

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS - POSMAT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DA BORRACHA
NATURAL RETICULADA EM DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO
POR MEIO DE ENSAIOS MECÂNICOS**



ROSANA
2020

CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE

**AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DA BORRACHA
NATURAL RETICULADA EM DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO
POR MEIO DE ENSAIOS MECÂNICOS**

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. Leonardo Lataro Paim.

ROSANA
2020

H668a

Hiranobe, Carlos Toshiyuki

Avaliação da densidade de ligações cruzadas da borracha natural reticulada em diferentes sistemas de vulcanização por meio de ensaios mecânicos / Carlos Toshiyuki Hiranobe. -- Rosana, 2020

136 p. : il., tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Câmpus Experimental de Rosana, Rosana

Orientador: Renivaldo José Santos

Coorientador: Leonardo Lataro Paim

1. Borracha Natural. 2. Inchamento. 3. Propriedades mecânicas. 4.
Ressonância magnética nuclear. 5. Reticulação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Câmpus Experimental de Rosana. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE, 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 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Biblioteca da Unesp 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. FLÁVIO CAMARGO CABRERA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE, intitulada **Caracterização mecânica e reométrica de elastômeros em diferentes sistemas de reticulação**. 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. FLÁVIO CAMARGO CABRERA

Novo Título:

AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DA BORRACHA NATURAL RETICULADA EM DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO POR MEIO DE ENSAIOS MECÂNICOS

*Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e
minha filha que com muito carinho e apoio não
mediram esforços para que eu chegasse até esta
etapa de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar o meu caminho durante esta longa jornada.

A minha filha Camila e ao seu irmão Joaquim Davi pelo amor, carinho, compreensão e pela ausência em muitos momentos.

A minha mãe Mitsuko e ao meu pai Teruyuki (em memória) por ter proporcionado condições para chegar até aqui.

Aos meus irmãos Osvaldo, Luci, Cristina (em especial), Marcelo e seus familiares pelo apoio e incentivo.

Ao Reitor da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Prof. Dr. Sandro Roberto Valentini e ao Pró-Reitor Prof. Dr. Leonardo Theodoro Bull por autorizarem os meus pedidos de afastamento e tornar possível frequentar as aulas da Posmat.

Ao Coordenador Executivo da Unesp de Rosana Prof. Dr. Guilherme Henrique Barros de Souza que acreditou e confiou na minha capacidade.

A Coordenadora de Curso de Engenharia de Energia da Unesp de Rosana Profa. Dra. Letícia Sabbo Boschi por tornar possível a minha capacitação profissional.

Ao meu Orientador e grande amigo (nos meus momentos mais difíceis) Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos que me apresentou o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais e me abriu novas oportunidades.

Ao meu Coorientador e grande apoiador Prof. Dr. Leonardo Lataro Paim, pelos seus conselhos e apoio durante a sua gestão como Coordenador de Curso da Engenharia de Energia da Unesp de Rosana.

A toda Comunidade (docentes, discentes, funcionários e terceirizadas) Unespiana de Rosana que de alguma forma contribuíram para chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloízio Job da Unesp de Presidente Prudente pela amizade e por abrir as portas do LTBA.

Ao Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera pela amizade, conselhos e colaborações.

Ao Prof. Dr. Michael Jones da Silva pela amizade, incentivo e conselhos.

Ao meu grande amigo, irmão e parceiro de mestrado Eng. Civil e Físico Gabriel Deltrejo Ribeiro, pela companhia e colaboração durante a fase de execução do projeto no laboratório LTBA.

Aos Professores da banca (em especial Prof. Dr. John Fredy Franco Baquero) por terem aceitado o convite para comporem a banca.

A todos os Professores e funcionários do Programa Posmat.

Aos amigos do Departamento de Física do campus da Unesp de Presidente Prudente, em especial Vitor Peixoto, Fábio Friol, Giovanni, Laura, Williene, Saulo, Gabrieli, Toninho e Guilherme pela grande amizade construída.

Aos amigos do grupo de estudos do Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros – LTBPoI, em especial Arthur, Harison, Lucas, Pedro Mariano, Davisson, Jonas e Bruna que contribuíram na pesquisa.

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

A Comissão de Gestão PROEX da Posmat pelo auxílio financeiro da CAPES para participação em Congressos.

A MasterBor Comércio e Indústria de produtos químicos Ltda, pelo fornecimento dos aceleradores de vulcanização.

