e/ou decomposição de ligações cruzadas polissulfídicas ocorrem [82].

A seguir é exposto o mecanismo de vulcanização em quatro partes utilizando enxofre na presença dos aceleradores usados neste trabalho, bem como os agentes de ativação.

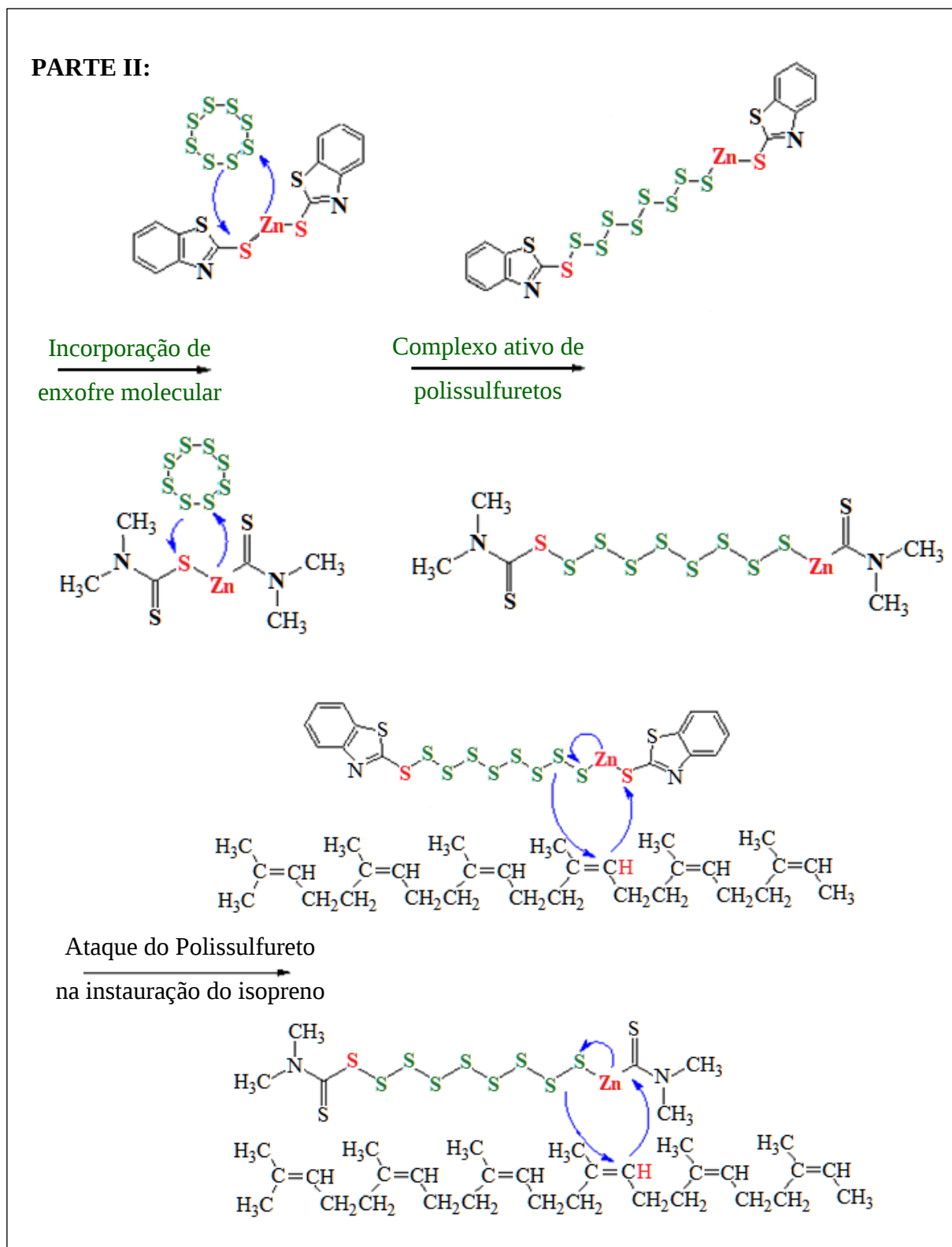
Figura 7. Parte I - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. A partir da formação do estearato de zinco, que se originou dos ativadores, ocorre a interação entre o íon zinco e o enxofre presente nas moléculas de ambos os aceleradores, transformando-se em complexos ativos de zinco.



Fonte: Hiranobe, 2019³.

³ Estrutura fornecida pelo engenheiro químico Carlos Toshiyuki Hiranobe graduado na UFPR e aluno do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, em Primavera/Rosana-SP, em fev. de 2019.

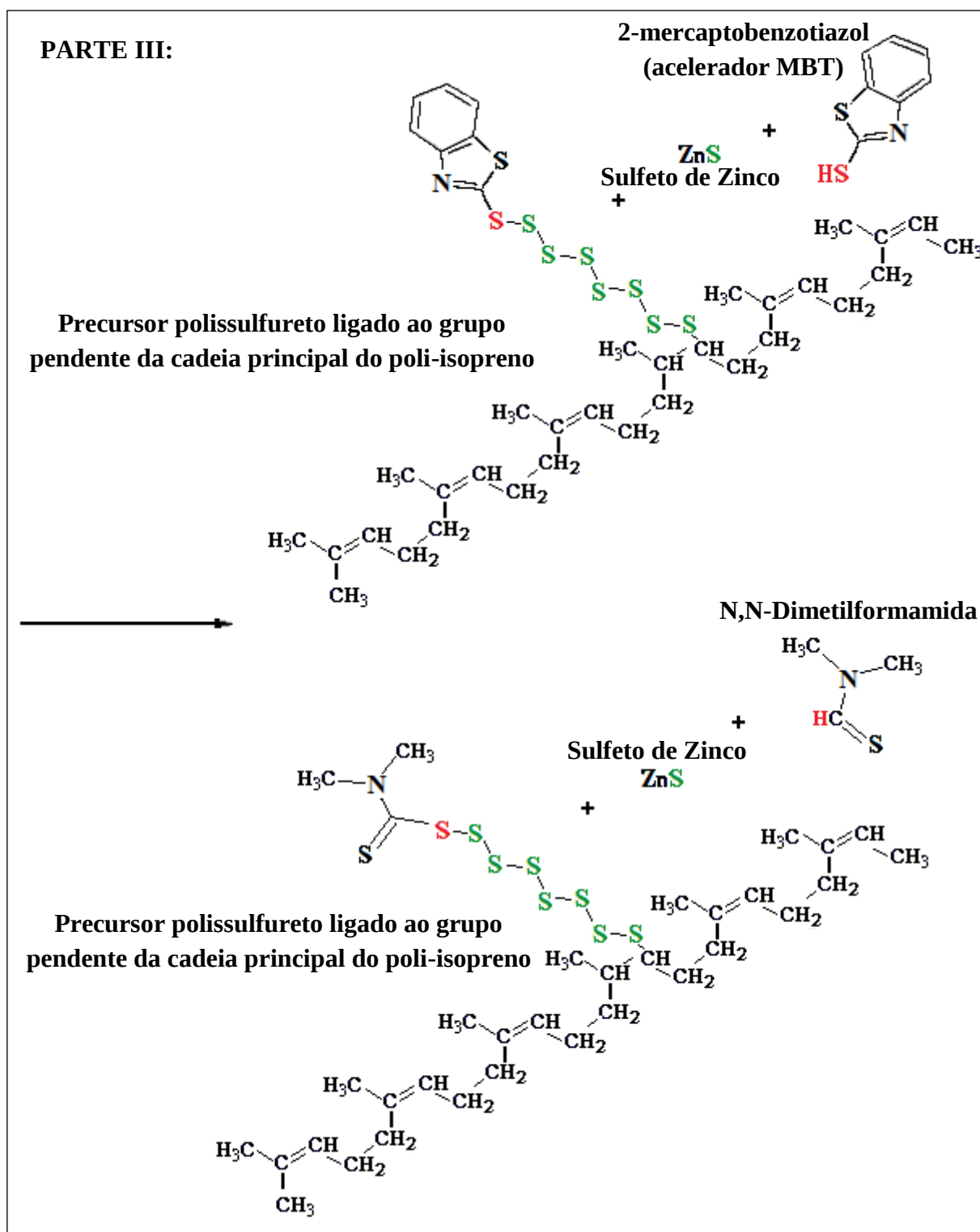
Figura 8. Parte II - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. O complexo ativo de zinco se torna um novo complexo ativo de polissulfetos, devido a incorporação da molécula do enxofre. Em seguida é apresentado o ataque do mesmo na instauração do isopreno.



Fonte: Hiranobe, 2019⁴.

⁴ Estrutura fornecida pelo engenheiro químico Carlos Toshiyuki Hiranobe graduado na UFPR e aluno do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, em Primavera/Rosana-SP, em fev. de 2019.

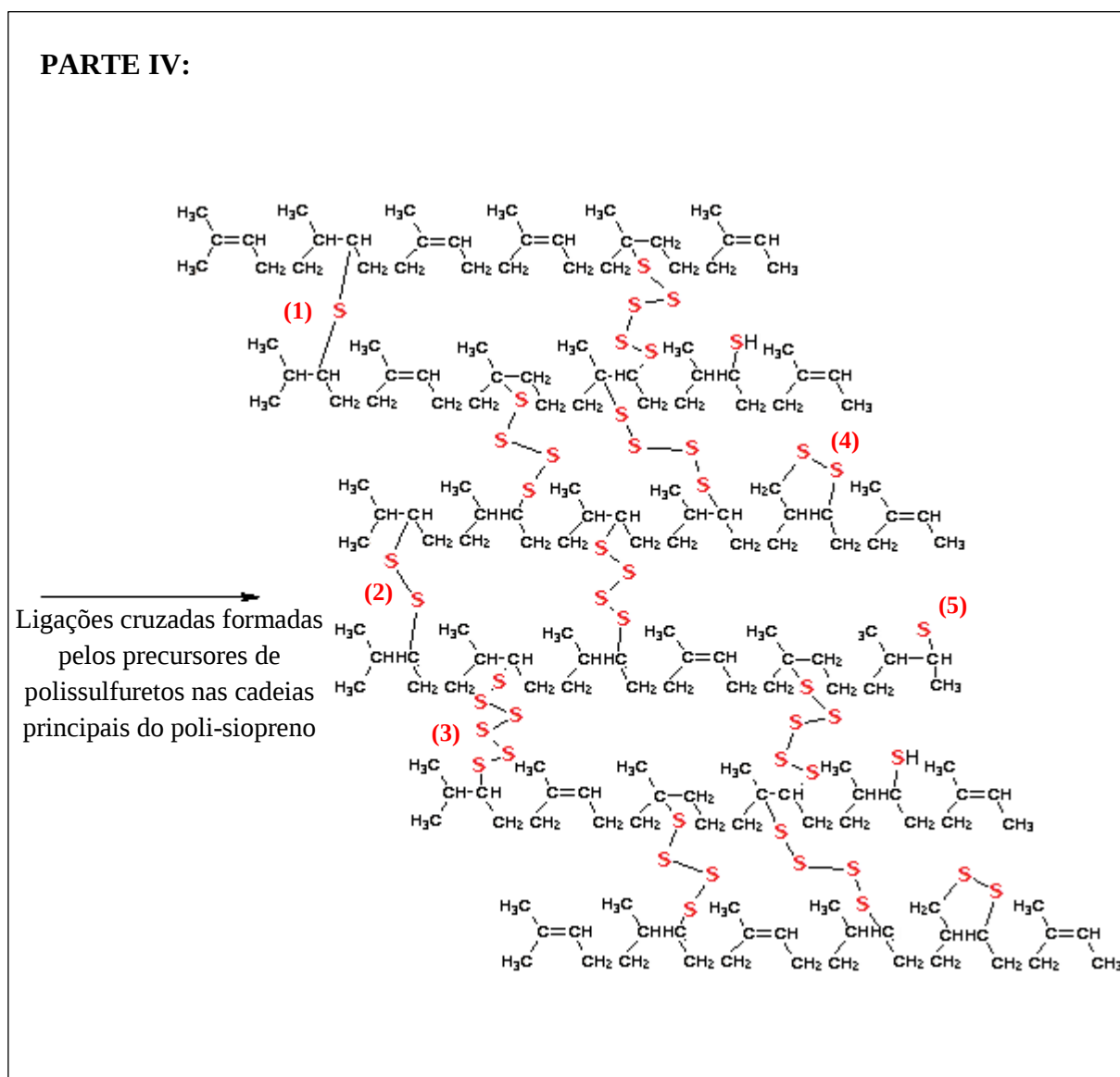
Figura 9. Parte III - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. Formação dos precursor polissulfureto ligado ao grupo pendente da cadeia principal do poli-isopreno, do sulfeto de zinco, do 2-mercaptobenzotiazol (acelerador MBT) e do N,N-Dimetilformamida.



Fonte: Hiranobe, 2019⁵.

⁵ Estrutura fornecida pelo engenheiro químico Carlos Toshiyuki Hiranobe graduado na UFPR e aluno do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, em Primavera/Rosana-SP, em fev. de 2019.

Figura 10. Parte IV - esquema do mecanismo de vulcanização com enxofre e os aceleradores MBTS e TMTM. Formação das ligações cruzadas formadas pelos precursores de polissulfuretos nas cadeias principais do poliisopreno. (1) ligações monossulfídicas. (2) ligações dissulfídicas. (3) ligações polissulfídicas – $x > 2$. (4) ligações cíclicas. (5) grupos sulfídicos pendentes.



Fonte: Hiranobe, 2019⁶.

A vulcanização a base de enxofre consiste basicamente na formação de pontes de enxofre nas instaurações das cadeias poliméricas da borracha, provocando a mudança no estado do composto de (cru) plastificado para vulcanizado elástico. Estas pontes de enxofre são chamadas ligações cruzadas, podendo ser monossulfídicas, dissulfídicas, polissulfídicas, ligações cíclicas e grupos sulfídicos pendentes, ver Figura 10 [83].

⁶ Estrutura fornecida pelo engenheiro químico Carlos Toshiyuki Hiranobe graduado na UFPR e aluno do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, em Primavera/Rosana-SP, em fev. de 2019.

Outras substâncias podem ser adicionadas, ainda, no processo de vulcanização a fim de melhorar a qualidade do produto final ou facilitar o processamento e a dispersão das cargas, portanto, o item a seguir versará sobre antioxidante e o óleo plastificante.

2.6 Antioxidantes

Os materiais vulcanizados devido a interação com a atmosfera, em especial o oxigênio e ozônio, e a exposição a temperaturas altas (absorção do calor) promovem alterações nas suas propriedades mecânicas e térmicas.

Nas borrachas essas mudanças são comumente observadas no decorrer do tempo podendo ocasionar a destruição parcial ou completa. As possíveis consequências são despolimerização, fadiga, fragilidade, rachaduras e até desintegração.

A sensibilidade da borracha ao oxigênio se dá a existência de grupos insaturados na molécula, que possuem tendência de aumentar com a temperatura. Como consequência o material endurece e fica frágil e craquelado. Ozônio ou estresse dinâmico (fadiga) levam a rachaduras na superfície do artefato de borracha. Dessa forma se faz necessário o uso de antidegradantes, que são produtos químicos que protegem os vulcanizados contra influências externas degradativas [85].

2.7 Óleos plastificantes

Os plastificantes são incorporados à matriz polimérica com duas finalidades principais, auxiliar o processamento e atuar como agente modificador das propriedades do vulcanizado.

Assim, uma dessas funções principais é diminuir a viscosidade do composto, portanto aumenta a sua plasticidade, melhorando a sua processabilidade em todas as fases, em outras palavras, promove a lubrificação interna na matriz, facilitando a incorporação dos agentes e demais componentes promovendo a homogeneização desejada, os principais processos são a extrusão, calandragem e moldagem [54].

Outro ponto importante é a capacidade de melhorar a dispersão e incorporação das cargas na matriz polimérica. Além de reduzir a temperatura de vulcanização auxiliando no fator econômico, uma vez que diminui como consequência o consumo de energia ao longo do processo da mistura, também aumenta o nível de pegajosidade do composto não vulcanizado.

Com o agente modificador das propriedades do vulcanizado, pode-se:

- Diminuir a dureza do vulcanizado;
- Melhorar a flexibilidade do vulcanizado;
- Diminuir o módulo;
- Diminuir a tensão de ruptura;
- Aumentar o alongamento na ruptura;
- Aumentar a resistência ao rasgo;
- Diminuir a temperatura de transição vítrea T_g ;
- Diminuir a formação de cargas eletrostáticas.

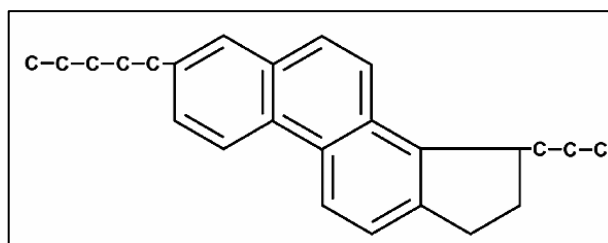
Os plastificantes utilizados na Indústria da Borracha são de naturezas variadas: são produtos de origem natural (vegetal, animal ou mineral) e são ainda muitos produtos de origem sintética.

Os óleos de origem mineral derivados do petróleo são frações do petróleo bruto com altos pontos de ebulição, que variam numa ampla gama de temperaturas e são constituídos por misturas de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, que se apresentam em estruturas mais ou menos complexas. Podemos caracterizar estes óleos de duas maneiras:

A classificação estrutural divide os óleos em quatro grupos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos olefínicos ou alcenos, hidrocarbonetos naftênicos e hidrocarbonetos parafínicos [86].

Em relação ao que foi utilizado nesta pesquisa vale destacar que os hidrocarbonetos aromáticos são aqueles que possuem na sua estrutura o anel benzênico, ver Figura 11.

Figura 11. Estrutura dos hidrocarbonetos aromáticos

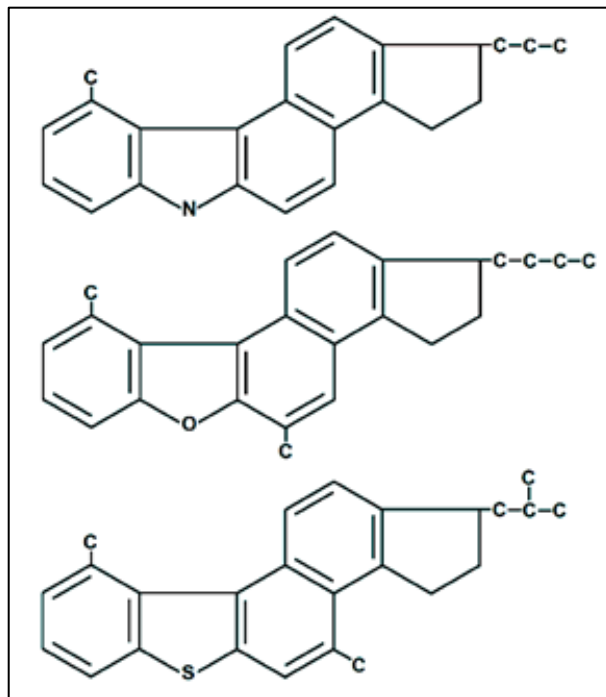


Fonte: Caetano, 2019 [86].

Os compostos polares são obtidos dos componentes do óleo solúveis em éter de petróleo, seguida de precipitação com ácido sulfúrico a 85%. Trata-se de compostos polares e insaturados. Comunicam às borrachas pegajosidade (tack), melhoram a tensão de ruptura e

aumentam a dureza dos vulcanizados. Se o teor de azoto for elevado, aumentam a velocidade de vulcanização, atuando como um acelerador moderado e aumentando também a tendência dos compostos à pré-vulcanização. Atuam também como um peptizante, contribuindo para a degradação das cadeias moleculares das borrachas, ver Figura 12.

Figura 12. Estruturas de compostos polares



Fonte: Caetano, 2019 [86].

A seguir será apresentado a definição de compósito, termo que até aqui foi utilizado mas não esclarecido.

2.8 Compósitos

Os compósitos são materiais multifásicos produzidos artificialmente, pela combinação de dois ou mais materiais.

A obtenção de compósitos é a obtenção de um novo material que tenha características dos materiais constituintes (polímeros, metais e cerâmicas e outros). Muitos compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas tais como rigidez, tenacidade e resistências mecânicas à temperatura ambiente e à alta temperatura [87].

Materiais compósitos são compostos por duas fases, no mínimo. Uma chamada de matriz, que é continua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. A fase matriz tem a

função de proteger, ligar ou separar as partículas presentes no compósito e, também transferir a carga para a fibra. A fase particulada ou fibra tem a função de reforçar o material recebendo parte da tração imposta à matriz.

As propriedades dos compósitos dependem das características da matriz e da fase dispersas. O tamanho das partículas dispersas, bem como, sua geometria interfere negativa ou positivamente nas propriedades finais dos compósitos.

Os compósitos podem ser classificados de acordo com as características da matriz e da fase dispersa. Os mais comuns são o compósito com matriz cerâmica, com matriz polímero, com matriz metálica, além dos compósitos híbridos, laminar entre outros [88].

Os compósitos de matriz cerâmica são aqueles formados por uma matriz do tipo óxido de alumínio com fase dispersa, a zircônia. A combinação desses materiais oferece aumento significativo na tenacidade do compósito. Já os compósitos de matriz polimérica são aqueles em que a matriz é uma resina polimérica reforçada por fibras, como a fibra de vidro. Os compósitos com matriz metálica são constituídos de ligas de alumínio, magnésio titânio ou cobre e as partículas são carbono, carbetto de silício ou boro. Estes compósitos têm larga aplicação em situações que exijam resistência térmica, abrasiva, alta rigidez, entre outras.

Os compósitos híbridos são aqueles em que há uma matriz e dois tipos de fibras ou partículas dispersas. Um exemplo deste compósito são as resinas poliméricas que contem fibras de vidro e carbono dispersos. A combinação destes materiais torna o compósito mais rígido, mais resistente ao impacto, ao mesmo tempo em que, esta combinação diminui custo do produto final [89].

Os compósitos laminares são aqueles compostos por folhas ou painéis bidimensionais que possuem uma direção preferencial de alta resistência, tais como encontrados na madeira e em plásticos reforçados por fibras contínuas e alinhadas.

2.9 Cargas e agentes de acoplamento

A norma ISO 1382/2012 dispõe que carga é um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado, em quantidades relativamente grandes, às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou econômicas” [90]. Isto é, na medida que aumenta o volume de carga (menor valor econômico comparado a borracha), diminui o volume de borracha, consequentemente, diminuindo o custo do produto final, razão econômica [54].

A busca por facilitar o processamento é outra importante razão (razão técnica), sendo fundamental na medida que será empreendido ao processo menor tempo e menor gasto

energético, (processos de calandragem e extrusão), além de atribuir novas propriedades ao vulcanizado como módulo, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, resistência ao rasgo e resistência ao desgaste [91]. Só se justifica aumentar o custo do produto com a incorporação de carga quando o material é específico devido a um uso nobre, como o uso de nanotubos de carbono [28].

As cargas são classificadas devido às suas interações (inertes ou não), segundo ao seu poder reforçante e pelas suas cores [54], dividindo-se em:

a) Cargas de Reforço:

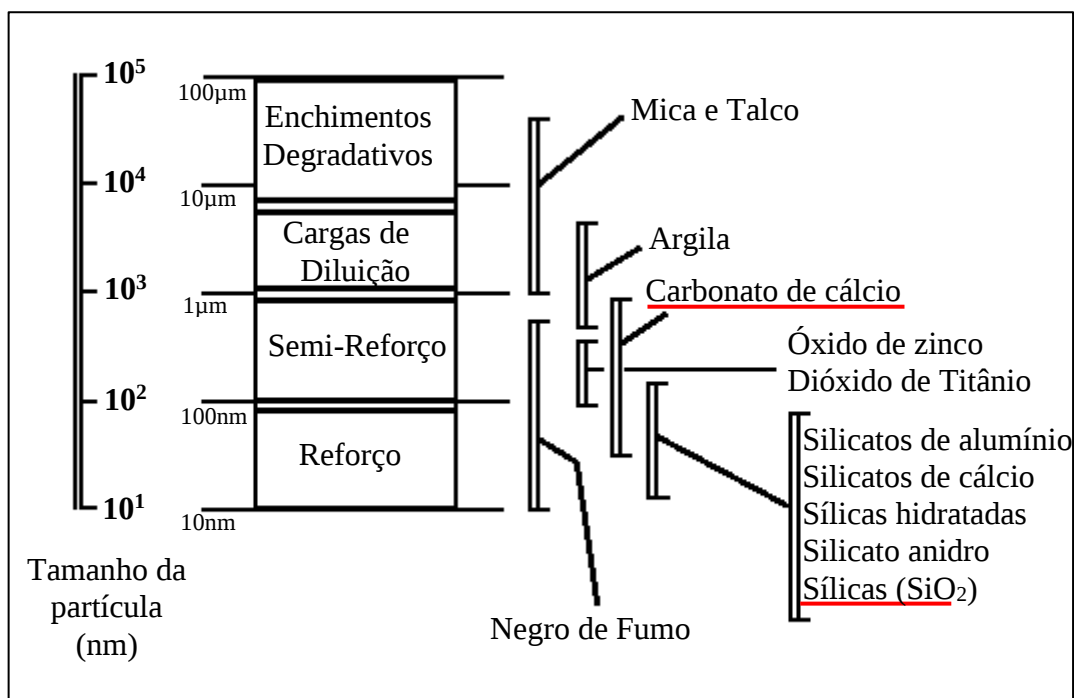
- i. *Branças*: sílica, carbonato de magnésio, silicatos, fibras de vidro;
- ii. *Pretas*: negro de fumo;
- iii. *Poliméricas*: resina amídica, fenólica, ureia, estirênica, olefínica.

b) Cargas Inertes:

- i. *Branças*: caulim, carbonato de cálcio;
- ii. *Pretas*: asfalto, grafite, borracha reciclada;
- iii. *Diversas*: celulose e seus derivados.

Com relação ao tamanho das partículas temos que as que exercem função de reforço mecânico possuem estruturas inferiores a 100nm, como exemplo temos o negro de fumo e a sílica precipitada, porém as partículas de carga que se encontram no intervalo de 100nm e 1µm são as partículas que contribuem parcialmente para o reforço mecânico, classificadas como cargas de semireforço, transitando nesse intervalo temos o carbonato de cálcio que dependendo do tratamento de obtenção, influência direta no tamanho final da partícula, pode passar de carga de semireforço para carga de reforço, a Figura 13 apresenta os limites das partículas vinculadas ao seu tamanho médio, os limites não são rígidos e sim apenas um parâmetro que auxilia a análise para os diferentes papéis ligados aos tamanhos das partículas [59].

Figura 13. Classificação dos enchimentos de acordo com o tamanho médio de partícula, destaque para as cargas de carbonato de cálcio e sílica que são temas do estudo.



Fonte: Kruzalak, 2016 [59].

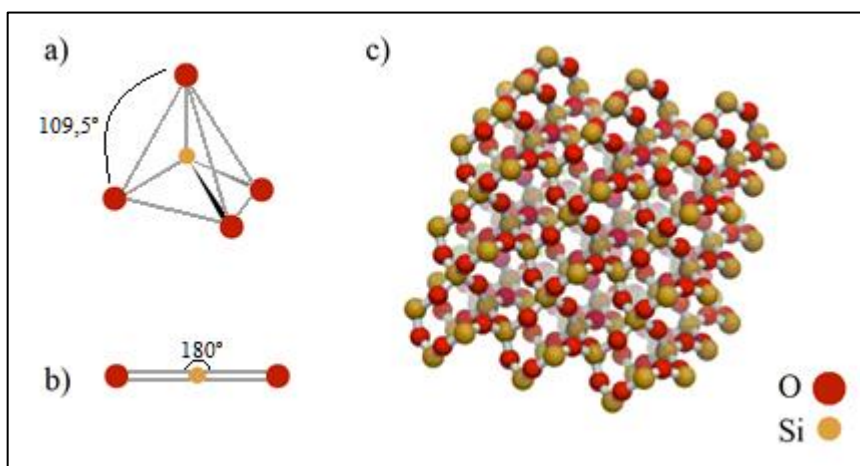
Devido ao foco do estudo a seguir serão abordados sobre as cargas brancas a sílica precipitada e o carbonato de cálcio.

2.9.1 Sílica

A sílica existe sob a forma cristalina e amorfa. Em ambas, a unidade estrutural básica é o tetraedro de SiO_4 . Na sílica cristalina os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular que abrange todo o cristal. Ou seja, cada cristal apresenta uma fórmula estequiométrica média, SiO_2 (ver Figura 14) [92]. Existem três formas principais de sílica cristalina: quartzo, cristobalita e tridimita. Além destas, dois tipos de sílicas cristalinas podem ser formados sinteticamente, são elas a coesita e a stishovita [93].

A produção de sílica precipitada amorfa pode ser realizada por muitos processos, de modo sucinto, inicia-se com uma solução aquosa de sílica (usualmente silicato de sódio e ácido sulfúrico), passando pela hidrólise, e por fim a condensação. Outra forma de obtenção é a sílica pirogênica, possui elevada pureza, ao invés de substâncias líquidas são usados gases, consiste na queima de clorosilanos na presença de oxigênio e hidrogênio em temperaturas superiores a 1.000°C [94].

Figura 14. Sílica unidade estrutural a) Tetraédrica; b) Fórmula estequiométrica c) Cristal de dióxido de silício.

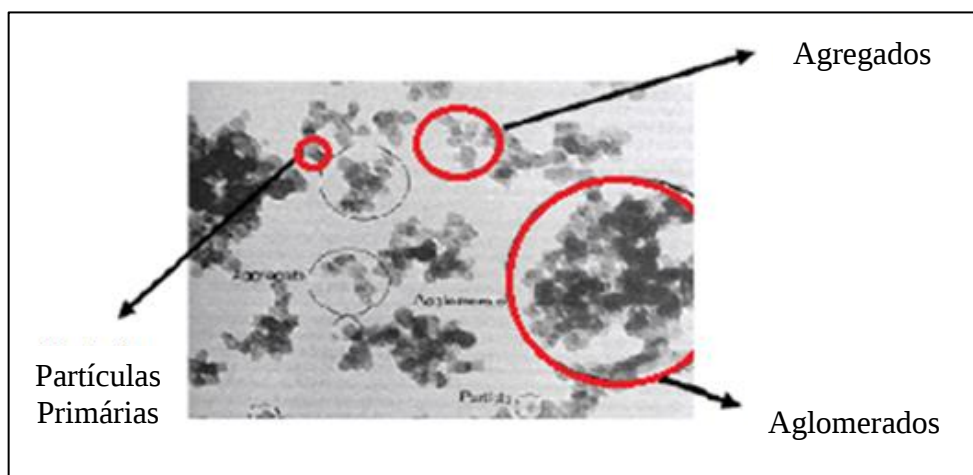


Fonte: Fogaça, 2019 [95].

Os resultados obtidos para a sílica, enquanto carga utilizada em matrizes poliméricas, ao serem comparadas com o negro de fumo, é a redução na acumulação de calor, melhoras nas propriedades referentes a resistência ao rasgo e aumento da resistência à abrasão [96, 97, 98].

A sua capacidade de reforço está intimamente ligada a sua estrutura, pois a partir das interações entre sílica-elastômero e sílica-sílica é que será favorecido ou não o poder reforçante, ou seja, na medida que as partículas privilegiarem as interações entre si, menor será a capacidade de reforço. As partículas são classificadas em partículas primárias, secundárias (agregados) e terciárias (aglomerados), como evidenciado por Mujkanović et. al. [94], e presente na Figura 15.

Figura 15. Imagem por Microscópio de Transmissão Eletrônica (TEM) de sílica. Destaque para partículas primárias, os agregados e aglomerados.



Fonte: Modificado de Mujkanović, 2009 [94].

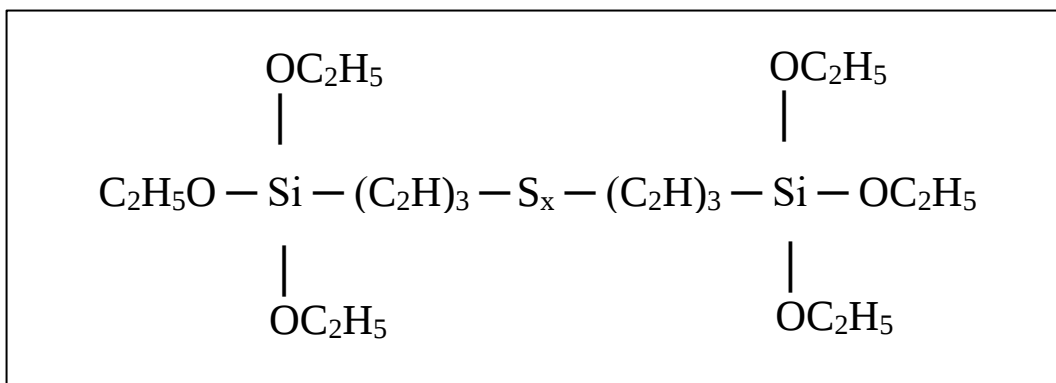
As partículas primárias por possuírem elevadas forças superficiais sempre se aglomeram formando os agregados (partículas secundárias) e as técnicas para quebrá-las são complexas, possuem tamanhos entre 20 e 80 nm, assim quanto menor o tamanho do agregado maior será a contribuição física para o reforço e quanto maior a área superficial específica maior a atividade química [94, 96, 97].

Para auxiliar na efetivação da ligação entre a sílica e o polímero é utilizado o silano como agente de acoplamento que exerce a função de fazer de forma mais efetiva a ligação entre a parte inorgânica com a orgânica envolvidas no processo.

2.9.1.1 Silano

O silano, tetrassulfeto de bis [3-(trietoxi-silil)-propila], TESPT, denominação comercial Si 69®, ver Figura 16, exerce a função de agente de acoplamento, reduzindo a formação de aglomerados e evitando que os aceleradores de vulcanização sejam consumidos. A consequência direta é uma boa dispersão da sílica, promovendo uma menor viscosidade e melhorando a reticulação [96].

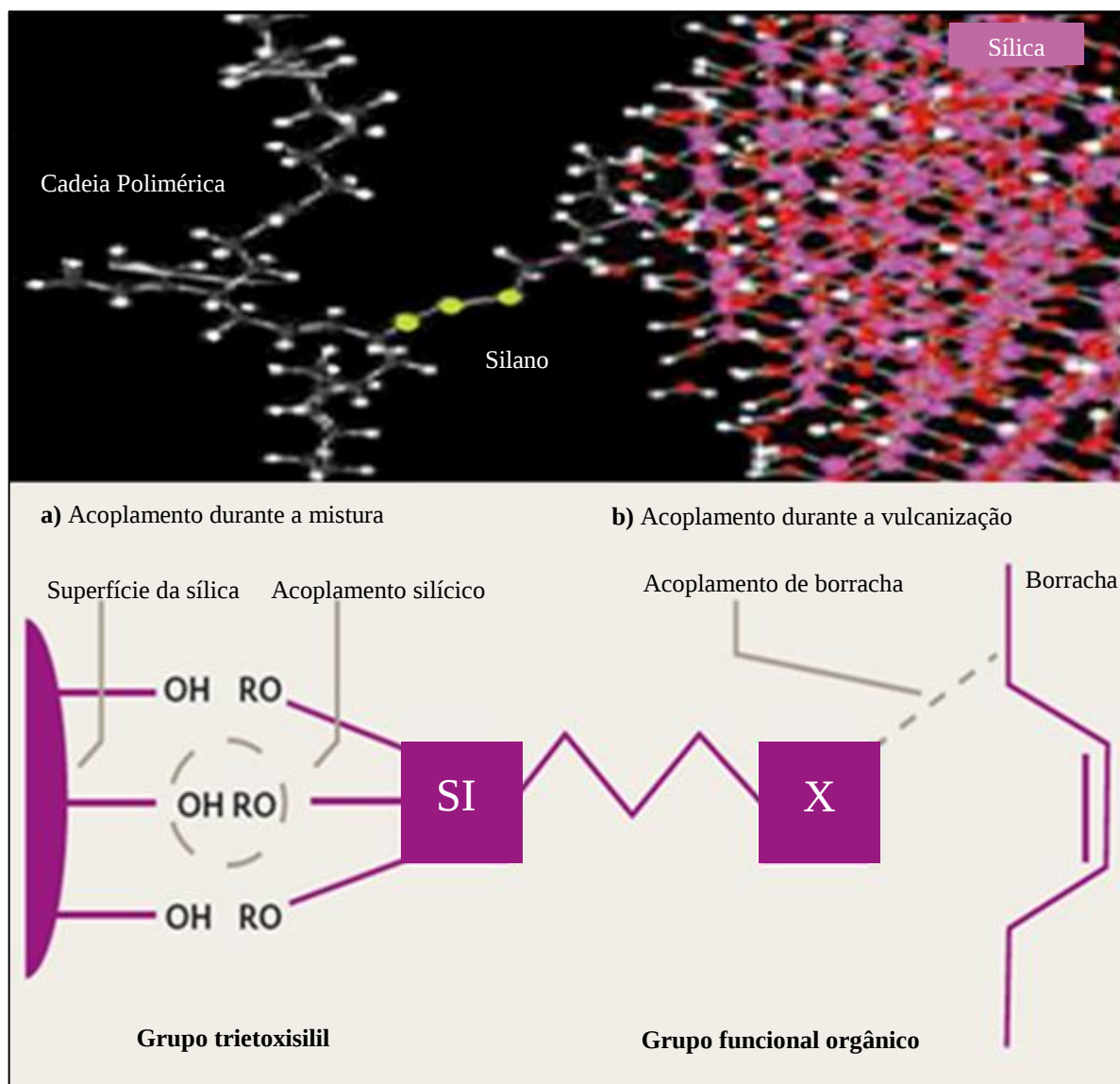
Figura 16. Fórmula química do silano - tetrassulfeto de bis [3-(trietoxi-silil)-propila].



Fonte: Evonik, 2017 [99]

O Si69 é denominado organosilano bifuncional contendo enxofre, sua função é fazer ligações covalentes entre a matéria inorgânica e orgânica, no caso entre o silano e a borracha respectivamente, como está representado na Figura 17. Possui 22,5 % de enxofre, peso molecular médio de 532 g.mol⁻¹, densidade igual a 1,10 g.cm⁻³ e aparência de um líquido amarelado [99].

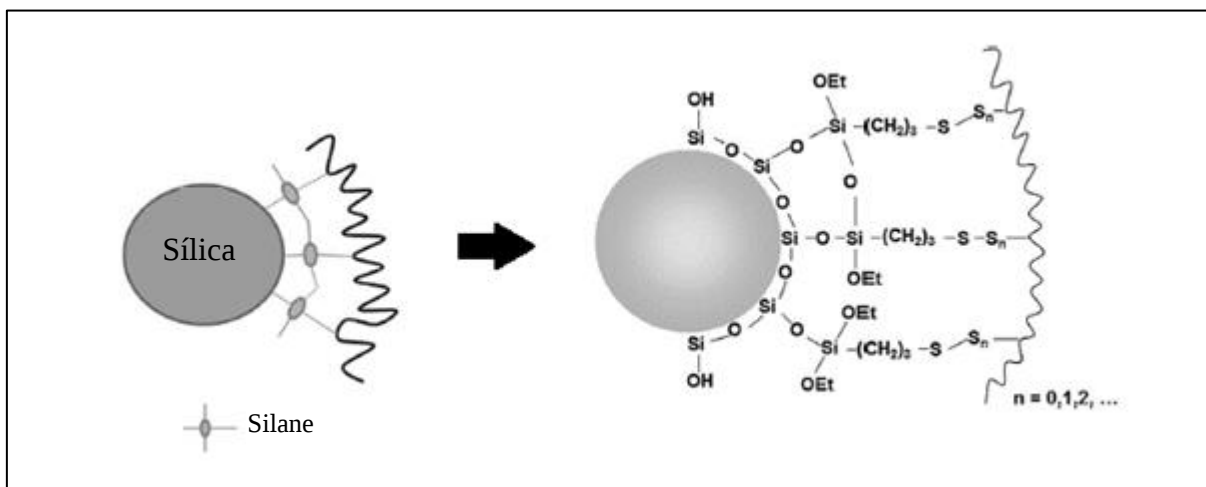
Figura 17. Representação da ligação da cadeia polimérica e sílica pela ação do silano, bem como a representação da bifuncionalidade do silano ligando a sílica a cadeia polimérica.



Fonte: Modificado de Evonik, 2017 [99]

Sarkawi et. al [100] ao estudar as interações da sílica com as proteínas presentes na borracha natural evidenciou que o silano possui uma grande capacidade de evitar a aglomeração e interação entre sílica-sílica, melhorando a sua dispersão, além de ter promovido o aumento da interação entre a sílica e a borracha, mesmo existindo uma grande diferença de polaridade. Isso se deve ao fato do silano modificar a superfície da sílica permitindo a criação de ligações químicas entre os agregados de sílica e as cadeias poliméricas, como ilustrado na Figura 18. Apontou também que as proteínas tornam o silano menos eficiente na dispersão e no acoplamento entre polímero e enchimento.

Figura 18. Ilustração sobre a interação de enchimento para borracha para um composto de sílica com silano.



Fonte: Sarkawi et. Al, 2013 [100].

A seguir será apresentado o carbonato de cálcio ultrafino e o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®]. O carbonato de cálcio é uma carga branca inerte, assim precisa de um auxílio para melhorar e facilitar a interação entre carga-borracha, assim como a sílica e o silano.

2.9.2 Carbonato de cálcio ultrafino

O carbonato de cálcio é de origem orgânica oriundo da deposição e decomposição de organismos marinhos sedimentados nos fundos dos oceanos, atualmente se encontram em camadas terrestres por conta das grandes alterações na morfologia do planeta ao longo das eras geológicas.

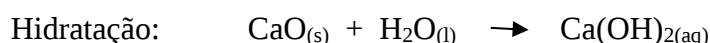
O carbonato de cálcio é o mineral mais comum que não possui silício existente na crosta terrestre. É suporte para várias indústrias além daquelas voltadas para o setor da borracha, como a farmacêutica, de tintas e fábricas de papéis entre outras [101, 102].

Entre as rochas sedimentares é o mais abundante e possui grande importância para a indústria. A composição química apresenta pequenas quantidades de impurezas como óxido de alumínio (Al_2O_3), fósforo (P), ferro (Fe), enxofre (S), dióxido de silício (SiO_2) além de apresentar no máximo 3% de carbonato de magnésio (MgCO_3) [103].

O carbonato de cálcio precipitado é um pó branco monocristalino, em que as partículas ultrafinas se encontram com tamanhos médios entre 0,03 – 0,1 μm . Existem três processos para a obtenção industrial, o processo do subproduto, o processo do cloreto de cálcio e o processo da carbonatação [102].

A calcita é a matéria prima mais usada (por ser mais abundante na natureza) em que todos os três processos ocorrem por ligações iônicas entre o cálcio (Ca^{2+}) e o carbonato (CO_3^{-2}), em resumo as etapas são: a separação, secagem e moagem do carbonato de cálcio produzido [102].