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.

A FlexLab Consultoria e Treinamento Ltda, pelos ensaios de tração.

Ao Prof. Dr. Elton Aparecido Prado Reis do Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo por disponibilizar os equipamentos do laboratório da engenharia civil.

*“Julgue seu sucesso pelas coisas que você teve
que renunciar para conseguir”.*

(Dalai Lama)

➤ 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**, Vitor Peixoto Kliench De Maria, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Flávio Camargo Cabrera, Aldo Eloizio Job, Leonardo Lataro Paim e Renivaldo José dos Santos (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**, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Flávio Camargo Cabrera, Aldo Eloizio Job, Leonardo Lataro Paim 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 Reométrica e Mecânica de Compostos de Borracha Natural Reticulados em Diferentes Sistemas de Vulcanização”* – Arthur Pimentel Carvalho; **Hiranobe, C. T.**; Cabrera, F. C.; Job, A. E.; Santos, R. J.
- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Avaliação das Propriedades Elétricas e Dielétricas de Compósito Borracha Natural/Resíduo de Couro/PZT”* – Diego Silva Melo; Neto, F. G. R.; **Hiranobe, C. T.**; Santos, R. J.; Job, A. E.; Silva, M. J.
- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Estudo das Propriedades de Elastômeros com Carbonato de Cálcio Tratado com Agente de Acoplamento”* – Gabriel Deltrejo Ribeiro; **Hiranobe, C. T.**; Cabrera, F. C.; De Maria, V. P. K.; Job, A. E.; Santos, R. J.

- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Produção de Compósitos de Borracha Butadieno Estireno (SBR) com Resíduo Industrial de Couro: Reometria e Propriedades Mecânicas”* – Lucas Gomes Ramos; **Hiranobe, C. T**; Job, A. E.; Santos, R. J.
- 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – *“Reuso de Resíduos de Couro na Obtenção de Compósito Piezoelétrico: Um Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas”* – Michael Jones da Silva; Melo, D. S.; **Hiranobe, C. T**; Santos, R. J.; Job, A. E.
- 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 Klienchden de Maria; **Hiranobe, C. T**.; Ribeiro, G. D.; Paiva, F. F.; Cabrera, F. C.; Job, A. E.; Santos, R. J.
- XVII Brazilian MRS Meeting (SBPMat) – *“Characterization of the Electrical and Mechanical Properties of Three-Phase Composites Natural Rubber/Leather Waste/PZT”* – Diego Silva Melo; Rodrigues, P. H. F. R.; **Hiranobe, C. T**.; Santos, R. J.; Job, A. E.; Silva, M. J.
- 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – *“Estudo das Propriedades Reológicas por Ressonância Magnética Nuclear e por Inchamento em 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, Leonardo Lataro Paim e Renivaldo José dos Santos.
- 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – *“Caracterização Térmica e Mecânica de Compósito de Borracha Natural com Carbonato de Cálcio Ultrafino Tratado com Agentes de Acoplamento”* - Renivaldo José dos Santos, Vitor Peixoto Klienchden De Maria, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Flávio Camargo Cabrera e Aldo Eloizio Job.

Hiranobe, C. T. **Avaliação da densidade de ligações cruzadas da borracha natural reticuladas em diferentes sistemas de vulcanização por meio de ensaios mecânicos**. 2020. 136f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP de Rosana, Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia, Rosana, 2020.

RESUMO

Propriedades mecânicas e térmicas da borracha natural (*BN*) podem ser modificadas no processo de vulcanização, variando-se as quantidades de enxofre e acelerador para atender as especificações desejadas. A influência da taxa acelerador/enxofre foi analisada e suas propriedades mecânicas foram comparadas de acordo com o desempenho de cada uma nos respectivos sistemas de reticulação. Preparou-se compostos de *BN* reticulados com enxofre por três sistemas de vulcanização: convencional (*CV*), semieficiente (*SEV*) e eficiente (*EV*). Os sistemas foram processados utilizando MBTS (dissulfeto de dibenzotiazol), TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram) e CBS (n-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida). As misturas foram preparadas em misturador aberto de rolos, de acordo com a norma ASTM D3182. A caracterização foi realizada por meio da reometria (ASTM D2084), ensaios mecânicos e térmicos, envelhecimento acelerado e determinação das densidades de ligações cruzadas por inchamento, análise dinâmico mecânica, ensaio de tração e por ressonância magnética nuclear utilizando hidrogênio em baixo campo magnético (RMN^1H). O sistema *SEV*, utilizando TMTD e CBS, foi o que apresentou resultados superiores nos tempos de cura e nas propriedades mecânicas como a rigidez, dureza, abrasão e resistência à tração. Quando utilizado o MBTS, obteve-se vulcanizados com grande resistência quanto à deformação, além de apresentar pós-cura no processo de envelhecimento acelerado. O sistema de cura não alterou a estrutura físico-química dos vulcanizados. Observou-se, ainda, por meio dos ensaios de *DMA* que o aumento da densidade de reticulação aumenta a temperatura de transição vítrea do composto vulcanizado.