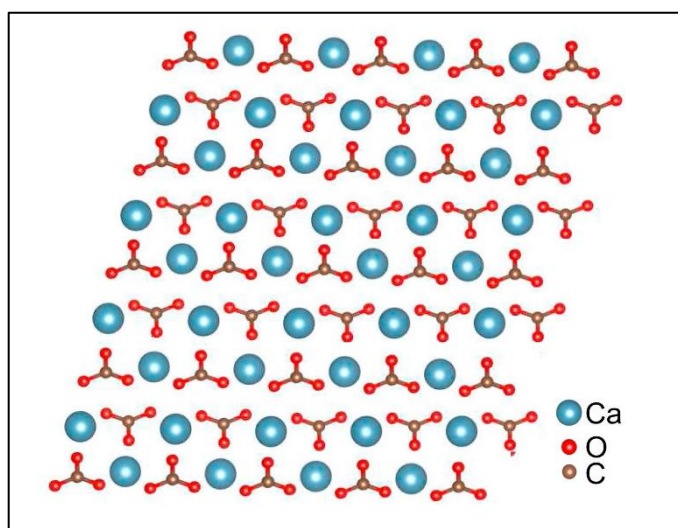
O processo de carbonatação é o mais usado, apresenta uma boa qualidade do produto final, é queimado em fornos verticais a temperaturas próximas de 9.000°C , forma-se a cal virgem que se destina a tanques para hidratação, diluições de 70 a 80 g de CaO por litro. O hidróxido de cálcio (leite de cal) é filtrado e introduzido o CO_2 provocando a precipitação do carbonato de cálcio. Em resumo, apresentamos os três processos envolvidos [102]:



Em relação a sua estrutura molecular, tem-se que os carbonatos contêm um íon (CO_3^{-2}) como unidade aniônica fundamental. Os grupos de (CO_3^{-2}) consistem em um átomo de C cercado por três átomos de O em uma coordenação quase-plano trigonal [104].

A simetria é trigonal na qual os cátions são seis vezes coordenados pelos átomos de O. A sub-rede de cátions corresponde a uma estrutura compactada fechada cúbica de face centrada e distorcida. Os grupos de (CO_3^{-2}) estão localizados em intercadas entre camadas Ca [105]. Ver Figura 19.

Figura 19. Estrutura cristalina de CaCO_3 .



Fonte: Bayarjargal, 2018 [106].

Quando não se precisa de reforço mecânico o carbonato de cálcio é usado em grande escala pela indústria da borracha, na maioria das vezes é usado como enchimento na busca para diminuir o valor econômico do produto final [98]. Em outras termos, dentro das várias cargas claras inativas, o carbonato de cálcio é uma boa opção para tornar as misturas claras mais baratas, porém o processo de carbonatação apresentado - produtos naturais moídos, lavados e precipitados – resulta em cargas semi-ativas, ou seja, ao obter carbonato de cálcio muito fino, partículas muito pequenas, acabam assumindo, com certa limitação, o papel de carga semi-reforçante [107].

Outro fator importante, além do tamanho da partícula [108], é que na medida em que a interação entre matriz e carga aumentarem, maior será o poder de reforço, isso se dá por forças fracas, van der Waal's ou ligações químicas fortes [98], dessa forma na tentativa de aumentar a interação entre o carbonato de cálcio e a borracha, carga inorgânica e polímero apolar, que apresenta fraca interação, foi usado o tratamento superficial prévio do carbonato de cálcio em 2% com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®] fornecido pela indústria Aodran do Brasil Ltda.

2.9.2.1 Chartwell C-515.71HR[®]

Antes de apresentar o agente de acoplamento é interessante comentar sobre a empresa Chartwell International Inc., foi fundada em janeiro de 1991 por Lawrence B. Cohen, líder na indústria de promotores de aderência, como fabricante de promotores exclusivos para aderência de materiais organometálicos comercializados para as indústrias de revestimento, abrasivo, adesivo, tinta, plástico e borracha. Em junho de 2014, a empresa foi adquirida pela Protex International Inc. de origem francesa com sede em Paris. Fundada em 1932, seu foco é desenvolver, produzir e comercializar especialidades químicas e bioquímicas principalmente para as indústrias químicas.

As vantagens dos produtos da Chartwell, segundo o fabricante são [109]:

- Estável em ambientes úmidos;
- Solúvel e estável em produtos aquosos;
- Não polimeriza como silanos;
- O custo é tipicamente mais baixo, que os silanos e outros promotores de adesão;
- Pode ser usado em produtos à base de água e solvente;

- No nível de uso normal, os produtos são indefinidamente estáveis na faixa de pH 4-10;
- Não inflamável, não corrosivo, metais não tóxicos.

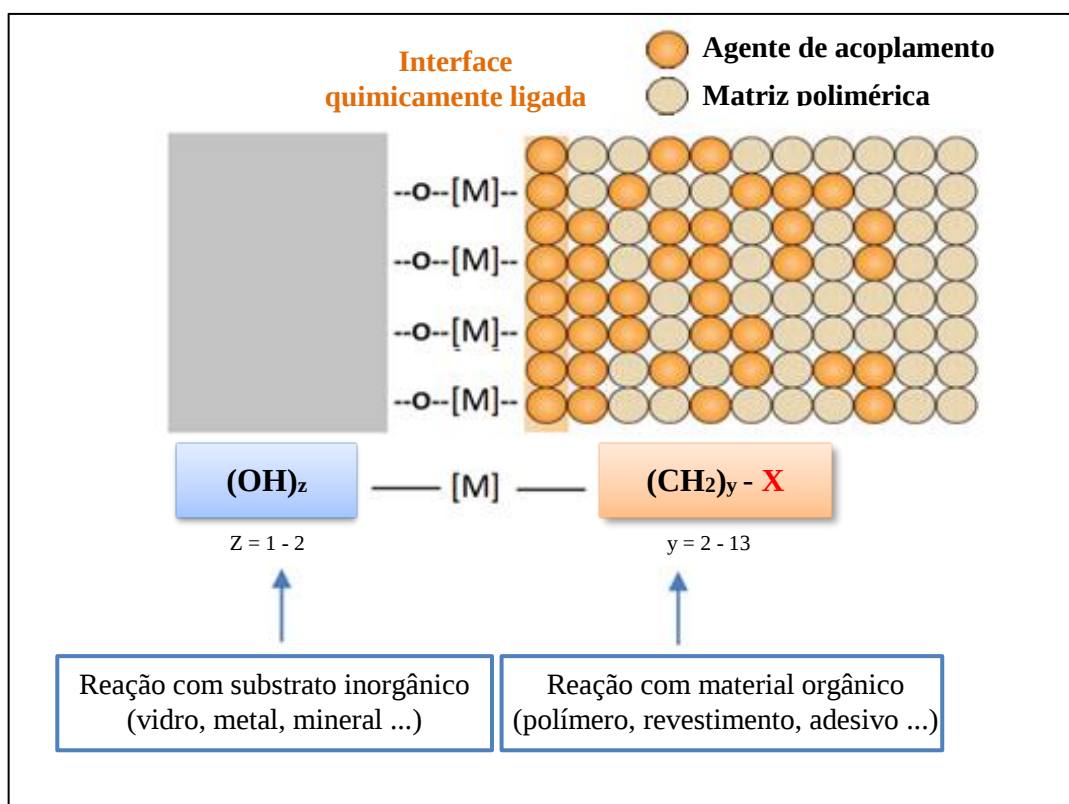
Os agentes de acoplamento organometálicos como o Chartwell apresentam três variáveis, conforme descritas abaixo e ilustrado na Figura 20, sendo:

- Tipo de metal: pode ser um único tipo de metal ou a combinação de dois metais diferentes, representado por [M]. Estes metais não são especificados por estarem protegidos pelo sigilo do registro de patente, porém o fabricante diz não serem à base de silício, não tóxicos e não cancerígenos.
- Grupo organofuncional: são representados por “X”, que podem ser os grupos amino, carboxi, carboxi/hidroxi, mercapto, metacrilato, sulfeto ou estruturas oleofílicas e são mostrados na Tabela 4.
- Nomenclatura do portador: são fornecidos em soluções de água ou de glicol, sendo que a primeira letra dos agentes de acoplamento indicam o tipo do solvente utilizado [110]:
 - B - Produtos de etileno glicol
 - C - Produtos de propileno glicol
 - D - Produtos de dipropileno glicol
 - F - PEG 300

Para os agentes de acoplamento a base de água, é acrescentado o sufixo “W” e predominantemente com o prefixo B- ou C-, contêm zero Conteúdo Volátil Orgânico (CVO). O B-515.4W é um exemplo dessa nomenclatura.

As moléculas de Chartwell são bifuncionais, onde apresentam dois tipos de reatividade na sua estrutura: orgânicos e inorgânicos. No caso do Chartwell C-515.71HR® o grupo orgânico reativo representado pela letra “X” é amina primária com estrutura: $-(CH_2)_xNH_2$, sendo $x < 4$, ver Figura 20.

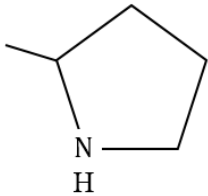
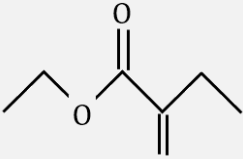
Figura 20. Formação de uma interface entre um substrato inorgânico e um material orgânico para promover a ligação entre os dois materiais diferentes, em que o “M” representa o metal, sem silicone, não tóxico e não cancerígeno, e o “X” pode representar amino, carboxi, carboxi/hidroxi, mercapto, metacrilato, sulfeto, oleofílico.



Fonte: Modificado de Chartwell International, 2019 [110].

O agente de acoplamento da Chartwell intitulado C-515.71HR[®], apresenta ainda o prefixo HR indicando que é um produto com maior reatividade aumentada em duas vezes (extremidade reativa do polímero), é um agente de acoplamento orgânico de metal com funcionalidade amino reagente aumentado por ser sintetizado com um complexo de metal neutralizado estável. O agente de acoplamento em solução de propileno glicol 1,0% (solvente) tem cor amarelo pálido, com 7,3 - 7,9% de conteúdo metálico, massa específica de 1,23 g.cm⁻³ e pH de 7,8. Segundo a ficha de dados é genericamente usado como adesivo e revestimento podendo ser utilizado em metais, plásticos, concreto, elastômeros, madeira e cerâmicas [111, 112].

Tabela 4. Nomenclatura organofuncional de grupos da Chartwell International Inc.

Tipo químico	Estrutura molecular	Valores para o X
Mercapto	$-(CH_2)_XSH$	$X < 6$
Mercapto	$-CH(NH_2) - (CH_2)_XSH$	$X = 1 - 2$
Amina primária	$-(CH_2)_XNH_2$	$X < 4$
Diamina	$-CH(NH_2) - (CH_2)_X - NH_2$	$X = 4 - 6$
Amina cíclica	$-(CH_2)_X$ 	—
Hidroxi / carboxi	$-CH(OH) - CH(OH) - COOH$	—
Carboxi	$-(CH_2)_XCOOH$	$X = 4 - 6$
C-10 Carboxi	$-(CH_2)_XCOOH$	$X > 10$
Hidrocarboneto C-14	$-(CH_2)_X$	$X > 13$
Metacrilato		—
Sulfido	$-(CH_2)_X - S - S - (CH_2)_YCOOH$	—

Fonte: Modificado de Fraci, 2014 [113].

Por último vale reforçar que esse agente de acoplamento está patenteado sobre proteção de invenção, que se enquadra na apresentação de uma nova solução técnica para um problema específico. Possui duração de 20 anos contados a partir do depósito da patente [114].

Nos próximos itens serão abordados os materiais e métodos experimentais, bem como os resultados e discussões.

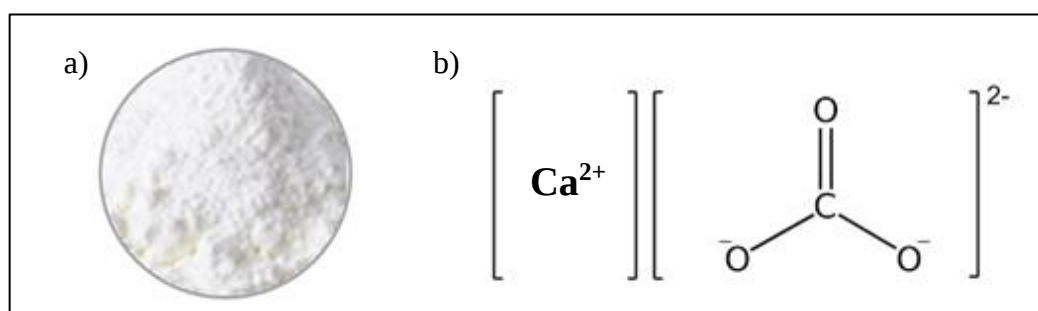
3. MATERIAIS

3.1 Carbonato de Cálcio tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR®.

O carbonato de cálcio ultrafino foi adquirido já tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR® foi fornecido pela Aodran do Brasil Comércio de Produtos Químicos Ltda. Foi utilizado sem previa purificação e o tratamento com 2% foi indicado para uso pela própria empresa, sendo essa a forma que comercializam. Essa porcentagem diz respeito a quantidade utilizada em massa do Chartwell, a partir da massa da carga, ou seja, se for tratado 100g de carbonato de cálcio será utilizado 2g do agente de acoplamento.

Carbonato de cálcio é uma substância química de fórmula CaCO_3 , massa molecular de $100,0869 \text{ g.mol}^{-1}$, apresenta aspecto de um pó fino, microcristalino, branco, inodoro e insípido. Sua densidade aparente está entre $0,47$ a $0,62 \text{ g.cm}^{-3}$. A Figura 21 apresenta o registro fotográfico e a fórmula química do carbonato de cálcio.

Figura 21. Carbonato de Cálcio a) registro fotográfico b) fórmula química



Fonte: Autoria própria.

Em relação às dimensões das partículas por serem ultrafinas apresentam uma variação de $0,03 \mu$ (30 nm) a $0,1 \mu$ (100 nm). Na Tabela 5 é apresentado a composição elementar de CaCO_3 .

Tabela 5. Composição elementar do carbonato de cálcio (CaCO_3)

Símbolo	Elemento	Massa atômica	Átomos	Porcentagem da massa
Ca	Cálcio	40,078	1	40,0432 %
C	Carbono	12,0107	1	12,0003 %
O	Oxigênio	15,9994	3	47,9565 %

Fonte: Autoria própria.

3.2 Sílica e Silano

A sílica precipitada amorfa de composição química $10 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ e aspecto de micropérolas da marca Rhodia Solvay Group (Zeosil® 1165 MP) foi escolhida pela alta dispersibilidade e alta superfície de contato, foi fornecida pela CYA Rubber Distribuidora Ltda localizada na Av. Severo Dullius, 1395, Bairro São João, Porto Alegre / RS, CEP: 90200-310, assim como o silano.

A Sílica possui o aspecto de pó branco, sem odor, sem sabor, higroscópico e massa molar de $618,8583 \text{ g.mol}^{-1}$. Para mais detalhes ver Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6. Características físico-químicas da sílica precipitada amorfa

Característica	Unidade	Valor	Limites
pH (suspensão de 5g/95g de água)	-	6,41	6,00 – 7,00
Perda de umidade em 105 °C (TGA, 2h)	%	6,2	6,0 – 8,0
Área específica BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	162,7	150,0 – 170,0
Área de superfície - CTAB	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	158,8	145,0 – 175,0
Peneira em malha 200 Mesh (75 μm)	%	3,6	0,0 – 10,0
Densidade testada	Kg.dm^{-3}	0,29	0,27 - 0,34

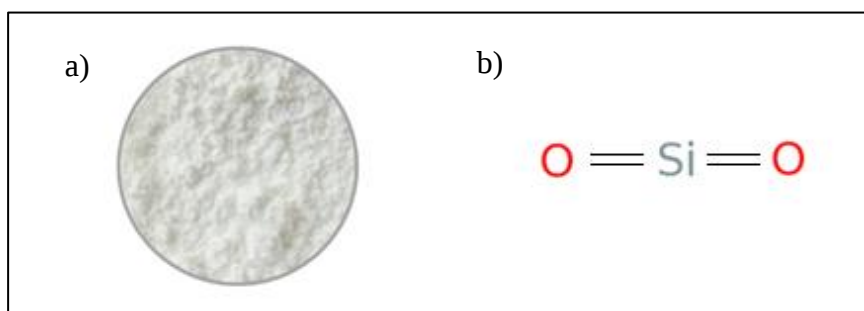
Fonte: Autoria própria.

Tabela 7. Composição elementar da sílica precipitada amorfa ($10 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$)

Símbolo	Elemento	Massa atômica	Átomos	Percentagem da massa
Si	Silício	28,0855	10	46,7435 %
O	Oxigênio	15,9994	21	53,2565 %
H	Hidrogênio	1,00794	2	0,3257 %

Fonte: Autoria própria.

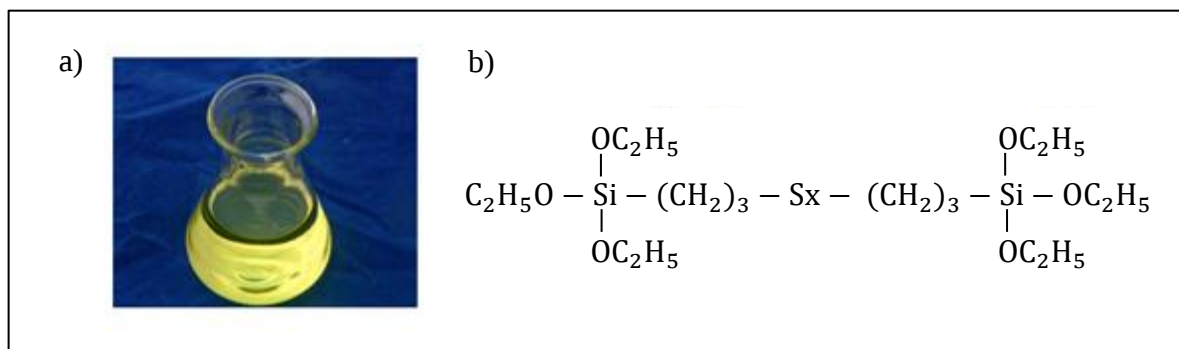
A fórmula química e o registro fotográfico da sílica precipitada amorfa são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Sílica a) registro fotográfico b) fórmula química*Fonte:* Autoria própria.

O silano - nome comercial de Si 69® - apresenta uma estrutura química complexa $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ com o nome químico de Bis (triethoxysililpropil) tetrassulfureto. Apresenta coloração amarela na forma líquida, para mais detalhes ver Tabela 8 e Figura 23.

Tabela 8. Características físico-químicas do silano

Características	Valores	Unidades	Método
Teor de enxofre	22,5	%	Evonik
Subprodutos, GC	$\leq 3,5$	%	ASTM D8643
Comprimento médio da cadeia de enxofre, HPLC	3,70		ASTM D6844
Massa Molecular Média	532	g.mol^{-1}	-
Densidade	1,10	g.cm^{-3}	DIN 51757

Fonte: Autoria própria.**Figura 23.** Silano a) registro fotográfico b) fórmula química.*Fonte:* Autoria própria.

3.3 Borracha Natural

A borracha utilizada foi do tipo crepe claro brasileiro, pois possui qualidade superior às demais borrachas existentes no mercado, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto. Foi fornecida pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME.

A Tabela 9 exibe as propriedades de especificação da borracha natural utilizada e a Figura 24 mostra a sua imagem e fórmula química.

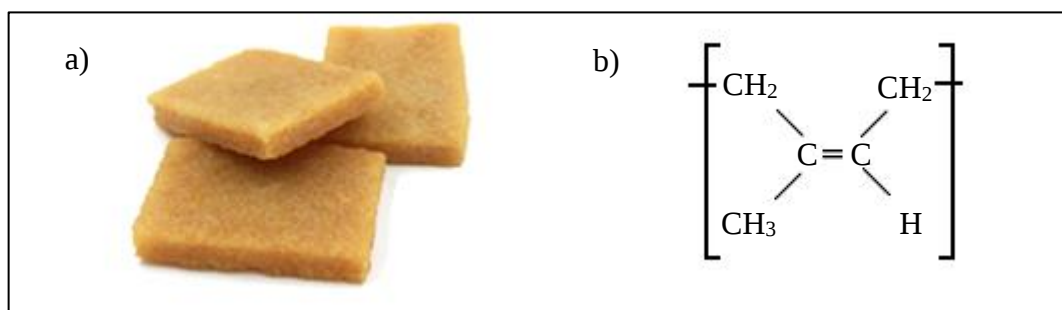
Tabela 9. Propriedades de especificação da borracha natural utilizada.

Lote	P0	PRI	Viscosidade Mooney*	Materiais voláteis (%)	Sujidade (%)	Cinzas (%)
01.069/18	51	76	84,50	0,13	0,02	0,13

*Para o rotor ML (Mooney large), que tem 38,1 mm de diâmetro, um binário resistente de $8,30 \pm 0,02$ N.m corresponde a 100 unidades Mooney [115]

Fonte: Autoria própria.

Figura 24. Borracha Natural poli (cis-1,4-isopreno) a) registro fotográfico; b) fórmula química



Fonte: Autoria própria.

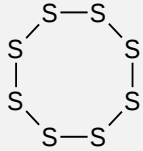
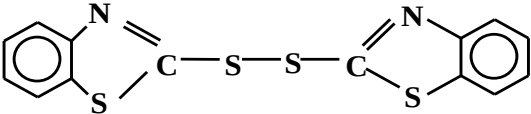
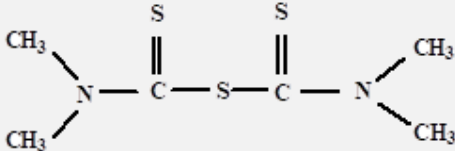
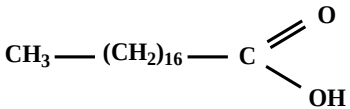
A seguir é apresentado os agentes de cura que engloba o enxofre como agente reticulante, os aceleradores primário e secundário, MBTS e TMTM respectivamente, e os ativadores ácido esteárico e o óxido de zinco.

3.4 Agentes de Cura

Os materiais utilizados no processo de cura dos compósitos foram adquiridos comercialmente e utilizados sem previa purificação. Todos os materiais, como enxofre, dissulfeto de benzotiazila (MTBS), monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM), ácido esteárico

e óxido de zinco possuíam alto grau de pureza. Na Tabela 10, estão os nomes dos compostos, a massa molar e a estrutura química.

Tabela 10. Massa molar e estrutura química dos reagentes

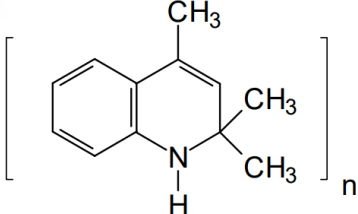
Composto	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Estrutura Química
Enxofre	256,52	
Dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS)	332,47	
Monossulfeto de Tetrametiltiuram (TMTM)	208,37	
Ácido Esteárico	284,48	
Óxido de Zinco	81,41	Zn – O

Fonte: Santos, 2014 [54].

3.5 Aditivos: Antioxidante e óleo plastificante

O antioxidante utilizado foi o TMQ (ver Figura 25) adquirido comercialmente e utilizado após maceração, sem prévia purificação. Na Tabela 11 é apresentado a estrutura química entre outras propriedades.

Tabela 11. Especificações técnicas do antioxidante TMQ.

ÍNDICE	ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS
Aparência	Âmbar a granulado marrom
Ponto de amolecimento, °C, min	80-100
Perda de aquecimento, %, máx.	0,30
Teor de cinzas, %, máx.	0,30
Massa molar, g.mol ⁻¹	173,2542
Densidade, g.cm ⁻³	1,05
Estrutura química	

Fonte: Nord Chemie, 2019 [116]

Composto orgânico com nome químico de 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina possui fórmula molecular de $(C_{12}H_{15}N)_n$, com $n = 2 \sim 4$, Solúvel em benzeno, clorofórmio, dissulfeto de carbono e acetona, mas não solúvel em água. Apresenta um bom efeito de proteção para o calor, o envelhecimento de oxigênio e fadiga.

Figura 25. Antioxidante TMQ

Fonte: Autoria própria.

O óleo plastificante utilizado foi adquirido comercialmente na empresa Fragon Produtos para Industria de Borracha Ltda. Natureza química: hidrocarboneto, nome químico: extrato aromático, número de registro CAS: 64742-04-7, classificação de risco ONU: 2082,

classe ou subclasse de risco: 9, grupo de embalagem: III, e aspecto (estado físico, forma e cor): Líquido viscoso escuro.

Tabela 12. Características físico-químicas do óleo plastificante.

ENSAIO	MÉTODO	REQUISITO
Aparência	VISUAL	OPACO
Água por destilação	ASTM D95	Máx. 0,20 %
Densidade a 20 °C	IL-7.05.02	0,9610 – 1,0370 g.cm ⁻³
Viscosidade a 60 °C	ASTM D445	Mín. 205,00 cSt
Viscosidade a 100 °C	ASTM-D445	26,10 – 32,78 cSt
Ponto de fulgor	IL-7.05.01	Mín. 230,00 °C
Teor de asfaltenos	ASTM D2007	Máx. 0,10 %
Matéria volátil	ASTM D3175	Máx. 1,00 %
Refratividade interceptada	ASTM D2159	Máx. 1,0795
Ponto de fluidez	ASTM D7346	Máx. 30,00 °C
Teor de enxofre	ASTM D4927	Máx. 6,50 %
Ponto de anilina	ASTM D611	23,00 – 54,00 °C
VGC	ASTM D2501	0,934 -1,000
Teor de carbono aromático	ASTM D3238	Mín. 44,10 %
Análise tipo de hidrocarbono*		
CA	ASTM D2140	43,60%
CN		9,10%
CP		47,40%

*valores típicos

Fonte: Fragon – Produtos para a Indústria de Borracha, 2019 [117].

Em resumo, o óleo utilizado é o “Óleo plastificante A – ONU 2082 – III – 9”, Lote 18833, lata de 18 litros, extrato aromático, hidrocarboneto aromático, enxofre, hidrocarboneto saturado e compostos polares (nitrogenados e sulfurados).

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Método de preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados em um misturador aberto de cilindros da marca Makintec – modelo 379M, ver Figura 26, com razão de fricção de 1:1,25, segundo a norma ASTM D3182/07 [118], dessa forma, pela diferença em um quarto de volta entre a rotação dos cilindros ocorre o cisalhamento das cadeias poliméricas alterando a estrutura molecular, tornando-se plástica com baixa viscosidade, facilitando a incorporação de carga, reagentes e também auxilia a reação dos mesmos com a borracha.

Figura 26. Misturador aberto de cilindros – Makintec, mod. 379M.



Fonte: Autoria própria.

As massas foram medidas em phr (per hundred rubber – tradução livre: por cem de borracha), ou seja, é tomado como 100% a massa de borracha que será processada, dessa forma 10 phr é 10% da massa de borracha utilizada.

A variação trabalhada das cargas em phr foi de 10 em 10 phr, dividida como segue baixo:

- I) Compósitos com apenas sílica (Si) – 10, 20, 30 e 40phr.
- II) Compósitos com apenas carbonato de cálcio não tratado (CCNT) – 10, 20, 30 e 40phr.
- III) Compósitos com apenas carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® (CC) – 10, 20, 30 e 40phr.

- IV) Compósito com 40phr de carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® e Silano.
- V) Compósitos híbridos iniciando em 40/00 até 00/40 (Si/CCNT), com o carbonato de cálcio ultrafino não tratado.
- VI) Compósitos híbridos iniciando em 40/00 até 00/40 (Si/CC), com o carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR®.

A Tabela 13 apresenta o resumo e a distribuição dos compósitos em função da quantidade e do tipo das cargas em phr, assim a letra “X” indica os compósitos com apenas uma carga incorporada, a letra “Y” indica os compósitos que foram usados tanto nos comparativos entre os híbridos que serão indicados com 40/00, como com os que possuem apenas uma carga. Já os híbridos estão indicados pelas suas respectivas frações. Também foi produzido uma amostra controle com a mesma formulação, porém sem carga, denominada goma pura representada por 00/00. Por fim a letra “Z” indica o compósito com 40phr de carbonato de cálcio com silano e Chartwell C-51571HR®.

Tabela 13. Representação da distribuição das amostras em função das cargas

		Carbonato de Cálcio não tratado					Carbonato de Cálcio com Chartwell			
	phr	00	10	20	30	40	10	20	30	40
Sílica	00	Goma	X	X	X	Y	X	X	X	Y - Z
	10				10/30				10/30	
	20			20/20				20/20		
	30		30/10				30/10			
	40	Y								

Fonte: Autoria própria.

Esse conjunto global de amostras foram caracterizados apenas com os ensaios mecânicos (resistência a tração, dureza e abrasão) para posteriormente se aprofundar nos compósitos híbridos, que são o foco da pesquisa.

Essas variáveis se fazem necessárias para auxiliar na identificação do ganho ou não que o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® pode trazer para o sistema, e como o mesmo responde na presença do silano. Vale lembrar que o objetivo é substituir as porções de

sílica tratada com silano nos híbridos por carbonato de cálcio ultrafino tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®]. A formulação padrão está apresentada na Tabela 14 e na Figura 28 é apresentado os compósitos híbridos tratados com o agente de acoplamento.

Tabela 14. Formulação padrão de vulcanização.

	Materiais e Reagentes	Quantidade (phr)	Componente
1ª Etapa	Borracha Natural	100	Matriz polimérica
	Ácido Esteárico	2	Ativador
	Óxido de Zinco	4	Ativador
	Antioxidante TMQ	1	Aditivo
	Óleo Plastificante	5	Aditivo
	Sílica (SiO ₂) + Si69	40 - 00	Carga
	Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	00 - 40	Carga
2ª Etapa	MBTS ^a	2,5	Acelerador primário
	TMTM ^b	0,5	Acelerador secundário
	Enxofre	2,5	Agente de cura

^a MBTS: Dissulfeto de benzotiazila

^b TMTM: Monossulfeto de tetrametiltiuram

Fonte: Santos, 2014 [54].

Primeiramente a borracha natural é plastificada no misturador aberto de dois rolos, (Makintec-modelo 379M), à temperatura de aproximadamente 65 °C. Após a plastificação da borracha, são adicionados o ácido esteárico e o óxido de zinco para a ativação da borracha, além da incorporação do antioxidante e do óleo plastificante, por fim foram incorporadas as cargas.

No caso da sílica no momento da incorporação foi adicionado o agente de acoplamento silano (Si69), em que a quantidade utilizada foi de 5% em massa da sílica utilizada. Ao final da homogeneização completa essas amostras permaneceram descansando por 24 horas na estufa a 60 °C para auxiliar na interação entre agente de acoplamento e carga, garantindo a silanização [119, 120]. Os demais compósitos, sem sílica, descansaram em temperatura ambiente e fora da estufa pelo mesmo tempo. Lembrando que o carbonato de cálcio já foi adquirido comercialmente com tratamento superficial de 2% de Chartwell C-515.71HR[®].

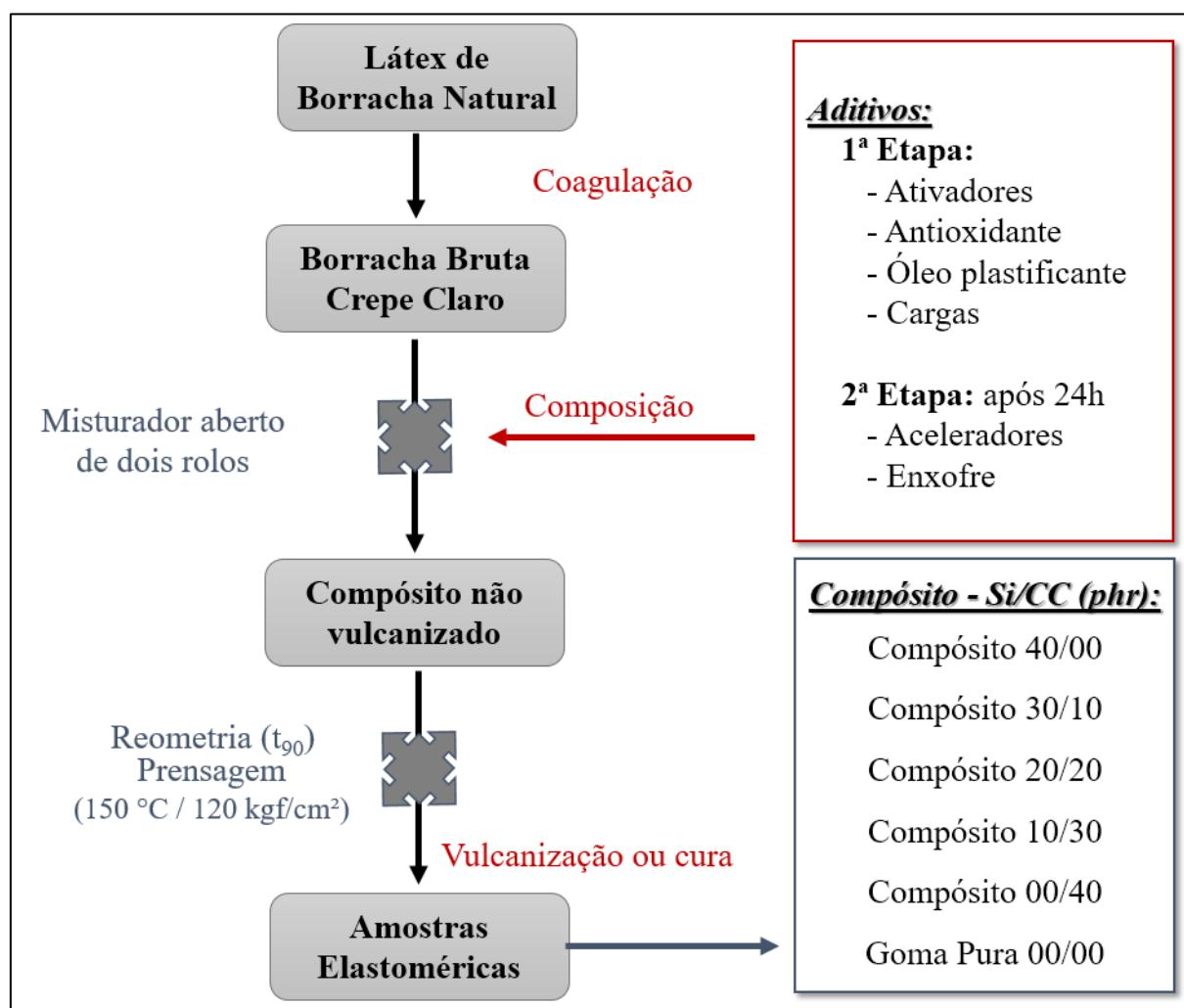
Após o período de ativação da borracha, foram adicionados os aceleradores e o enxofre. Já com a amostra homogeneizada, realizou-se à análise reométrica, descrita no item 4.2.1.1, segundo a ASTM D5289, para determinação do tempo ideal de prensagem (t_{90}) - platôs

em 150 °C e sob 120 kgf.cm⁻² - para a formação das ligações cruzadas, além de determinar o torque máximo (M_H) e o torque mínimo (M_L).

Vale ressaltar que o processo de reticulação é potencializado devido à formação do estearato de zinco que é produto da reação entre óxido de zinco e o ácido esteárico, facilitando a ação dos aceleradores e do enxofre que são inseridos posteriormente como apresentado nas Figura 7 à Figura 10. O óxido de zinco possui a função de provocar a quebra da molécula de enxofre para que esta possa promover a reticulação.

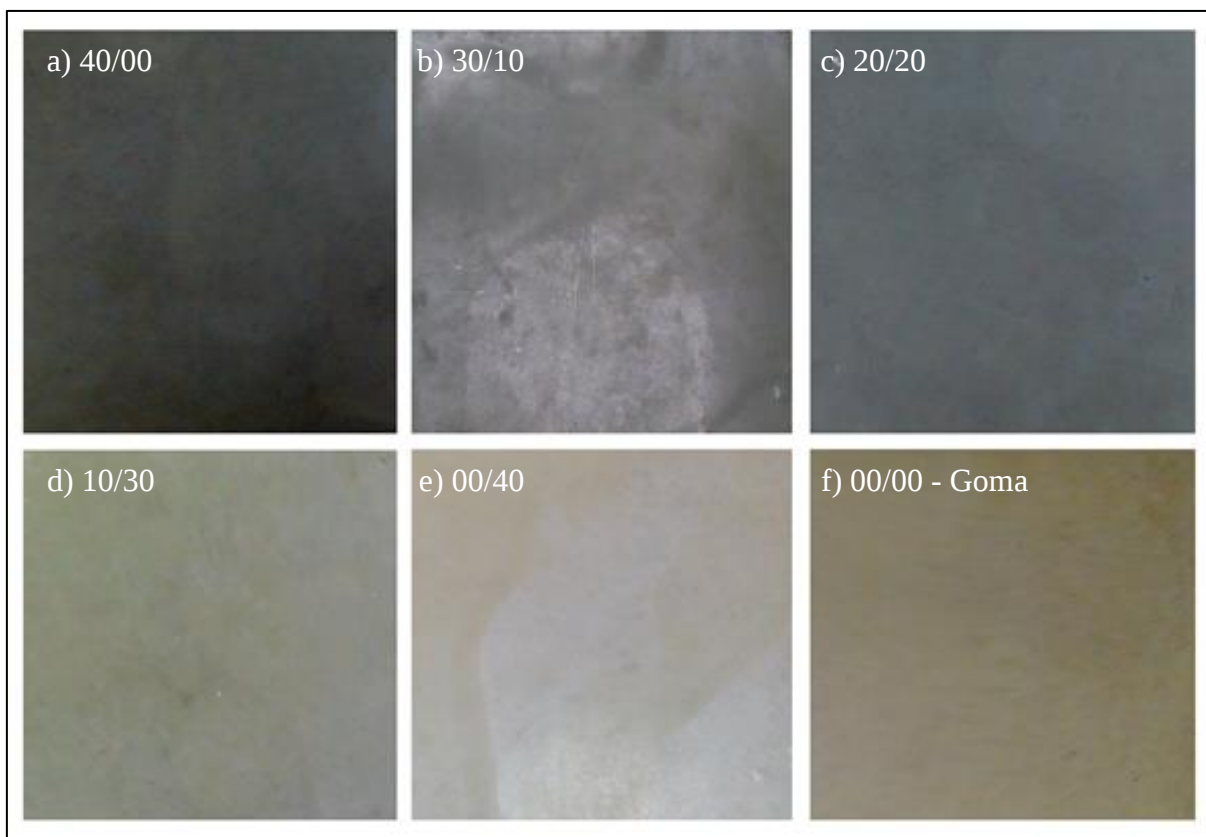
A Figura 27 apresenta o resumo do processamento da borracha natural, para a formação dos seis compósitos híbridos. Para cada amostra é apresentado a quantidade de sílica e após a barra a quantidade de carbonato de cálcio em phr, assim, como exemplo na amostra 1 onde aparece 40/00, lê-se: 40 phr de sílica e 00 phr de carbonato de cálcio. A Figura 28 apresenta os compósitos híbridos tratados.

Figura 27. Processamento da Borracha Natural: do látex a vulcanização.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28. Compósitos híbridos com sílica e carbonato de cálcio tratado com Chartwell C-515.71HR®, em que o primeiro termo da fração indica a quantidade de sílica incorporada e o segundo termo indica a quantidade de carbonato de cálcio, ambos na unidade de phr.



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram caracterizadas segundo os itens abaixo:

❖ Comportamento Reológico:

- Reometria: estudo da reticulação dos compósitos;
- Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner;
- Densidade de ligações cruzadas por inchamento por Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- Processo de envelhecimento acelerado.

❖ Análise Morfológica e Estrutural:

- Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Fluorescência de Raio-X (FRX).

❖ Comportamento Mecânico

- Dureza Shore A;
- Ensaio de Resistência à Tração;
- Ensaio de Resistência à Abrasão.

❖ Comportamento Térmico

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Análise Dinâmica Mecânica (DMA);
- Análise Termogravimétrica (TGA).

4.2 Métodos de caracterização

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros se torna importante na medida em que muitas de suas propriedades físicas são influenciadas pela temperatura, ou seja, informações a respeito das temperaturas de transição vítrea, recristalização, fusão, amolecimento e estabilidade térmica ou degradação, influem na avaliação do potencial tecnológico destes materiais [121].

As propriedades mecânicas, talvez sejam, o comportamento mais estudado e de maior interesse em se tratando destes materiais, dentre estas caracterizações serão abordadas as principais nesta dissertação.

Completando o conjunto de métodos, foram estudadas as estruturas e as morfologias dos materiais, para entender como se faz a interação carga/matriz e carga/carga. A seguir serão expostos os métodos de caracterização dos compósitos

4.2.1 Comportamento Reológico

De modo simplificado, busca-se estudar a viscosidade, plasticidade, elasticidade e escoamento da matéria, melhor dizendo, analisa a mudança na forma e no fluxo de um material.

No interior da amostra ocorre fricções devido à resistência das camadas em se deslocarem umas sobre as outras, além das alterações nas linhas de tensão do material polimérico devido à adição de cargas particuladas.

Nos tópicos a seguir serão apresentados a reometria que estuda a reticulação dos compósitos, a densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), além do processo de envelhecimento.

4.2.1.1 Reometria: estudo da reticulação dos compósitos

A caracterização reológica é de extrema importância para o conhecimento dos parâmetros de vulcanização dos compósitos produzidos, a partir deste estudo, tem-se uma gama de informações tais como: tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) - também denominado como scorch time, torques máximo e mínimo (M_H e M_L) aplicados em cada amostra e o índice de velocidade de cura (CRI) que é a medida da velocidade com que a reação de cura está ocorrendo, representa a centésima parte dividida pela diferença dos tempos de cura, quanto menor for a diferença entre os tempos, maior será o seu valor [62, 122], como apresentado na equação (1). A Figura 29 apresenta uma curva reométrica característica de um polímero vulcanizado.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad (1)$$

Onde:

CRI: índice de velocidade de cura (min^{-1});

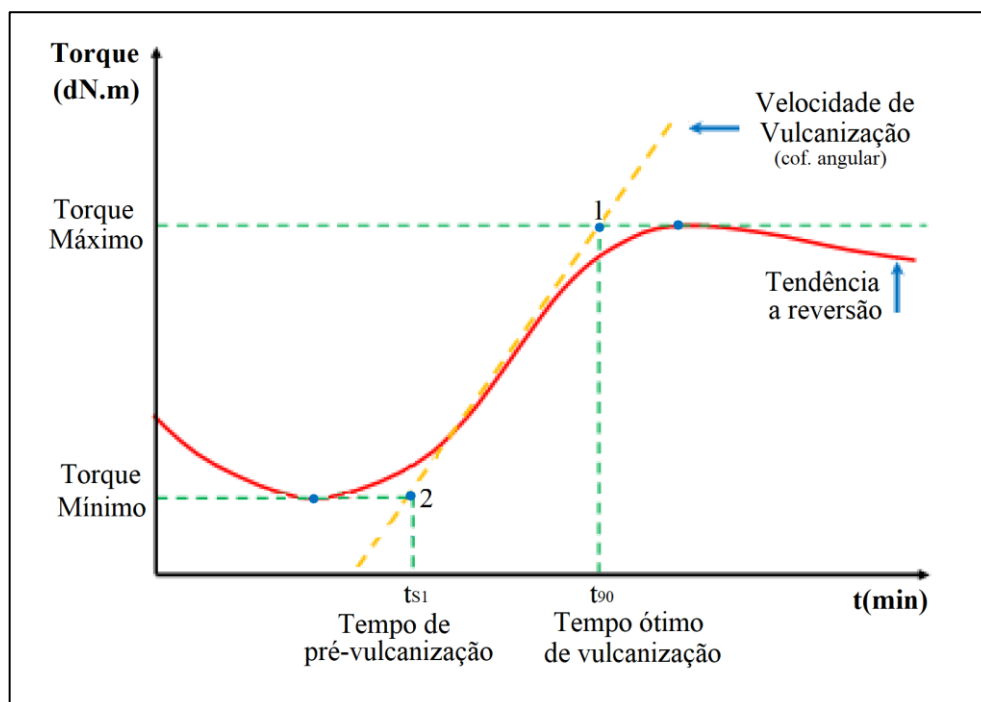
t_{90} : tempo ótimo de vulcanização (min);

t_{s1} : tempo de pré-vulcanização (min).

A partir do torque que é um parâmetro macroscópico, consegue-se analisar a ocorrência de ligações cruzadas na borracha, parâmetro microscópico, pois o equipamento é composto por dois discos paralelos, um fixo e um móvel com 1° de liberdade, ou seja, ele sempre oscila 1° e vai registrando a demanda do torque necessário para completar as suas oscilações, assim o aumento da resistência do material em função do tempo indica a formação ou não das ligações cruzadas.

A fim de evitar a degradação da borracha é utilizado o tempo referente a 90% da ocorrência de ligações cruzadas, por isso o nome t_{90} . Vale destacar que o t_{90} é determinado pela intersecção das retas que indicam o torque máximo e a reta da velocidade de vulcanização, o mesmo vale para a reta do torque mínimo, é a intersecção com a reta da velocidade de vulcanização determina o tempo de pré-vulcanização, indicados na Figura 29 pelos números 1 (um) e 2 (dois).

Figura 29. Análise da curva reométrica: velocidade de vulcanização, identificação dos torques mínimo e máximo, tempos pré-cura, ótimo de vulcanização e de reversão.



Fonte: Modificado de Gerra, 2004 [123].

O equipamento utilizado foi um reômetro da indústria TEAM (1300 W), 1° de oscilação do disco, isotermas de 150 °C e rampa de aquecimento definida de acordo com a norma ASTM D2084/01 [124] no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente.

Após definir os parâmetros de vulcanização, tempo ótimo e temperatura, as amostras foram submetidas ao processo de prensagem a quente, utilizando a Prensa Mastermac-Modelo Vulcan 400/20-1, com pressão máxima de 210 kgf.cm⁻², com auxílio de um molde em aço 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm) padronizado de acordo com a norma ASTM D3182/07 [118].

4.2.1.2 Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner

A densidade de ligações cruzadas dos compósitos foi determinada pela técnica de inchamento, na Unesp - Câmpus Experimental de Rosana, onde as amostras foram pesadas com massa de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g e imersas em tolueno por 5 dias. Em seguida, as amostras são retiradas, secadas para eliminar o excesso do solvente e pesadas. Então, as amostras são colocadas na estufa, sob temperatura de 60 °C por 24 horas e pesadas novamente. Estes valores são anotados e utilizados, juntamente com os valores da massa da amostra seca,

massa da amostra após inchamento e massa do solvente preso na amostra, para o cálculo do valor de V_B , assim a densidade de ligação cruzada é calculada, utilizando a equação (2), desenvolvida por Flory-Rehner [125,126]:

$$\frac{1}{(2Mc)} = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})} \quad (2)$$

Onde:

$1/(2Mc)$: densidade de ligações cruzadas (mol.cm^{-3});

χ : parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory);

ρ_B : densidade da borracha;

V_0 : volume molar do solvente;

V_B : fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

Para tanto foi adotado também o método da norma ASTM D297 para a determinação da densidade dos compósitos, que considera a massa da amostra no ar e em líquido de densidade conhecida, foi utilizado o álcool etílico de densidade de $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$. As massas medidas serão aplicadas na equação (3) [127].

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (3)$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g.cm^{-3});

ρ_L = densidade do etanol na temperatura de análise (g.cm^{-3});

m_A = massa da amostra sem fio no ar (g);

m_B = massa da amostra sem fio no líquido (g).

4.2.1.3 Densidade de ligações cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A RMN foi realizada no Grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo do Instituto de Física de São Carlos, sendo que o ^1H duplo-quantum (HDQ) é uma das técnicas de análise de ressonância magnética nuclear (RMN) mais versáteis e robustas, fornecendo uma estimativa confiável das regiões com ligações cruzadas, bem como a sua distribuição, caracterizadas por apresentar um acoplamento dipolar residual (do inglês: Residual Dipolar Coupling - RDC) [128].

A intensidade média de RDC é inversamente relacionada com a massa molecular média entre regiões dinamicamente restritas, consequentemente está diretamente relacionada com a densidade de ligações cruzadas na rede [129]. Vale destacar que para esse tipo de análise é utilizado baixo campo magnético.

A análise dos resultados de RMN de baixo campo magnético demonstrou que as redes de elastômeros não são ideais em absoluto, por isso, é importante levar em consideração mais dois parâmetros de rede: i) a fração de defeitos (segmentos de cadeia que são elasticamente inativos) como extremidades livres da cadeia e correntes pendentes ou lacunas, e ii) distribuição espacial de ligações cruzadas [130].

De um modo simplificado, a RMN-MQ (do inglês, múltiplo quantum) consiste na emissão de sequência de múltiplos pulsos (8 pulsos) com atrasos apropriados entre pulsos e fases de 90°. Durante o período de evolução, o sistema responde ao pulso emitido e o interferograma detecta e mapeia ponto a ponto todos os sinais de diferentes ordens de coerência, e faz o ajuste para que não haja sobreposição.

Após um período definido, as coerências do MQ são convertidas em coerências quânticas únicas, observáveis através da ação do propagador. Em seguida é inserido um atraso, para que a magnetização transversal possa decair. Um ponto único é então mostrado para cada valor de pulso emitido, com a largura do espectro quântico único, determinando a largura de banda ideal do receptor, neste estágio temos a representação da estrutura de rede. Os sinais de magnetização que não evoluíram para a coerência de DQ (do inglês, double quantum – sinal de referência) representam os defeitos de rede [203].

As medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um Espectrômetro de RMN Bruker Mini-spec, com frequência de 20 MHz para ^1H sob temperatura 40 °C. Para a determinação de *Double Quantum* (DQ) foi adotado pulsos de 90° com 3,1 μs e pulsos de 180° com 6 μs , com total de 32 *scans* com tempo de 2s entre cada um.

4.2.1.4 Processo de Envelhecimento Acelerado

O processo de envelhecimento foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, de acordo com a norma ASTM D573 [131], em que o corpo de prova fica em estufa de ar circulante durante 70 horas sob temperatura de 70 °C. O ensaio de Resistência à Tração foi a técnica em que o percentual de perda das propriedades físicas foi avaliado devido à termodegradação.

4.2.2 Análise Morfológica e Estrutural

A morfologia e a estrutura dos compósitos são estudadas visando entender principalmente como se faz a interação carga/matriz, dentre a borracha natural e os diversos tipos de carga, dentre as mais usadas estão as análises espectroscópicas e a microscopia eletrônica, que seguem:

4.2.2.1 Espectroscopia por Infravermelho FT-IR no modo ATR

A espectroscopia de FT-IR é a técnica mais usada para o estudo da estrutura química e da variação da estrutura em materiais orgânicos e poliméricos, identificando os grupos funcionais e as ligações químicas presentes na amostra.

Em comparação com os demais equipamentos espectroscópicos existentes, apresenta uma série de vantagens, como: melhor relação sinal-ruído, maior velocidade de coleta dos dados e maior resolução [132].

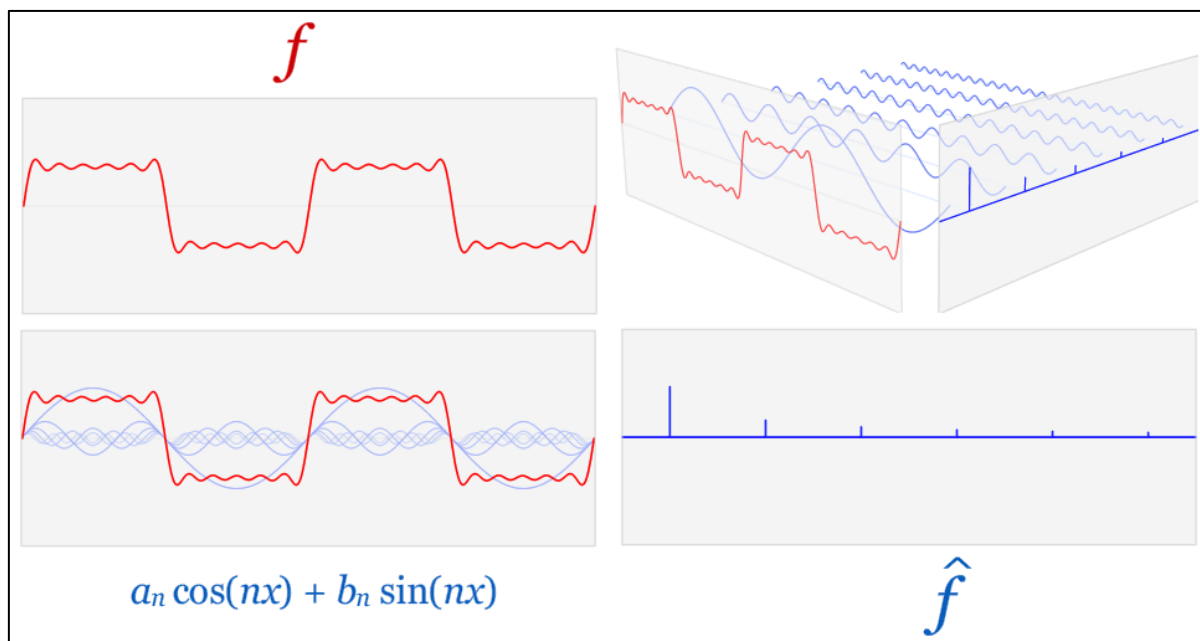
A análise tem como resposta um espectro na região do infravermelho (região entre 1 μm a 1 mm no espectro de radiação) por transmitância ou absorvância, que causam movimentos translacional e vibracional nas ligações químicas, dessa forma o monitoramento da variação da irradiação incidente por um detector mede a intensidade dos feixes transmitidos determinando, por fim a estrutura química e a sua variação estrutural.

Espectroscopia IR também será usada para estudar a borracha natural, não somente a variação estrutural que ocorre durante a oxidação, mas também a cinética de oxidação. No processo de oxidação da BN é observado o aumento na carbonila e estrutura hidróxi presentes no polímero da BN. Nesta pesquisa o espectro de FT-IR vem contribuir no complemento das análises dos materiais, onde este espectro indicará a presença das estruturas químicas constituintes que se formam entre a borracha e as cargas utilizadas [132].

A transformada de Fourier é uma função expressa por outras funções de base senoidais, em outras palavras é a capacidade de trabalhar uma função complexa através do somatório de funções de ondas mais simples representadas por senos e cossenos [133].

A Figura 30 representa um exemplo esquemático da transformação proposta por Jean-Baptiste Joseph Fourier, conhecida como transformada de Fourier, em que a função f é representada por uma série de Fourier (em vermelho): uma combinação linear de senos e cossenos (em azul) [133, 134].

Figura 30. Representação esquemática da transformada de Fourier para uma série composta pela combinação linear de outras funções senoidais. Em vermelho a série de Fourier e em azul a combinação linear de senos e cossenos que a originam.



Fonte: Adaptado da Wikipédia, 2019 [134]

As componentes frequência desses senos e cossenos distribuem-se ao longo do espectro de frequência. A representação do domínio da função $\hat{f}$ é o conjunto desses picos nas frequências que aparecem na resolução da função [133].

As medidas de espectroscopia por FT-IR foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vetor 22, com número de onda que percorre o intervalo de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com 4 cm^{-1} de resolução espectral e um detector DTGS de 32 de *scans*, operando no modo ATR (Refletância Total Atenuada) analisado sobre uma janela de seleneto de zinco (ZnSe).

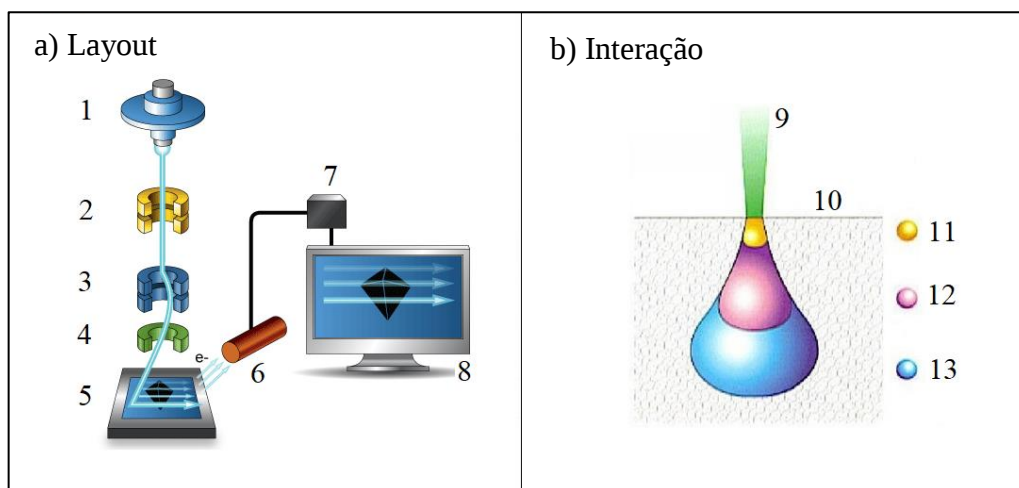
4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra em uma perspectiva tridimensional. Permite analisar a topografia, a dispersão ou não dos constituintes, entre outras características do material estudado.

O princípio básico de funcionamento é a capacidade do equipamento acelerar feixes de elétrons de um filamento aquecido devido a diferença de potencial provocada entre o

filamento e o ânodo, em que bobinas geram campos magnéticos promovendo deflexões nos feixes a fim de “varrer” toda a superfície da amostra, ver Figura 31.

Figura 31. MEV - Layout e interação. 1-Emissor de elétrons. 2-Lentes do condensador. 3-Bobinas de deflexão. 4-Lente final. 5-Amostra. 6-Detector de elétrons. 7-Amplificador. 8-Imagem cria por varredura linha por linha na tela. 9-Feixe incidente de elétrons. 10-Superfície da amostra. 11-Fonte de elétrons secundários. 12-Fonte de elétrons retroespalhados. 13-Fonte de Raio-X característicos.



Fonte: Andrada, 2019 [135]

Como consequência da interação dos elétrons com o material analisado, tem-se a emissão de elétrons e fótons, que são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo, no caso os elétrons coletados foram os secundários que são de origem das interações inelásticas e emitidos com energia inferior a 50eV.

Nessa pesquisa foi investigado a secção transversal das amostras após a fratura criogênica dos compostos, a qual foi obtida por meio de fratura criogênica deixando imersas em nitrogênio líquido por 15 minutos para que ocorresse o congelamento a temperatura inferior a de transição vítrea da BN, a fim de avaliar a morfologia apresentada pela matriz polimérica e a dispersão das cargas, além disso, as amostras foram fixadas com fita condutora dupla face de carbono no porta amostra (*stub*). Na sequência, metalizou-se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q150TE.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss modelo EVO LS15, da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, utilizando um detector de elétrons secundários em alto vácuo e temperatura constante com tensão aplicada de 20 kV, promovendo ampliações de 1.000 e 10.000 vezes. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada simultaneamente, sendo a análise feita ao longo da área corresponde a imagem de 3.000x para todas as amostras.

4.2.3 Comportamento Mecânico

As propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural talvez seja o comportamento mais estudado e de maior interesse se tratando destes materiais, dentre estas caracterizações foram realizados as principais que são: Dureza Shore A, ensaio de Resistência à Tração e ensaio de Resistência à Abrasão.

4.2.3.1 Dureza Shore A

Existem diferentes escalas Shore como a A, B, C, D, DO, M, O, OO, OOO, OOO, S e R, essa diversidade está relacionada as variações e combinações possíveis, pois possui 7 formas diferentes de endentadores, 5 diferentes molas, 2 diferentes extensores do endentador e 2 diferentes especificações para os suportes. As escalas A e D são as mais utilizadas.

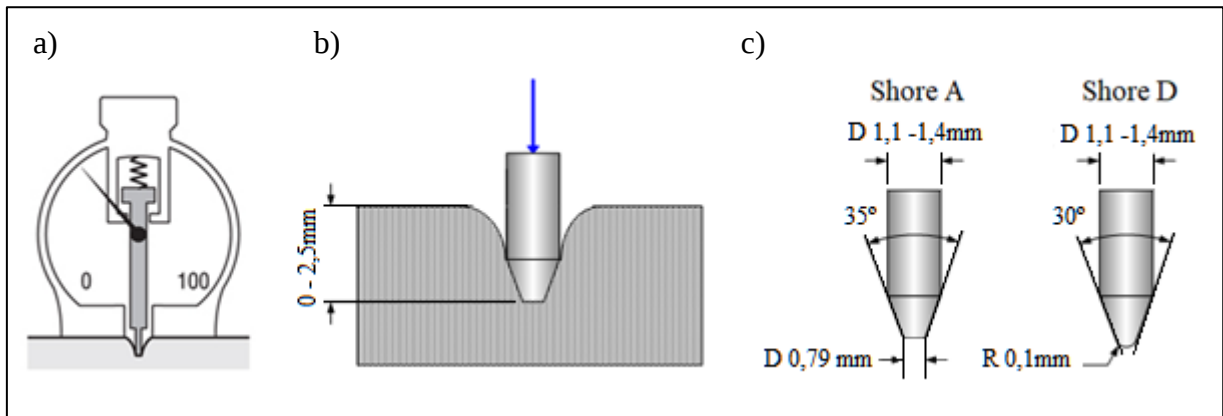
Dessa forma, a escala utilizada foi a Shore A, pois é recomendada para borracha normal, sendo a escala Shore D recomendada para borracha e plásticos duros, assim é possível relacionar a escala Shore A com a dureza sentida pela compressão tátil dos dedos, como é apresentado na Tabela 15. O ensaio consiste em forçar o penetrador sobre o corpo de prova resultando em um valor que é menor quanto maior for a profundidade alcançada, ver Figura 32, ou seja, quanto mais a ponta do penetrador entrar na amostra mais macia ela será.

Tabela 15. Relação entre a escala Shore A e a compressão tátil.

Dureza Shore A	Dureza (sensitiva)
Inferior a 40	Muito Macia
40-60	Macia
60-75	Média
75-90	Dura
90-100	Muito Dura

Fonte: Caetano, 2019 [136].

Figura 32. Operação do Durômetro e tipos. a) Em perfil. b) Aplicação de carga promovendo a penetração no material. c) Endentadores das escalas de dureza Shore A e D.



Fonte: Modificado da ASTM D2240, 2010 [137].

A escala Shore A possui relação com o módulo de elasticidade do material, assim quanto maior for o valor alcançado, maior será a dureza e, portanto, maior a rigidez do material [138]. A relação entre a profundidade de penetração do endentador rígido e o módulo de Young para um material perfeitamente elástico e isotrópico é apresentado na equação 4.

$$\frac{F}{E_0} = 0,0038 \cdot R^{0,65} \cdot P^{1,65} \quad (4)$$

Onde:

F: força de penetração (N);

E_0 : módulo de Young (MPa);

R: raio do penetrador esférico (mm);

P: profundidade de penetração (mm).

Para determinar a influência na dureza, devido à incorporação das cargas desse trabalho na matriz polimérica, o ensaio foi feito em triplicata conforme a norma ASTM D2240 [137] através de um durômetro Kiltler na Unesp - Câmpus Experimental de Rosana.

4.2.3.2 Ensaio de Resistência à Abrasão

O ensaio de resistência à abrasão é realizado para avaliar o comportamento do material quando em contato com meios abrasivos, dessa forma, estima-se o tempo de vida útil dos materiais. Então a principal função é avaliar e comparar o desempenho dos compósitos em diferentes proporções adotando a borracha natural vulcanizada como referencia e marco zero.

Dessa forma os resultados permitirão definir a viabilidade dos compósitos para aplicações futuras, como exemplo para a fabricação de solados na indústria de calçados.

O corpo de prova foi fixado numa pinça de diâmetro fixo e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro e translação do sistema de fixação sobre o cilindro com uma compressão fixa sobre a lixa, ver Figura 33.

Figura 33. Abrasímetro de Tambor Rotativo marca Maqtest



Fonte: Autoria própria.

O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a equação 5:

$$I_R = \frac{m_1 d_t}{m_t d_1} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

I_R : índice de resistência à abrasão, em porcentagem;

m_1 : massa da borracha padrão (mg);

m_t : massa da borracha teste (mg);

d_1 : densidade da borracha padrão ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$);

d_t : densidade da borracha teste ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$);

Todos os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, em um Abrasímetro MaqTest de Tambor Rotativo de acordo com a norma ASTM D5963/10 [139], com frequência de rotação de 40 rpm, diâmetro dos cilindros de 150 mm com distância nominal equivalente a 40 m. A força aplicada às amostras foi de 5,0 N e inclinação de 3 ° em relação ao eixo vertical.

4.2.3.3 Ensaio de Resistência à Tração

O ensaio consiste em prender o corpo de prova nas garras do equipamento com comprimento útil de 100 mm e aplicar uma tensão constante que corresponde a uma força ou carga, por unidade de área, provocando uma deformação nas suas dimensões.

Os dados registrados são a deformação alcançada em porcentagem em relação ao comprimento inicial e à tensão máxima aplicada, tensão de ruptura. Dessa forma é determinado o módulo Young ou módulo de elasticidade que é um parâmetro mecânico que caracteriza a rigidez do compósito. Sendo que a composição química, a microestrutura e os defeitos (poros, trincas, bolhas) alteram diretamente os parâmetros do ensaio.

O módulo de Young é dado pela equação 6:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

Onde:

E : módulo de Young (MPa);

σ : tensão aplicada (MPa);

ε : deformação elástica longitudinal do corpo de prova (adimensional).

A equação 5 pode ainda ser escrita em função da força aplicada e das características do corpo de prova como área, comprimento inicial e a variação do comprimento, originando a equação 7:

$$E = \frac{F \cdot l_0}{A \cdot \Delta l} \quad (7)$$

Onde:

F : força (N);

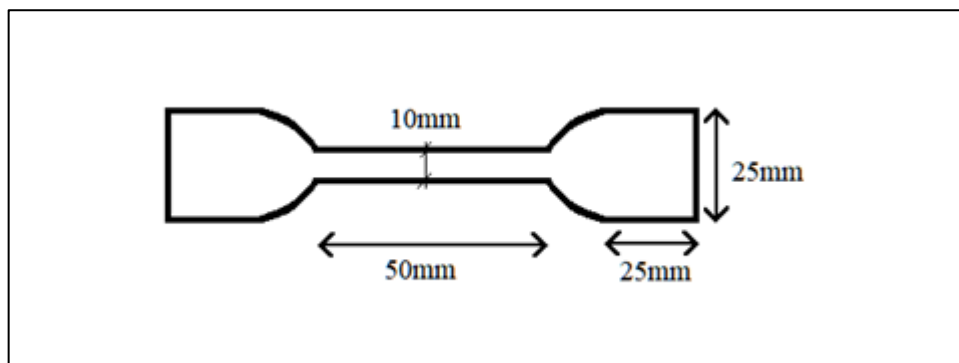
A : área da secção transversal (m²);

Δl : variação do comprimento (m);

l_0 : comprimento inicial (m).

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal do modelo EMIC 23-100, eletromecânica, microprocessada, marca INSTRON/EMIC, com velocidade de deformação de 500 mm.min⁻¹, célula de carga de 1.000 kN e um transdutor de deformação interno. Para esse ensaio, foram usados corpos de prova baseados nas determinações ASTM D412 [140], e modelo C de amostras, com na Figura 34. Todos os ensaios foram realizados com triplicatas de resultados.

Figura 34. Modelo C de amostras da ASTM D412, utilizada na avaliação das propriedades mecânicas das amostras de borracha natural, ensaio de tração vs. deformação.



Fonte: ASTM D412, 2013 [140].

Os ensaios foram pelo departamento de Engenharias e Arquitetura do Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo, sob a supervisão do professor Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis.

4.2.4 Comportamento Térmico

Os testes térmicos realizados consistem em submeter as amostras a processos que possibilitam avaliar as características de cada componente em função da variação da temperatura, assim como sua integridade e durabilidade, a fim de obter resultados que permitam melhorar sua qualidade.

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros se torna importante na medida em que muitas de suas propriedades físicas são influenciadas pela temperatura, ou seja, informações a respeito das temperaturas de transição vítrea, recristalização, fusão, amolecimento e estabilidade térmica ou degradação, influem na avaliação do potencial tecnológico destes materiais [121].

Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmica Mecânica (DMA) e Análise Termogravimétrica (TGA), que serão descritos nos próximos itens.

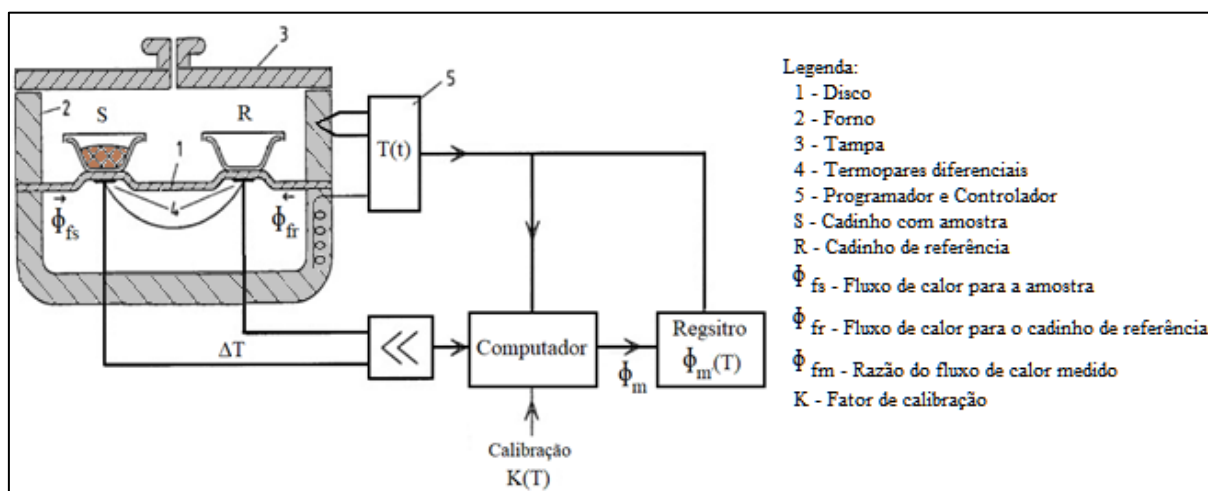
4.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de DSC é utilizado para determinar as propriedades de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), tempo de cristalização, entalpia de fusão, porcentagem de cristalinidade, calor específico, capacidade

calorífica, velocidade de cura dos polímeros, etc. O ensaio mede o fluxo de calor associado com as transições térmicas dos materiais em função da temperatura e do tempo.

A miscibilidade de componentes de uma mistura de materiais discretos pode ser estudada pelas medidas de DSC, sendo evidenciada pelo deslocamento da transição vítrea (T_g). O equipamento mede a variação de energia entre a amostra e um outro cadinho de alumínio vazio, tomada como referência, em função da razão de aquecimento ao longo do tempo, ver Figura 35.

Figura 35. Representação esquemática do ensaio de DSC, com a representação das panelas de alumínio com a amostra e a panela de referência vazia, a fonte térmica e o computador monitorando a temperatura e controlando o fluxo de calor.

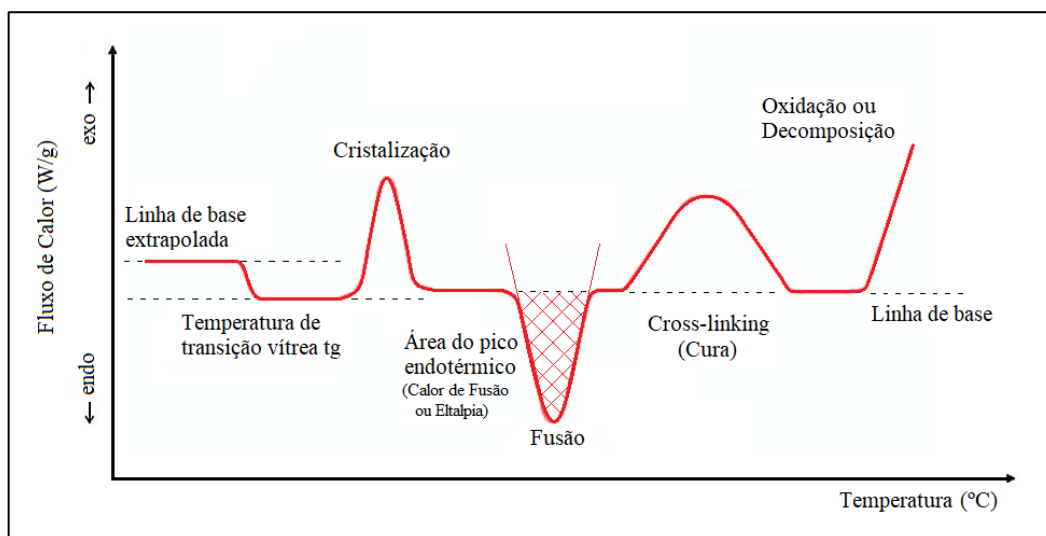


Fonte: Modificado de Kumar, 2019 [141]

A Figura 36 apresenta, alguns picos como exemplo, contendo: cristalização, fusão, *cross-linking*, oxidação e decomposição, além da mudanças da linha de base.

As condições experimentais alteram significativamente os resultados obtidos, afetando diretamente a sensibilidade e a resolução dos dados obtidos, tais parâmetros passam pelo tamanho da amostra, a razão de aquecimento, massa da cápsula de referência e o tipo de gás purga, que circula pelo sistema, dessa forma a Tabela 16 apresenta as condições e impactos nos ensaios.

Figura 36. Curva característica do DSC como exemplo de possíveis alterações da linha de base, bem como alguns picos e suas origens.



Fonte: Modificado de Canevarolo, 2002 [40].

Tabela 16. Resumo das condições experimentais para as amostras do DSC em relação a sensibilidade e resolução referente aos dados obtidos.

Condição	Para aumentar a Sensibilidade	Para aumentar a Resolução
Tamanho da amostra	Aumenta	Diminui
Razão de Aquecimento	Aumenta	Diminui
Massa da panela de referência	Aumenta	Nenhum efeito
Gás purga	Nitrogênio	Hélio

Fonte: Apostila da Escola Politécnica da USP [142].

Para tanto, foi utilizado um equipamento *Netzsch* modelo 204, do Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, com os cadinhos de alumínio e atmosfera de N₂ com fluxo de 15 ml.min⁻¹. A análise foi realizada no intervalo de -100 °C a 500 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg.

4.2.4.2 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

DMA é uma técnica na qual é possível se obter medidas de propriedades mecânicas de uma amostra quando esta é submetida a uma carga oscilante em função da temperatura,

tempo e frequência, assim fornece informações a respeito do comportamento visco elástico do sistema polimérico.

O módulo de elasticidade (parâmetro que mede a resistência mecânica de um corpo elástico a deformação por uma força aplicada) e as temperaturas de transições de fase são alguns dos eventos que se pode determinar através desta técnica.

Dentre as informações que se pode obter com a técnica, o módulo de armazenamento (E') associado à energia armazenada de natureza elástica, o módulo de perda (E'') associado à energia perdida na forma de calor e o $\tan \delta$ (se lê: tan delta) a razão entre os módulos de perda e o de armazenamento associado à variação do grau de movimentação das cadeias do elastômero [40]. Em outras palavras existem dois componentes, sendo um elástico representado pelo módulo de armazenamento e a parte viscosa que ao aquecer perde energia representada pelo módulo de perda.

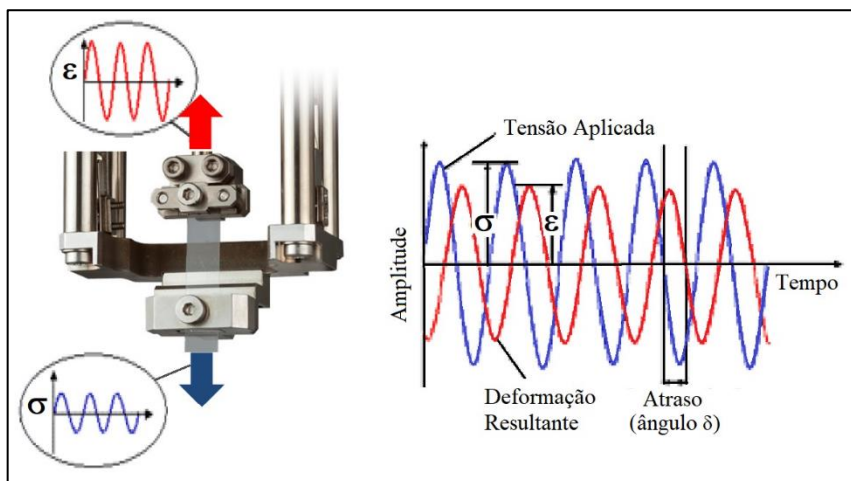
Assim, define-se como módulo de armazenamento, E' o quociente entre a amplitude da componente da tensão (σ_0) e a amplitude da componente deformação (ε_0), multiplicada pelo cosseno do ângulo de defasagem δ , ou seja, $E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta$, onde o módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em condições experimentais pré-estabelecidas, na forma de energia potencial ou elástica [143,144].

O módulo de perda (E'') é calculado com o quociente entre a amplitude da componente da tensão (σ_0) e a amplitude da componente de deformação (ε_0), multiplicada pelo seno do ângulo de defasagem δ , ou seja, $E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$ [143, 144].

Em resumo, o ensaio ocorre pela aplicação de uma tensão ou deformação mecânica que se repete de forma periódica, ou seja, uma carga oscilatória, do tipo senoidal, com baixa amplitude a uma amostra, como resposta mede-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura.

A Figura 37 apresenta uma representação da tensão aplicada de modo senoidal e a resposta da amostra em função da defasagem com a sua deformação, esse atraso entre as funções de onda é definida como o ângulo δ .

Figura 37. Representação da tensão aplicada e a deformação sofrida pela amostra e a defasagem entre as ondas no ensaio de DMA



Fonte: Modificado de Santos e Silva, 2019 [145].

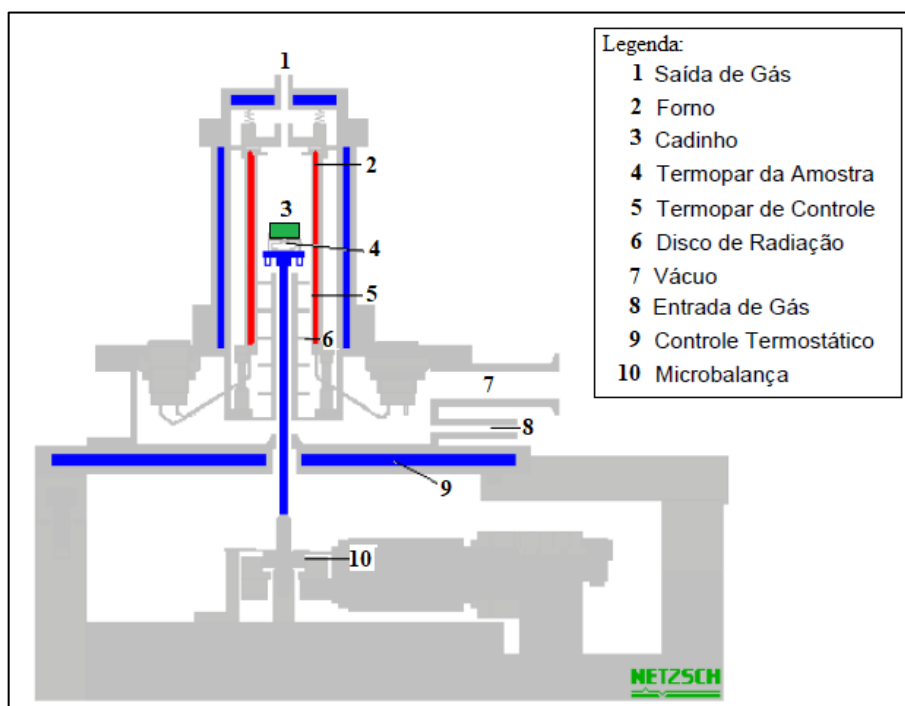
Esta técnica foi realizada em um equipamento *Netzsch* modelo DMTA 242C no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, em modo de tração com a frequência de 10 Hz, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, e o intervalo de temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em corpos de prova com dimensões de $10 \times 5 \times 0,25\text{ mm}$ aproximadamente.

4.2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é talvez a principal caracterização térmica a ser realizada em uma amostra, é utilizada para determinar a característica da decomposição térmica deste material. De modo sucinto, é posto uma porção da amostra em um cadinho, inserindo-o no forno que terá a sua variação de temperatura controlada de acordo com o tipo de ensaio desejado, acoplado ao sistema existe uma microbalança sensível as variações de massa, coletando esses dados é plotado a curva característica da perda de massa em função do tempo ou da temperatura, ver Figura 38.

As perdas de massa são devido, por exemplo, a evaporação da água, do solvente ou do dopante e a degradação ocorrida no material. Esta técnica também indica a estabilidade térmica do mesmo e o percentual de resíduo após a sua degradação [146].

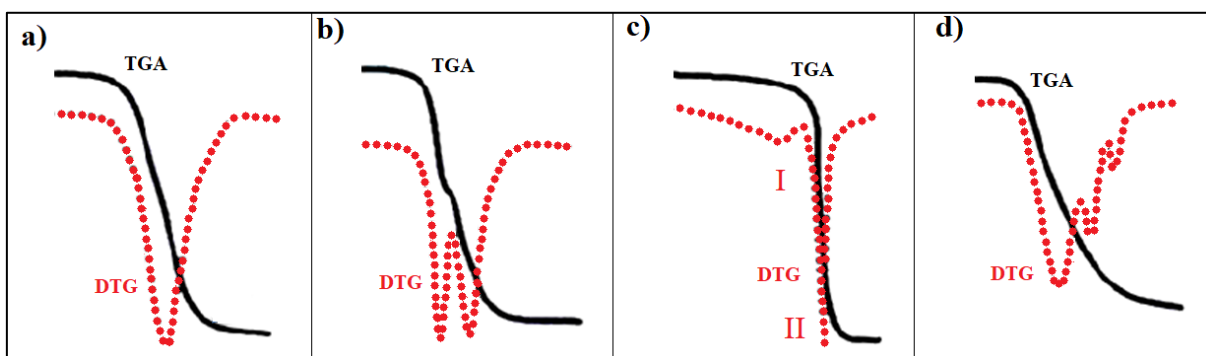
Figura 38. Detalhe em corte de um equipamento de termogravimetria.



Fonte: Modificado de Wendhausen, 2019 [147].

Para toda análise de curva do TGA, usa-se como auxílio a plotagem da curva de DTG que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT). De posse da curva de DTG é possível identificar em quantas etapas ocorreu uma decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa, como é apresentado na Figura 39.

Figura 39. Exemplos de curvas termogravimétricas massa (%) vs. temperatura. **a)** Reação que ocorre em uma única etapa e numa estreita faixa de temperatura. **b)** Duas reações quase sobrepostas. **c)** Duas reações, uma lenta (I) e outra rápida em seguida (II). **d)** Várias reações secundárias ocorrendo simultaneamente ou próximas à reação principal.



Fonte: modificado de Análises Térmicas [148].

A análise pode ocorrer de três formas para registrar a variação da massa em relação a temperatura, essa variação está relacionada com a forma de variar ou não a temperatura do sistema, sendo assim é possível fazer análises termogravimetrias isotérmicas, dinâmicas e quasi-isotérmicas, na primeira situação a temperatura fica fixa, no segundo caso a temperatura sofre uma variação a razão constante e por último, tem-se a combinação das duas anteriores, em que sofre uma variação e depois estabiliza numa série de patamares.

A curva pode ser afetada pelos fatores instrumentais, tais como a razão de aquecimento, a atmosfera, em relação ao tipo de porta amostras, e a fatores relacionados à amostra como quantidade, tamanho, forma, contato da amostra com a atmosfera (empacotamento), calor de reação e condutividade térmica.

Dessa forma, foi utilizado um equipamento da *Netzsch* modelo 209 do Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) do departamento de Física da FCT/Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, porta amostra de alumina (Al_2O_3) que suporta até 1.700 °C, atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 15 ml.min^{-1} , utilizou-se a análise termogravimetria dinâmica na razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) até 900 °C e a quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg.

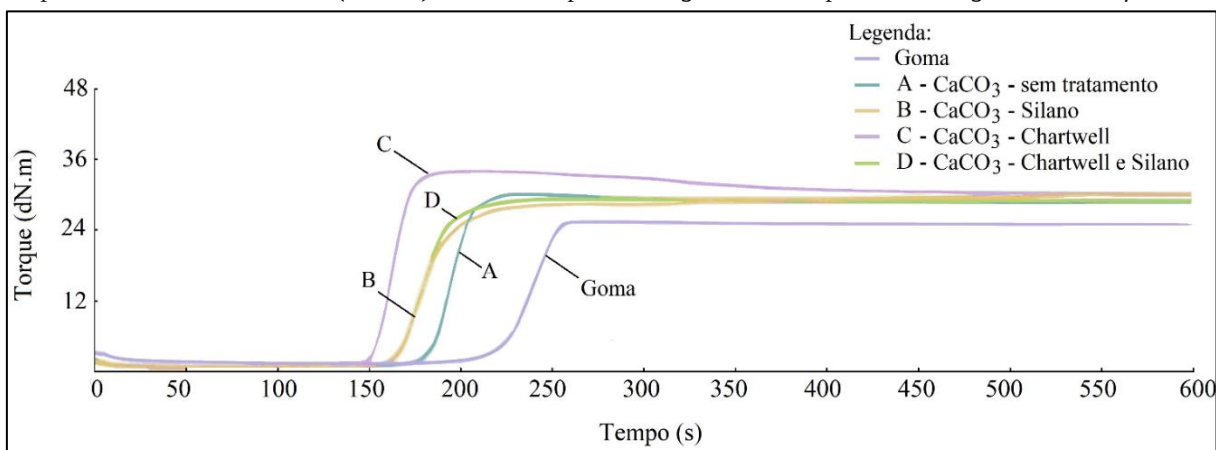
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões são apresentados em duas partes, na primeira parte é detalhado os compósitos com apenas carbonato de cálcio, descrevendo as suas características reométricas e as respostas mecânicas, buscou-se validar a viabilidade do Chartwell C-515.71HR[®] enquanto agente de acoplamento. A segunda parte é apresentado os compósitos híbridos, com sílica combinada com carbonato de cálcio não tratado e com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento.

5.1 Compósitos com apenas Carbonato de Cálcio

As curvas de vulcanização e os parâmetros dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3), em que foi variado apenas o tratamento superficial da carga são apresentados na Figure 40 e na Tabela 17. O Compósito A possui apenas carbonato de cálcio (amostra em branco de referência), o Compósito B o tratamento da carga foi com Silano, o Compósito C foi utilizado o Chartwell C-515.71HR[®] e por fim o Compósito D foi incorporado Silano já na carga tratada com Chartwell C-515.71HR[®], além da curva da goma (compósito de mesma formulação que os demais, porém sem carga).

Figure 40. Curva reométrica, com 1° de oscilação do disco e isoterma de 150 °C, dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3), alterando apenas os agentes de acoplamento e a goma como referência.



Fonte: Autoria própria.

O Compósito C foi o que apresentou o maior torque máximo e a maior variação de torque, sendo que esses valores dependem de dois fatores: o grau de reticulação (número de ligações cruzadas) e também da interação entre a carga e a matriz polimérica, conforme descrito na literatura [149], então a partir dessa medida macroscópica aferimos que ocorreu o maior

número de ligações cruzadas entre a matriz polimérica e o carbonato de cálcio tratado superficialmente, além de ter apresentado os menores tempos referentes ao t_{s1} e o t_{90} .