Palavras-chave: borracha natural, inchamento, propriedades mecânicas, ressonância magnética nuclear, reticulação.

Hiranobe, C. T. **Density evaluation of crosslinking in natural rubber in different vulcanization systems using mechanical tests**. 2020. 136f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) UNESP of Rosana, Energy Engineering Course Coordination, Rosana, 2020.

ABSTRACT

The vulcanization process can modify mechanical and thermal properties of natural rubber (NR) by varying the amount of sulfur and accelerator to meet the preferred specifications. The influence of the accelerator/sulfur rate was analyzed and its mechanical properties were compared according to the performance of each one on the respective crosslinking systems. NR composites crosslinked with sulfur were prepared by three systems: conventional (CV), semi-efficient (SEV) and efficient (EV). The systems were processed using MBTS (dibenzothiazole disulfide), TMTD (tetramethylthiuram disulfide) and CBS (n-cyclohexyl 2-benzothiazole sulfenamide). The mixtures were prepared in an open rolled mixer, following the ASTM D3182 standard. The characterization was carried out by rheometry (ASTM D2084), mechanical and thermal tests, accelerated aging and crosslinking density determination by swelling, dynamic mechanical analysis, tensile tests and nuclear magnetic resonance tests using hydrogen in low magnetic field (NMR^1H). The SEV system, using TMTD and CBS, was the one that has presented superior results in curing times and mechanical properties, such as rigidity, hardness, abrasion and tensile strength. Vulcanized composites with great resistance to deformation and presenting post-cure in the accelerated aging process were obtained using MBTS. The curing system did not alter their physical-chemical structure. It was also observed, through DMA tests, that the increasing in the crosslinking density increases the glass transition temperature of the vulcanized composites.

Keywords: natural rubber, swelling, mechanical properties, nuclear magnetic resonance, crosslinking.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*).

BN - Borracha Natural.

C – Carbono.

CBS - n-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamidas.

CV - Vulcanização convencional (*Conventional vulcanization*).

C₁₈H₃₆O₂ - Ácido esteárico.

DMA - Análise dinâmico-mecânica (*Dynamic-mechanical analysis*).

DPG - Difenilguanidina

DQ¹H - Duplo quântico para hidrogênio (*Double quantum for hydrogen*).

DSC - Calorimetria diferencial de varredura (*Diferencial Scanning calorimetry*).

EV - Vulcanização eficiente (*Efficient vulcanization*).

E' - Módulo de armazenamento.

E'' – Módulo de perda.

F_D – Fração de defeito (RMN).

FTIR - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (*Spectrometer Fourier Transform Infrared*).

MBT – Mercaptobenzotiazol.

MBTS - Dissulfeto de dibenzotiazol.

M_H - Torque máximo medido no reômetro.

M_L - Torque mínimo medido no reômetro.

MQ¹H - Múltiplo quântico para hidrogênio (*Multiple quantum for hydrogen*).

PHR - Partes por 100 partes de borracha (*per hundred of rubber*).

RDC - Acoplamento dipolar residual (*Dipole residual coupling*).

RMN¹H - Ressonância magnética nuclear por hidrogênio.

S – Enxofre.

SEV - Vulcanização semieiciente (*Semi-efficient vulcanization*).

SIR – Padrão de borracha Indonésio (Standard Indonesia Rubber).

SMR – Padrão de borracha Malaio (Standard Malaysia Rubber).

SSLR – Padrão de borracha da Sri-Lanka (Standard Sri-Lanka Rubber).

STR – Padrão de borracha Tailandês (Standard Thailand Rubber).

t₉₀ - Tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo.

T₂ – Mobilidade associada ao vulcanizado no RMN.

TBBS – N-terc-Butil-2-Benzotiazol Sulfenamida.