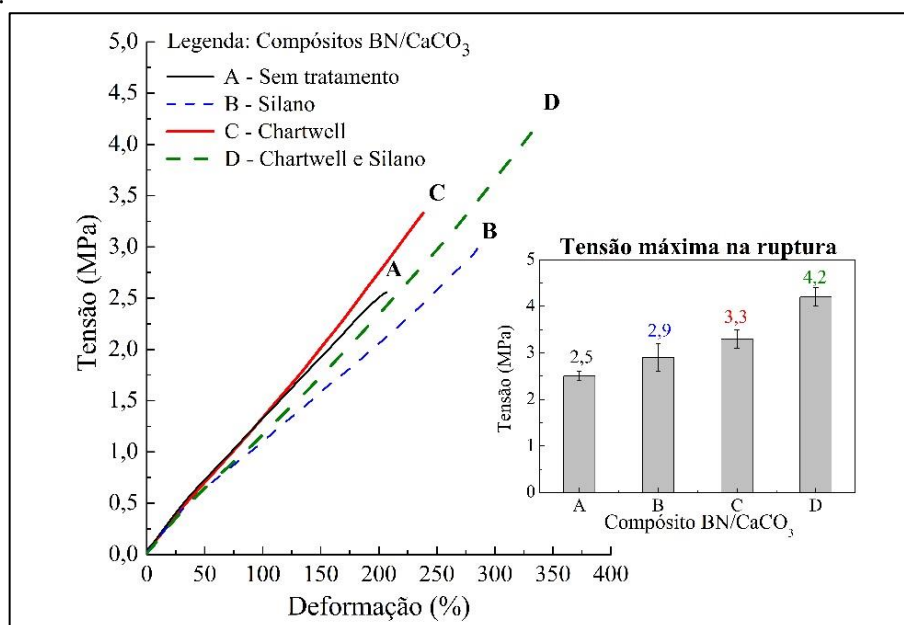
Tabela 17. Propriedades reométricas, com 1° de oscilação do disco e isotermas de 150 °C, dos compósitos com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3), alterando apenas os agentes de acoplamento e a goma como referência.

Compósitos	t_{s1} (s)	t_{90} (s)	Δt (s)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)
Goma	$192 \pm 0,6$	$252 \pm 4,7$	60 ± 5	$2,4 \pm 0,1$	$26 \pm 1,7$	$24 \pm 1,8$
A - CaCO_3 sem Tratamento	$178 \pm 0,5$	$208 \pm 0,5$	30 ± 1	$1,9 \pm 0,1$	$31 \pm 0,2$	$29 \pm 0,3$
B - CaCO_3 com Silano	$169 \pm 7,0$	$213 \pm 4,0$	44 ± 6	$1,9 \pm 0,1$	$30 \pm 1,4$	$28 \pm 1,5$
C - CaCO_3 com Chartwell	$148 \pm 0,5$	$173 \pm 1,5$	25 ± 2	$1,7 \pm 0,1$	$35 \pm 0,4$	$33 \pm 0,5$
D - CaCO_3 com Chartwell e Silano	$161 \pm 1,0$	$209 \pm 5,0$	48 ± 6	$1,9 \pm 0,1$	$31 \pm 1,2$	$29 \pm 1,3$

Fonte: Autoria própria.

A redução do t_{s1} indica que o tratamento proposto apresentou melhora na processabilidade, pois na medida que se inseriu o carbonato de cálcio tratado, em que as cargas são elementos particulados, ocorreu a diminuição da resistência que a amostra oferece à deformação por cisalhamento, já o menor t_{90} indica um menor consumindo energético ao longo do seu processamento. Também apresentou a maior velocidade na formação das ligações cruzadas, indicado pela menor variação do tempo ($\Delta t = t_{90} - t_{s1}$).

Figura 41. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3), alterando apenas os agentes de acoplamento.



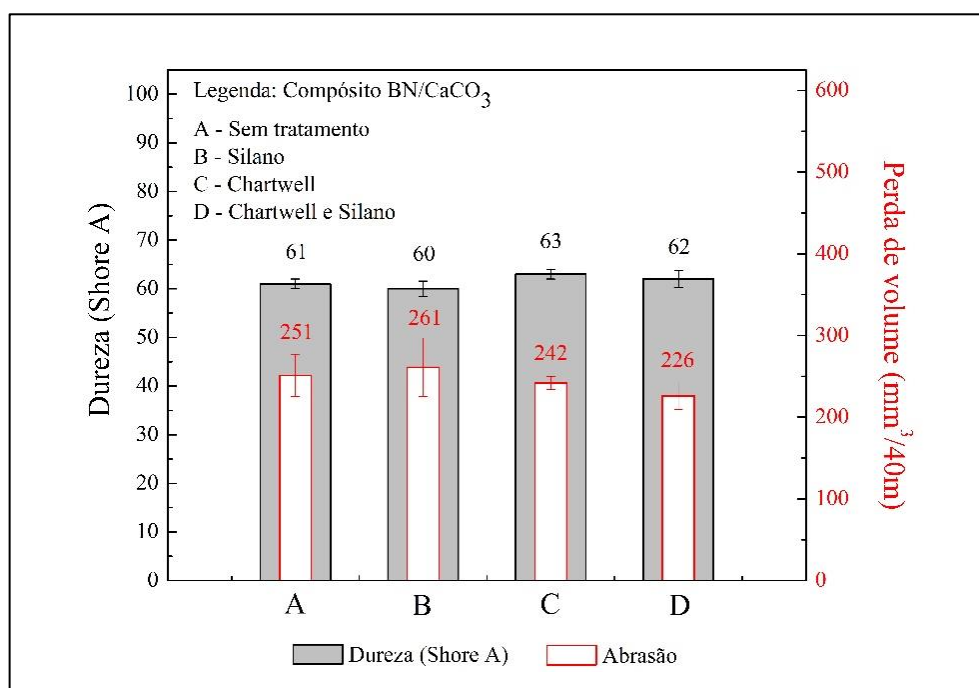
Fonte: Autoria própria.

Os compósitos D e B apresentaram praticamente a mesma curva reométrica indicando talvez uma interferência do Silano na ação do Chartwell, porém no ensaio de resistência a tração apresentado na Figura 41, foi evidenciado a boa sinergia entre ambos, pois a tensão máxima de ruptura aumentou 32,25% em relação ao compósito C tratado apenas com Chartwell.

As respostas dos compósitos B e C, com silano e Chartwell respectivamente, foram equivalentes entre si, em torno de 3 MPa, ou seja, o Chartwell consegue fazer a mesma função que o Silano quando a carga utilizada é o carbonato de cálcio, sendo que a menor reposta no ensaio é para o compósito A, apenas com a carga sem tratamento, o que já era esperado.

No ensaio de Dureza (Shore A) e Abrasão apresentados na Figura 42, mais uma vez foi notado a boa sinergia entre os dois agentes de acoplamento (Sílica e Chartwell), pois não diminuiu a dureza do material e ainda foi capaz de reduzir a perda por abrasão em $25 \text{ mm}^3/40\text{m}$ quando comparado com o compósito A.

Figura 42. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler e perda de volume por Abrasão medida através de um tambor rotativo com frequência de 40 rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos de BN com 40 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3), alterando apenas os agentes de acoplamento.

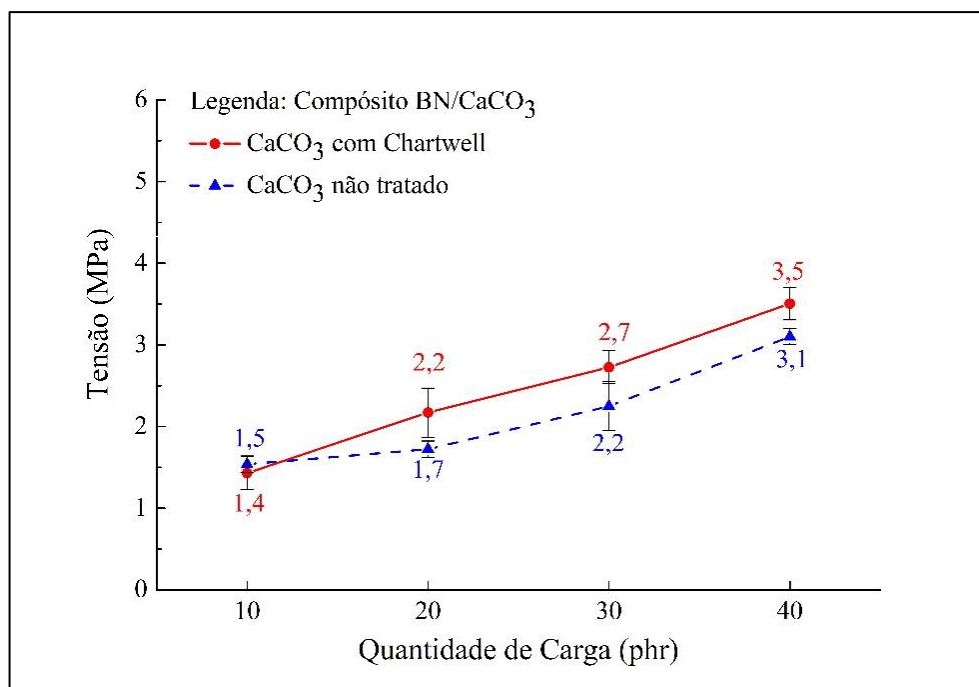


Fonte: Autoria própria.

No ensaio de resistência a tração dos compósitos de BN com carbonato de cálcio tratado com Chartwell e com carbonato de cálcio não tratado, ver Figura 43, variando o mesmo de 10 em 10 phr até atingindo o valor máximo em 40 phr, obteve-se uma curva crescente para

os valores da tensão, em que a carga trata superficialmente apresentou a melhor resposta, indicando o auxílio na dispersão das cargas e promovendo a formação das ligações cruzadas.

Figura 43. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN , dos compósitos de BN com variação de 10 em 10 phr de carbonato de cálcio (CaCO_3).



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, o uso do Chartwell C-515.71HR[®] como agente de acoplamento para o carbonato de cálcio apenas não demonstra grandes ganhos, porém indica a capacidade de fazer a ponte entre o material inorgânico e orgânico, ou seja, entre o carbonato de cálcio que é uma carga inerte e a matriz polimérica que é a borracha natural, pois o mesmo apresentou as melhores repostas no ensaio de reometria (Figure 40) e maiores valores no ensaio de resistência a tração (Figura 43), mas principalmente apresentou uma boa sinergia com o Silano melhorando a resposta nos ensaios de resistência a tração (Figura 41) e resistência a abrasão (Figura 42), que é o principal foco do estudo, substituição da sílica, dos compósitos de borracha natural, por carbonato de cálcio tratado, assim identificar que a interação dos agentes utilizados não provoca perda de propriedades é um ponto fundamental que se mostrou positivo e satisfatório. Dando continuidade, o próximo item aborda os materiais híbridos.

5.2 Compósitos Híbridos

5.2.1 Comportamento Mecânico

Devido à baixa resistência mecânica apresentada por elastômeros é que surge como solução à incorporação de cargas para atribuir novas propriedades ao material, a fim de atender às exigências das diferentes especificações apresentadas por cada projeto. Portanto, para realizar a caracterização mecânica, optou-se pelas técnicas a seguir:

- O ensaio de Resistência à Tração permitiu determinar a curva Tensão x Deformação e as suas propriedades como Tensão na Ruptura, Deformação e Deformação na Ruptura.
- Dureza Shore A mediu a resistência à penetração de uma ponta (penetrador) quando aplicada uma carga sobre a mesma, onde a dureza é influenciada por outras propriedades como módulo de elasticidade e comportamento viscoelástico do material.
- Resistência a abrasão teve como objetivo de determinar a resistência dos compósitos ao desgaste por atrito por meio do volume perdido. Permitiu avaliar a uniformidade.

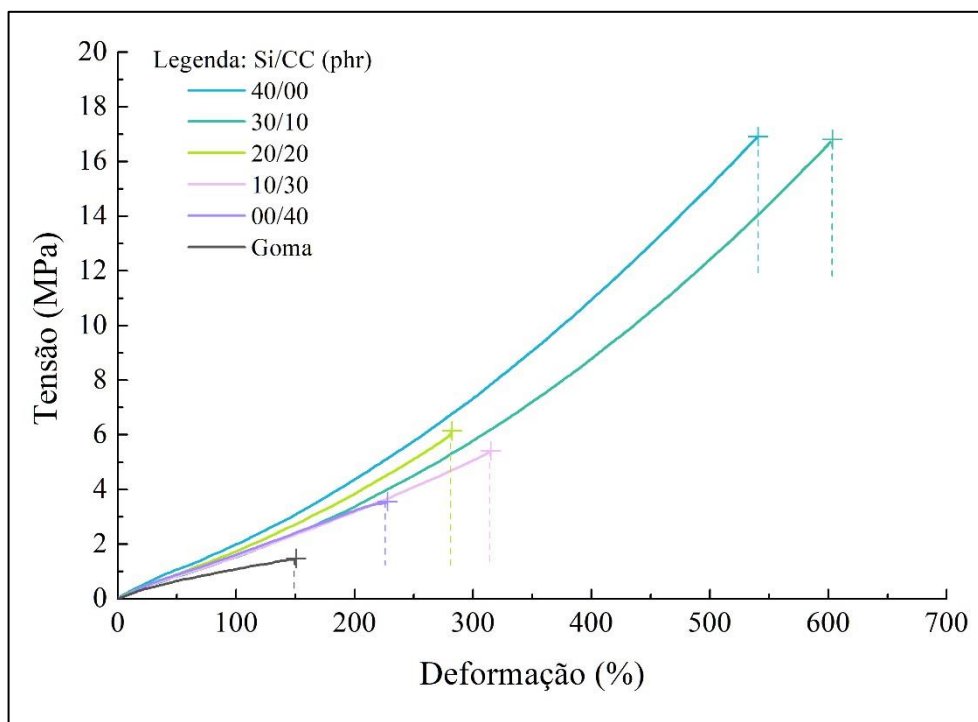
5.2.1.1 Ensaio de Resistência à Tração

A técnica de ensaio mecânico (tensão vs. deformação) foi utilizada a fim de avaliar as propriedades mecânicas relacionadas a resistência à tração, dos compósitos com as cargas brancas de sílica e carbonato de cálcio em uma substituição parcial. O gráfico do ensaio com compósitos híbridos contendo carbonato de cálcio tratado com Chartwell C.515-71HR® é apresentado Figura 44, e na Figura 45 é apresentado os resultados para os compósitos híbridos com carbonato de cálcio não tratado.

Após a realização do ensaio, em que foram feitos em triplicatas para cada compósito, foi possível elaborar a Tabela 18, a partir das características das curvas, assim é composta com a Tensão máxima atingida até a ruptura, a deformação sofrida pelos compósitos na máxima elongação.

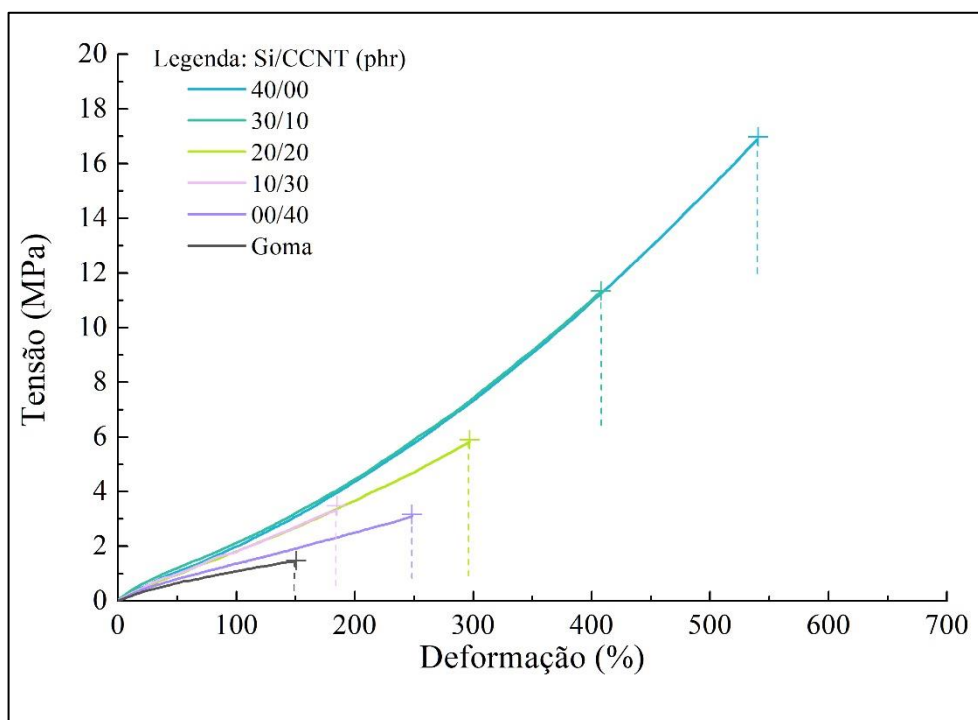
Para finalizar, é apresentado na Figura 46, o agrupado os valores das resistências de ruptura dos compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com Chartwell e compósitos híbridos com carbonato de cálcio não tratado, além dos valores dos compósitos com apenas sílica.

Figura 44. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN , dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e **carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C.515-71HR®**, partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) como referência de comparação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 45. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN , dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e **carbonato de cálcio (CaCO_3) não tratado**, partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) como referência de comparação.



Fonte: Autoria própria.

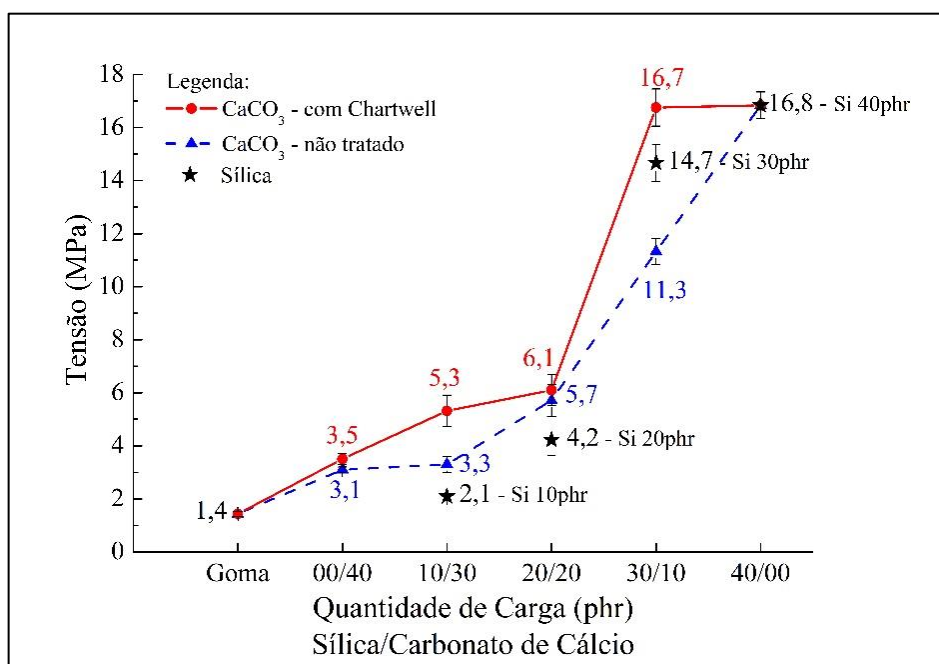
Tabela 18. Dados obtidos a partir do gráfico Tensão vs. Deformação

Quantidade de Carga Sílica/Carbonato (phr)	Tensão Máxima (MPa)		Deformação (%)	
	CC tratado Chartwell	CC não tratado	CC tratado Chartwell	CC não tratado
 40/00	16,8 ± 0,5	16,8 ± 0,5	541 ± 41	541 ± 41
 30/10	16,7 ± 0,7	11,3 ± 0,5	563 ± 26	395 ± 55
 20/20	6,1 ± 0,6	5,7 ± 0,6	281 ± 38	296 ± 23
 10/30	5,3 ± 0,6	3,3 ± 0,3	281 ± 41	184 ± 15
 00/40	3,5 ± 0,2	3,1 ± 0,1	226 ± 11	250 ± 13
 Goma	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	148 ± 12	148 ± 12

Fonte: Autoria própria.

Os compósitos híbridos contendo o carbonato de cálcio tratado apresentaram as melhores respostas em comparação com os compósitos híbridos com carbonato de cálcio sem tratamento superficial. O resultado mais significativo foi a capacidade de substituição de 10 phr de sílica por 10 phr de carbonato de cálcio, pois o valor da tensão máxima atingida não se alterou, ou seja, tem-se uma redução de 25% de sílica sem perder resistência mecânica que ficou em torno de 16,8 MPa.

Figura 46. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) não tratado e tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR®, partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) como referência de comparação.



Fonte: Autoria própria.

As repostas mecânicas podem ser entendidas com a concorrência de dois efeitos na incorporação de carga, que é à possibilidade de formação de agregados entre as partículas aumentando as regiões de acúmulos de tensão, e a força de coesão da interação entre a carga e a matriz polimérica [101], assim quanto mais dispersas as cargas e maior o número de ligações cruzadas (carga-matriz) melhor será o reforço mecânico.

Vale ressaltar que o processo de ruptura se dá inicialmente quando as ligações cruzadas são estressadas e posteriormente quebradas, só então a cadeia polimérica principal atinge a ruptura, ou seja, o aumento no número de ligações cruzadas proporcionaria uma maior deformação na ruptura [150].

O tipo de ligação cruzada também é um fator importante a ser analisado, pois as ligações cruzadas do tipo monossulfídicas são incapazes de aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal [151], já as ligações polissulfídicas são capazes de se rearranjar sob tensão através de quebra ou rearranjos, o que é, em parte, associado a alta resistência mecânica.

Em termos de equivalência, o compósito 00/40 (Si/CC em phr) com 3,5 MPa é superior ao compósito com apenas 10 phr de sílica 2,1 MPa, ver Figura 46, pois a diferença em termos de quantidade de carga é grande, ou seja, 40 phr de carbonato de cálcio para uma resposta similar de 10 phr de sílica, porém ao observar a Figura 43, o compósito com 20 phr de carbonato de cálcio tratado atinge a mesma resposta que a sílica, em torno de 2,2 MPa.

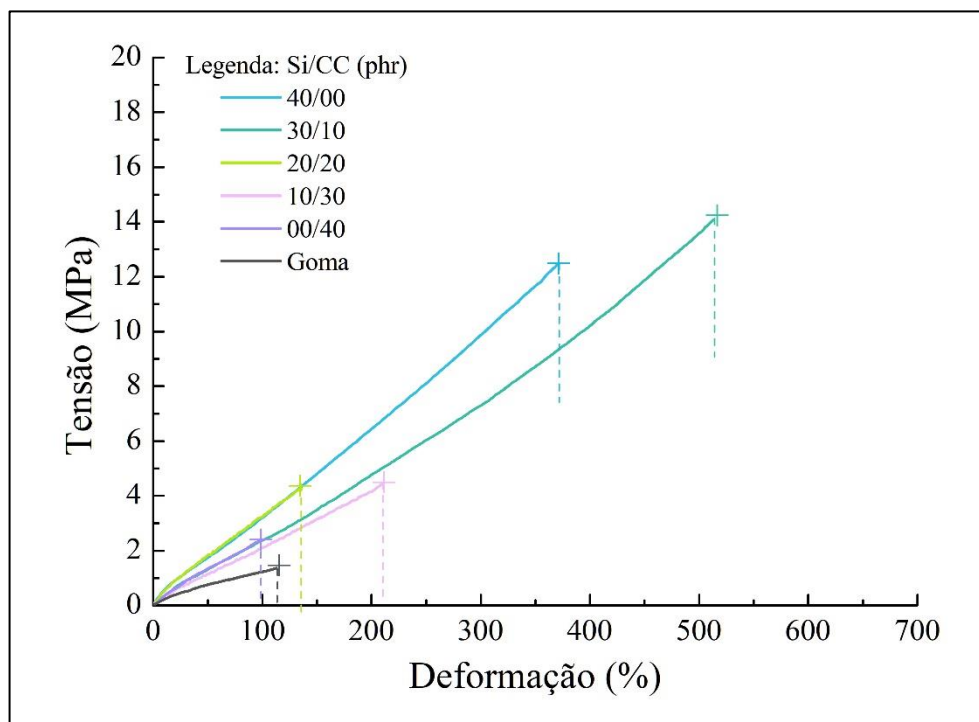
Ainda nessa linha de raciocínio, mantendo 10 phr de sílica e incorporando 30 phr de carbonato de cálcio tratado, compósito 10/30 (Si/CC em phr), atinge um resultado de 5,3 MPa, superior ao de 4,2 MPa do compósito com 20 phr de sílica apenas, em outras palavras, 30 phr de carbonato de cálcio tratado no híbrido foram superiores aos 20 phr de sílica.

No próximo item é analisado o desempenho dos compósitos para o mesmo ensaio de Tensão vs. Deformação após o envelhecimento das amostras.

5.2.1.2 Ensaio de Resistência a Tração com Envelhecimento Acelerado

Na Figura 47 é apresentado o ensaio de tensão de ruptura após envelhecimento para os compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com Chartwell C.515-71HR® e na Tabela 19 os dados obtidos do gráfico, posteriormente os dados obtidos são apresentados em forma de gráficos de linha, sendo a Tensão máxima atingida na ruptura apresentada na Figura 48 e a máxima elongação apresentada na Figura 49.

Figura 47. Ensaio de resistência a tração, com velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} e célula de carga de 1.000 kN, dos compósitos híbridos envelhecidos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e **carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C.515-71HR®**, partindo da a goma e utilizando o compósito de sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) como referência de comparação.



Fonte: Autoria própria.

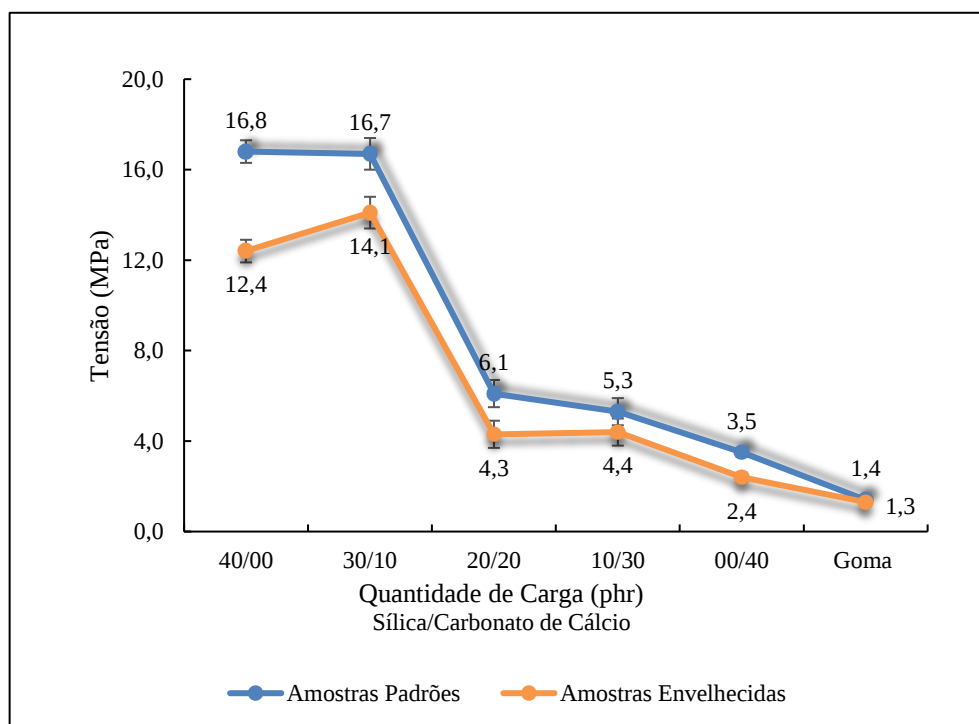
Durante o envelhecimento da borracha natural já vulcanizada, ocorre o colapso (degradação) das ligações cruzadas, ou seja, elas são quebradas devido à energia fornecida pela fonte de calor, e em especial às polissulfídicas; assim, essas ligações são reduzidas a monossulfídicas que apresentam menor flexibilidade e resistência a tensão de ruptura, porém podem apresentar grande resistência térmica [152].

Esse comportamento foi evidenciado em todos os compósitos envelhecidos, ou seja, todos os valores obtidos para os envelhecidos ficaram abaixo dos compósitos padrões (denominação utilizada para se referir aos compósitos antes do processo de envelhecimento) isso é observado na Figura 48 e Figura 49.

Após a realização do ensaio, em que foram feitos em triplicatas para cada compósito, foi possível elaborar a Tabela 19, a partir das características das curvas, assim é composta com a Tensão máxima atingida até a ruptura, a deformação sofrida pelos compósitos na máxima elongação para os compósitos envelhecidos bem como para as amostras padrões.

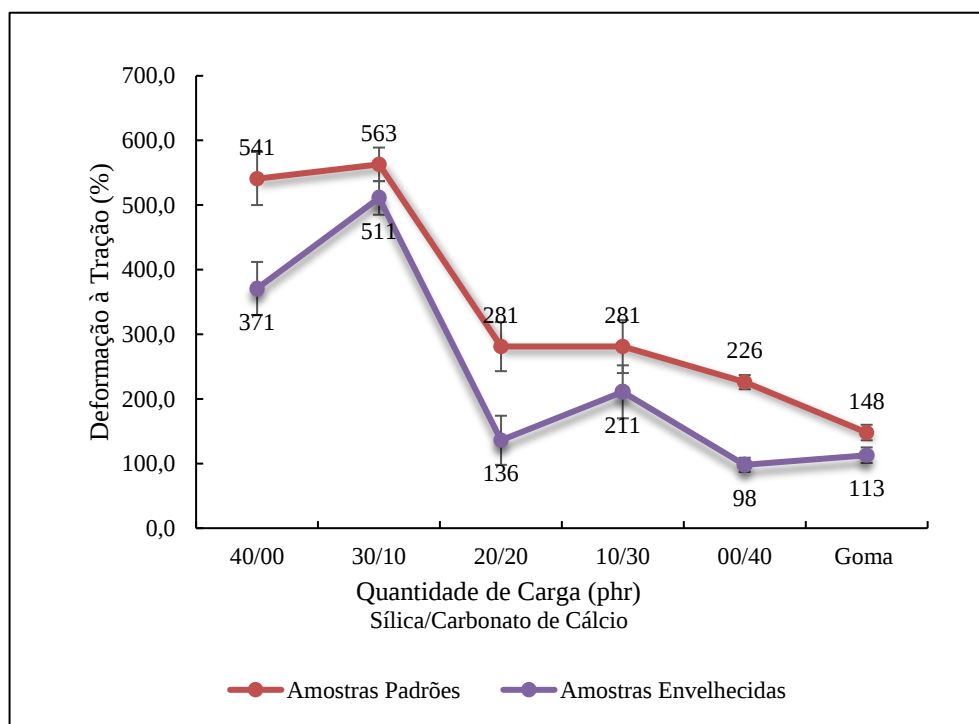
Tabela 19. Dados obtidos a partir do gráfico Tensão vs. Deformação para as amostras envelhecidas.

Quantidade de Carga Sílica/Carbonato (phr)	Tensão Máxima (MPa)		Perda tensão (%)	Deformação Máxima (%)		Perda deformação (%)
	Padrão	Envelhecida		Padrão	Envelhecida	
 40/00	16,8 ± 0,5	12,4 ± 0,8	26%	541 ± 41	371 ± 24	31%
 30/10	16,7 ± 0,7	14,1 ± 1,5	16%	563 ± 26	511 ± 30	9%
 20/20	6,1 ± 0,6	4,3 ± 0,6	30%	281 ± 38	136 ± 24	42%
 10/30	5,3 ± 0,6	4,4 ± 0,3	17%	281 ± 41	211 ± 23	25%
 00/40	3,5 ± 0,2	2,4 ± 0,3	31%	226 ± 11	98 ± 10	57%
 Goma	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	7%	148 ± 12	113 ± 6	24%

Fonte: Autoria própria.**Figura 48.** Comparação da máxima tensão na ruptura dos compósitos padrões (antes do envelhecimento) e dos compósitos após o envelhecimento.*Fonte:* Autoria própria.

O efeito de pós-cura não foi observado, que seria a formação de novas ligações cruzadas com aceleradores, enxofre e complexos ativos que não foram ativados durante o processo de vulcanização, e que poderiam encontrar condições térmicas favoráveis por um longo período de tempo [153,154].

Figura 49. Comparação da máxima elongação na ruptura dos compósitos padrões (antes do envelhecimento) e dos compósitos após o envelhecimento.



Fonte: Autoria própria.

Pelos dados obtidos é observado que houve realmente a degradação da cadeia polimérica, pelo processo térmico, que transforma as ligações polissulfídicas de maior extensão e consequentemente resistente a maiores tensões aplicadas para monossulfídicas que são cadeias menores e ocupam mais espaço, suportando menores tensões, e a consequência direta é a restrição da mobilidade das cadeias, logo a capacidade de elongação da borracha diminui [154].

Os compósitos que possuem apenas um tipo de carga sílica (40/00 - Si/CC) e carbonato de cálcio (00/40 - Si/CC) ficaram com a maior porcentagem de perda, tanto na tensão de ruptura em torno de 30%, quanto na máxima elongação. Dos híbridos o que apresentou as maiores perdas foi o compósito 20/20 (Si/CC).

O compósito 30/10 (Si/CC) foi o que obteve o maior valor de tensão na ruptura 14,1 MPa, bem como a maior elongação, 511 %. Todos apresentaram maiores valores de tensão em relação à goma. Ao analisar a elongação na ruptura, o compósito 00/40 (Si/CC), com apenas carbonato de cálcio apresentou um valor menor com perda de 57 %.

5.2.1.3 Dureza Shore A

Os valores da dureza dos compósitos foram determinados na escala Shore A. Estes valores estão apresentados na Tabela 20 e na Figura 50, tanto para os compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®] e carbonato de cálcio não tratado. Foram utilizados três corpos de prova e para cada ensaio foram realizados três compressões, a fim de diminuir a margem de erro, que ficou abaixo de 2% para todas as amostras, aproximando-se da média obtida a um valor mais real.

A dureza dos compósitos não sofre variações significativas com a substituição parcial da sílica pelo carbonato de cálcio e também não sofre alterações significativas quando usado o carbonato de cálcio tratado com Chartwell, estes resultados já eram esperados, pois essa resposta está relacionado com a forma que se dá a interação entre as cargas e a matriz polimérica, pois a natureza rígida de cargas brancas inorgânicas se equivalem [155, 156].

A maior quantidade de carga provoca um maior efeito de restrição à mobilidade das cadeias poliméricas, deixando os compósitos mais rígidos, consequentemente mais duro e menos elástico em relação a goma. Em contra partida a vulcanização deixa o compósito mais elástico.

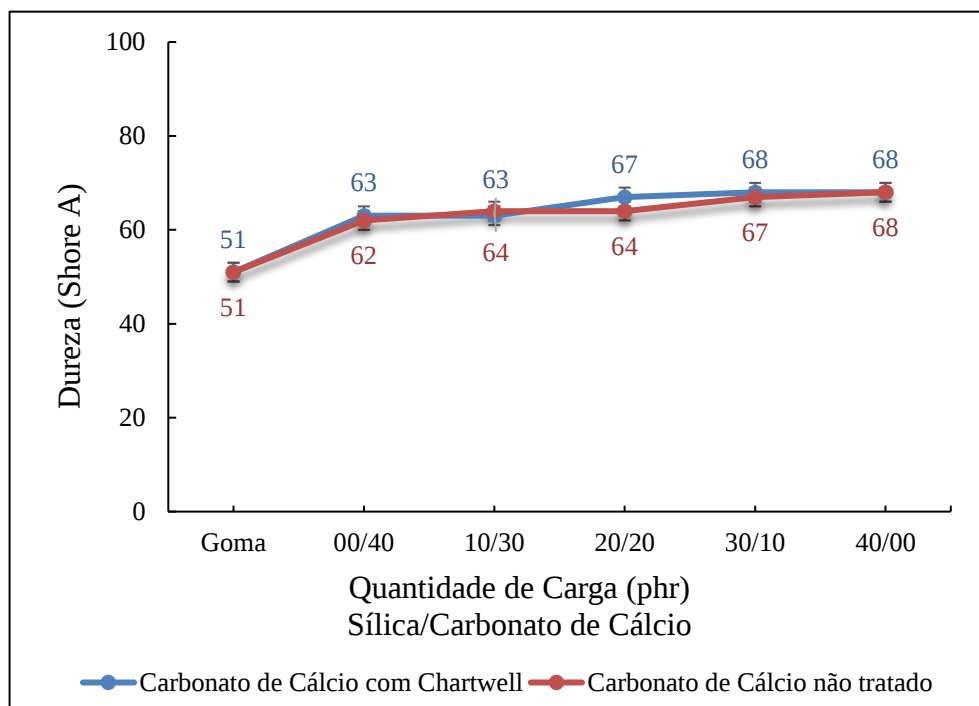
As cargas incorporadas na matriz polimérica contribuindo para a menor mobilidade das cadeias provocando um enrijecimento adicional no compósito, tornando-se cada vez mais rígida em relação à goma.

Tabela 20. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler para os compósitos híbridos de BN com sílica (SiO₂ + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO₃), além da goma.

Dureza (Shore A) Compósitos Híbridos BN/Si/CC		
Quantidade de Carga Sílica/Carbonato (phr)	Carbonato de Cálcio com Chartwell	Carbonato de Cálcio não tratado
Goma	51 ± 2	51 ± 2
00/40	63 ± 2	62 ± 2
10/30	63 ± 2	64 ± 2
20/20	67 ± 2	64 ± 2
30/10	68 ± 2	67 ± 2
40/00	68 ± 2	68 ± 2

Fonte: Autoria própria.

Figura 50. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler para os compósitos híbridos de BN com sílica (SiO_2 + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma.



Fonte: Autoria própria.

Os compósitos híbridos 30/10 e 20/20 (Si/CC) tiveram a mesma resposta que o compósito 40/00, com apenas sílica, assim o ganho está relacionado com a capacidade de substituir em até 50% da sílica por carbonato de cálcio sem alterar essa propriedade.

O compósito híbrido 10/30 com carbonato de cálcio tratado apresentou uma redução de 5 unidades de medida em comparação ao compósito 40/00, porém se considerar as margens de erro a diferença de resposta se torna 1 unidade de medida.

Em relação à goma todas as cargas contribuíram para o aumento da dureza, sendo o compósito 40/00 (Si/CC) com carbonato de cálcio tratado com a maior diferença, em torno de 17 unidades de medida, e a menor diferença ficou entre os compósitos com maior quantidade de carbonato de cálcio, em torno de 12 unidades de medida, assim o ganho atribuído à sílica é 8% maior que o ganho atribuído ao carbonato de cálcio.

5.2.1.4 Ensaio de Resistência à Abrasão

Foram realizados ensaios de resistência à abrasão, segundo norma ASTM D5963, com o objetivo de investigar a perda de volume dos compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® e carbonato de cálcio sem

tratamento superficial, quando submetidos ao desgaste por atrito em uma superfície altamente abrasiva.

A Tabela 21 apresenta as massas iniciais (m_i) e finais (m_f) de cada amostra, sendo que foram realizados três ensaios para cada compósito, também é apresentado a variação das massas Δm e a densidade de cada amostra. Após os três ensaios foi realizada a média e o desvio padrão da perda de volume por abrasão, os resultados finais foram compilados e apresentados na Tabela 22 para auxiliar a comparação entre os compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado e não tratado superficialmente e na formato de gráfico é apresentado a Figura 51.

Tabela 21. Perda de volume por Abrasão ($\text{mm}^3/40\text{m}$) medida através de um tambor rotativo com frequência de 40rpm, 150 mm de diametro e distância nominal equivalente a 40m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma com as massas iniciais e finais do ensaio bem com as densidades dos compósitos.

Quantidade de Carga (phr) Sílica/Carbonato de Cálcio	Ensaio	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	Densidade (g.cm^{-3})	Perda por Abrasão (mm^3)	Média e Desvio padrão (mm^3)
Goma	A	1,03	0,55	0,48	0,97	496,17	495 ± 48
	B	1,03	0,50	0,53	0,97	544,17	
	C	1,04	0,60	0,44	0,97	447,63	
00/40	A	1,23	1,07	0,17	1,15	147,23	174 ± 26
	B	1,25	1,05	0,20	1,15	175,42	
	C	1,25	1,02	0,23	1,14	198,34	
	A*	1,23	0,99	0,24	1,14	206,83	$221 \pm 13^*$
	B*	1,22	0,96	0,26	1,14	231,88	
	C*	1,23	0,97	0,26	1,16	224,81	
	A	1,24	1,00	0,25	1,15	213,82	213 ± 01
10/30	B	1,25	1,00	0,25	1,15	213,00	
	C	1,25	1,00	0,25	1,15	213,45	
	A*	1,19	0,94	0,26	1,14	224,66	$233 \pm 9^*$
	B*	1,21	0,94	0,28	1,14	241,98	
	C*	1,20	0,94	0,27	1,14	233,35	
20/20	A	1,24	1,04	0,19	1,16	165,50	181 ± 16
	B	1,22	0,99	0,23	1,16	196,55	
	C	1,23	1,02	0,21	1,16	180,98	
	A*	1,22	1,01	0,20	1,13	181,23	$184 \pm 3^*$
	B*	1,22	1,01	0,21	1,14	186,76	
	C*	1,21	1,01	0,21	1,14	183,74	
	A	1,24	1,06	0,17	1,14	152,32	146 ± 08
30/10	B	1,22	1,05	0,17	1,14	148,24	
	C	1,23	1,08	0,16	1,14	136,59	
	A*	1,21	1,03	0,19	1,12	165,55	$163 \pm 4^*$
	B*	1,19	1,01	0,19	1,12	166,19	
	C*	1,22	1,04	0,18	1,13	158,29	
40/00	A	1,19	1,04	0,15	1,11	132,64	122 ± 9
	B	1,20	1,07	0,13	1,11	115,07	
	C	1,17	1,04	0,13	1,08	118,18	

*Ensaio e valores para os compósitos híbridos com carbonato de cálcio não tratado

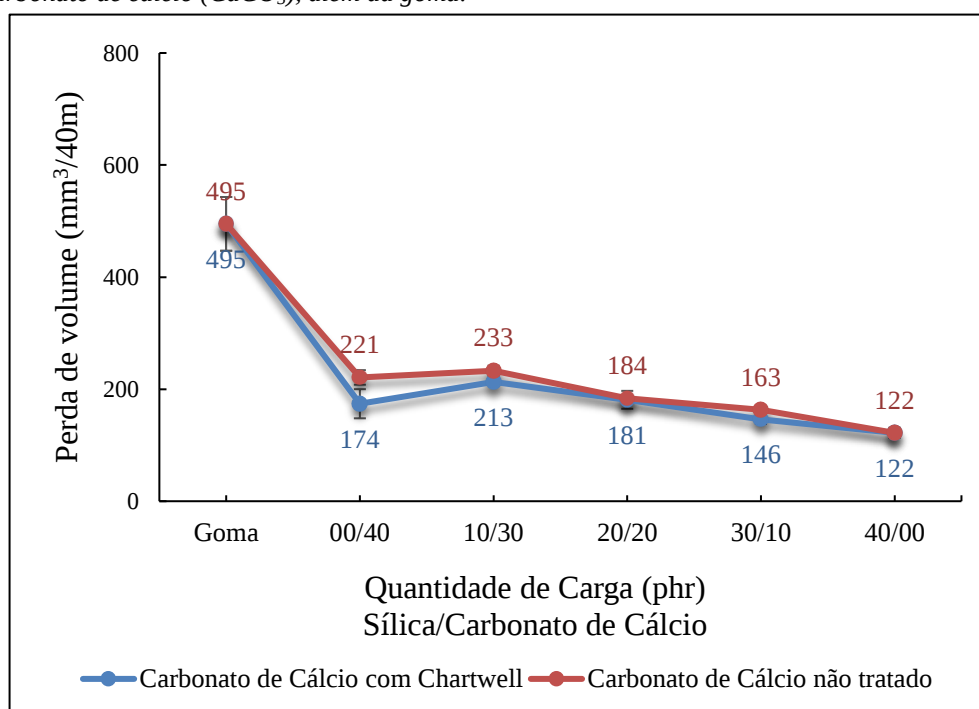
Fonte: Autoria própria.