T_g - Temperatura de transição vítrea.

TGA – Análise Termogravimétrico.

TMTD - Dissulfeto de tetrametiltiuram.

TSR – Especificação técnica da borracha (Technically Specified Rubber).

ts₁ - tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo M_L em uma unidade de torque.

Tan δ - Tangente de delta - relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento.

τ_{bQ} – Decaimento de magnetização.

ZnO - Óxido de zinco.

Zn²⁺ - íon zinco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação e estrutura intermolecular dos polímeros.	30
Figura 2 - Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).	36
Figura 3 - Extração do látex da seringueira <i>Hevea brasiliensis</i>	39
Figura 4 - Estrutura da partícula de BN.....	41
Figura 5 - Comparação entre diversos tipos de aceleradores na vulcanização da borracha natural.	50
Figura 6 – Curva de tensão x deformação para BN vulcanizado e não vulcanizado a um alongamento de 600%.	53
Figura 7 - Tipos de ligações formadas entre enxofre e as cadeias da borracha.	56
Figura 8 – Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.....	57
Figura 9 - Fluxograma global do processo de vulcanização acelerada com enxofre.....	59
Figura 10 - Reações simplificadas da vulcanização para o MBTS.	60
Figura 11 - Reações simplificadas da vulcanização para o TMTD.	62
Figura 12 - Reações simplificadas da vulcanização para o CBS.	64
Figura 13 - Misturador aberto de rolos da marca Makintec.	68
Figura 14 – Curva reométrica característica de compostos de BN.....	71
Figura 15 - Modelo gravata tipo C para ensaios de tensão x deformação.	79
Figura 16 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.....	80
Figura 17 - Curvas reométricas dos compostos de BN vulcanizados com enxofre utilizando três tipos de aceleradores nos sistemas (a) Convencional, (b) Semieficiente e (c) Eficiente.....	83
Figura 18 - Torque mínimo dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.....	84
Figura 19 - Torque máximo dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.	85
Figura 20 - Variação de torque dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.	86
Figura 21 - Tempo ótimo de cura dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.	87

Figura 22 - Índice de velocidade de cura dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.	88
Figura 23 - Curva de acúmulo e decaimento de magnetização para o sistema CV a 40 °C... 90	90
Figura 24 - Curva de acúmulo de magnetização para o sistema CV.	92
Figura 25 - Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos de BN aceleradas por MBTS, TMTD e CBS no sistema CV.	93
Figura 26 - Curva de acúmulo e decaimento de magnetização para o sistema SEV a 40 °C. 94	94
Figura 27 - Curva de acúmulo de magnetização para o sistema SEV.....	96
Figura 28 - Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos de BN aceleradas por MBTS, TMTD e CBS no sistema SEV.	97
Figura 29 - Curva de acúmulo e decaimento de magnetização para o sistema EV a 40 °C... 98	98
Figura 30 - Curva de acúmulo de magnetização para o sistema EV.....	99
Figura 31 - Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos de BN aceleradas por MBTS, TMTD e CBS no sistema EV.	100
Figura 32 - Gráfico de dispersão dos valores das densidades de ligações cruzadas correlacionando as técnicas de determinação de densidade de ligações cruzadas em seus respectivos sistemas de reticulação.	103
Figura 33 - Espectros do composto de BN vulcanizada em seus respectivos sistemas de reticulação.	105
Figura 34 - Espectros do Infravermelho da BN vulcanizada em seus respectivos sistemas e reagentes de vulcanização.	106
Figura 35 - Valores de dureza na escala Shore A dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização.	108
Figura 36 - Curvas de tensão x deformação dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização.	109
Figura 37 - Curvas de tensão x deformação dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização após envelhecimento térmico.....	112
Figura 38 - Perda de volume dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização.	114
Figura 39 - Curvas de DSC da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente.....	116
Figura 40 - Curvas de módulo de armazenamento (E') da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização convencional.	117