Tabela 22. Perda de volume por Abrasão ($\text{mm}^3/40\text{m}$) medida através de um tambor rotativo com frequência de 40rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma.

Perda por Abrasão Compósitos Híbridos BN/Si/CC			
Quantidade de Carga Sílica/Carbonato (phr)	Carbonato de Cálcio com Chartwell ($\text{mm}^3/40\text{m}$)	Carbonato de Cálcio não tratado ($\text{mm}^3/40\text{m}$)	Redução de perda de massa (%)
Goma	495 ± 48	495 ± 48	-
00/40	174 ± 26	221 ± 13	21%
10/30	213 ± 01	233 ± 09	8,6%
20/20	181 ± 16	184 ± 03	1,6%
30/10	146 ± 08	163 ± 04	10,5%
40/00	122 ± 09	122 ± 09	-

Fonte: Autoria própria.

Figura 51. Perda de volume por Abrasão ($\text{mm}^3/40\text{m}$) medida através de um tambor rotativo com frequência de 40rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3), além da goma.



Fonte: Autoria própria.

As respostas dos compósitos com carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C515.71HR® apresentam melhores respostas quando comparados aos compósitos com carbonato de cálcio sem tratamento, isso indica a melhora da interação superficial entre a carga e a matriz polimérica.

Os compósitos híbridos que apresentaram os melhores ganhos com o tratamento superficial foram o 30/10 e o 00/40 (Si/CC), com 10,5% e 21% a menos respectivamente.

O compósito com sílica apenas 40/00 (Si/CC) e o compósito 30/10 (Si/CC tratado) foram os que resistiram mais ao atrito provocado pelo ensaio, tendo apresentado uma perda de 122 mm³ e 146 mm³ ao percorrer a distância equivalente a 40 m.

O destaque maior é para a viabilidade que o tratamento superficial atribui ao compósito híbrido 30/10 (Si/CC), pois valores de perda abaixo de 150 mm³ permitem um uso mais nobre, são destinados a solados de sapatos de EPI, segundo a NBR 20345 – Equipamento de proteção individual: calçados de segurança, são destinados a solas de sapatos de EPI (Equipamentos de Proteção Individual), assim de 163 mm³ ele passou para 146 mm³ [157]. Vale destacar que a partir da visita técnica a fábrica da Amazonas em Franca – SP, que esses solados são produzidos com alto controle de qualidade e que a borracha natural é importada da Malásia por apresentar qualidades superiores.

Em comparação direta entre os compósitos, o que possui 10 phr de carbonato de cálcio e 30 phr de sílica foi o que teve a maior perda, em torno de 213 mm³, diferença de volume de 91 mm³ comparado ao outro extremo do gráfico, compósito com apenas sílica 40/00 (Si/CC).

A goma foi a que apresentou a maior perda, em torno de 495 mm³, em comparação ao compósito 00/40 (Si/CC) com apenas carbonato de cálcio, a relação é de 2,8 vezes maior a perda de volume e 4,0 vezes maior a perda de volume que o compósito com apenas sílica 40/00 (Si/CC).

A incorporação das cargas se mostraram eficientes na redução da perda de volume em relação à goma que não possui carga, esse comportamento é atribuído ao reforço mecânico e a boa dispersão das partículas das cargas adicionadas, as quais estão envolvidas pela matriz polimérica, outro fator que auxiliou a goma apresentar alta perda por abrasão, é que em sua formulação, optou-se em manter o óleo plastificante, atribuindo maior plasticidade as suas cadeias.

As variações da perda de volume apresentadas entre os compósitos podem ser entendidas pela ocorrência da geração de agregados com fortes ligações entre as próprias partículas das cargas gerando regiões de maior acúmulo das linhas de tensão, assim ocorre a diminuição da resistência à abrasão [121, 158].

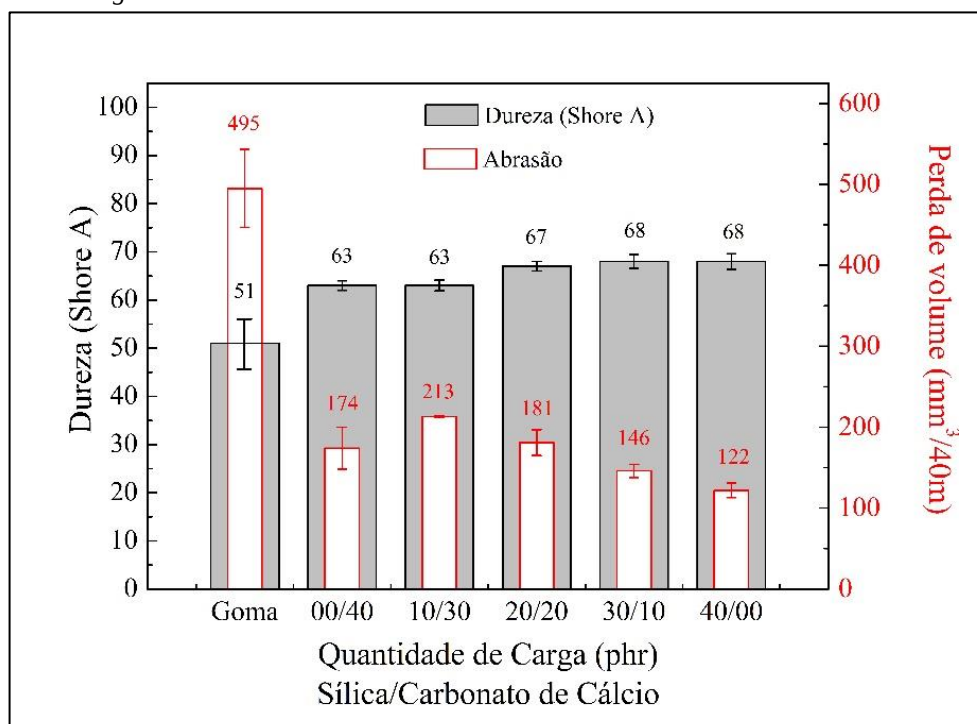
Estas interações que criam aglomerados, provocam maiores irregularidades superficiais e também internas nos compósitos, aumentam a rigidez e reduzem o caráter elástico da matriz, estas variações estruturais e físicas comprometem à resistência abrasão dos

compósitos, pois quanto mais rugosa é uma superfície de contato maior será o seu coeficiente de atrito ocasionando em uma maior perda de volume no ensaio.

Ao analisar os dados dos ensaios, verifica-se que foi possível fazer a substituição da sílica por carbonato de cálcio tratado superficialmente com o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®], sendo que a perda por abrasão do compósito 30/10 (Si/CC) foi o que menos divergiu do compósito com apenas sílica, levando em consideração as barras de erro a diferença fica abaixo de 10 mm³.

Por fim, existe uma relação inversa entre a dureza e a perda à abrasão, para partículas de dimensões similares, ou seja, na medida em que a dureza aumenta, ocorre a diminuição da perda de volume ao expor o compósito ao atrito, essa relação é apresentada no gráfico da Figura 52.

Figura 52. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler e perda de volume por Abrasão medida através de um tambor rotativo com frequência de 40 rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40m, dos compósitos híbridos com sílica (SiO₂ + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO₃) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR[®] e da goma.



Fonte: Autoria própria.

A dureza dos compósitos se mantiveram estáveis até a substituição de 50% de sílica por carbonato de cálcio, em torno de 68 Shore A, depois teve uma redução para 63 e a goma ficou em 51 Shore A. Esse comportamento está associado ao aumento da densidade de ligações

cruzadas formadas durante o processo de vulcanização e a natureza rígida de cargas inorgânicas [155, 156].

O comportamento dos compósitos apresentam a mesma tendência obtida para o ensaio de densidade de ligações cruzadas por inchamento presentes na Figura 46, ou seja, válida a relação entre dureza e densidade de ligações cruzadas.

As cargas devido a interação com a matriz polimérica, em virtude dos tratamentos superficiais, passaram a contribuir para a menor mobilidade das cadeias, provocando o enrijecimento adicional dos compósito, assim, ficaram mais rígidos em relação à goma.

Ao olhar para os dois ensaios o compósito que apresenta a melhor resposta para uma composição entra as cargas é o de 30/10 (Si/CC), em que foi possível fazer a substituição de 25% da sílica por carbonato de cálcio.

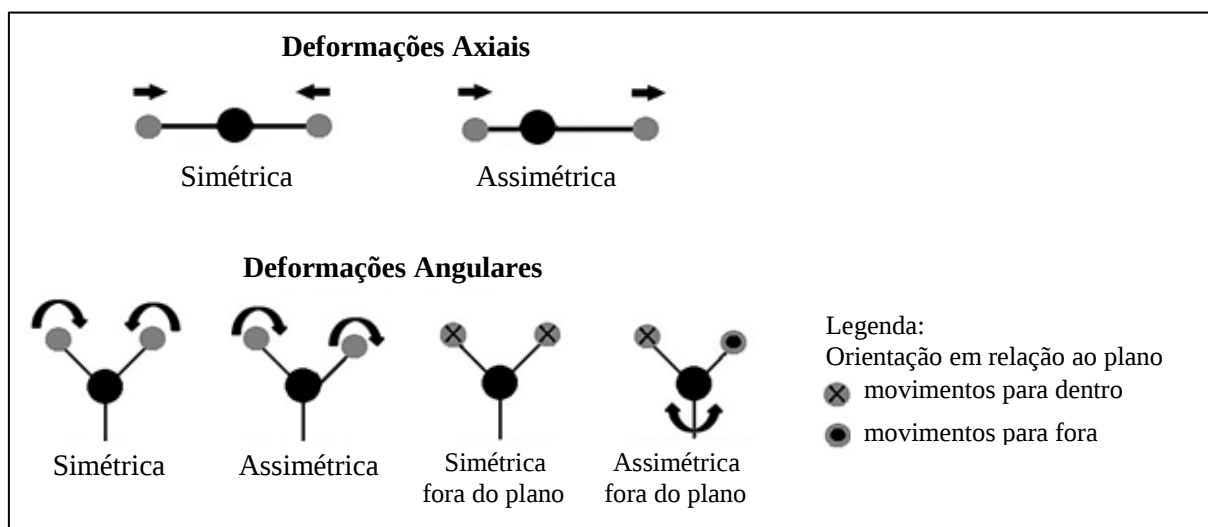
5.2.2 Análise Morfológica e Estrutural

Neste tópico será mostrado o resultado do estudo de interface e estrutural dos compósitos obtidos na espectroscopia por infravermelho no modo ATR e na microscopia eletrônica de varredura.

5.2.2.1 Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR

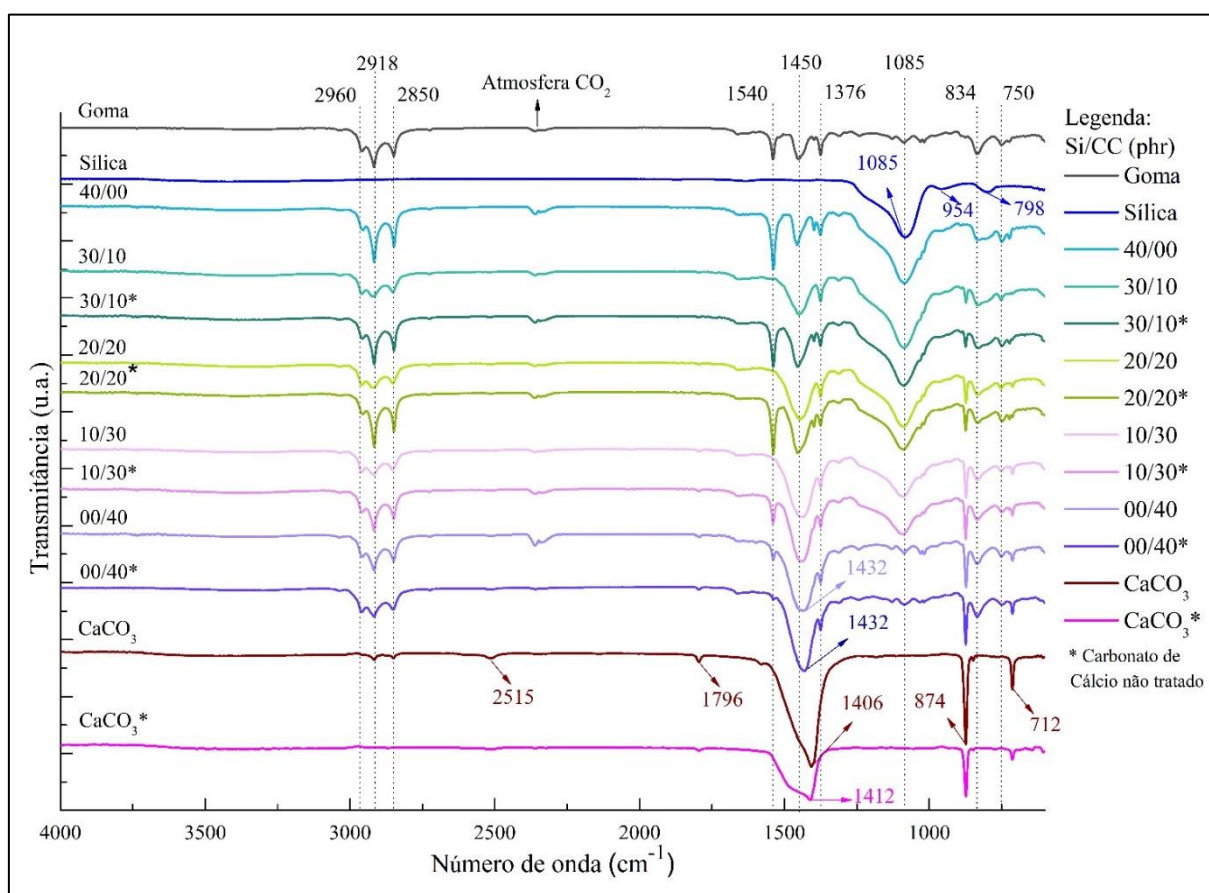
A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi realizada nos compósitos híbridos, com variação das cargas entre sílica e carbonato de cálcio, na goma e nas próprias cargas na forma pura, não incorporadas, os resultados são apresentados na Figura 54 e na Tabela 23 que apresenta um resumo dos principais picos evidenciados pelo FT-IR e as suas atribuições. Antes se faz necessário apresentar as representações das vibrações axiais e angulares para auxiliar no entendimento da discussão dessa técnica, ver Figura 53.

As atribuições correspondentes às principais bandas para cis-1,4 poliisopreno (BN) aparecem em 2960 cm^{-1} que é referente a deformação axial assimétrica da ligação C-H no CH_3 , o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metil ($-\text{CH}_3$) aparecem em 2918 e 2850 cm^{-1} [159, 160]. A primeira faixa resulta do modo de alongamento assimétrico, no qual duas ligações C – H do grupo metila se estendem, enquanto a terceira está se contraindo. A segunda faixa surge do estiramento simétrico no qual todos os três elos C – H se estendem e se contraem em fase [161].

Figura 53. Representação das vibrações por deformações axiais e angulares.

Fonte: Modificado de Fialho, 2017 [162].

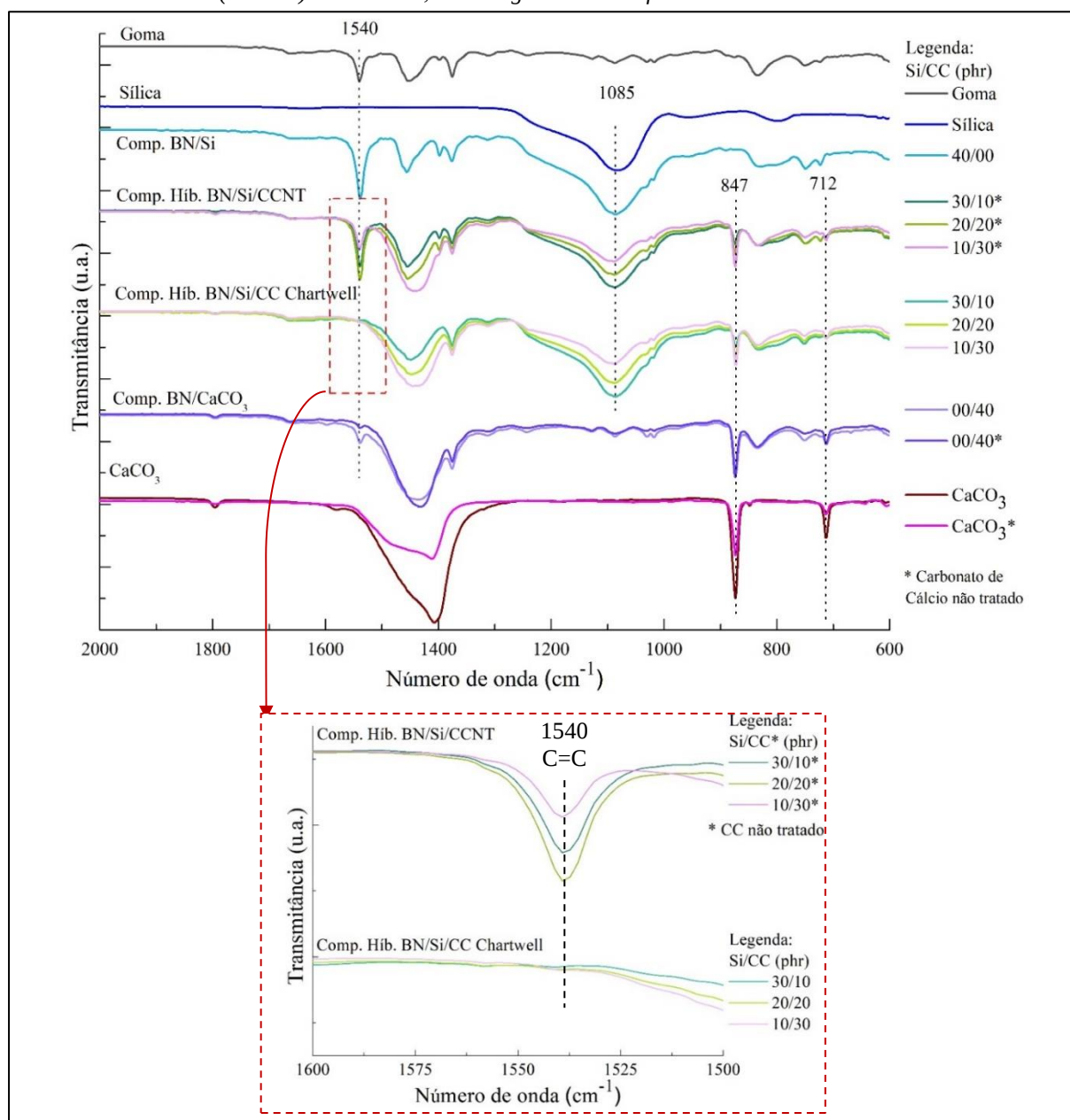
Figura 54. Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR (resolução espectral de 4 cm^{-1} , detector DTGS com 32 scans e analisado sobre uma janela de seleneto de zinco - ZnSe) dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) não tratado, tendo a goma como referência.



Fonte: Autoria própria.

Em 1540 cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento de uma ligação dupla conjugada assistida por metil C = C (deformação axial simétrica), ficando mais intensa nos compósitos híbridos não tratados e praticamente desaparecendo dos compósitos híbridos tratados com Chartwell, o que indica que as cargas tratadas superficialmente com os agentes de acoplamento reagiram junto com o carbono-carbono quebrando as duplas ligações e promovendo as ligações cruzadas [41, 163, 164]. Ver Figura 55.

Figura 55. Detalhe para o intervalo de 2000 a 600 cm^{-1} e zoom entre 1600 a 1500 cm^{-1} da Espectroscopia por Infravermelho FT-IR modo ATR (resolução espectral de 4 cm^{-1} , detector DTGS com 32 scans e analisado sobre uma janela de seleneto de zinco - ZnSe) dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e dos compósitos híbridos com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) não tratado, tendo a goma como referência.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 23. Principais picos evidenciados pelo FT-IR modo ATR (resolução espectral de 4 cm^{-1} , detector DTGS com 32 scans e analisado sobre uma janela de seleneto de zinco - ZnSe) para o compósito de borracha natural (Goma) e para as cargas puras de sílica e carbonato de cálcio.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	Referência
Borracha Natural - Poli(cis-1,4-isopreno)		
2960	Deformação axial assimétrica C-H	159 - 161
2918	Estiramento assimétrico – CH_3	159 - 161
2850	Estiramento simétrico – CH_3	159 - 161
1540	Deformação axial simétrica C = C	41 e 163, 164
1450	Deformação angular assimétrica – CH_2	41 e 165 - 168
1376	Deformação angular simétrica – CH_3	41 e 165 - 168
834	Flexão da ligação C = CH	41 e 165 - 168
750	Torção – CH_2	166
Sílica - Dióxido de silício SiO_2		
1085	Estiramento assimétrica O-Si-O	177 - 178
954	Estiramento simétrica O-Si-O	177 - 178
798	Estiramento simétrica O-Si-O	177 - 178
Carbonato de Cálcio – Dióxido de Carbono CaCO_3		
1406	Vibração da fase amorfa CO_3	171 - 173
874	Deformação axial assimétricas CO_3	169 e 170
712	Deformação axial simétrica CO_3	169 e 170

Fonte: Autoria própria.

Na região de 1450 e 1376 cm^{-1} , encontra-se a deformação angular assimétrica e simétrica do grupo metila, respectivamente, deformação angular do CH_2 e simétrica do grupo CH_3 . Por fim na região 834 cm^{-1} ocorre a flexão do C = CH (deformação angular) típica do encadeamento cis-1,4 [41, 165] e em 750 cm^{-1} está relacionado com $-\text{CH}_2$ vibração do tipo torção [166]. Dessa forma esse conjunto de bandas e picos caracterizam a matriz polimérica estudada, pois formam claramente observadas no espectro [166, 167, 168].

Em relação ao carbonato de cálcio foram registrados dois picos bem definidos na região de 712 cm^{-1} e 874 cm^{-1} associadas à deformação axial simétrica e assimétricas do CO_3 , respectivamente [169, 170]. A banda em 1406 cm^{-1} é atribuída a uma fase não cristalina da calcita (CaCO_3) e a banda em 1796 cm^{-1} é atribuído a vibrações dos íons carbonatos comuns ao

polimorfismo cristalino [171, 172, 173]. As outras bandas podem ser atribuídas ao agente de acoplamento, com menor intensidade em comparação com as do íon carbonato [174, 175, 176].

Para sílica a presença de picos característicos, referente ao grupo funcional siloxano com números de onda de cerca 1100 cm^{-1} , assim a banda de forte intensidade em 1085 cm^{-1} é atribuída a vibração assimétrica de estiramento da ligação O-Si-O, já as bandas em 954 e 798 cm^{-1} são atribuídas à vibração simétrica de estiramento O-Si-O [177, 178].

Em relação aos compósitos, os picos a 2960 e 2850 cm^{-1} podem ser relacionados ao estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 validando a presença de silano na superfície da sílica, principalmente para o compósito 40/00 (Si/CC) [161].

Jarnthong et al. [179] destaca que em 1630 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} ocorre o alongamento da amida I e a flexão no plano da amida II, respectivamente, podendo ser atribuídos à ligação inter e intra-molecular de hidrogênio existente entre as moléculas de proteína nos grupos presentes na borracha natural e o silano da sílica.

Bem como, Jiao et al. [180], que estudaram o copolímero de etileno-octeno enxertado com silano, relataram que os picos em 1167 , 1105 , 1082 e 958 cm^{-1} poderiam ser atribuídos à deformação do Si-O CH_2CH_3 do agente de acoplamento de silano.

Entretanto a Goma também mostra as mesmas faixas de absorção entre 1400 a 700 cm^{-1} . Por isso que ao analisar essa técnica devesse olhar em conjunto com os ensaios mecânicos, pois as respostas obtidas darão mais evidências sobre o processo de sinalização. Como os ganhos mecânicos foram superiores para os compósitos com sílica, interpretamos que houve a sinalização.

Na região de 1432 cm^{-1} presente nos compósitos, principalmente para os que possuem apenas 40 phr de CaCO_3 , tem-se uma banda referente ao estiramento assimétrico do CO_3 que pode indicar a carbonatação por parte do carbonato de cálcio [181].

Pela análise no infravermelho, pode-se notar que houve mudanças significativas nas bandas de absorção características da estrutura química dos compósitos em relação a goma (matriz polimérica) referentes a incorporação das cargas.

A presença das cargas são evidenciadas pelas vibrações das suas ligações características presentes nos compósitos, uma vez que as diferenças entre as bandas características das mesmas se apresentam em intensidades que variam de acordo com a quantidade incorporada de cada uma, ou seja, a substituição parcial da sílica pelo carbonato de cálcio, é evidenciado pela transição entre dos compósitos de 40/00 para 00/40, sílica e carbonato de cálcio em phr respectivamente, nas bandas de 1406 , 1085 e 872 cm^{-1} .

A conclusão é que as cargas dispersas na matriz polimérica tiveram possivelmente interação química com a matriz, ou seja, o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®] possui moléculas bifuncionais, uma vez que foram capazes de fazer a ligação entre o carbonato de cálcio que é orgânico e a matriz polimérica que é inorgânica, pois as mudanças dos picos é devido as alterações na eletronegatividade dos átomos vizinhos, como a ligação de hidrogênio, sendo que o nível de energia da luz infravermelha corresponde à energia necessária para causar essa vibração molecular [182, 179].

5.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

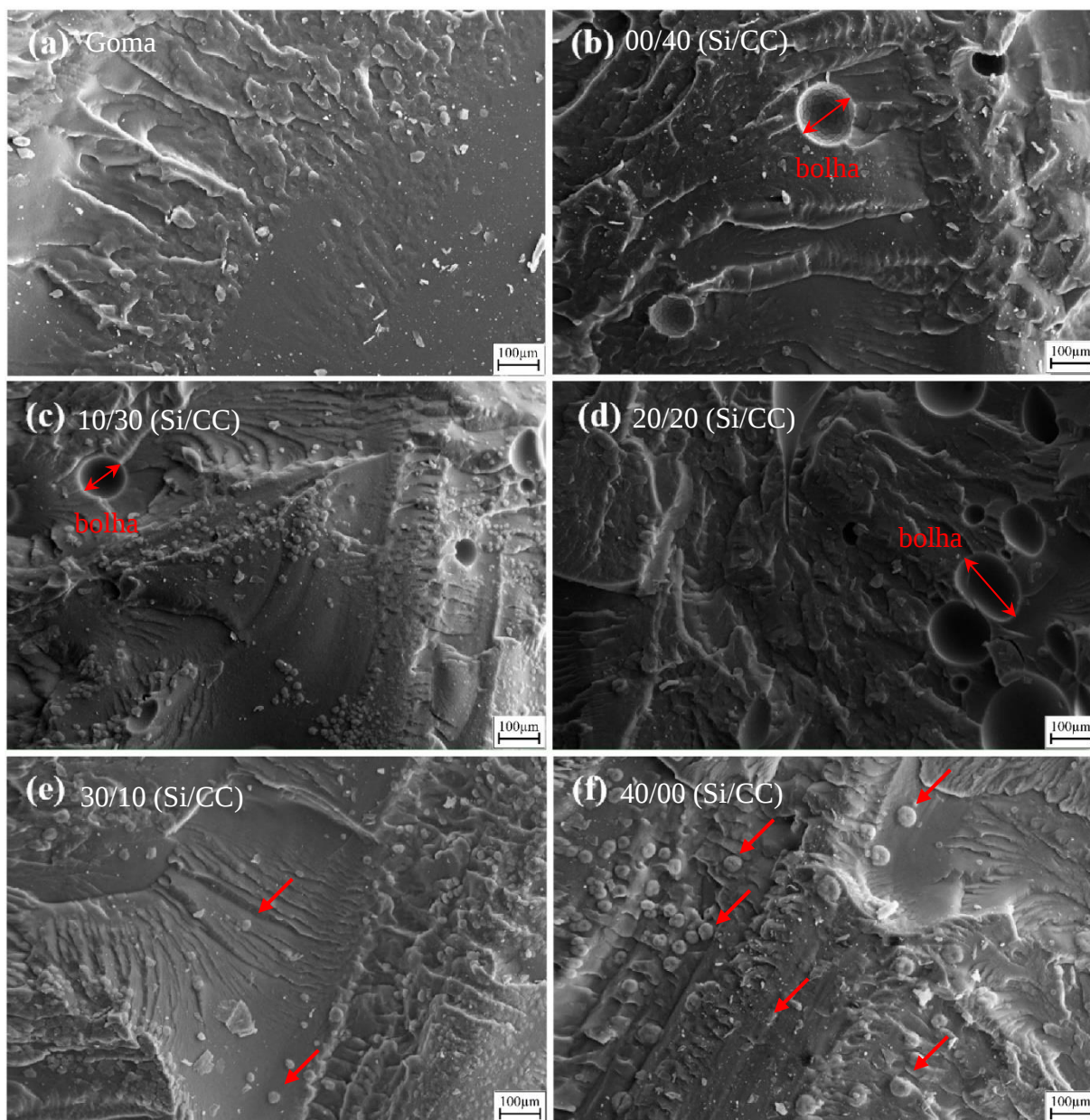
A Figura 56 mostra as imagens das criofraturas dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR[®] e da goma. Como podemos observar nas imagens, as morfologias se apresentam homogêneas com aglomerados que possuem picos (regiões claras) e depressões (regiões escuras) lembrando “verrugas” principalmente no compósito 40/00 (Si/CC) que possui apenas sílica.

Essas são ocasionadas pelo processo de preparação a que o material é submetido, são aglomerados dos aditivos, podendo ser óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, entre outros, que não reagiram com a borracha devido à dificuldade de processamento decorrente da alta pegajosidade do material [183].

Em todas as imagens da superfície, verifica-se a boa dispersão das cargas. Isso implica na melhora das propriedades mecânicas dos compósitos, como os valores da tensão na ruptura. Este comportamento mostra que o carbonato de cálcio tratado pode atuar não apenas como uma carga de baixo custo para o compósito, mas também como uma carga de reforço.

A calcinação é notada pela formação de grandes bolhas com tamanho em torno de 150 μm nos compósitos híbridos 00/40, 10/30 e 20/20 (Si/CC em phr), possuem mais de 50% carbonato de cálcio, nesse processo é liberado na forma de gás o dióxido de carbono devido ao aumento de temperatura a qual as amostras são submetidas ao longo da vulcanização, confirmando o pico encontrado no FTIR em 1432 cm^{-1} referente a esse processo.

Figura 56. Imagens do MEV (amostras quebradas criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro) com aproximação de **200 vezes** para (a) Goma e para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell: (b) 00/40, (c) 10/30, (d) 20/20, (e) 30/10 e (f) 40/00 (Todas as frações estão em phr).

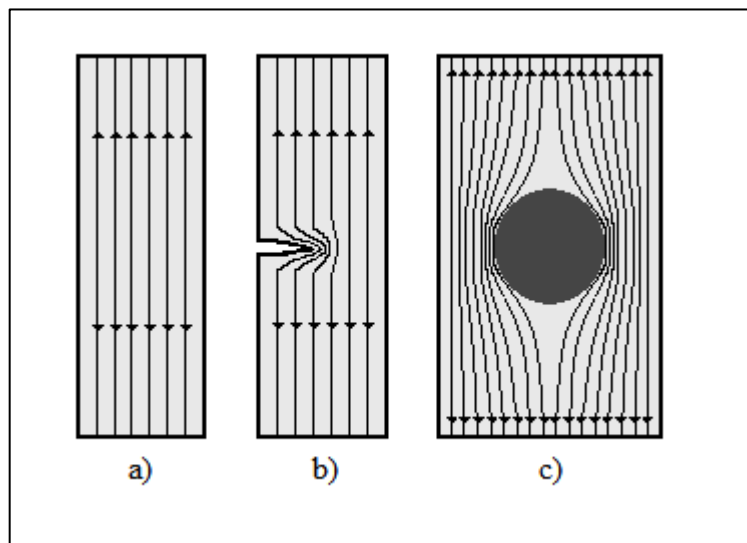


Fonte: Autoria própria.

Dessa forma é entendido que apesar dos bons resultados obtidos dos compósitos híbridos 00/40, 10/30 e 20/20 (Si/CC em phr) nos ensaios de reometria e densidade de ligações cruzadas o efeito de concentrações das linhas de tensão tiveram uma contribuição maior, no sentido de que fragilizaram os compósitos, do que o ganho em termos de resistência relacionado ao maior número de ligações cruzadas presente.

A Figura 57 apresenta o desenho esquemático da tendência de concentração e de redistribuição das linhas de tensões na matriz polimérica devido à existência de um defeito e devido a existência da concentração de cargas ou formação de bolhas.

Figura 57. Desenho esquemático: a) tendência de concentração das linhas de tensão aplicada a matriz polimérica; b) redistribuição de tensões na matriz polimérica devido à existência de um defeito; c) redistribuição de tensões na matriz polimérica devido à existência da concentração de cargas ou bolhas representada pelo círculo.



Fonte: Autoria própria.

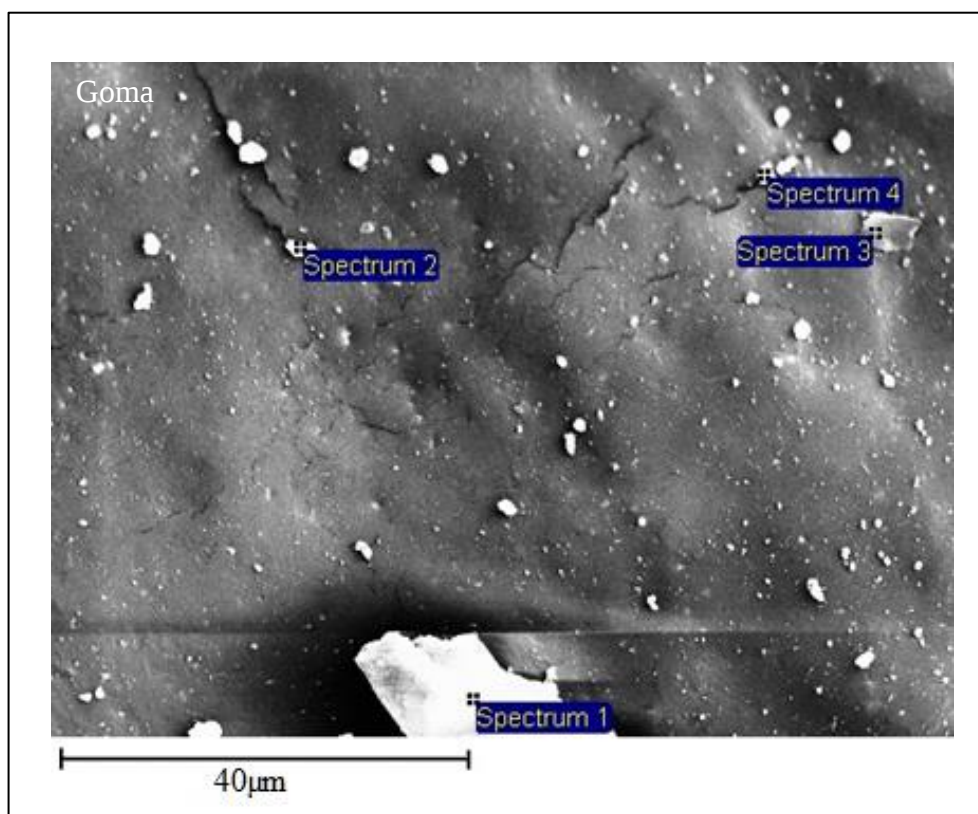
5.2.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX)

Essa técnica é usada principalmente para análises qualitativas de materiais, mas também é capaz de fornecer resultados semiquantitativos. Análise MEV e EDX simultânea é vantajoso no caso na análise pontual para se chegar a uma conclusão válida. Os sinais produzidos em um sistema MEV/EDX se originam dos elétrons secundários e retroespalhados que são usados na formação de imagens para análises morfológicas, bem como raios X que são usados para identificação e quantificação de elementos químicos presentes.

Vale destacar que o limite de detecção no EDX depende das condições da superfície da amostra, detectando elementos principais e secundários com concentrações superiores a 10 % em massa (maior) e concentrações menores (concentrações entre 1 e 10 % em massa). O limite de detecção para materiais a granel é de 0,1 % em peso, portanto a EDX não pode detectar elementos vestigiais (concentrações abaixo de 0,01 % em massa). Dessa forma os elementos que foram detectados com concentrações abaixo de 1% foram desconsiderados da análise [184].

As análises foram feitas ao longo da área corresponde as imagens com ampliação de 3.000x para todas as amostras. É possível identificar regiões com diferentes relevos e a presença de deformação plástica característica de compósitos reticulados com enxofre, ver Figura 58 à Figura 63. Os elementos detectados e as porcentagens em massa são apresentados da Tabela 24 à Tabela 29.

Figura 58. Imagem do MEV com aproximação de 3000 vezes para Goma com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro.



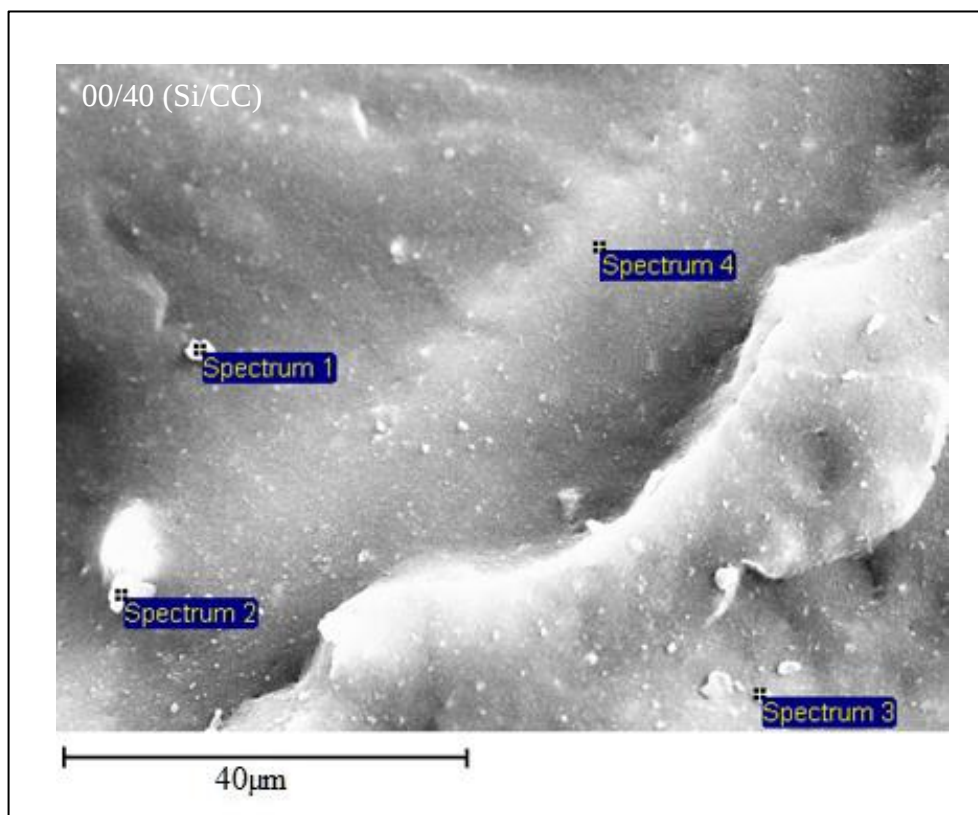
Fonte: Autoria própria.

Tabela 24. Análise do EDX da Goma com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.

Elementos	Porcentagem em massa (%m)			
	Spectrum1	Spectrum2	Spectrum3	Spectrum4
C	72,73	94,06	74,56	88,66
O	21,51	-	18,55	8,46
S	1,95	3,36	3,29	-
Zn	1,18	2,27	3,17	2,79
Na	1,38	-	-	-

Fonte: Autoria própria.

Figura 59. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito 00/40 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro.



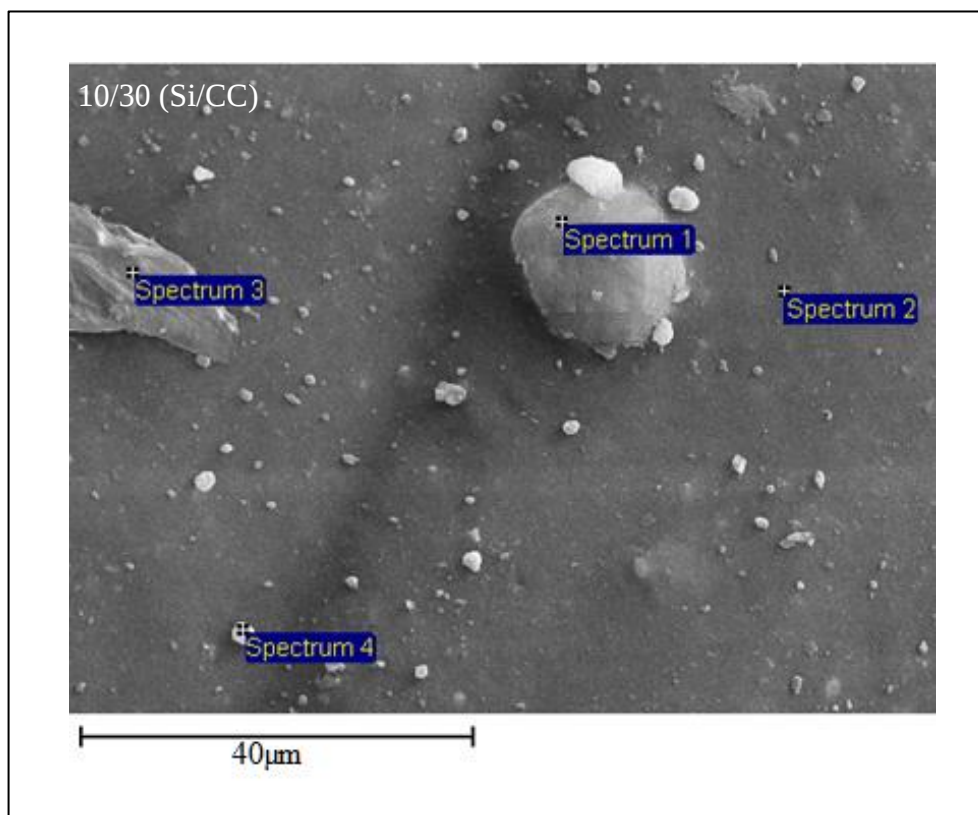
Fonte: Autoria própria.

Tabela 25. Análise do EDX do compósito 00/40 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.

Elementos	Porcentagem em massa (%m)			
	Spectrum1	Spectrum2	Spectrum3	Spectrum4
C	96,55	96,96	97,7	97,75
Ca	1,09	1,83	1,16	1,8
Si	1,09	-	-	-
Zn	0,26	1,21	0,28	0,39

Fonte: Autoria própria.

Figura 60. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito híbrido 10/30 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro.