- Figura 41** - *Curvas de módulo de armazenamento (E') da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização semieficiente. 118*
- Figura 42** - *Curvas de módulo de armazenamento (E') da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização eficiente. 118*
- Figura 43** - *Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização convencional. 119*
- Figura 44** - *Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização semieficiente. 119*
- Figura 45** - *Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização eficiente. 120*
- Figura 46** - *Curvas de TGA da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente. 121*
- Figura 47** - *Curvas de DTG da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente. 122*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do látex fresco.....	40
Tabela 2 - Classificação dos aceleradores de vulcanização ASTM D4818.	48
Tabela 3 - Classificação dos aceleradores orgânicos de vulcanização.....	49
Tabela 4 - Energia de ligação das estruturas químicas.....	54
Tabela 5 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.....	55
Tabela 6 – Especificações da BN.....	66
Tabela 7 - Propriedades físicas e químicas dos reagentes.	67
Tabela 8 - Formulações utilizadas na preparação dos compostos.	68
Tabela 9 - Dados obtidos por ensaios de Ressonância Magnética Nuclear para o sistema CV.	91
Tabela 10 - Dados obtidos por ensaios de Ressonância Magnética Nuclear para o sistema SEV.	95
Tabela 11 - Dados obtidos por ensaios de Ressonância Magnética Nuclear para o sistema EV.	99
Tabela 12 – Densidades de ligações cruzadas do composto de BN determinadas pelas técnicas de Inchamento, DMA, Tensão x Deformação e RMN ¹ H em cada sistema de reticulação.	101
Tabela 13 – Atribuição dos espectros do infravermelho da BN e seus reagentes.....	107
Tabela 14 – Dados obtidos a partir dos ensaios de tensão versus deformação da BN vulcanizada em seus respectivos sistemas de reticulação.	111
Tabela 15 - Dados obtidos a partir dos ensaios de tensão versus deformação dos compostos de BN vulcanizados após ação do envelhecimento térmico acelerado em seus respectivos sistemas de reticulação.....	113
Tabela 16 – Temperatura de Transição Vítrea dos compostos de BN determinadas por DMA e densidade de ligações cruzadas determinados por RMN.	120

LISTA DE DIAGRAMAS

<i>Diagrama 1</i> – Processo de produção genérica de borracha sintética.	33
<i>Diagrama 2</i> - Evolução cronológica da descoberta dos aceleradores orgânicos.	47
<i>Diagrama 3</i> – Configuração geral do misturador aberto de dois rolos.	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS.....	29
2.1 Objetivos geral	29
2.2 Objetivos específicos	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
3.1 Borrachas Sintéticas.....	33
3.1.1 Contexto histórico da borracha sintética	34
3.1.2 Tipos de borrachas sintéticas.....	35
3.2 Borracha Natural	36
3.2.1 Contexto histórico da BN	37
3.2.2. Coleta do látex de BN.....	39
3.2.3 Composição do látex de BN.....	40
3.2.4 Crepe Claro.....	42
3.3 Processos de cura	43
3.3.1 Enxofre	45
3.3.2 Aceleradores.....	45
3.3.2.1 Classificação dos Aceleradores.....	48
3.3.2.2 Acelerador dissulfeto de dibenzotiazol - MBTS.....	51
3.3.2.3 Acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram - TMTD	51
3.3.2.4 Acelerador n-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida - CBS	52
3.4 Sistema de Vulcanização	53
3.4.1 Estrutura do Vulcanizado	56
3.4.2 Mecanismo de Vulcanização.....	57
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	66
4.1 Materiais	66
4.1.1 Crepe Claro Brasileiro	66
4.1.2 Aceleradores de vulcanização	66
4.1.3 Agentes de vulcanização	66
4.2 Método de Preparação dos Compostos.....	68
4.3 Métodos de Caracterização.....	70
4.3.1 Comportamento Reológico.....	70

4.3.1.1 Reometria	70
4.3.1.2 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento em solvente (Flory-Rehner)	72
4.3.1.3 Densidade Ligações Cruzadas por Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	73
4.3.1.4 Densidade de Ligações Cruzadas por Tensão x Deformação (Mooney-Rivlin)	75
4.3.1.5 Densidade de Ligações Cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	77
4.3.2 Análise Morfológica e Estrutural	77
4.3.2.1 Espectroscopia por FTIR no modo ATR	77
4.3.3 Comportamento Mecânico	78
4.3.3.1 Dureza Shore A	78
4.3.3.2 Ensaio de Resistência à Tração	78
4.3.3.3 Processo de Envelhecimento Térmico Acelerado.....	79
4.3.3.4 Ensaio de Resistência à Abrasão.....	80
4.3.4 Comportamento Térmico.....	81
4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	81
4.3.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	81
4.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 Comportamento Reológico.....	83
5.1.1 Reometria	83
5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear por Duplo Quantum (RMN-DQ)	89
5.1.2.1 Densidade de ligações cruzadas obtida por RMN- DQ no sistema convencional	89
5.1.2.2 Densidade de ligações cruzadas obtida por RMN-DQ no sistema semieiciente	94
5.1.2.3 Densidade de ligações cruzadas obtida por RMN-DQ no sistema eficiente..	97
5.1.3 Densidades de Ligações Cruzadas dos compostos de BN determinadas por meio das técnicas de Inchamento, DMA, Tensão x Deformação e RMN ¹ H em cada sistema de reticulação.....	101
5.2 Análise Morfológica e Estrutural	105
5.2.1 – Espectroscopia por FT-IR no modo ATR	105
5.3 Comportamento Mecânico	108
5.3.1 Dureza Shore A	108
5.3.2 Ensaio de Resistência a Tração	109
5.3.3 Ensaio de Resistência a Tração com Envelhecimento Térmico Acelerado	112