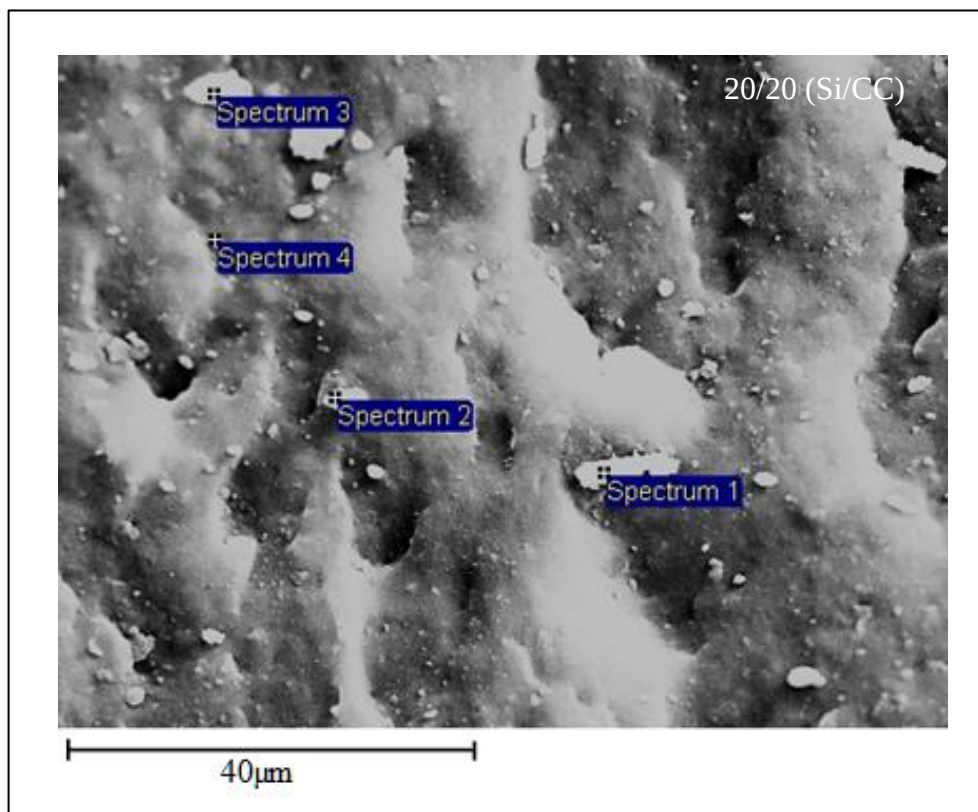
Fonte: Autoria própria.

Tabela 26. Análise do EDX do compósito 10/30 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.

Elementos	Porcentagem em massa (%m)			
	Spectrum1	Spectrum2	Spectrum3	Spectrum4
C	96,39	97,62	97,71	95,85
Ca	0,38	1,58	1,79	2,77
S	3,03	-	-	-

Fonte: Autoria própria.

Figura 61. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito híbrido 20/20 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro.



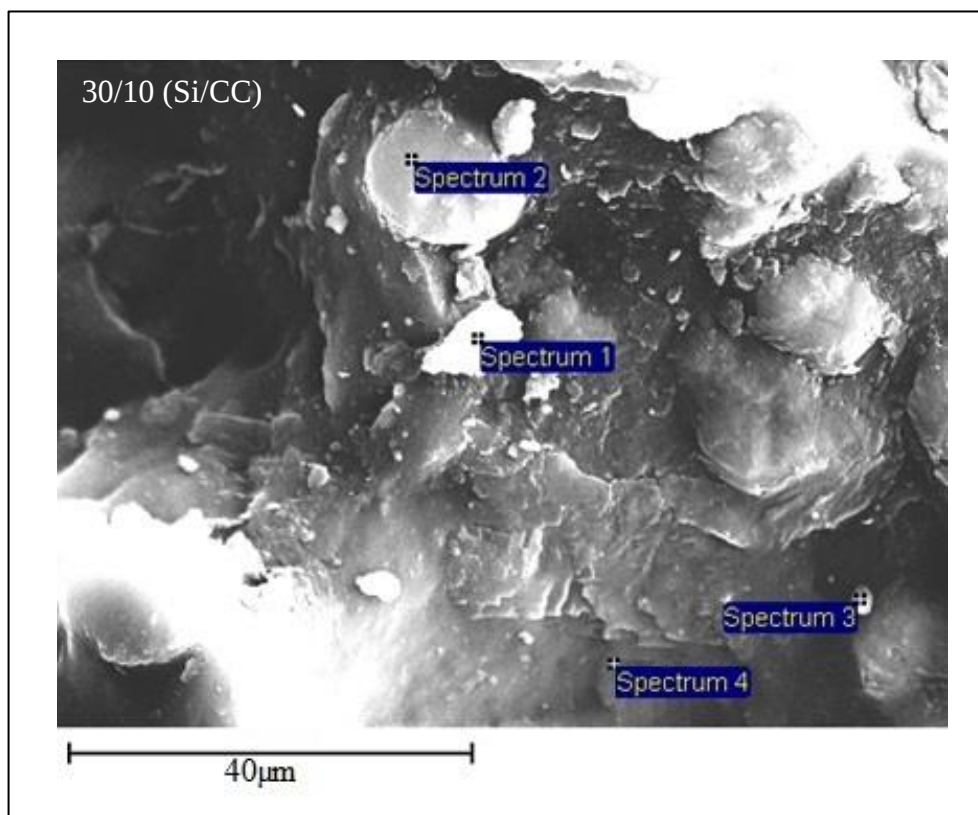
Fonte: Autoria própria.

Tabela 27. Análise do EDX do compósito 20/20 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.

Elementos	Porcentagem em massa (%m)			
	Spectrum1	Spectrum2	Spectrum3	Spectrum4
C	96,05	95,46	-	-
Ca	1,16	1,65	45,07	72,18
Zn	0,72	2,89	12,5	27,82
Na	1,96	-	42,43	-

Fonte: Autoria própria.

Figura 62. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito híbrido 30/10 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro.



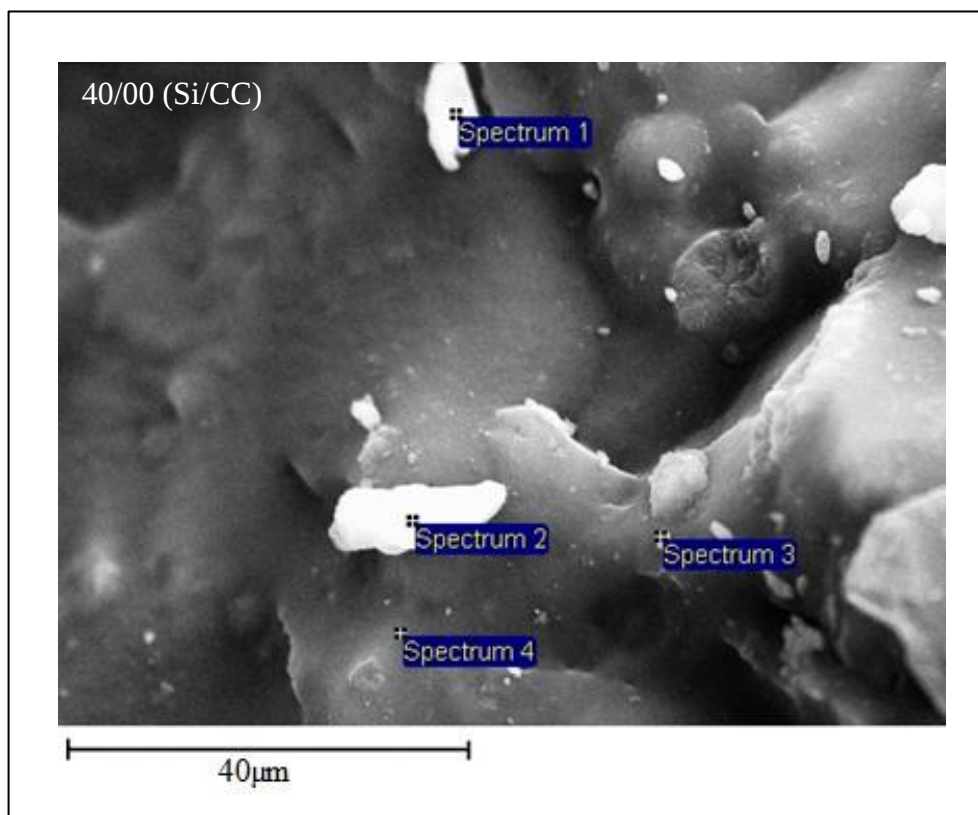
Fonte: Autoria própria.

Tabela 28. Análise do EDX do compósito 30/10 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.

Elementos	Porcentagem em massa (%m)			
	Spectrum1	Spectrum2	Spectrum3	Spectrum4
C	48,8	59,97	24,64	-
O	42,43	16,36	49,71	34,15
Ca	5,36	0,86	3,39	11,8
Si	0,66	2,72	9,61	28,56
S	1,07	19,33	4,45	15,63
Zn	0,42	0,76	1,78	9,86
Al	-	-	6,42	-

Fonte: Autoria própria.

Figura 63. Imagem do MEV com aproximação de 3.000 vezes para o compósito 40/00 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com a marcação dos pontos espectrais analisados pelo EDX. Amostra quebrada criogenicamente com uma face fixada com fita condutora dupla face de carbono e a outra face metalizada com uma fina camada de ouro.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 29. Análise do EDX do compósito 40/00 (Si/CC) com o carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® com os elementos detectados e as porcentagens em massa para quatro pontos distintos indicados na figura acima.

Elementos	Porcentagem em massa (%m)			
	Spectrum1	Spectrum2	Spectrum3	Spectrum4
C	45,31	65,25	61,77	69,25
O	42,55	27,3	29,26	19,1
Ca	4,42	0,99	0,53	0,17
Si	3,67	2,42	5,77	7,2
S	1,96	1,35	1,69	2,45
Zn	0,66	0,78	0,98	1,83
Na	1,05	1,11	-	-

Fonte: Autoria própria.

A goma apresenta um conjunto de partículas na Figura 58 que pelo EDX da Tabela 24 indica que são aditivos que não reagiram no processo de vulcanização como enxofre (S) com 3 %m, o zinco (Zn) com 3%_m e oxigênio (O) com 20 %m. A maior porcentagem é de carbono (C) de 70 a 95 %m dependendo do ponto analisado, elemento esse relacionado a formação da matriz polimérica.

As figuras que seguem são dos compósitos e vão da Figura 59 até a Figura 63, todas apresentaram um conjunto particulado, que pela análise do EDX, indicado da Tabela 25 à Tabela 29, evidenciam a concentração de aditivos que não foram consumidos ao longo do processo. A Figura 60 do compósito híbrido 10/30 (Si/CC) é um bom exemplo dessas situações, ao analisar o ponto 1 (Spectrum1), que a princípio induz a pensar que é a carga, mas é enxofre. Nessa mesma imagem o segundo (Spectrum2) ponto registra 1,58 %m de cálcio, dessa forma podemos concluir que as cargas tiveram boa dispersão.

Na Figura 62 o segundo ponto (Spectrum2) é um aglomerado que apresenta um pico (região clara) e depressão (região escura) que lembra uma “verruga”, como já descrito na análise do MEV, apresentou na Tabela 28, um alto valor para enxofre (S), com quase 20 %m, sendo os demais valores 60 %m para C e 17 %m de O, valores aproximados.

Por fim, houve uma boa dispersão das cargas incorporadas em que não resultaram em aglomerados que poderiam vir a diminuir ainda mais as propriedades dos compósitos. Assim a ação do Chartwell foi satisfatória nesse quesito. Dando continuidade a caracterização dos compósitos a seguir é apresentado o estudo reológico dos materiais.

5.2.3 Comportamento Reológico

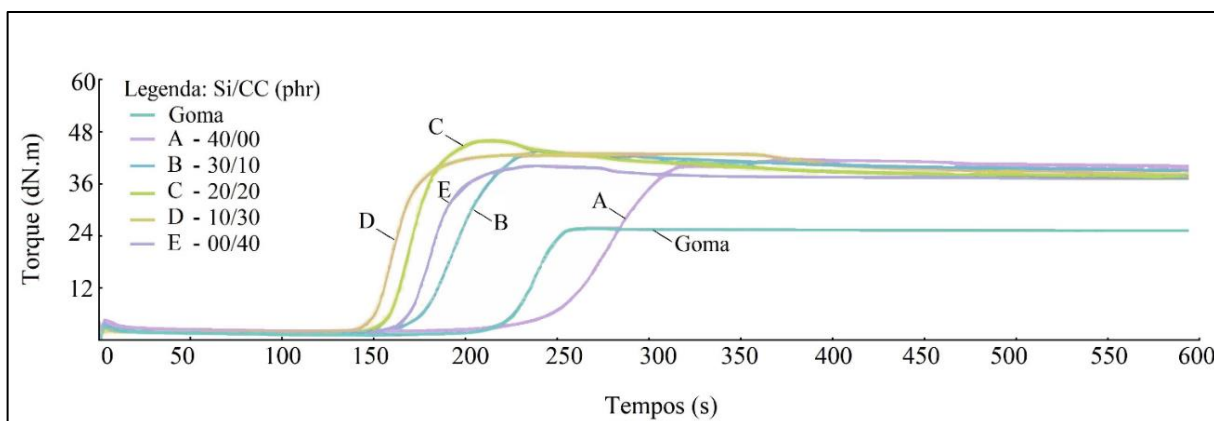
Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos na reticulação dos compósitos e a densidade das ligações cruzadas determinadas por inchamento em solvente e por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo.

5.2.3.1 Reometria: estudo da reticulação dos compósitos

Na Figura 64 são apresentadas as curvas reológicas dos compósitos híbridos tratados com agente de acoplamento. Iniciou-se com a amostra de 40 phr de sílica e ao retirar 10 phr da mesma, acrescentava-se 10 phr de carbonato de cálcio chegando ao final em uma amostra de 40 phr, dessa forma totalizam-se 6 amostras: 40/00; 30/10; 20/20; 10/30; 00/40 (Si/CC) e a goma pura é a borracha natural com todos os aditivos estando ausentes apenas as

cargas, por simplicidade a goma pura será a partir de agora intitulada apenas de goma. A temperatura mantida nos platôs de oscilação em 1° foi de 150 °C e foi utilizado o enxofre como agente de reticulação.

Figura 64. Curva reométrica, com 1° de oscilação do disco e isoterma de 150 °C, dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e a goma como referência.



Fonte: Autoria própria.

Por meio das curvas foram obtidos os parâmetros reométricos que estão apresentados na Tabela 30, sendo em seguida apresentado os torques na Figura 65 os tempos de estudo envolvidos na Figura 66 e a velocidade de cura na Figura 67.

Tabela 30. Propriedades reométricas, com 1° de oscilação do disco e isoterma de 150 °C, dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e a goma como referência.

Compósito Híbridos Quantidade de carga (phr)	t_{s1} (seg)	t_{90} (seg)	Δt (s)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)
Goma	$212 \pm 1,0$	$262 \pm 7,2$	$50 \pm 8,2$	$2,6 \pm 0,2$	$29 \pm 1,9$	$27 \pm 2,1$
00/40 (Si/CC)	$158 \pm 2,3$	$203 \pm 3,2$	$45 \pm 5,5$	$2,5 \pm 0,1$	$41 \pm 1,1$	$38 \pm 1,2$
10/30 (Si/CC)	$146 \pm 2,8$	$184 \pm 1,4$	$38 \pm 4,2$	$3,0 \pm 0,1$	$45 \pm 1,4$	$42 \pm 1,5$
20/20 (Si/CC)	$150 \pm 2,1$	$189 \pm 1,4$	$39 \pm 3,5$	$2,6 \pm 0,4$	$47 \pm 0,6$	$45 \pm 1,0$
30/10 (Si/CC)	$162 \pm 4,7$	$211 \pm 10,6$	$49 \pm 15,3$	$3,0 \pm 0,2$	$43 \pm 3,1$	$40 \pm 3,3$
40/00 (Si/CC)	$224 \pm 7,7$	$306 \pm 9,3$	82 ± 17	$3,4 \pm 0,2$	$44 \pm 4,4$	$41 \pm 4,6$

Fonte: Autoria própria.

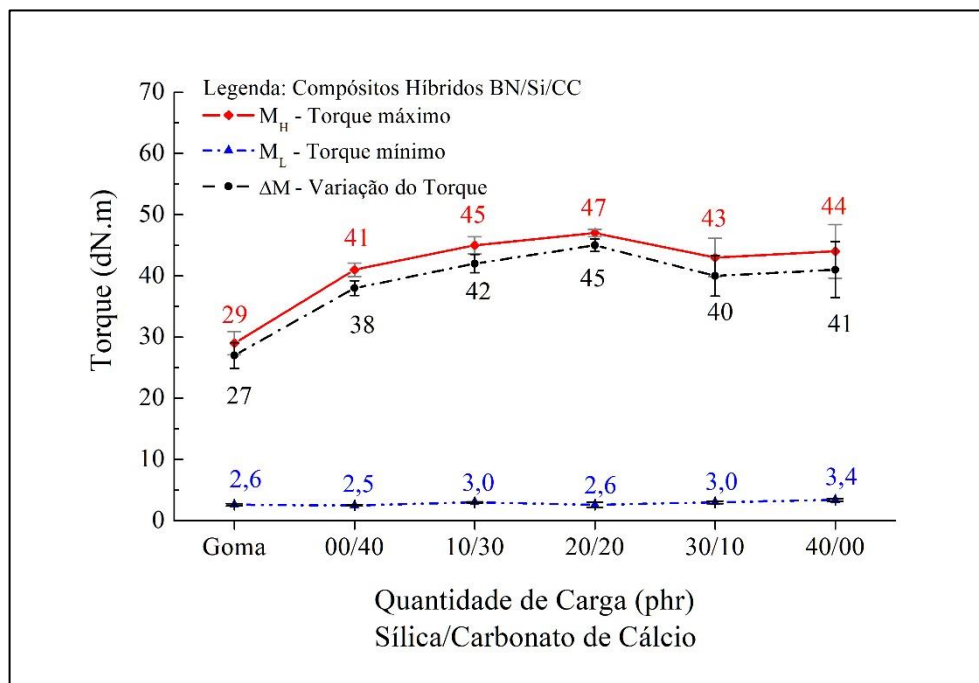
O valor do torque mínimo de um compósito é obtido no estágio de pré-cura em que não há formação de ligações cruzadas até este momento, pois os aceleradores que acabaram

de serem acrescentados (etapa dois, ver Figura 27), ainda estão reagindo com o estearato de zinco originado da reação entre os ativadores, óxido de zinco e ácido esteárico adicionados na primeira etapa (no dia anterior), ver no item 2.5 Ativadores a Figura 7.

Uma possibilidade para o aumento deste torque é devido ao aumento da viscosidade dos compostos, ou seja, com o grau de processabilidade dos materiais que o compõem diminuir, pois na medida que se inserem as cargas, que são elementos particulados, ocorre a variação da resistência que a amostra oferece à deformação por cisalhamento, aumentando ou diminuindo, isso apenas, pelo aumento da massa dispersa na matriz polimérica.

O compósito 00/40 (Si/CC) que não possui sílica, mas apenas carbonato de cálcio (40 phr) foi o que apresentou o menor torque mínimo, inferior até ao da goma, e na medida em que se reduziu o carbonato de cálcio e foi incorporando sílica ocorreu um aumento do torque mínimo, isso indica uma maior resistência ao cisalhamento quando se tem a sílica na matriz polimérica em relação ao carbonato de cálcio, vale lembrar que os compósitos ainda não foram vulcanizados e que não ocorreram as ligações cruzadas com o enxofre e os carbonos da matriz polimérica, os torques são apresentados na Figura 65.

Figura 65. Torques característicos do ensaio de reometria



Fonte: Autoria própria.

Os valores dos torques máximos dos compostos também são apresentados na Figura 65. Os compósitos híbridos tiveram valores próximos e até superiores ao compósito 40/00

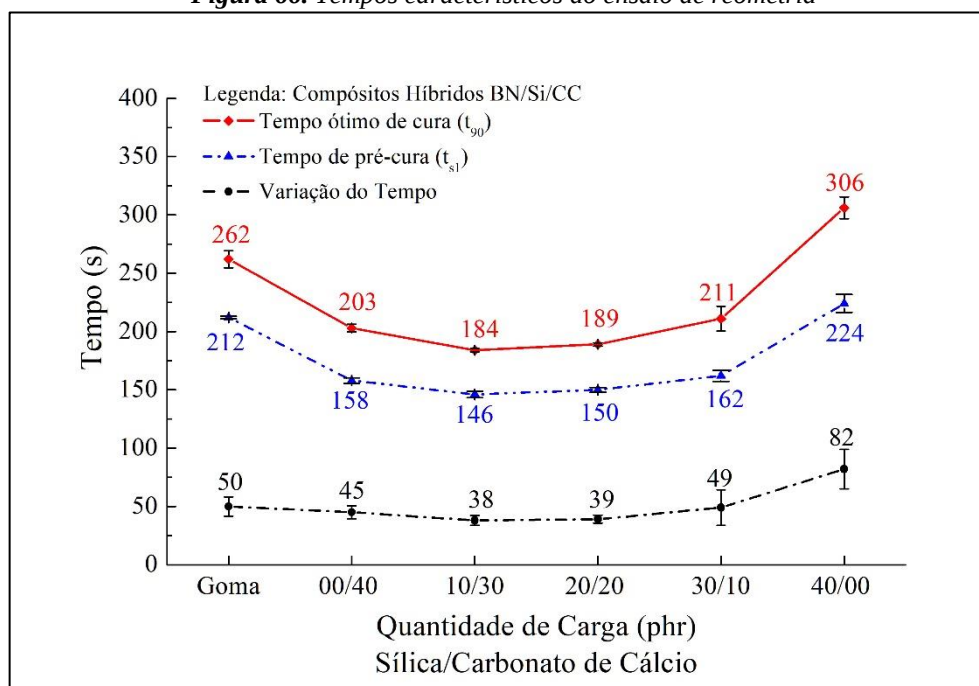
(Si/CC) com apenas sílica, sendo que o compósito 00/40 (Si/CC) o que apresentou o menor valor entre os que possuíam carga. A goma foi a que teve o menor torque máximo.

Os valores dos torques máximos estão relacionados com a formação das ligações cruzadas formadas nos compósitos, ou seja, através de uma medida macro é possível aferir o comportamento micro dos compósitos, assim ocorreu um menor número de ligações cruzadas no compósito 00/40 (Si/CC), daqueles que possuíam carga. Com a retirada da sílica e a inserção gradativa do carbonato de cálcio, verifica-se a não teve mudanças significativas dos torques máximos em função das quantidades das cargas presentes.

Conforme descrito na literatura [185], os valores do torque máximo e a diferenças entre os torques máximo e mínimo, dependem de dois fatores: o grau de reticulação (número de ligações cruzadas) e também da interação entre a carga e a matriz polimérica. Evidencia-se que a interação entre o carbonato de cálcio e a borracha são inferiores se comparado com a sílica, assim ocorreu uma variação da rigidez do material e consequentemente ocorreu a variação dos valores do torque máximo na medida em que se aumentou o carbonato de cálcio.

Este comportamento evidencia um reforço inferior do carbonato de cálcio apenas, ao ser comparado com a sílica, mais superior ao da goma e satisfatório quando ambas as cargas estão juntas, assim fica claro positivamente o novo papel que assumiu, promovendo reforço no sistema. Os tempos dos compósitos são mostrados na Figura 66.

Figura 66. Tempos característicos do ensaio de reometria



Fonte: Autoria própria.

Os compósitos híbridos não apresentaram significativas variações entre si, ou seja, a troca parcial das cargas apresentou um tempo de cura na faixa dos três minutos para os tempos ótimos de cura (t_{90}). Apenas o compósito híbrido 30/10 (Si/CC) apresentou um tempo superior a quatro minutos, sendo que o torque máximo já tinha evidenciado que ocorreu a formação de um menor número de ligações cruzadas e que agora é o que apresenta o maior tempo para atingir os 90% das ligações cruzadas entre os compósitos híbridos, sendo superior ao da goma.

O destaque se dá pela capacidade de redução do t_{90} provocado pela incorporação de carbonato de cálcio em relação ao compósito 40/00 (Si/CC) com apenas sílica e em relação a goma, assim na medida que se incorporou o carbonato de cálcio, obteve-se uma redução em torno de pouco mais de 1min em relação a goma, de 262 s (4:22 min) para 180 s (3:12 min), e até uma redução de dois minutos ao comparar com o compósito que possui apenas sílica, de 306 s (5:06 min) para 180 s (3:12 min).

Dessa forma o carbonato de cálcio apresentou a menor consumo energético, energia térmica fornecida, para a formação das ligações cruzadas, fator de grande impacto dentro de um processo industrial, pois provoca a redução de custo de processamento.

Em relação ao tempo de pré-cura, também foi observado que os compósitos apresentaram a mesma tendência do t_{90} , mantendo um valor próximo de 2,5 minutos. Para os tempos analisados as cargas tiveram influência positiva no processo, diminuíram os tempos analisados em comparação à goma, exceto o compósito 40/00, e acima de tudo, apresentaram uma redução significativa, ou seja, o sistema se manteve estável ao longo do processo de substituição parcial e reduziram os gastos de processamento.

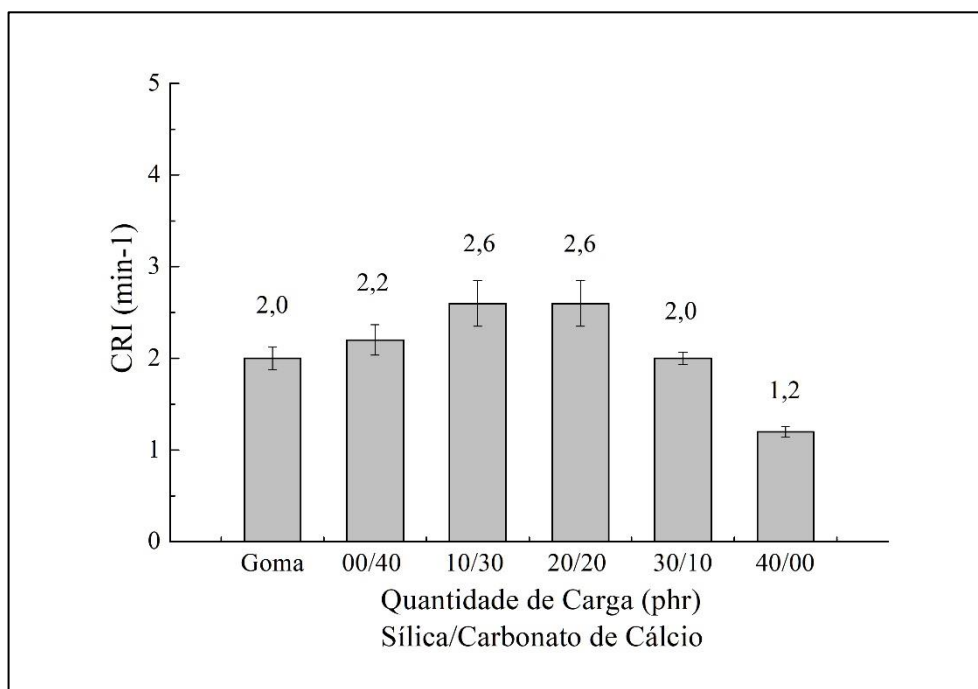
O calor armazenado após o processo de cura, promove a dessulfurização e/ou decomposição das cadeias maiores, que se formam rapidamente no início da reação. Cadeias curtas são mais rígidas, portanto mais suscetível ao rompimento [186].

O compósito 40/00 (Si/CC) apresentou maior elasticidade junto ao compósito híbrido 30/10 (Si/CC), porque durante o estágio de pré cura, há um tempo maior de aquecimento (tempo de segurança), formando reticulações de tamanhos maiores (polissulfídicas e dissulfídicas). Após a interrupção da transferência de calor, há uma diminuição na ocorrência do processo de dessulfurização e/ou decomposição da cadeia. A presença de cadeias poliméricas maiores, do tipo polissulfídicas e seus emaranhamentos, são mais elásticas e flexíveis, portanto, promovem maior alongamento nos seus materiais vulcanizados como observado no ensaio de resistência a tração, apresentado nas Figura 44 e Figura 46 [187, 188, 189]. E à medida que os materiais vulcanizados foram solicitados pelas forças tensoras, cada formulação respondeu de acordo com a reticulação existente na sua estrutura química.

A velocidade de cura é apresentada na Figura 67, reforçando que o CRI é uma medida da velocidade com que a reação de cura está ocorrendo e representa a centésima parte dividida pela diferença dos tempos de cura, assim quanto menor for o valor da diferença entre o tempo ótimo de cura e o tempo de pré-cura, maior será o valor de CRI, ou seja, mais rápida a formação do número das ligações cruzadas.

Nesse sentido os compósitos híbridos apresentaram os maiores valores, em torno de $2,6 \text{ min}^{-1}$ em comparação com a goma e com o compósito 40/00 (Si/CC), reforçando a vantagem do sistema híbrido já destacado pelos outros parâmetros, torque e tempo de vulcanização. Assim o tratamento superficial sofrido pelo carbonato de cálcio com o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®] foi eficaz, pois melhorou as respostas dos compósitos híbridos quando comparado com o compósito com sílica tratada com silano.

Figura 67. Velocidade de cura dos compósitos



Fonte: Autoria própria.

Para aprofundar os estudos e entender o processo de formação das ligações cruzadas os próximos itens serão sobre a densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

5.2.3.2 Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner

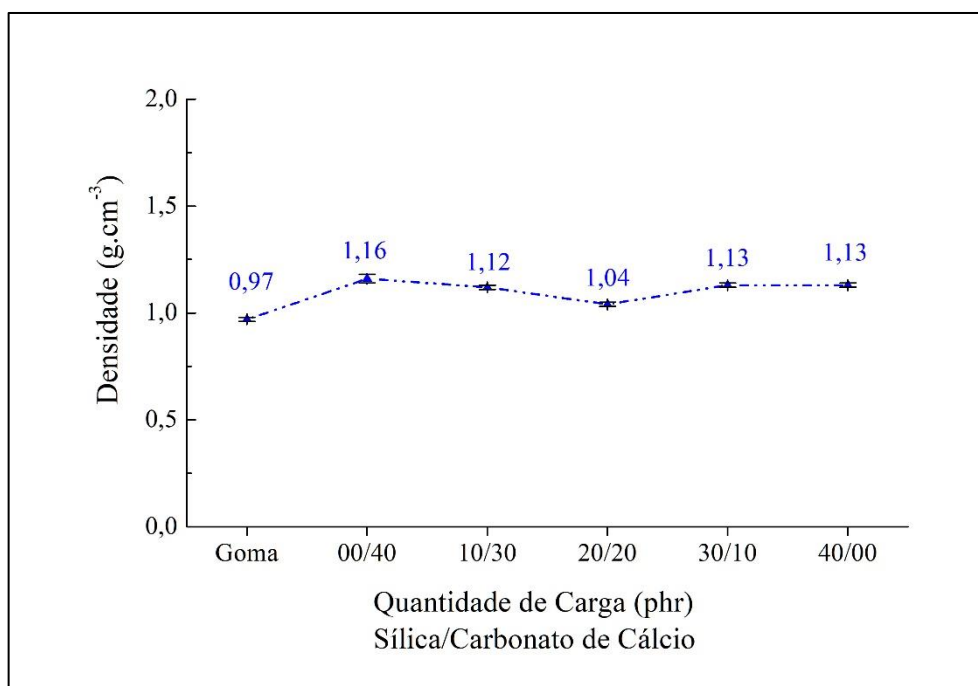
Inicialmente são apresentados na Tabela 31 os valores da massa das amostras no estado seco (m_A) e a massa das amostras quando submersas em álcool etílico (m_B), tendo esse densidade de $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$, para determinar a densidade de cada compósito, ver Figura 68.

Tabela 31. Densidade dos compósitos de borracha

Quantidade de Carga Sílica/Carbonato (phr)	m_A (g)	m_B (g)	ρ (g.cm^{-3})
Goma	$0,26 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$
00/40	$0,26 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,02$
10/30	$0,26 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,01$
20/20	$0,26 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$
30/10	$0,25 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,01$
40/00	$0,25 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,01$

Fonte: Autoria própria.

Figura 68. Densidade dos compósitos híbridos de borracha BN/Si/CC.



Fonte: Autoria própria.

Pela Figura 68, nota-se que a densidade das amostras quase não apresentaram alterações entre si, todas ficaram em torno de $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo as variações apenas na segunda

casa decimal. Isso significa que todas as cargas tiveram boa dispersão ao longo da matriz polimérica, ou seja, o baixo desvio entre as amostras ensaiadas indicam que não ocorreu grandes acúmulos. A goma foi a que apresentou o menor valor com $0,97 \text{ g.cm}^{-3}$, já esperado uma vez que não existe matéria dispersa em seu interior.

Vários fatores podem interferir na densidade de ligações cruzadas formadas em um composto, tais como a quantidade de agente de reticulação, o tipo de carga utilizada, a acidez do material e a forma como esses materiais estão dispersos na matriz polimérica [190]. Dessa forma é apresentado os valores obtidos das densidades de ligações cruzadas para os compósitos híbridos na Tabela 32 e na Figura 69.

A densidade de ligações cruzadas por inchamento consiste em dissolver a borracha natural em um solvente, aqui usado o metil benzeno (toluol), assim, quanto maior o número de ligações cruzadas mais difícil será o ataque do solvente, deixando a amostra menos entumecida.

Isso implica que é possível aferir o número de ligações realizadas pela relação inversa de borracha dissolvida, os fatores que podem interferir na densidade de ligações cruzadas formadas são a quantidade de agente de reticulação, o tipo da carga utilizada, a acidez do material e a forma como esses materiais estão dispersos na matriz polimérica [191].

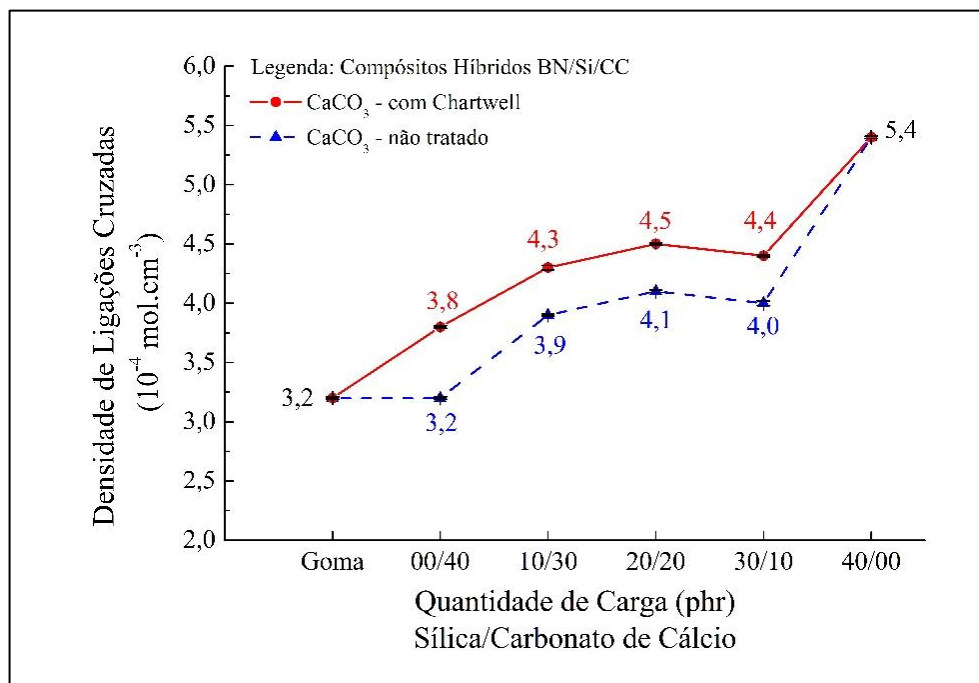
Tabela 32. Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner (massa $\approx 0,25 \pm 0,05 \text{ g}$, imersa em tolueno por 5 dias, após segue para a estufa por 24 horas a 60°C) dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$), carbonato de cálcio (CaCO_3) e a goma como referência.

Compósitos	CaCO3 não tratado ($10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$)	CaCO3 tratado com Chartwell ($10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$)
Goma	$3,2 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,01$
00/40 (Si/CC)	$3,2 \pm 0,01$	$3,8 \pm 0,01$
10/30 (Si/CC)	$3,9 \pm 0,01$	$4,3 \pm 0,02$
20/20 (Si/CC)	$4,1 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,01$
30/10 (Si/CC)	$4,0 \pm 0,02$	$4,4 \pm 0,01$
40/00 (Si/CC)	$5,4 \pm 0,01$	$5,4 \pm 0,01$

Fonte: Autoria própria.

O compósito denominado de 40/00 (Si/CC), com 40 phr de sílica e sem carbonato de cálcio foi o que teve a maior densidade de ligações cruzadas, porém nota-se que ao retirar 10 phr de sílica e ao incorporar a mesma quantidade de carbonato de cálcio as densidades de ligações cruzadas diminuíram em torno de um ponto, de $5,4$ para $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

Figura 69. Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner (massa $\approx 0,25 \pm 0,05$ g, imersa em tolueno por 5 dias, após segue para a estufa por 24 horas a 60°C) dos compósitos híbridos de BN com sílica (SiO_2 + Si69) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e a goma como referência.



Fonte: Autoria própria.

Já nos compósitos híbridos 10/30, 20/20 e 30/10 (Si/CC em phr) em que o carbonato de cálcio foi tratado com Chartwell a densidade de ligações cruzadas atingiram um patamar por volta de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$, valor que entra em concordância com o ensaio de reometria, além de ser superior aos compósitos híbridos com carbonato de cálcio não tratado, que ficaram próximos a $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

A incorporação de todas as cargas foram satisfatórias e positivas, uma vez que aumentaram o número de ligações cruzadas em relação à goma, indicando principalmente boa interação entre o carbonato de cálcio tratado superficial com a borracha natural.

No próximo tópico será aprofundado os estudos sobre as densidades de ligações cruzadas através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

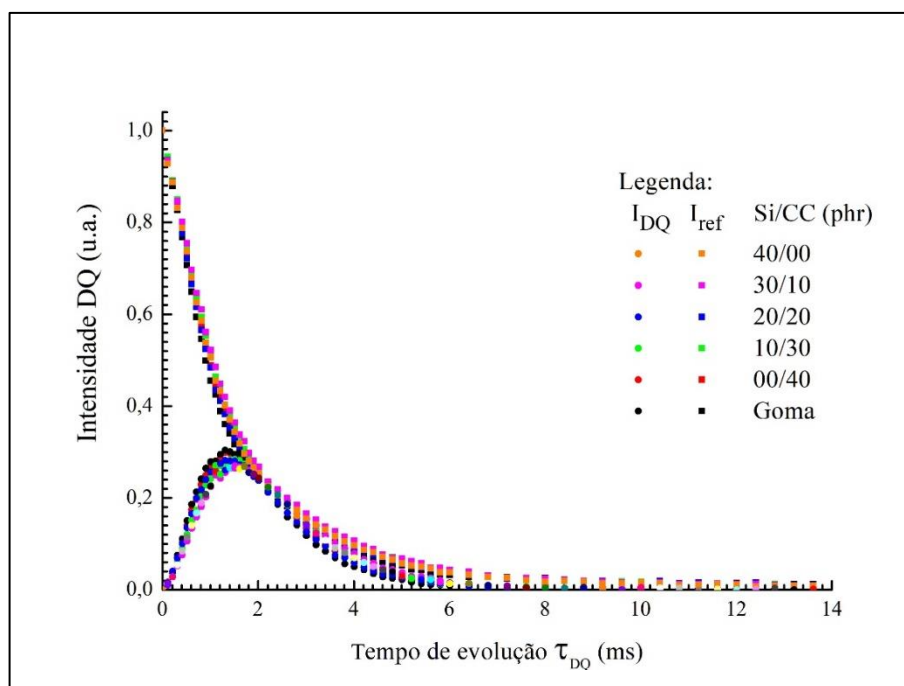
5.2.3.3 Densidade de ligações cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 70 apresenta as curvas de acúmulo de magnetização e decaimento de intensidade de interferência para apenas os compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR®, onde a curva de decaimento representa o

complemento de intensidade tendo contribuições do tempo de desacoplamento e componentes defeituosos [192]. Cabe ressaltar que o decaimento para longos períodos de evolução (τ_{DQ}) ocorre devido ao efeito de relaxamento [193]. Assim, tem-se que os declínios não são tão acentuados ou divergentes entre si, em outras palavras, observamos curvas de I_{Ref} dos compósitos, muito semelhantes e com pequenas diferenças, isso se deve a diferença na quantidade de reticulações e frações de defeitos encontrados em cada vulcanizado [130].

A curva de acúmulo e decaimento de magnetização dos compósitos, Intensidade de sinal I_{DQ} e a Intensidade de sinal de referência I_{Ref} , são obtidas da mesma sequência de pulso, mas com perda de recepção na inversão de fase para varreduras alternadas. Este sinal é, portanto, devido a toda magnetização que não evoluiu para coerência DQ, após o tempo de excitação, e é denotado como sinal de referência, permitindo separar informações estruturais do vulcanizado. A soma das duas intensidades de sinais é definida como Intensidade de múltiplo quantum (I_{MQ}). Portanto I_{Ref} representa os prótons do hidrogênio que estão ligados aos átomos de carbono [203,194].

Figura 70. Curvas de acumulação de DQ (I_{DQ}) e de referência (I_{Ref})



Fonte: Autoria própria.

Na fase inicial, quando os prótons do hidrogênio estão excitados, devido ao pulso de sinal emitido, a I_{Ref} apresenta um valor máximo, e em seguida decai rapidamente. O decaimento é o relaxamento dos prótons, decorrente da diminuição da excitação dos prótons.

Em determinado período, o decaimento se torna muito lento, pois os prótons do hidrogênio situados nas frações de defeitos, respondem com atraso ao pulso emitido. Desta forma é possível separar as ligações cruzadas químicas IDQ das ligações cruzadas das frações de defeitos [193, 195].

A Tabela 33 permite comparar as quantidades de frações de defeitos e a mobilidade das cadeias entre os compósitos. A mobilidade das cadeias está relacionada com os emaranhamentos e ao tamanho das cadeias sulfídicas, que por sua vez, influenciam nas propriedades mecânicas como a tensão e a deformação. O compósito 40/00 (Si/CC) apresentou menor mobilidade, portanto, é possível concluir que as frações de defeitos estejam restringindo a mobilidade das cadeias, assim como a presença de cadeias do tipo monossulfídicas [196]. E por apresentar maior densidade de reticulação, torna o composto mais rígido e com boa resistência mecânica à tração.

Tabela 33. Ressonância Magnética Nuclear (RMN): fração de defeito (F_d), mobilidade dos compósitos (T_2) e constante de acoplamento média (D_{res}).

Quantidade de Carga Sílica/Carbonato (phr)	Fração de defeitos F_d ($10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$)	Mobilidade da cadeia T_2 (ms)	Massa molecular média $1/2M_c$ (mol.cm^{-3})
40/00	$6,5 \pm 0,4$	$5,7 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
30/10	$6,0 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,1$
20/20	$6,2 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,2$
10/30	$6,9 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,2$
00/40	$6,5 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,2$
Goma	$6,2 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$

Fonte: Autoria própria.

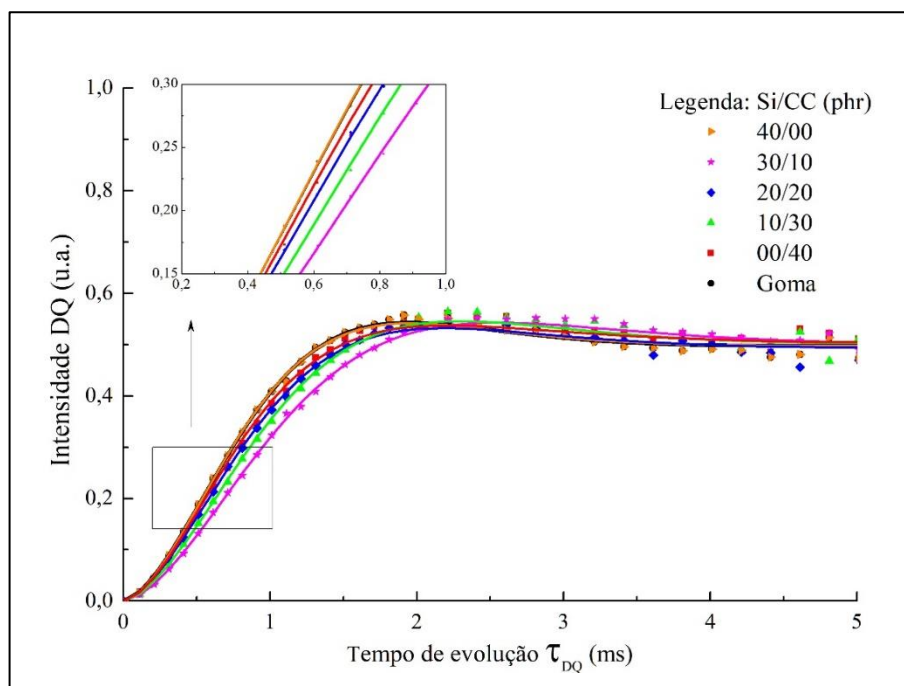
O compósito 30/10 (Si/CC) apresentou a menor fração de defeitos e um dos maiores valores para a mobilidade das cadeias e possui baixa densidade de reticulação por RMN, portanto, houve menor formação de ligações químicas do tipo polissulfídicas, que são ligações químicas de cadeias longas e mais fracas e com poucos emaranhamentos, este vulcanizado oferece menor resistência mecânica.