5.3.4 Ensaio de Resistência à Abrasão.....	114
5.4 Comportamento Térmico.....	116
5.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	116
5.4.2 Análise Dinâmico Mecânico (DMA).....	117
5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	121
6. CONCLUSÃO	123
7. TRABALHOS FUTUROS	125
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, pesquisas científica e tecnológica têm progredido em busca de novos materiais, muitas vezes influenciadas pelos custos relativos, fatores de projeto como materiais mais leves e resistentes, fatores químicos como materiais anticorrosivo e antidegradante, e fatores ambientais como reciclabilidade e inclusão a legislação local [1,2]. O resultado é uma grande variedade de materiais alternativos e avançados, mais econômicos, eficientes e de pouca agressão ambiental [3]. Em alguns casos, compreender a função de cada componente de uma formulação durante a fase de mistura, bem como o mecanismo de processamento e a tecnologia para se processar é essencial para se atingir a eficiência, a economia e as especificações do produto final desejado [4,5].

Os materiais são classificados de acordo com a força de ligação atômica e são conhecidos como materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. Dentro de cada classificação os materiais são organizados em grupos com base em sua composição química ou em certas propriedades físicas ou mecânicas [6]. A descoberta dos polímeros revolucionou as indústrias dos termoplásticos apresentando leveza, flexibilidade, resistência, adição de cores e capacidade de reciclagem [7,8]. Somente a partir do século XIX com a descoberta da técnica de vulcanização [8], os elastômeros passaram a receber grande destaque em vários setores da economia [9]. Estima-se que o mercado global de elastômeros atinja 92,36 bilhões de dólares até 2021, com um CAGR (taxa de crescimento anual composta, sigla em inglês) de 4,6% entre 2016 e 2021 [10,11].

A borracha natural (BN) do gênero *Hevea brasiliensis* é o elastômero de maior uso frequente em todo o mundo devido ao seu baixo custo, ser uma fonte renovável, não ser tóxica e possuir excelentes propriedades mecânicas e físicas como, resistência à tração, módulo de tração, resistência ao rasgo e dureza [12,13]. Esse elastômero é obtido a partir das plantas laticíferas que são capazes de biossintetizar a borracha, sendo os principais gêneros e espécies:

Hevea brasiliensis, *Manihot piauienses*, *Ficus eslástica*, *Hancornia speciosa*, *Cryptotegia grandiflora*, entre outras [14]. A BN é um polímero que possui alto peso molecular e estrutura química baseada em cis-1,4-poliisopreno. A propriedade física-termo-mecânica da BN depende dos ingredientes que o compõe, e especialmente do sistema de vulcanização, que determina o tipo de redes de reticulação e a densidade da reticulação [15].

Os produtos elastoméricos desempenham um papel importante no setor automotivo e aeroespacial [5]. A BN é utilizada na carcaça de pneus de lonas cruzadas de automóveis, devido à sua aderência à construção, aderência na pista e boa resistência ao rasgo. Também é usado nas paredes laterais dos pneus radiais devido à sua resistência à fadiga e baixo acúmulo de calor [12]. Nos pneus para veículos comerciais e industriais, quase 100% de borracha natural é usada nos pneus grandes para caminhões, “Off the Road” e escavadeiras, que exigem baixo acúmulo de calor e máxima resistência à ruptura. Os pneus de aeronaves são submetidos as condições severas únicas, durante a decolagem a velocidade de um Boeing B747 pode chegar a 380 km/h e na altitude de cruzeiro a temperatura pode chegar a dezenas de graus abaixo de zero, enquanto que na aterrissagem o pneu é submetido a uma carga de aproximadamente 25 toneladas e rápido aquecimento ao atritar o solo [16]. Nas indústrias, a BN é utilizada como mangueiras, correias transportadoras, tecidos emborrachados; produtos de engenharia para componentes de suporte de carga resilientes e de absorção de choque ou vibração; e produtos de látex, como luvas e adesivos [12].