A Figura 71 apresenta as curvas de acúmulo de magnetização para os compósitos, obtido da normalização da intensidade do duplo quantum (IDQ). Sua inclinação indica a densidade de ligações cruzadas no material [125].

Ao normalizar o duplo quantum, o sinal de resposta da fase mais lenta do pulso emitido é excluído, a fase lenta representa as frações de defeitos. Logo, o acúmulo de magnetização representa, apenas, ligações cruzadas químicas e quanto maior a intensidade normalizada de I_{DQ} da curva de acúmulo, obtida de uma reta tangente a partir da origem, maior a quantidade de ligações cruzadas [96, 197].

O compósito 40/00 (Si/CC), representado pela linha laranja, corresponde ao sistema de maior densidade de ligações cruzadas, sendo o compósito 30/10 (Si/CC) – linha magenta, o que apresentou menor densidade de ligações cruzadas.

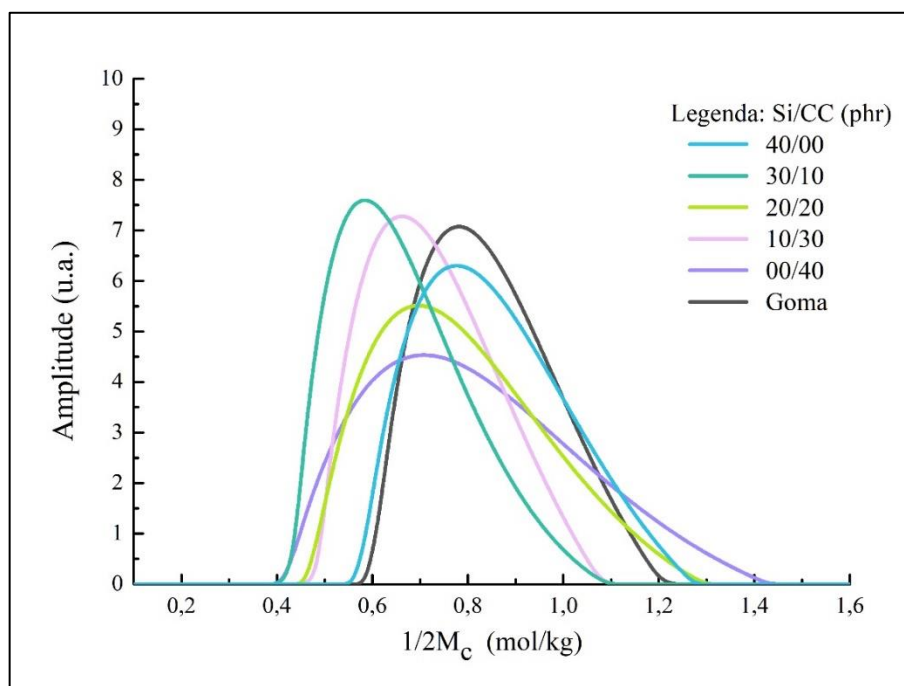
Figura 71. Intensidade Normalizada de Duplo Quantum



Fonte: Autoria própria.

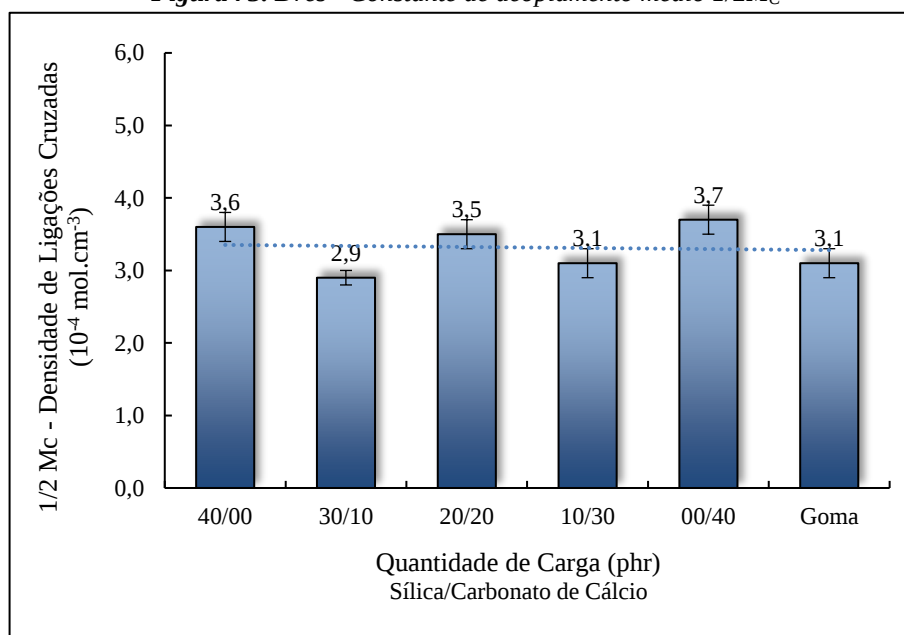
O valor da massa molecular média (M_c) entre dois pontos de ligação (entre duas cadeias), foi determinado por RMN para complementar a técnica de determinação da densidade de ligações cruzadas por inchamento com solvente [198, 199].

Na Figura 72 são apresentados os valores de $1/2M_c$ para os compósitos. O inverso da massa molecular média entre dois pontos da reticulação revela a densidade de ligação cruzada, bem como a distribuição dessa ligação na região estudada, onde $1/2M_c$ pode ser interpretado como dimensão da cadeia com determinada massa molecular, em mol.Kg^{-1} [125, 129]. As propriedades mecânicas dos elastômeros vulcanizados são influenciadas pela distribuição e heterogeneidade da rede. [200].

Figura 72. Distribuição da densidade de ligações cruzadas por RMN

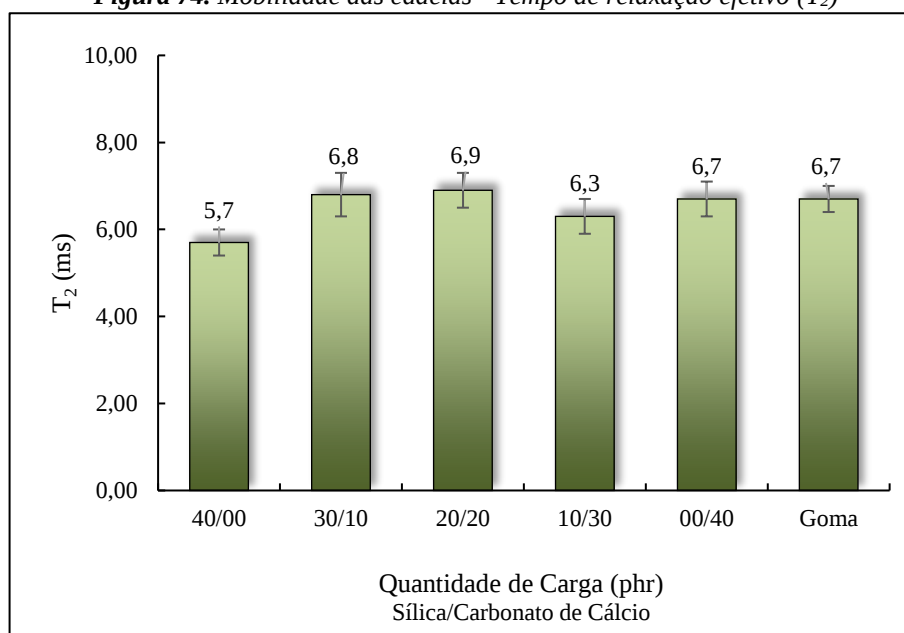
Fonte: Autoria própria.

A análise permite observar que os valores de Dres ($1/2M_c$) - constante de acoplamento média, foram maiores para os compósitos com um tipo de carga, compósito 40/00 (Si/CC) com apenas sílica e o compósito 00/40 (Si/CC) com apenas carbonato de cálcio tratado, seguido pelo compósito 20/20 (Si/CC), seguido pelos compósito 10/30 (Si/CC) e a goma, sendo o último o compósito 30/10 (Si/CC), representando uma maior densidade de ligações cruzadas nesta respectiva ordem, ver Figura 73. Ressalta-se que a incerteza para os valores de Dres, estão na ordem de 5%, devendo ser considerado na interpretação dos dados [201].

Figura 73. Dres - Constante de acoplamento médio $1/2M_c$ *Fonte: Autoria própria.*

A linha pontilhada indica a tendência a partir dos dados do gráfico, e temos quase que uma reta na horizontal, reforçando que as variações ocorrem em torno de um valor fixo, no caso em torno de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

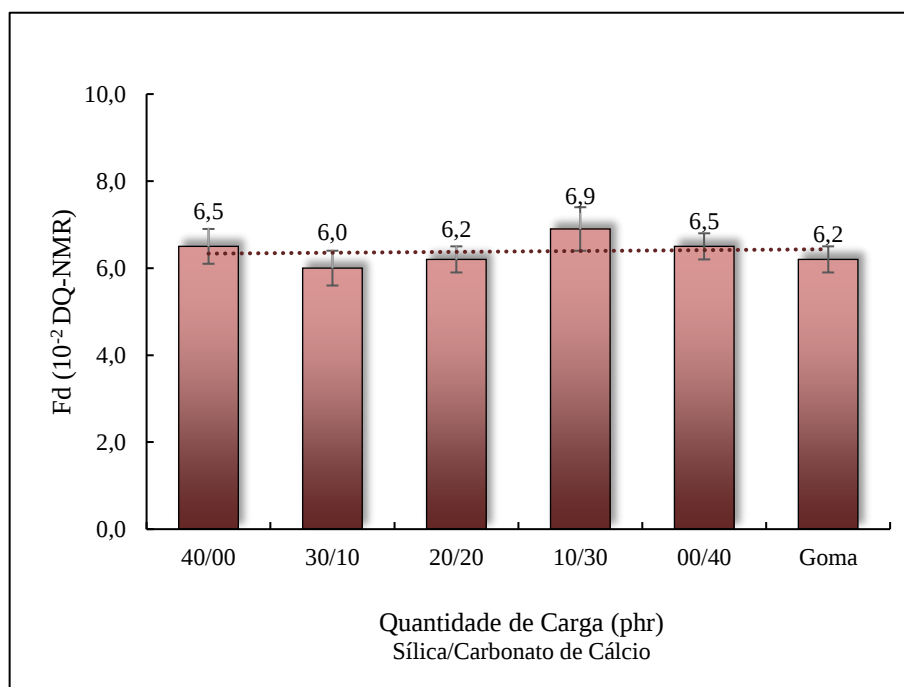
Em relação a mobilidade das cadeias, ver Figura 74, obteve-se o maior valor para o compósito 20/20 (Si/CC), porém não existe uma diferença significativa entre eles, ou seja, levando em consideração o erro associado a medida, todos ficam muito próximos de 6,5ms.

Figura 74. Mobilidade das cadeias - Tempo de relaxação efetivo (T_2)*Fonte: Autoria própria.*

Associa-se os resultados ao emaranhamento das cadeias originários das pontes de enxofre, bem como, a densidade de reticulação do material, isto é, índices maiores de densidade de ligações afetam a mobilidade da amostra, tornando-a menos susceptível ao alongamento [201, 202].

A fração de defeitos apresentada entre as amostras não teve um desvio ou diferença significativa, levando o erro associado à medida todas apresentaram valores próximos, ver Figura 75, o que é positivo na medida em que se busca a substituição parcial da sílica tratada com silano por carbonato de cálcio tratado com Chartwell C-515.71HR®.

Figura 75. Fração de defeitos - cadeias livres



Fonte: Autoria própria.

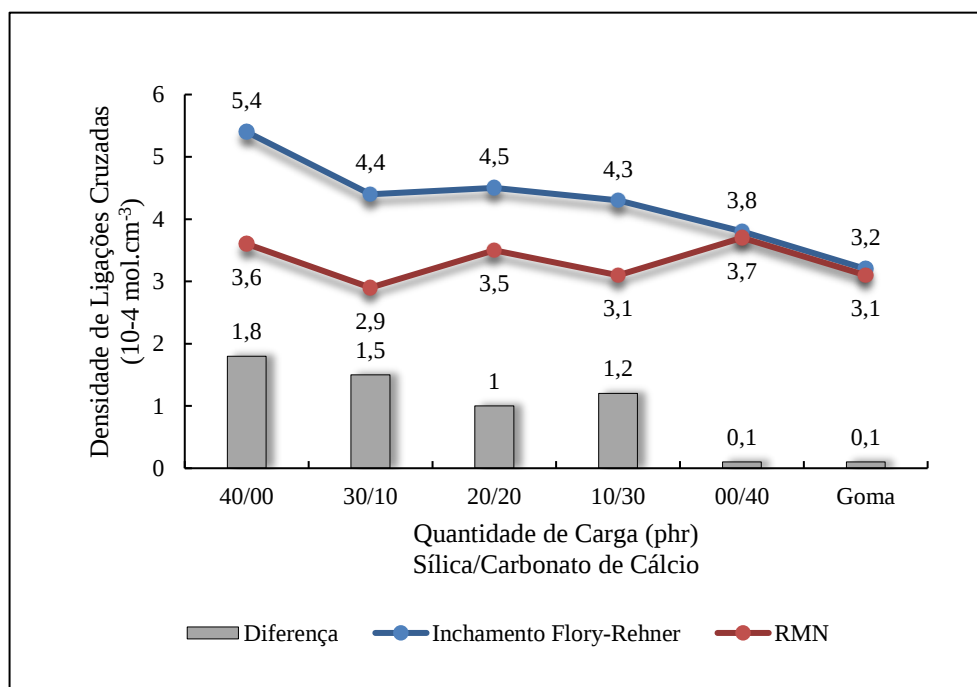
Para finalizar esse conjunto de análises relacionados ao número de ligações cruzadas a Figura 76 apresenta o resultado das duas técnicas, Inchamento e RMN. A diferença encontrada entre ambas pode ser interpretada como sendo a quantidade de ligações cruzadas realizadas pela carga com a matriz polimérica, representada pelas colunas em cinza, dessa forma a sílica é a carga que promove a maior contribuição na formação da reticulação das cadeias de carbono da BN.

Outro ponto de vista está relacionado com os resultados de RMN serem mais sensíveis e precisos em relação a técnica de inchamento, porque investiga a estrutura da rede

na escala de nível molecular e identifica todos os tipos de defeitos que restringem o movimento das cadeias poliméricas [203].

Nessa perspectiva temos que houve uma boa resposta dos compósitos híbridos tratados com agente de acoplamento Chartwell, pois os valores ficaram próximos entre-si, em torno de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$. Tanto o compósito 40/00 (Si/CC) quanto o compósito 00/40 (Si/CC) obtiveram valores muito próximos, assim o Chartwell para o carbonato de cálcio está exercendo a mesma função que o silano para a sílica.

Figura 76. Densidades de ligações cruzadas dos compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® determinadas pelas técnicas de Inchamento e RMN.



Fonte: Autoria própria.

Os próximos itens abordam as caracterizações térmicas, como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Dinâmica Mecânica (DMA) e a Análise Termogravimétrica (TGA).

5.2.4 Comportamento Térmico

O estudo do comportamento térmico pretende evidenciar como as propriedades físicas dos materiais ou compósitos se alteram e como que respondem às mudanças de temperatura através de um programa de temperatura variável ou estável, controlando em

paralelo a atmosfera, dessa forma essas mudanças estarão relacionadas às mudanças físicas e/ou químicas [204].

As propriedades físicas dos materiais são entre outras, massa, temperatura, entalpia, dimensões, condutividade térmica e características dinâmicas. No campo molecular, o aquecimento em uma atmosfera inerte, provoca o aumento da movimentação molecular, atômica ou iônica podendo levar a mudanças nas estruturas cristalinas, a sintetização, fusão ou sublimação do material [205].

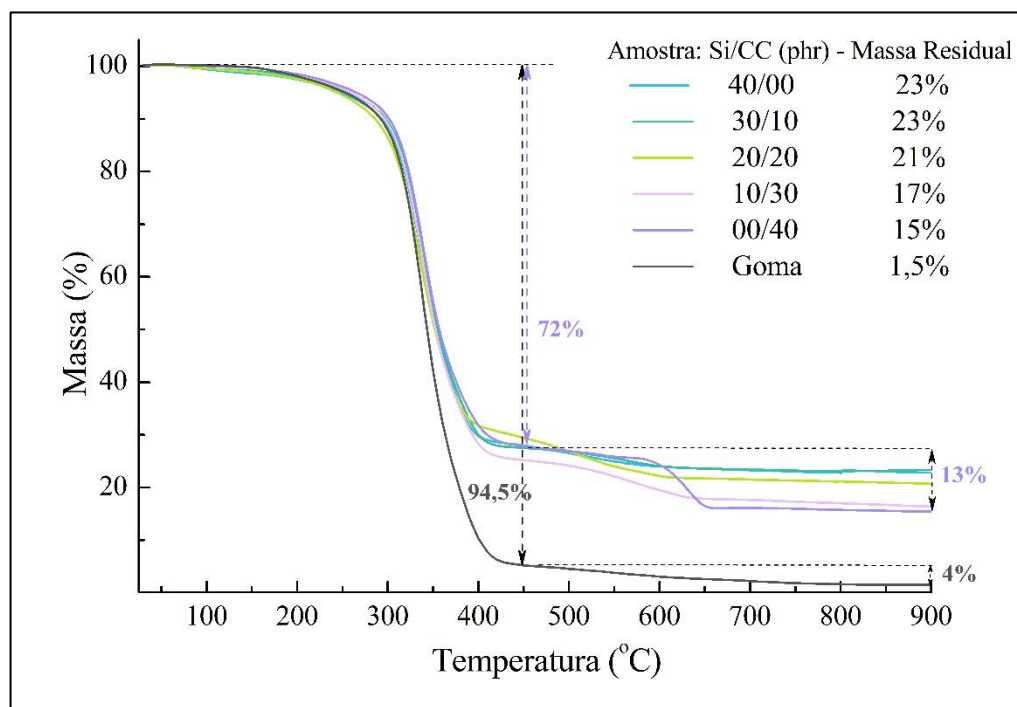
Na decomposição do material novos fragmentos de moléculas são formados podendo se volatilizar nas temperaturas alcançadas. Reações mais complexas podem ocorrer com a interação do material sólido com uma atmosfera não inerte. Substâncias diferentes presente em um mesmo material podem apresentar reações de adição ou de dupla troca [204,205].

Dessa forma as técnicas de caracterização térmicas realizadas foram a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmica Mecânica (DMA) e Análise Termogravimétrica (TGA), em que os dados obtidos serão apresentados e discutidos nos próximos itens.

5.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação para os compósitos está apresentado na Figura 77, evidencia que aqueles que possuem na sua formulação valores acima de 20 phr de carbonato de cálcio, compósitos 00/40, 10/30 e 20/20 (Si/CC) apresentam a degradação em dois estágios, a primeira ocorreu entre 25 a 460 °C, com perda de massa em torno de 72% atribuída à degradação das cadeias poliméricas da borracha natural poli (cis-1,4-isopreno), processo em que ocorre a cisão e degradação da cadeia principal carbono-carbono formando radicais nas extremidades [206].

Figura 77. Curva da Análise Termogravimétrica e DTG para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e da goma.



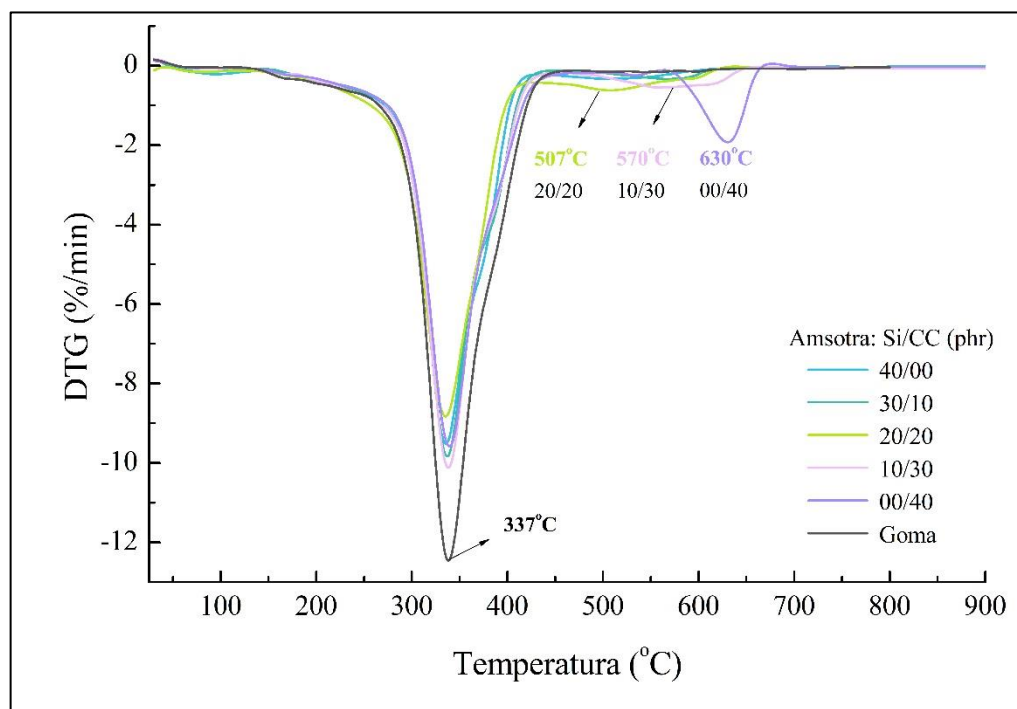
Fonte: Autoria própria.

Para todos os compósitos este evento é observado na curva da primeira derivada apresentada na Figura 78, assim evidencia que a primeira inflexão da curva da TGA ocorre para 337 °C, onde corresponde à uma reação em uma única etapa e em uma estreita faixa de temperatura.

Na segunda etapa os compósitos apresentam valores de perda de massa entre 9% a 13%, e entre as faixas de temperatura de 450 a 650 °C, é associados à decomposição do carbonato de cálcio presente nas amostras [207].

Os picos para essa segunda decomposição ocorre de forma mais suave, indica que o processo de decomposição foi lento e com maior faixa de temperatura, efeito observado para o compósito 20/20 (Si/CC) em 507 °C, compósito 10/30 (Si/CC) em 570 °C e o compósito 00/40 (Si/CC) em 630 °C.

Figura 78. Curva da primeira derivada da Análise Termogravimétrica (DTG) para os compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR[®] e da goma.



Fonte: Autoria própria.

Ocorre um deslocamento da segunda inflexão para as curvas da TGA evidenciadas da DTG, fato associado a maior quantidade de carbonato de cálcio presente na matriz polimérica, assim o compósito 00/40 (Si/CC) apresenta um pico mais bem definido e com menor intervalo da temperatura.

As perdas de massa para cada compósito na primeira são originárias de causas em comum, como perda de água e degradação da borracha. Já a segunda está relacionada de forma mais significativa a decomposição do carbonato de cálcio, que possui a maior perda com 13% para o compósito 00/40 (Si/CC), os compósitos com maior percentual de sílica apresentam uma perda de 2%, e os compósitos com maior percentual de carbonato de cálcio apresentam 9%. Para a goma a perda de massa em 4% ainda é atribuída da degradação da borracha.

A goma sofreu a maior degradação, em consonância com o esperado, uma vez que não possui carga, assim a inserção de carga evidencia a menor degradação da borracha natural. Já para a etapa seguinte a perda é bem menor por já ter se degradado praticamente por inteira.

Nota-se que a massa residual de aproximadamente 23% é para os compósitos que possuem maior percentual de sílica, justamente relacionada à sílica amorfa e também aos agentes de vulcanização inorgânicos presentes na formulação padrão, que apresentam temperaturas de degradação superiores a 900 °C [208,209].

Para os demais compósitos, com maior quantidade de carbonato de cálcio, as elevadas quantidades de resíduo em torno de 15 e 17%, estão associadas à natureza inorgânica da carga trabalhada, contendo o óxido de cálcio (CaO) que é gerado após a decomposição da mesma, além de uma parte relacionada aos agentes de vulcanização inorgânicos presentes na formulação padrão.

Por fim, o mesmo valor obtido para todos os compósitos para a 1ª inflexão da TGA indica que as cargas na matriz polimérica não alteram a estrutura da BN, a degradação ocorreu para todos em 337 °C, esses dados reforçam as análises realizadas no DSC e DMA, pois evidenciam a estabilidade térmica dos compósitos.

5.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica, além de permitir estudar a existência de interações dos componentes da mistura, também possibilita o estudo do processo de cura (ligações cruzadas) dos elastômeros. Usamos a técnica de DSC principalmente para estudar a miscibilidade dos compostos, as condições de cura e vulcanização nos diversos compósitos preparados [210].

Podem ocorrer dois tipos de mudanças da linha de base, o de primeira ordem está relacionado com variações de entalpia (endotérmica ou exotérmica), originando os picos nos gráficos. Os eventos endotérmicos apresentados podem ser fusão, perda de massa da amostra, por exemplo a vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição, dessorção e reações de redução. Já os eventos exotérmicos estão relacionados a cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros.

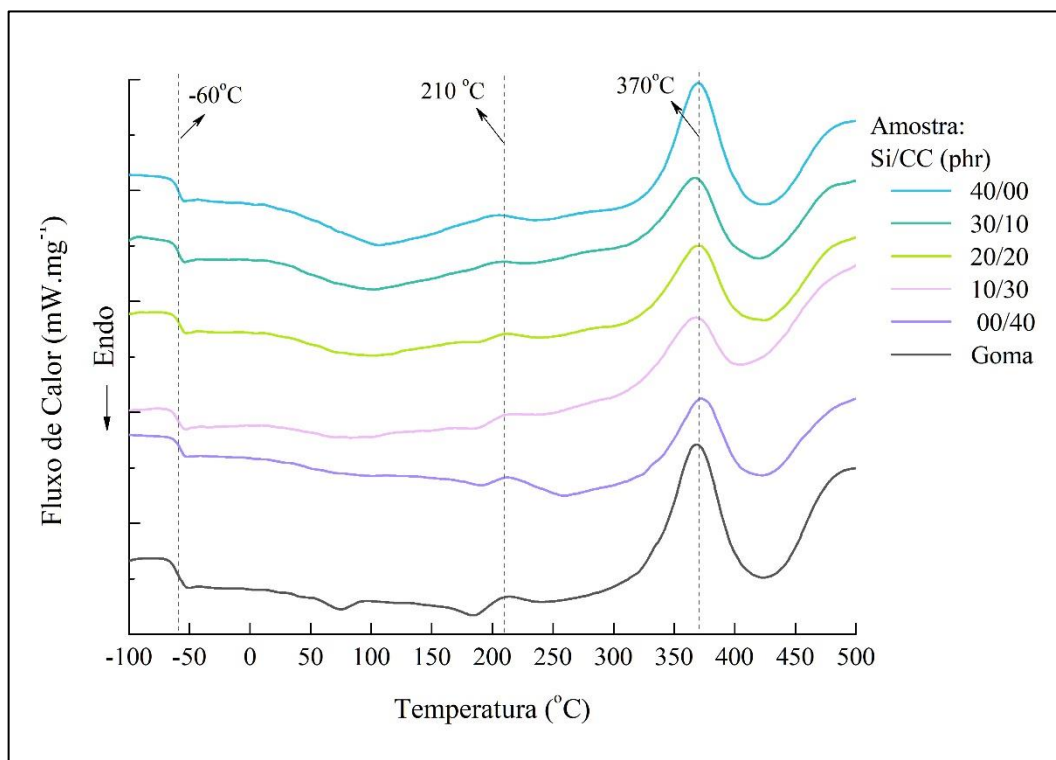
A mudança de segunda ordem está relacionada com a mudança da linha de base e é caracterizada pela variação da capacidade térmica, não provoca variações da entalpia, assim não aparecem picos, mas ocorre apenas um deslocamento da linha base, lembrando a forma de um “S”, a transição vítrea e as relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica são exemplos típicos.

Na Figura 79 é apresentado as curvas obtidas no DSC para os compósitos, as curvas apresentaram um evento térmico a -60 °C, ocorre a mudança da linha de base (mudança de segunda ordem) que é característico da transição vítrea (T_g) da borracha natural.

Quando ocorre o resfriamento da borracha atingindo temperaturas mais baixas, a borracha vai perdendo as suas características elásticas, assim se torna cada vez mais difícil de esticá-la ou dobrá-la, é a passagem de um estado mais flexível e mole (borrachoso) para um

estado duro, mais rígido. Esta faixa de temperatura está de acordo com valores encontrados na literatura para borracha natural vulcanizada [211,212].

Figura 79. Curva da Calorimetria exploratória diferencial para os compósitos híbridos com carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® e a goma como referência. Usado atmosfera de N₂ com fluxo de 15 ml.min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e massa aproximada de 10 mg.



Fonte: Autoria própria.

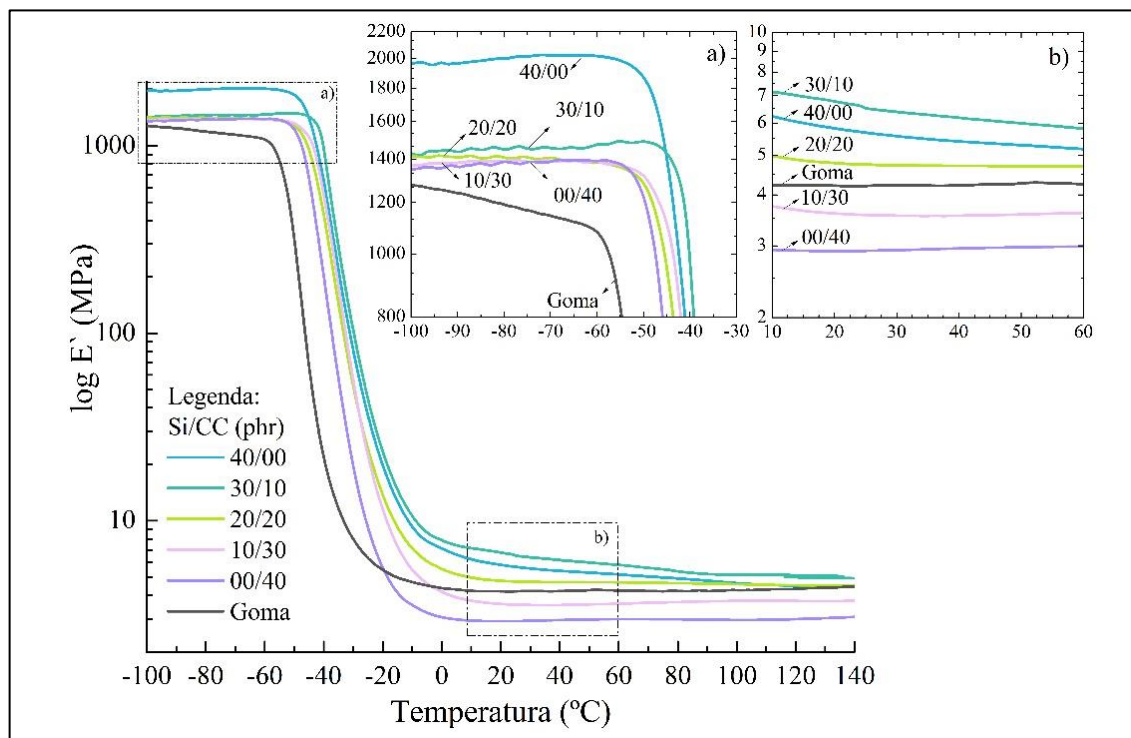
É observado que a adição das cargas, bem como as substituições parciais entre elas, não provocaram alterações ou deslocamentos significativos nessa temperatura de transição vítrea da borracha, isso indica que se manteve a estabilidade térmica dos compósitos com a adição das cargas na matriz polimérica [41].

O pico em 370 °C (mudança de primeira ordem) de uma reação exotérmica é observada e está associada ao processo de degradação da cadeia polimérica da borracha natural [41]. O evento exotérmico em 210 °C pode estar relacionado à liberação de água, fisicamente adsorvida principalmente pelas partículas das cargas [213,214], e o mais provável é devido ao excesso de quantidade de aceleradores e/ou enxofre residuais, que não reagiram durante o processo de vulcanização, evidenciados pelo MEV e EDS, que ficaram inertes na matriz polimérica, sofrendo no ensaio a pós-cura [153, 154, 215].

5.2.4.3 Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

Os valores dos módulos de armazenamento são mostrados na Figura 80, em que dois são os fatores que elevam o módulo de armazenamento (E'), maior rigidez dos compósitos devido ao processo de vulcanização e também a presença das cargas.

Figura 80. Módulo de armazenamento (E') do DMA dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e da goma.



Fonte: Autoria própria.

Para temperaturas baixas (-100 °C) o maior valor foi obtido para o compósito 40/00 (Si/CC), com apenas sílica, se deve ao tipo de interação entre a sílica e a matriz polimérica, ou seja, ocorre mais ligações entre ambos, aumentando a rigidez. Os demais compósitos ficaram entre os seus valores de 1430 MPa a 1350 MPa, a diminuição da resposta acompanhou a diminuição da sílica. A goma apresentou o menor valor, já esperado, de 1270 MPa.

Estes dados entram em concordância com os dados dos ensaios de dureza Shore A, com a reometria (variação do torque) e com a densidade de ligações cruzadas, dessa forma a mobilidade das cadeias se tornam menores e consequentemente possibilita o maior armazenamento de energia para o sistema matriz polimérica e a carga dispersa.

Ao se elevar à temperatura com o fornecimento de calor, ocorre o aumento do grau de liberdade relacionado à mobilidade das moléculas do material, ou seja, ocorre a passagem

do estado vítreo para “borrachoso”, onde as propriedades elastoméricas voltam a ser observadas, possibilitando maiores deformações da matriz, isso é evidenciado pela redução abrupta nos valores dos módulos de armazenamento.

Para temperatura ambiente de 20 °C os compósitos híbridos mantiveram a mesma ordem de resposta, sendo que apenas o compósito 30/10 (Si/CC), teve uma resposta melhor que o compósito 40/00 (Si/CC), 6,8 MPa e 5,7 MPa, respectivamente, validando a resposta do ensaio de resistência a tração, ver figura Figura 46, em que ambos apresentaram a mesma tendência.

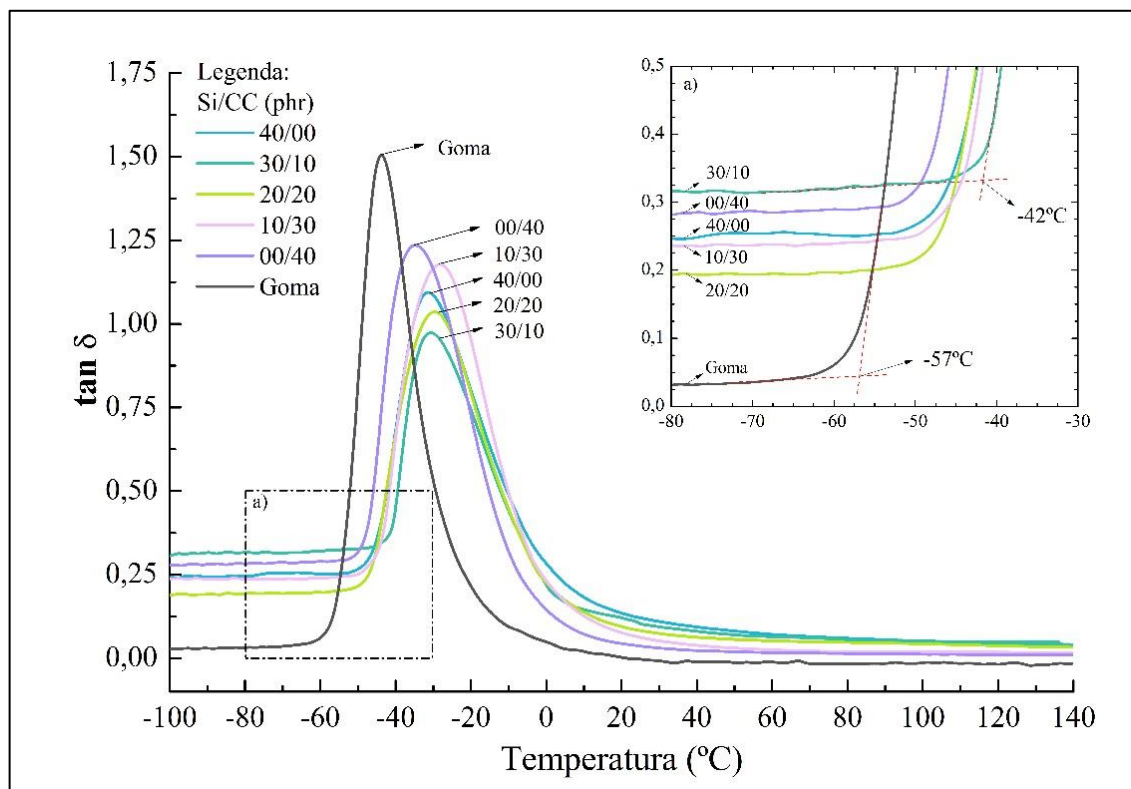
As curvas de $\tan \delta$ são apresentadas na Figura 81 evidenciam o relaxamento das cadeias e a dissipação máxima da energia do sistema. Para todos os compostos este evento acontece com maior intensidade por volta da temperatura de -30 °C, conforme mostram os picos das curvas de $\tan \delta$. Nesta faixa de temperatura ocorrem movimentos de rotação e translação das cadeias.

Os compósitos que apresentam picos de $\tan \delta$ mais altos e mais alargados à meia altura indicam que o material tem comportamento mais elástico e com tendência de dissipar energia térmica durante a deformação [216,217].

Os valores atingidos foram maiores para a goma e entre os compósitos para o de 00/40 (Si/CC), a redução do pico foi proporcional a diminuição do carbonato de cálcio por sílica, ou seja, os compósitos com carbonato de cálcio são mais elásticos e com maior dissipação de calor, fato que não é observado no ensaio de tração, onde o acúmulo das linhas de tensões ocasionadas pela formação de bolhas, evidenciadas pelo MEV, impôs a esses compósitos um desempenho inferior.

A temperatura de T_g podem ser indicada para diferentes pontos da curva obtida na Figura 81, nesse trabalho foi utilizado o on-set da curva, como é apresentado na ampliação. Para a goma o valor obtido foi próximo a -60 °C, podendo ser relacionada às ligações cruzadas de carbono-enxofre-carbono, formadas durante a reticulação.

Figura 81. Curvas de $\tan \delta$ do DMA dos compósitos híbridos de BN com sílica ($\text{SiO}_2 + \text{Si69}$) e carbonato de cálcio (CaCO_3) tratado com 2% de Chartwell C-515.71HR® e da goma.



Fonte: Autoria própria.

Nos compósitos híbridos a presença das cargas, que se ligam à matriz polimérica, aumentaram a resistência das cadeias da borracha natural alterando o seu estado. Essa combinação restringe o movimento das cadeias alterando a transição vítrea [206], vale lembrar que o fenômeno de transição vítrea pode ocorrer dentro de uma faixa de temperatura e que está relacionado diretamente com a técnica utilizada para a sua determinação e o ponto de análise na curva [41]. Assim os valores da T_g para os compósitos se deslocaram para temperatura maiores (no gráfico se deslocam para a direita) com valores entre -49 °C para o compósito 00/40 (Si/CC) e -42 °C para o compósito 30/10 (Si/CC), os demais ficaram próximos a -45 °C.

As cargas dificultam a mobilidade das cadeias moleculares através dos segmentos laterais formados por ligações de enxofre, conforme mostram os valores da transição vítrea dos compósitos reticulados com enxofre, ou seja, quanto mais moléculas ligadas travando o sistema, maior será o gasto energético (térmico) para alterar as suas estruturas moleculares, de vítreo para “borrachoso”.

5.2.5 Análise Econômica

Em comparação simples e direta entra as cargas, a sílica precipitada amorfa com aspecto de micropérolas (MP) da Zeosil 1165 MP custa R\$20,90 cada quilograma, já o carbonato de cálcio ultra fino sai por R\$2,10 cada quilograma. Então ao simular uma empresa com um consumo de 5 ton de sílica com custo total, denominado montante, é de R\$104.500,00, ao promover a substituição parcial de 25%, o montante cai para R\$81.000,00, gerando uma economia de 22,5%.

Adicionando os valores dos agentes de acoplamento esse custo total sobe para R\$118.360,00, ou seja, da massa total de sílica é adicionado 5% de silano, em massa equivale a adição de 250kg. O aumento de R\$13.860,00 é devido ao valor do silano por quilograma ser de R\$55,44.

Já o valor por quilograma do carbonato de cálcio tratado com 2% de Chartwell é de R\$13,30. Assim voltando a substituição parcial de 25%, o montante cai para R\$105.395,00, gerando uma economia de 11,0%.

Levando os custos globais de processamento a economia esperada é que seja ainda maior, pois só como exemplo, aqui não se levou em conta as 24h a mais que a sílica ficou em estufa e nem o maior tempo desprendido na reometria.

6. CONCLUSÃO

A interação entre o carbonato de cálcio tratado superficialmente com agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® e a borracha natural poli (cis-1,4-isopreno) indica que seja de natureza química, ou seja, o agente proposto foi capaz de fazer a conexão entre o inorgânico e o orgânico, apresentando a sua bifuncionalidade, pois foi notado a presença de ligações cruzadas na borracha natural.

Os picos evidenciados pelo FT-IR comprovam que o tipo de interação é possivelmente uma interação química, pois houve mudanças representativas nas bandas de absorção que caracterizam as cargas presentes na estrutura química dos compósitos em relação à goma (matriz polimérica). Sendo que em 1540 cm^{-1} , que é referente à vibração de alongamento de uma ligação dupla conjugada assistida por metil $\text{C} = \text{C}$ (deformação axial simétrica), a sua intensidade é maior nos compósitos híbridos não tratados e praticamente desaparece nos compósitos híbridos tratados com Chartwell, o que pode indicar que as cargas tratadas superficialmente com os agentes de acoplamento possivelmente reagiram junto com o carbono-carbono quebrando as duplas ligações e promovendo as ligações cruzadas.

As análises pelo MEV e pelo EDX evidenciaram que houve uma boa dispersão das cargas incorporadas e que não resultaram em aglomerados que poderiam vir a minimizar as propriedades mecânicas dos compósitos.

No ensaio de reometria é observado para os valores dos torques máximos e para a variação do torque, que estão relacionados à formação das ligações cruzadas, que todos os compósitos conseguem apresentar uma resposta de reforço mecânico quando comparado à goma, assim até o compósito 00/40 (Si/CC), com apenas carbonato de cálcio, apresentou o aumento das ligações cruzadas.

Fato validado com a realização da densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), indicando principalmente a boa interação que ocorreu entre o carbonato de cálcio tratado superficial com o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR® e a BN.

Ainda em relação ao ensaio de reometria analisando a velocidade de cura, a incorporação do carbonato de cálcio tratado superficialmente com Chartwell C-515.71HR® obteve-se compósitos com maiores valores, em comparação com a goma e com o compósito 40/00 (Si/CC), reforça assim a vantagem do sistema híbrido.

Referente às análises térmicas do DSC e do DMA, a inserção fracionada do carbonato de cálcio tratado, na medida em que se removeu a sílica, não provocou alterações ou

deslocamentos significativos na temperatura de transição vítrea da borracha, esse é o indicativo que a interação possa ser de natureza química entre a carga e matriz polimérica, uma vez que não alteram a sua estabilidade térmica.

Na curva da TGA é observado que a primeira inflexão ocorre na mesma temperatura para todos os compósitos, faixa de temperatura em que a borracha natural degrada, sendo evidenciada pela DTG em 337 °C, a curva obtida correspondente à uma reação em única etapa e em uma estreita faixa de temperatura, não houve deslocamento da temperatura, nem alargamento da faixa de temperatura ou o surgimento de novos picos na DTG.

Em relação às propriedades mecânicas, obtidas pelas análises dos ensaios de dureza Shore A e o ensaio de resistência à abrasão, confirmam os dados obtidos na reometria e os de densidade das ligações cruzadas (inchamento Flory-Rehner e RMN), pois a resposta destes ensaios estão diretamente ligadas ao processo de cura que ocorre nos compósitos, onde quanto mais ligações forem feitas entre o carbonato de cálcio tratado superficialmente com 2% do Chartwell C-515.71HR® e a BN melhor será a resposta mecânica, assim válida a relação entre dureza e densidade de ligações cruzadas.

Para a resistência a tração foi possível substituir 10 phr de sílica por 10 phr de carbonato de cálcio tratado superficialmente com 2% do Chartwell C-515.71HR®, compósito híbrido 10/30 (Si/CC), pois o valor da tensão média atingida não se alterou, ou seja, tem-se uma redução de 25% de sílica sem perder resistência mecânica que ficou em torno de 16,8 MPa.

Não foi possível atingir repostas melhores para os demais compósitos híbridos devido ao aumento da densidade das linhas de tensão criando pontos de fragilidade, mesmo tendo apresentando valores próximos em relação ao número de ligações cruzadas.

Em relação a abrasão o mesmo compósito híbrido 10/30 (Si/CC) atingiu valores de perda de volume abaixo de 150 mm³, valor não atingido quando estava sem tratamento, viabilizando agora para solados de sapatos de EPI's. Vale destacar, que a partir da visita técnica a fábrica da Amazonas em Franca – SP, informar que esses solados são produzidos com alto controle de qualidade e que a borracha natural é importada da Malásia por apresentar qualidades superiores, mantendo o seu padrão e homogeneidade entre os lotes.

Verificou-se que é possível promover entre 25 a 75% a substituição da sílica por carbonato de cálcio ultrafino tratado com 2% do Chartwell C-515.71HR®, ou seja, é possível inserir até 30 partes de CaCO₃ para cada 100 partes de borracha sem comprometer as propriedades da matriz polimérica (BN).

Para a substituição de 25%, melhor reposta obtida, a economia em relação as cargas já tratadas é de 11,0%, podendo ser ainda mais se levar em conta os custos globais de

processamento, pois só como exemplo, aqui não se levou em conta as 24h a mais que a sílica ficou em estufa e nem o maior tempo desprendido na reometria.

Por fim, os compósitos apresentam uma real possibilidade para aplicações futuras na indústria, pois foram obtidos resultados de reforço mecânico com carbonato de cálcio tratado superficialmente com 2% do Chartwell C-515.71HR[®] similares em relação ao compósito de sílica (40/00 – Si/CC). Atribui-se ao produto final um menor custo global envolvido, uma vez que existe uma diferença significativa entre os valores dessas duas cargas tradas e por outro lado a redução de custos no processamento, viabilizando economicamente o custo final do compósito, manteve-se as propriedades iniciais e a capacidade produtiva de processamento, ou seja, manteve-se a qualidade e viabilidade do produto.

7. PERSPECTIVAS

Em continuidade a trabalhos futuros e ampliar o conhecimento sobre sistemas de vulcanização, sugere-se:

- Variar a formulação de vulcanização para os compósitos;
- Estudar as repostas mecânicas e térmicas com as mesmas cargas mas em outras matrizes poliméricas;
- Definir a energia de ativação dos compósitos por isotermas;
- Aprofundar no entendimento das alterações reométricas devido a incorporação das carga;
- Fazer a substituição da sílica por resíduos que sejam ricos em carbonato de cálcio fazendo o tratamento superficial com Chartwell;
- Analisar outros agentes de acoplamento da Chartwell para identificar se algum apresenta melhores respostas;
- Utilizar outros agentes de acoplamento e comparar as respostas com a carbonato tratado com Chartwell;
- Usar carbonatos de cálcio de tamanhos de partículas distintas e de diferentes processamentos;
- Variar o tipo de sílica variando o tamanho da partícula;
- Aprofundar na identificação dos componentes e grupos químicos do Chartwell C-515.71HR;
- Quantificar em porcentagem os tipos de ligações cruzadas que foram formadas (polissulfídicas, dissulfídicas e monossulfídicas) para cada compósito;
- Expandir o uso do Chartwell para as cargas de resíduos;
- Aprofundar o entendimento da sinergia entre o Silano e o Chartwell C-515.71HR®;
- Desenvolver um estudo de viabilidade econômica para a substituição proposta.

Por fim, os resultados apresentados nesta dissertação serão adotados como suporte experimental para o desenvolvimento, no futuro, de novos grupos de materiais poliméricos e novas possibilidades para o agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR®.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WIPATKRUT, P.; POOMPRADUB, S. (2017). *Exfoliation approach for preparing high conductive reduced graphite oxide and its application in natural rubber composites*. Materials Science and Engineering: B, 218, 74–83.
- [2] WU, X. et al. (2016). *Cellulose nanowhisker modulated 3D hierarchical conductive structure of carbon black/natural rubber nanocomposites for liquid and strain sensing application*. Composites Science and Technology, 124, 44–51, 2016.
- [3] JO, J. O.; SAHA, P.; KIM, N. G.; CHANG HO, C.; KIM, J. K. (2015). *Development of nanocomposite with epoxidized natural rubber and functionalized multiwalled carbon nanotubes for enhanced thermal conductivity and gas barrier property*. Materials & Design, 83, 777–785.
- [4] DICK, T. A.; DOS SANTOS, L. A. (2017). *In situ synthesis and characterization of hydroxyapatite/natural rubber composites for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 77, 874–882.
- [5] DIAS, F. J. et al. (2015). *Morphometric and high resolution scanning electron microscopy analysis of low-level laser therapy and latex protein (Hevea brasiliensis) administration following a crush injury of the sciatic nerve in rats*. Journal of the Neurological Sciences, 349(1-2), 129–137.
- [6] MURNIATI, R. et al. (2017). *Natural Rubber Nanocomposite as Human-Tissue-Mimicking Materials for Replacement Cadaver in Medical Surgical Practice*. Procedia Engineering, 170, 101–107.
- [7] WISUTIRATANAMANEE, A.; POOCHINDA, K.; POOMPRADUB, S. (2017). *Low-temperature particle synthesis of titania/silica/natural rubber composites for antibacterial properties*. Advanced Powder Technology, 28(4), 1263–1269.
- [8] RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, A. et al. (2017). *Multi-objective optimization of process conditions in the manufacturing of banana (Musa paradisiaca L.) starch/natural rubber films*. Carbohydrate Polymers, 157, 1125–1133.
- [9] AL-MANSOB, R. A. et al. (2016). *Rheological characteristics of unaged and aged epoxidised natural rubber modified asphalt*. Construction and Building Materials, 102, 190–199.
- [10] IVANOSKA-DACIKJ, A. et al. (2015). *Fine tuning of the dynamic mechanical properties of natural rubber/carbon nanotube nanocomposites by organically modified montmorillonite: A first step in obtaining high-performance damping material suitable for seismic application*. Applied Clay Science, 118, 99–106.
- [11] MUHAMMAD, B. et al. (2011). *Elastomeric influence of natural rubber latex on cement mortar at high temperatures using thermal degradation analysis*. Construction and Building Materials, 25(5), 2223–2227.
- [12] FAN, X. et al. (2019). *Insight into the weak strain overshoot of carbon black filled natural rubber*. Polymer, 167, 109–117.
- [13] HAO, Z. et al. (2019). *Processing rheological behavior of functionalized silica/natural rubber composites*. Materials Research Express, 6(8), 085303.
- [14] LEE, C. W. et al. (2011). *A novel synthetic route to natural rubber/montmorillonite nanocomposites using colloid stabilization–destabilization method*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(11), 1826–1832.
- [15] ROOJ, S. et al. (2010). *Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes*. Materials & Design, 31(4), 2151–2156.

- [16] KANG, H. et al. (2017). *Fabrication of graphene/natural rubber nanocomposites with high dynamic properties through convenient mechanical mixing*. Composites Part B: Engineering, 112, 1–7.
- [17] JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. (2004). *Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites*. Composites Science and Technology, 64(7-8), 955–965.
- [18] PANTAMANATSOPA, P. ET AL. (2014). *Effect of Modified Jute Fiber on Mechanical Properties of Green Rubber Composite*. Energy Procedia, 56, 641–647.
- [19] GEETHAMMA, V. G. ET AL. (2005). *Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36(11), 1499–1506.
- [20] ZHOU, Y.; GE, L.; FAN, N.; DAI, L.; XIA, M. (2017). *Cure characteristics, mechanical, thermal, and coloring properties of natural rubber/dye-loaded shell powder composites*. Journal of Applied Polymer Science, 135(4), 45750.
- [21] SANTOS, RENIVALDO JOSÉ DOS et al. (2014). *Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite*. Polímeros, 24(6), 646–653.
- [22] XIE, T. et al. (2019). *Mechanical Properties of Natural Rubber Filled with Foundry Waste Derived Fillers*. Materials, 12(11), 1863.
- [23] GARCIA, N. G. et al. (2014). *Natural rubber/leather waste composite foam: A new eco-friendly material and recycling approach*. Journal of Applied Polymer Science, 132(11), 41636.
- [24] SANTOS, RENIVALDO JOSÉ DOS et al. (2014). *Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite*. Polymer Composites, 36(12), 2275–2281.
- [25] PITTAYAVINAI, P.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. (2016). *Manipulation of mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites through variations in cross-link density and carbon black loading*. Polymer Testing, 54, 84–89.
- [26] ISMAIL, H., EDYHAM, M. R. AND WIRJOSENTONO, B. (2002). *Bamboo fibre filled natural rubber composites: the effects of filler loading and bonding agent*. Polymer Testing, 21(2), 139–144.
- [27] LAI, S. M. et al. (2019). *Properties and characterization of near infrared-triggered natural rubber (NR)/carnauba wax (CW)/carbon nanotube (CNT) shape memory bio-nanocomposites*. Journal of Polymer Research 26:86.
- [28] GEORGE, N. et al. (2018). *Nanosilica decorated multiwalled carbon nanotubes (CS hybrids) in natural rubber latex*. Polymer, 161, 170–180.
- [29] KIM, W. S.; PAIK, H. J.; BAE, J.-W.; KIM, W. (2011). *Effect of polyethylene glycol on the properties of styrene-butadiene rubber/organoclay nanocomposites filled with silica and carbon black*. Journal of Applied Polymer Science, 122 (3), 1766–1777.
- [30] SUN, Q. Y.; SUN, C. (2011). *Dosage Determination of Aluminate Coupling Agent Modifying Nano-Calcium Carbonate*. Advanced Materials Research, 347-353, 214–217.
- [31] DOUFNOUNE, R.; HADDAOUL, N.; RIAHI, F. (2007). *The Interactions of Silane and Zirconate Coupling Agents with Calcium Carbonate*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 56(3), 227–246.
- [32] SAMPATH, W.; EGODAGE, S.; EDIRISINGHE, D. (2019). *Effect of an organotitanate coupling agent on properties of calcium carbonate filled low-density polyethylene and natural rubber composites*. Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka. 47(1), 17–27.

- [33] YANG Z.; TANG Y.; ZHANG J. (2013). *Surface modification of CaCO₃ nanoparticle with silane coupling agent for improvement of interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber (SBR)*. Chalcogenide Letters, 10(4), 131–141.
- [34] CHARTWELL INTERNATIONAL: *Technical data Chartwell C-515.71HR*. Available in <<http://chartwellintl.com>>. Accessed 10 october 2017.
- [35] MARK, H. F. (1988). *Elastomers – past, present, and future*. Rubber Chemistry & Technology, 61, 73–96.
- [36] BICALHO, KARINE CRISTINE. (2006). *Identidade genética entre clones de seringueira hevea spp., de diferentes procedências, baseada em marcadores rapid*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Lavras - UFLA, Lavras - MG. 55p.
- [37] SLOMINSKI, BERNHARD. *Natural rubber, production quantity (tons) - for all countries*. Available in <<http://www.factfish.com/statistic/natural+rubber,+production+quantity>>. Accessed 05 december 2019.
- [38] GEP. *Global Natural Rubber Production All Set to Increase in 2019*. Available in <<https://www.gep.com/mind/blog/global-natural-rubber-production-all-set-to-increase-in-2019>>. Accessed 05 December 2019.
- [39] MALAYSIAN RUBBER EXPORT PROMOTION CONCIL. *World rubber production, consumption and trade*. Available in <http://www.mrepc.com/industry/world_production.php>. Accessed 05 december 2019.
- [40] CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V. (2002). *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3. ed. São Paulo: Arttliber.
- [41] DALL'ANTONIA, ANA C. et al. (2009). *Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 19(1), 63-71.
- [42] BATELLO, LUCIANO. (2016). *Avaliação do soro de leite como coagulante do látex de borracha natural*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual Paulista - Unesp, Ilha Solteira - SP, Brasil. 59p.
- [43] DALL'ANTONIA, ANA C. (2003). *Estudo do Desempenho Mecânico e Térmico de Compostos de Borracha Natural (NR) de Diferentes Clones*. (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Paulo - USP, São Carlos - SP, Brasil. 95p.
- [44] EVERT, R.F. (2008) *Esau. Anatomía Vegetal. Meristemas, células y tejidos de las plantas: su estructura, función y desarrollo*. 3. ed. Espanha: Omega.
- [45] INCAPER. (2013). *Sangria da Seringueira: Guia Prático para o Seringueiro*. Disponível em <<http://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/item/487/1/Sangriada-Seringueira-2013-AInfo.pdf>>. Accessed 05 december 2019.
- [46] MANO, ELLOISA BIASOTTO; MENDES, LUÍS CLAUDIO. (1999). *Introdução a Polímeros*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda.
- [47] CALLISTER JR., WILLIAN D. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC.
- [48] BENESI, J. F. C. (2009). *Borracha Natural*, in: Anais do Ciclo de palestras sobre a heveicultura paulista, p.92, Barretos - SP.
- [49] AGOSTINI, DEUBER LINCON DA SILVA. (2009). *Caracterização dos Constituintes do Látex e da Borracha Natural que Estimulam a Angiogênese*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual Paulista - Unesp, Presidente Prudente - SP, Brasil. 87p.
- [50] ALVES, MÁRCIA REGINA DA COSTA. (2004). *Estudo da Borracha Natural para Utilização em Períodos de Entressafra num Mesmo Composto*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Campinas – SP, Brasil. 74p.

- [51] HERON JR., VERANO. *SENAR - Beneficiamento e comercialização do látex*. Disponível em <http://ead.senar.org.br/wp-content/uploads/capacitacoes_conteudos/heveicultura/CURSO_1/AULA_14_BENEFICIAMENTO_E_COMERCIALIZACAO_DO_LATEX.pdf>. Acesso em 10 dezembro 2019.
- [52] CAETANO, M. J. L. *Calandragem*. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/processos/calandragem/>> Acesso em 10 dezembro 2019.
- [53] WINDSPEAR, G.G. *The Vanderbilt Rubber Handbook - Manual da Borracha da Vanderbilt*, Co., 1988.
- [54] SANTOS, RENIVALDO JOSÉ DOS. (2014). *Obtenção de Compósitos de Borracha Natural com Resíduo Industrial de Couro Reticulados com Diferentes Peróxidos* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual Paulista - Unesp, Presidente Prudente - SP, Brasil. 122p.
- [55] COSTA, H. M. et. al. (2003). *Aspectos Históricos da vulcanização*. Polímeros: ciências e tecnologia, 13(2), 125-129.
- [56] ARRILLAGA, A. et al. (2007). *Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds*. European Polymer Journal, 43(11), 4783-4799.
- [57] LINDE, D., R. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 100. ed. Cleveland, Ohio. CRC Press.
- [58] KRUELAK, J.; SYKORA, R.; HUDEC, I. (2016). *Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview*. Chemical Papers, 70(12), 1533-1555.
- [59] MOSTAFA, A. et al. (2012). *Rubber-Filler Interactions and Its Effect in Rheological and Mechanical Properties of Filled Compounds*. Journal of Testing and Evaluation, 38(3), 1-13.
- [60] FOGAÇA, J. R. V. (2017). *Vulcanização da Borracha*. Disponível em <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/vulcanizacao-borracha.htm>>. Acesso em 01 outubro de 2017.
- [61] SOARES, B. G.; OLIVEIRA, M. G. (2002). *Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM*. UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 12(1).
- [62] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. (2006). *Efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas NR/EPDM*. Polímeros, 16(4), 299-304.
- [63] COSTA, HELSON M. da et al. (2003). *Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz*. Polímeros-Ciência e Tecnologia, 13(2), 102-106.
- [64] CORAN, A.Y. (1995). *Vulcanization: conventional and dynamic*. Rubber Chemistry and Technology, 68, 351-375.
- [65] BORG, E. L.; MORTON, M. (1981). *Rubber Technology*. M. Morton, 220.
- [66] ARAVANIS, A. E. (2006). *Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM, Porto Alegre – RS, Brasil. 112p.
- [67] BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B.; SAVILLE, B. (1963). *Vulcanization, in: The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*. Cap.15, Bateman L. (ed.), Maclaren and Sons Ltd., London.
- [68] DATTA, R. N. (2002). *Rubber Curing Systems (B V Flexsys)*. Editorial: Shrewsbury: Smithers Rapra Pub, 12.
- [69] FAN, R.; ZHANG, Y.; HUANG, C.; ZHANG, Y.; FAN, Y.; SUN, K. (2001). *Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 81(3), 710-718. doi10.1002.
- [70] CORAN, A. Y. (2003). *Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements*. Journal of applied polymer science, 87(1), 24-30.

- [71] AKIBA, M.; HASHIM, A.S. (1997). *Vulcanization and crosslinking in elastomers*. Progress in Polymer Science, 22, 475-521.
- [72] JUNGER, DANIELE FREITAS DE CASTRO (2007). *Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos*. (Tese de Doutorado). IMA-UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. 161p.
- [73] MARIANO, ROBERTA M. et al. (2008). *Avaliação de bis (4-metilfenilditiocarbimato) zincato (II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 18, 297-301.
- [74] HASAN, ABU et al. (2013). *Vulcanization Kinetics of Natural Rubber Based On Free Sulfur Determination*. Indonesian Journal of Chemistry, 13(1), 21-27.
- [75] CHENG SZD. (2002). *Handbook of thermal analysis and calorimetry: application to polymers and plastics*. Vol. 3, Amsterdam: Elsevier Science; 2002.
- [76] GHOSH, P. et al. (2003). *Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model*. Rubber Chemistry and Technology, 76(3), 592-693.
- [77] HEIDEMAN, G. et al. (2005). *Effect of zinc complexes as activator for sulfur vulcanization in various rubbers*. Rubber Chemistry and Technology, 78, 245-257.
- [78] BLOW, C., HEPBURN E. (1982). *Rubber technology and manufacture*. London, Buttenvorths.
- [79] MORRISON, N. J.; PORTER, M. (1984). *Crosslinking of rubbers*. In G. Allen (Ed.), The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers. Oxford, UK: Pergamon Press.
- [80] GONZÁLEZ, L. et al. (2007). *Effect of network heterogeneities on the physical properties of nitrile rubbers cured with dicumyl peroxide*. Journal of Applied Polymer Science, 103, 3377-3382.
- [81] WHITE, J. R.; DE, S. K. (2001). *Rubber technologist's handbook*. Shrewsbury. UK: Rapra Technology Ltd.
- [82] MORELL, S. H. (1975). *The chemistry and technology of vulcanization*. Rubber Technology and Manufacture, cap.5, C. M. Blow, Newnes-Butterworths, London.
- [83] LEROY, E., SOUID, A.; DETERRE, R. (2013). *A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion*. Polymer Testing, 32, 575-582.
- [84] JOSEPH, A. M. et al. *Estado atual da vulcanização do enxofre e química de desvulcanização: Processo de vulcanização*. Ciência de borracha, v. 28, n.1, p.82-121, 2015.
- [85] LUO, K., et al. (2019). *Synergistic effects of antioxidant and silica on enhancing thermo-oxidative resistance of natural rubber: Insights from experiments and molecular simulations*. Materials and Design, 181, 107944.
- [86] CAETANO, MARIO J. L., *Plastificantes derivados do petróleo*. Disponível em <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/plastificantes/plastificantes-de-origem-natural-2/plastificantes-de-origem-mineral/plastificantes-derivados-do-petroleo/>>. Acesso em 21 dezembro de 2019.
- [87] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. (2005). *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*. Química Nova, 28(2), 281-288.
- [88] REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. (200). *O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial*. Polímeros, 10(2), 4-10.
- [89] MARINELLI, A. L. et al. (2008). *Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 18(2), 92-99.

- [90] ISO - International Organization for Standardization. ISO 1382/2012. **Rubber - Vocabulary**. 2012.
- [91] BOONSTRA, B. B. (1979). **Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review**. Polymer, 20(6), 691-704.
- [92] GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. (2018). **A Sílica e suas Particularidades**. Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), no prelo. Data de publicação na Web: 16 de agosto de 2018
- [93] EXLEY, C.; SJÖBERG, S. (2014). **Silicon species in seawater**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 820.
- [94] MUJKANOVIC, A.; VASILJEVIC, L.; OSTOJIC, G. (2009). **Non-Black Fillers for Elastomers**. 13th International Research/Expert Conference: "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology". Hammamet, Tunísia.
- [95] FOGAÇA, J. R. V. **Sílica e Silicose**. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/silica-silicose.htm>>. Acesso em 21 de dezembro de 2019.
- [96] PONTES, RICARDO BÁFICA. (2009). **Degradação Controlada da Borracha Natural por Ácido Periódico e sua utilização em Composições com Cargas Reforçantes**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro – RJ, Brasil. 93p.
- [97] MURAKAMI, S. IIO K.; IKEDA, Y.; ITO, H.; TOSAKA, M.; KOHJIYA, S. (2003). **Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ**. Journal of Materials Science, 38, 1447-1455.
- [98] MANOEL, ANDERSON F. (2011). **Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural, montmorilonita e quitosana**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do ABC - UFABC. Santo André - SP, Brasil. 109p.
- [99] EVONIK. **Product Informe Si69®**. Disponível em <<http://www.rubber-silanes.com>>. Acesso em 10 outubro de 2017.
- [100] SARKAWI, S.S.; DIERKES, W.K.; NOORDERMEER, J.W.M. (2013). **The influence of non-rubber constituents on performance of silica reinforced natural rubber compounds**. European Polymer Journal. 49, 3199-3209.
- [101] LIMA, ANTÔNIO B. L. (2007). **Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros**. (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Paulo – USP. São Paulo – SP, Brasil. 87p.
- [102] DALLAROSA, AURÉLIO Z. (2011). **Proposta de melhoria no processo industrial do carbonato de cálcio apoiada em modelo de referência do desenvolvimento de produto e processo**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba –PR, Brasil. 168p.
- [103] PATTON, Temple C. (1973). **Pigment Handbook: Characterization and physical relationships**. Vol. 3 Wiley.
- [104] WINKLER, B.; ZEMANN, J.; MILMAN, V. (2000). **Aplanarity of CO₃ groups: a theoretical investigation**. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci, 56 (4), 648-653.
- [105] MASLEN, E. N.; STRELSTOV, V. A.; STRELSTOVA, N. R. (1993). **X-ray study of the electron density in calcite, CaCO₃**. Acta Cryst. B, 49, 636-641.
- [106] BAYARJARGAL C. L. et al. (2018). **CaCO₃ phase diagram studied with Raman spectroscopy at pressures up to 50 GPa and high temperatures and DFT modeling**. Physics of the Earth and Planetary Interiors. 281, 31-45.
- [107] TELES, ANA RITA C. M. (2000). **Comportamento de compósitos borracha/cortiça para aplicação em juntas** (Dissertação de Mestrado). Universidade do Ninho. Braga – Portugal. 154p.

- [108] BUENO, MARCOS R. P. (2008). *Materiais Nanoestruturados Sintéticos Tipo Esmectitas: Sua Síntese, Caracterização e Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre – RS, Brasil. 187p.
- [109] CHARTWELL INTERNATIONAL. *About Chartwell*. Disponível em <<http://chartwellintl.com/about-chartwell/>>. Acesso em 17 de dezembro de 2019.
- [110] CHARTWELL INTERNATIONAL. *Chemistry*. Disponível em <<http://chartwellintl.com/chemistry/>>. Acesso em 17 de dezembro de 2019.
- [111] CHARTWELL INTERNATIONAL. *Technical data Chartwell C-515.71HR*. Disponível em <<http://chartwellintl.com>>. Acesso em 17 de dezembro de 2019.
- [112] CHARTWELL INTERNATIONAL. *Chartwell C-515.71HR – Datasheet*. Disponível em <<http://chartwellintl.com/wp-content/themes/quidus/img/bulletns/PropyleneGlycol/C-515.71HRDataSheet.pdf>>. Acesso em 17 de dezembro de 2019.
- [113] FRACI, ADRIAN THOMAS (2014). *Adhesion in the coatings industry - Chartwell Adhesion Promoters*. Journal of surface coatings australia, 51(3).
- [114] SEBRAE - PROPRIEDADE INTELECTUAL. *As patentes e a proteção da invenção*. Disponível em: <<https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/as-patentes-e-a-seguranca-da-invencao,047aa866e7ef2410VgnVCM100000b272010aRCRD>> Acesso em 30 de fevereiro de 2019.
- [115] CAETANO, M. J. L., *Determinações de Plasticidade e de Viscosidade*. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-da-borracha/determinacoes-de-plasticidade-e-de-viscosidade/>> Acesso em 30 de fevereiro de 2019.
- [116] NORD CHEMIE. *Ficha técnica do Antioxidante TMQ*. Disponível em <http://www.nordchemie.com.br/pdfs/data_sheet/TMQ-Antioxidant-DS-En.pdf> Acesso em 10 de março de 2019.
- [117] FRAGON. *Produtos para a Indústria de Borracha*. Disponível em <<http://www.fragon.com.br/produtos/>> Acesso em 17 de dezembro de 2019.
- [118] NORMA, *ASTM D3182* Standard practice for rubber—materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets. ASTM American Society for Testing and Materials, 2007.
- [119] XIAO, Y. et al. (2020). *Surface modification of silica nanoparticles by a polyoxyethylene sorbitan and silane coupling agent to prepare high-performance rubber composites*. Polymer Testing, 81, 106-195.
- [120] SARKAWI, S. SALINA et al. (2015). *A Review on Reinforcement of Natural Rubber by Silica Fillers for Use in Low-Rolling Resistance Tyres*. Journal of Rubber Research 18(4), 203-233.
- [121] RATTANASOM, N.; SAOWAPARK, T.; DEEPRASERTKUL, C. (2006). *Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler*. Polymer Testing, 26, 369-377.
- [122] ABHITHA, K.; THOMAS, K. (2013). *Safe vulcanization system for heat resistant natural rubber products for engineering applications*. American Journal of Engineering Research, 3, 13.
- [123] GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. (2004). *Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 4(4), 289-294.
- [124] NORMA, *ASTM D2084* Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. ASTM American Society for Testing and Materials, 2001.
- [125] VIEYRES, ARNAUD et al. (2013). *Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques*. Macromolecules, 46(3), 889-899.

- [126] FLORY, PAUL J.; REHNER JR, JOHN. (1943). *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling*. The Journal of Chemical Physics, 11, 521.
- [127] NORMA, **ASTM D297** Test Method for Rubber Property – Chemical Analysis, ASTM American Society for Testing and Materials, 1986.
- [128] COLNAGO, LUIZ ALBERTO; ANDRADE, FABIANA DIUK de; (2017). *RMN no domínio do tempo: fundamentos e aplicações offline e inline*. Biotecnologia Aplicada à Agro and Indústria, 4, 439-470. São Paulo: Blucher.
- [129] CUNHA, GIOVANNI PARO da. (2016). *Estudo da microestrutura e dinâmica molecular do Poly(3-(2-ethylhexyl) thiophene) via ressonância magnética nuclear*. (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Paulo – USP. São Carlos – SP, Brasil. 99p.
- [130] HERNÁNDEZ, M.; et al. (2015). *Influence of the vulcanization system on the dynamics and structure of natural rubber: Comparative study by means of broadband dielectric spectroscopy and solid-state NMR spectroscopy*. European Polymer Journal, 68, 90-103.
- [131] NORMA, **ASTM D573** Test Method for Rubber – Deterioration in an Air Oven, ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.
- [132] BENETTI, C.; ZECELL, D.M. (2012). *Characterization of irradiated bone tissue using ATR-FTIR technique*. Latin América Optics and Photonics Conference.
- [133] GONZÁLEZ, G. (1997). *Series de Fourier, Transformadas de Fourier y Aplicaciones*. Divulgaciones Matemáticas, 5(1/2), 43–60.
- [134] TEX. *Replicate the Fourier transform time-frequency domains correspondence illustration using TikZ*. Disponível em <<https://tex.stackexchange.com/questions/127375/replicate-the-fourier-transform-time-frequency-domains-correspondence-illustration>> Acesso em 21 de dezembro de 2019.
- [135] ANDRADA, DANIEL. *O MEV na prática*. Disponível em < <https://sites.google.com/a/unifei.net/emt/pratica>>. Acesso em 21 de dezembro de 2019.
- [136] CAETANO, J. L. C. **Dureza**. Disponível em <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/dureza/>> Acesso em 20 de dezembro 2019.
- [137] NORMA, **ASTM D2240** Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.
- [138] FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H. D. (2005). *The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36(4), 449-460.
- [139] NORMA, **ASTM D5963** Test Method for Rubber Property - Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.
- [140] NORMA, **ASTM D412** Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension. ASTM American Society for Testing and Materials, 2013.
- [141] KUMAR, A. K. (2019). *Perform and Evaluate DSC (Differential Scanning Calorimetry) study*. Disponível em <<https://www.pharmacalculations.com/2019/08/how-to-perform-evaluate-dscdifferential.html>>. Acesso em 20 de dezembro de 2019.
- [142] DSC. *Calorimetria Exploratória Diferencial*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3186995/mod_resource/content/1/PMT%205872%20-%206-17.pdf>. Acesso em 20 de dezembro de 2019.

- [143] CASSU, SILVANA N.; FELISBERTI, MARIA I. (2005). *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*. Química Nova, 28(2), 255-263.
- [144] LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; RNAGHI Jr., H. O. (2016). *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. Scientia Cum Industria (Sci. Cum Ind.), 4(1)3, 48-60.
- [145] SANTOS; A. M. S.; RAFAEL C. J. P. *Comportamento Térmico dos Polímeros - Parte 3*. EEL/USP. Disponível em <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840772/312/Analisetermica_parte3_rev01.pdf>. Acesso em 20 de dezembro de 2019.
- [146] BRAS, J. et al. (2010). *Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites*. Industrial Crops and Products, 32, 627-633.
- [147] WENDHAUSEN, P. A. P., RODRIGUES, G. V., MARCHETTO, O. *Análises Térmicas - Caracterização de Materiais III*. Curso de graduação em engenharia de materiais da UFSC. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/felipelcunha/apostila-analise-termica>>. Acesso em 23 de dezembro de 2019.
- [148] ANÁLISES TÉRMICAS. *Como interpretar curvas de TGA e DSC*. Disponível em <<http://www.analises-termicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>>. Acesso em 23 de dezembro de 2019.
- [149] MOTTAGHI, M. et al. (2012). *Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross-linking densities of NR/BR and NR/SBR blends*. Journal of Elastomers and Plastics, 44(5), 443-451.
- [150] IDRUS, S. S.; ISMAIL, H.; PALANIANDY, S. (2011). *Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds*. Polymer Testing, 30(2), 251-259.
- [151] OLIVEIRA, M. A. de S. et al. (2016). *Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural*. Polímeros, 26(S1), 43-48.
- [152] HAGHIGHAT, M.; ZADHOUSH, A.; KHORASANI, S. Nouri. (2005). *Propriedades físico-mecânicas de compósitos de borracha de estireno-butadieno recheados com celulose*. Journal of Applied Polymer Science, 96(6), 2203-2211.
- [153] PIMOLSIRIPHOL, V.; SAEQUI, P.; SIRISINHA, C. (2007). *Relationship among thermal ageing degradation, dynamic properties, cure systems, and antioxidants in natural rubber vulcanisates*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 46(2), 113-121.
- [154] HAROONABADI, L.; DASHTI, A.; NAJIPOUR, M. (2018). *Investigation of the effect of thermal aging on rapid gas decompression (RGD) resistance of nitrile rubber*. Polymer Testing, 67, 37-45.
- [155] RAO, S. et al. (2016). *Mechanical and Thermal Properties of Carbon Black Reinforced Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Fully-Interpenetrating Polymer Networks*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 24, 21-29.
- [156] HUNDIWALE, G.; KAPADI, U.R.; DESAI, M.C.; BIDKAR, S.H. (2012). *Mechanical Properties of Natural Rubber Filled with Flyash*. Journal of Applied Polymer Science, 85, 995-1001.
- [157] NORMA. *NBR 20345 Equipamento de proteção individual: calçados de segurança*. ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, p. 34, 2015.
- [158] XU, T.; JIA, Z.; WANG, S.; CHEN, Y.; LUO, Y.; JIA, D.; PENG, Z. (2017). *Self-crosslinkable epoxidized natural rubber-silica hybrids*. Journal of Applied Polymer Science, 134, 44605-44605.
- [159] RÚVULO FILHO, A. (1986). *Físico-Químico de filmes de borracha Clorada*. (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo – USP. São Carlos – SP, Brasil. 300p.
- [160] MARINHO, J. R. D. (1992). *Microestrutura de cis-poliisopreno de Látices Naturais*. (Tese de Doutorado). Instituto de Macromoléculas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. 170p.

- [161] GUNASEKARAN, S., NATARAJAN, R. K. AND KALA, A. (2007). *FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 68(2), 323–330.
- [162] MONTEIRO, PAULO; MACEDO, WILLIAN. (2017). *Enzimas e sua importância para a indústria de alimentos*. Disponível em <https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Representacao-das-vibracoes-de-deformacao-es-axiais-e-angulares-e-indicam_fig30_316884106>. Acesso em 23 de dezembro de 2019.
- [163] ZHENG, W. et al. (2015). *Data for effects of lanthanum complex on the thermo-oxidative aging of natural rubber*. Journal Data in Brief, 5, 789–795.
- [164] DEY, P. et al. (2015). *Selective dispersion of carbon fillers into dynamically vulcanized rubber/plastic blends: a thermodynamic approach to evaluate polymer reinforcement and conductivity enhancement*. RSC Advances, 5(40), 31886–31900.
- [165] VISCONTE, L. L. Y. et al. (2001). *NR/SBR Blends: Preparation Modes and Properties*. Polímeros, 11(2), 76–81.
- [166] BARBOZA-FILHO, C. G. et al. (2012). *The influence of natural rubber/Au nanoparticle membranes on the physiology of Leishmania brasiliensis*. Experimental Parasitology, 130(2), 152–158.
- [167] VAHABI, A. et al. (2013). *Calcium carbonate precipitation by strain Bacillus licheniformis AK01, newly isolated from loamy soil: a promising alternative for sealing cement-based materials*. Journal of Basic Microbiology, 55(1), 105–111.
- [168] PANRAT, K. et al. (2012). *Formulations of Natural Rubber Latex as Film Former for Pharmaceutical Coating*. Procedia Chemistry, 4, 322–327.
- [169] REIG, F. B., ADELANTADO, J. V. G., MORENO, M. C. M. M. (2002). *FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method*. Application to geological samples. Talanta, 58(4), 811–821.
- [170] WHITE, W. B. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. ed. V. C. Farmer, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.
- [171] MARTINS, F. M. (2006). *Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerais do Estado do Paraná*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba-PR, Brasil. 158p.
- [172] PAIVA, L. B., MORALES, A. R. AND DÍAZ, F. R. E. (2008). *Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques*. Cerâmica, 54, 213–226.
- [173] RODRIGUEZ-BLANCO, J. D., SHAW, S. AND BENNING, L. G. (2011). *The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, viavaterite*. Nanoscale, 3(1), 265–271.
- [174] MATEI, C. et al. (2019). *Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 92, 1–9.
- [175] WANG, C. et al. (2010). *Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process*. Powder Technology, 198(1), 131–134.
- [176] MARIĆ-STOJANOVIĆ, M. et al. (2018). *Spectroscopic analysis of XIV century wall paintings from Patriarchate of Peć Monastery, Serbia*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 191, 469–477.
- [177] ARAÚJO, L. C. P. (2017). *Eletrossíntese de nanopartículas de prata em sílica como agente antimicrobiano em composições de borracha de silicone*. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. Itajubá - MG, Brasil. 72p.

- [178] BAYAT, H.; FASIHI, M. (2019). *Effect of coupling agent on the morphological characteristics of natural rubber/silica composites foams*. e-Polymers, 19(1), 430–436.
- [179] JARNTHONG, M. et al. (2017). *Characterization of interaction between natural rubber and silica by FTIR*. AIP Conference Proceedings, 1846(1), 20014.
- [180] JIAO, C.; WANG, Z.; GUI, Z.; HU, Y. (2005). *Silane grafting and crosslinking of ethylene–octene copolymer*. European Polymer Journal, 41(6), 1204–1211.
- [181] PULIGILLA, S.; MONDAL, P. (2015). *Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction*. Cement and Concrete Research, 70, 39–49.
- [182] MUNAJAD, A.; SUBROTO, C.; SUWARNO. (2018). *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy Analysis of Transformer Paper in Mineral Oil-Paper Composite Insulation under Accelerated Thermal Aging*. Energies, 11(2), 364.
- [183] CHEN, L. et al. (2018). *Functionalized HNTs nanocluster vulcanized natural rubber with high filler-rubber interaction*. Chemical Engineering Journal, 336, 748–756.
- [184] NASRAZADANI, S.; HASSANI, S. (2016). *Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries*. Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry, 39–54.
- [185] MOTTAGHI M, K. S. N. Et al. (2012). *Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross-linking densities of NR/BR and NR/SBR blends*. Journal of Elastomers and Plastics, 44, 443–451.
- [186] MORRISON, N. J.; PORTER, M. (1984). *Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization*. Rubber chemistry and technology, 57(1), 63–85.
- [187] SADHAN, K.; WHITE, J. R. (2001). *De Rubber Technologist's Handbook*. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.
- [188] BUDEMBERG, E. R. *Fundamentos à formulação da borracha - Módulo I*. Disponível em <<http://www.bteborrachas.com.br/servicos.php>>. Acessado em 03 de março de 2018.
- [189] GARBIM, V. J. *Aceleradores para indústria de borracha – CENNE*. Disponível em <<https://pt.slide.net/Borrachas/aceleradores-para-a-industria-da-borracha>>, acessado em 15 de fevereiro de 2018.
- [190] DE, SADHAN K.; WHITE, JIM R. (Ed.). *Rubber technologist's handbook*. iSmithers Rapra Publishing, 2001
- [191] DE, S. K., WHITE, J. R. (Ed.). (2001). *Rubber technologist's handbook*. iSmithers Rapra Publishing.
- [192] SALEESUNG, T. et al. (2015). *Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber*. Polymer, 56, 309–317.
- [193] MORDVINKIN, Anton; SAALWÄCHTER, Kay. (2017). *Microscopic observation of the segmental orientation autocorrelation function for entangled and constrained polymer chains*. The Journal of Chemical Physics, 146(9), 094902.
- [194] BESGHINI, D.; MAURI, M.; SIMONUTTI, R. (2019). *Time domain NMR in polymer science: from the laboratory to the industry*. Applied Sciences, 9(9), 1801.
- [195] MORDVINKIN, A.; SAALWÄCHTER, K. (2017). *Observação microscópica da função de autocorrelação da orientação segmentar para cadeias poliméricas entrelaçadas e restritas*. The Journal of Chemical Physics, 146(9), 094902.

- [196] MANSILLA, M. A.; et al. (2016). *Effect of entanglements in the microstructure of cured NR/SBR blends prepared by solution and mixing in a two-roll mill*. European Polymer Journal, 81, 365-375.
- [197] SAALWÄCHTER, K. (2007). *Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 51(1), 1-35.
- [198] SCHLÖGL, Sandra et al. (2014). *Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices*. Polymer, 55(22), 5584-5595.
- [199] SAALWÄCHTER, Kay. (2007). *Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 51(1), 1-35.
- [200] SCHLÖGL, S.; et al. (2014). *Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices*. Polymer, 55(22), 5584-5595.
- [201] MANSILLA, M. A. et al. (2016). *Effect of entanglements in the microstructure of cured NR/SBR blends prepared by solution and mixing in a two-roll mill*. European Polymer Journal, 81, 365-375.
- [202] ADAMS, A. (2016). *Analysis of solid technical polymers by compact NMR*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 83, 07-119.
- [203] DIBBANTI, M. (2015). *Study of polymer cross-link density by time domain NMR spectroscopy*. Università degli Studi di Milano-Bicocca. Milão, Itália
- [204] HAINES, P. J. *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. London, Blackie Academic and Professional, Springer-Science+Business media, B. V.
- [205] TURI, A. *Thermal characterization of Polymeric Materials*. Academic Press, New Jersey, 1981.
- [206] VISAKH, P. M. et al. (2012). *Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43(4), 735-741.
- [207] WU, GUOHUA et al. (2007). *Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method*. Powder technology, 172(2), 82-88.
- [208] TORMENTO, L. A., *Químicos para a Indústria da Borracha*. LT Químicos. v 1. 1ªed. p 11-12. 2010.
- [209] LUGINSLAND, H.D.; FRÖLICH, J.; WEHMEIER, A. *Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds*; Degussa, Advanced Fillers Division, Applied Technology Advanced Fillers Harry-Kloeper. 1. 50997 Clogne, Federal Republic of Germany.
- [210] RIBA, J. R.; MANSILLA, M. Á.; CANALS, T.; CANTERO, R. (2019). *Composition Determination of Rubber Blends by Applying Differential Scanning Calorimetry and SPA-PLS Treatment*. Materials Research, 22(1).
- [211] ŠEBENIK, U.; ZUPANČIČ-VALANT, A.; KRAJNC, M. (2006). *Investigation of rubber-rubber blends miscibility*. Polymer Engineering and Science, 46(11), 1649-1659.
- [212] ON, N. K.; et al. (2012). *Thermal and mechanical behavior of natural rubber latex-silica aerogel film*. Journal of Applied Polymer Science, 124(4), 3108-3116.
- [213] DE SOUZA, S. P. M. C. et al. (2012). *Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose*. Química Nova. v.35, p.1355-1359, 2012.
- [214] DESTEFANI, A.Z.; SANTOS, M.M.; HOLANDA, J.N.F. (2010). *Caracterização e avaliação do resíduo grits da indústria de celulose*. 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, 2010.

- [215] MASSAROTTO, M., CRESPO, J. S., ZATTERA, A. J., ZENI, M. (2008). *Characterization of Ground SBR Scraps from Shoe Industry*. Materials Research, 11(1), 81-84.
- [216] RAJASEKAR, R. et al. (2009). *Development of nitrile butadiene rubber–nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer*. Materials and Design, 30(9), 3839-3845.
- [217] DAS, AMIT et al. (2008). *Nanocomposites based on chloroprene rubber: effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties*. European Polymer Journal, 44(11), 3456-3465.