Os compostos de BN são geralmente reticulados por enxofre (vulcanização), peróxidos (cura) ou aceleradores doadores de enxofre. O método de cura mais utilizado na indústria da borracha é o que utiliza enxofre como agente de reticulação [17,18], pois oferece vantagens de menor custo, menor toxicidade, melhor compatibilidade com outros aditivos compostos e fornece propriedades previsíveis de vulcanização [19]. A vulcanização é um processo químico que converte elastômeros de BN em elastômeros reticulados, por meio da

ação de iniciadores ou catalisadores como, óxido de zinco e ácido esteárico que na presença de aceleradores de vulcanização potencializam as ligações do enxofre com as cadeias moleculares do polímero [20]. O grau ou quantidade de densidade de reticulação é definida como o número de reticulação no polímero por unidade de volume, e a quantidade de enxofre ligados entre dois átomos de carbono, de duas cadeias principais do polímero, originam a classificação quanto ao tipo de ligações sulfídicas (mono, di e polissulfídicas). Os tipos de sistemas de vulcanização (convencional, semieiciente e eficiente) afetam a densidade de reticulação, que pode ser determinada por vários métodos, como inchamento no equilíbrio utilizando a equação de Flory-Rehner, ressonância magnética nuclear, análise dinâmico mecânica e ensaio de tração utilizando a equação de Mooney-Rivlin [13,21,22].

Os sistemas de vulcanização por enxofre são diferenciados pela razão acelerador/enxofre e são classificados em convencional (CV), semieiciente (SEV) e eficiente (EV) [23]. Sistema de vulcanização CV possui em sua maioria reticulações do tipo polissulfídicas que são cadeias longas e flexíveis, tendem a apresentar melhores propriedades dinâmicas e flexão, mas baixa resistência térmica e maior reversão. Sistema EV possui em sua maioria reticulações do tipo monossulfídicas de cadeias curtas e rígidas, tendem a apresentar maior resistência ao calor e à reversão. Sistema SEV possui reticulações mono e dissulfídicas e tendem a apresentar propriedades dinâmicas intermediárias e média resistência à fadiga [13,24,25].

As propriedades térmicas, físicas e mecânicas da BN podem ser melhoradas, para atender determinadas especificações das indústrias e comércios, utilizando-se diferentes tipos de aceleradores [26]. O acelerador é considerado ideal quando apresenta tempo de segurança, ou seja, tempo necessário para aquecer o composto na temperatura de processamento, e ainda, que seja capaz de promover sítios ativos de reticulações num curto período de cura [27]. A combinação de dois ou mais aceleradores (binários ou ternários) podem favorecer taxas de cura

mais rápidas e determinar o tipo de estrutura de rede produzida e, conseqüentemente, as propriedades específicas do material [28,29].

Aceleradores baseados em tiazóis são usualmente empregados pelas suas características no tempo de cura, dentre os quais o dissulfeto de mercaptobenzotiazol (MBTS) é o mais proeminente, pois o composto de BN pode ser utilizado em extrusora sem a ocorrência da solidificação durante o processamento [30]. Comparado com outros aceleradores, o MBTS apresenta o maior tempo de segurança no processamento, possui uma taxa de cura satisfatória e fornece aos compostos de borracha boas propriedades ao envelhecimento [31,32]. Outro acelerador muito utilizado em artigos de borracha nas indústrias de alimentos são os tiurans, sendo o mais conhecido o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), pois podem estar em contato direto com o alimento. Considerado de ação muito rápida, normalmente é empregado como acelerador secundário e até mesmo como doador de enxofre [33]. A família das sulfenamidas apresentam importância industrial [34] quando se deseja processar os artefatos de borracha por moldagem de transferência ou injeção, pois oferecem tempo maior de pré-cura (aquecimento do composto), retardando o início da vulcanização até que toda a massa do composto atinja a temperatura de vulcanização e o n-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida (CBS) é o acelerador mais utilizado deste família [33].

Além da escolha do tipo de sistema de vulcanização e do tipo de aceleradores, é possível melhorar a resistência química quanto a degradação e a corrosão, e a resistência mecânica quanto ao desgaste do composto de BN, com a incorporação de cargas, que tem sido foco de estudos ao longo dos anos pela importância econômica e ambiental [35,36].

Assim, o estudo prévio para escolha mais adequado do tipo de sistema de vulcanização (razão acelerador/enxofre) tem um papel importante no alcance das condições requeridas por artigos de borracha, pois o sistema de cura determina o tipo e o grau de reticulação; que influencia nas propriedades térmicas, mecânicas e físicas do composto

produzido [37,38,39]; bem como, a escolha do tipo de acelerador que determinará o tempo de processamento para formação das reticulações [19,32] e a opção em incorporar cargas para aumentar o reforço do compósito [40].

As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeitos aos esforços mecânicos, pois estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrolável. Quando o comportamento físico-mecânico de um polímero é analisado, alguns fatores devem ser levados em conta, sendo principalmente a massa molecular, temperaturas características (temperatura de transição vítrea, de fusão e de cristalização) e a temperatura na qual a medida está sendo realizada [41].

Atualmente, diversos estudos acadêmicos e das indústrias químicas sobre borracha natural e sintética estão disponíveis no que diz respeito as formulações de novos compósitos, utilização de cargas, aplicações, reticulações, metodologia para determinação das densidades de ligações cruzadas [42], sistema de cura [43], comportamento térmico [44], mecânico, físico e químico [45].

Formela et al. [46] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas da borracha de pneu reciclado como carga, utilizando diferentes tipos de aceleradores (MBT, TBBS, TMTD, DPG e CBS) comumente usados na indústria nos sistemas de vulcanização CV e EV. Os resultados indicaram que as propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas da borracha recuperada e revulcanizada dependem fortemente do tipo de sistema de vulcanização. A maior densidade de reticulação foi para amostras curada com TMTD em função da variação de torque, temperatura de transição vítrea e grau de inchamento no equilíbrio, e as melhores propriedades mecânicas e de processamento foram para o sistema CV utilizando TBBS e CBS. E concluiu-se que a borracha recuperada obtida por extrusão a baixa temperatura é adequada para aplicação em compostos de borracha.

Outra pesquisa, realizada por Yahya [13] refere-se aos efeitos que a degradação térmica pode causar nos compostos de BN nos sistemas de cura CV e EV, utilizando ainda, peróxido de dicumila. Os resultados indicaram que o módulo a 100%, resistência à tração, alongamento à ruptura e ruptura do sistema CV foram melhores em comparação aos sistemas EV e peróxido antes do envelhecimento. E após o envelhecimento, o sistema CV, que continha ligações predominantemente polissulfídicas, demonstrou drástica redução na resistência à tração, alongamento na ruptura e ruptura devido à quebra da reticulação. Os vulcanizados do sistema EV mostraram índices de inchamento semelhantes antes e após envelhecimento, enquanto o sistema de cura por peróxido exibiu aumento no grau de inchamento com tempos de envelhecimento mais longos. E por fim, os vulcanizados do sistema de cura com peróxidos apresentaram maior estabilidade térmica que os vulcanizados do sistema de cura CV e EV.

Recentemente foram investigados por Honorato et al. [47] compostos de BN vulcanizados com diferentes combinações de aceleradores (TMTD/MBT/Sulfads) em sistema de cura EV. Os compostos de BN foram caracterizados por densidade de reticulação, dureza, resistência à tração e propriedades dinâmico-mecânicas, antes e após envelhecimento. Entre os sistemas de cura utilizados, os que contêm a maior quantidade de enxofre livre apresentaram o melhor desempenho mecânico, antes e após o envelhecimento; e no que diz respeito às propriedades dinâmicas após o envelhecimento, a composição com menor número de ligações cruzadas foi a melhor.

Além dessas pesquisas, Howse [48] determinou experimentalmente a quantidade e distribuição de reticulações químicas em BN não envelhecida e envelhecida utilizando diferentes composições de TMTD por meio da reometria, dureza, propriedades mecânicas dinâmicas, tensão-deformação (Mooney-Rivlin), inchamento de solvente de equilíbrio (Flory-Rhener) e ressonância magnética nuclear de baixo campo (NMR) pela técnica de duplo quantum (DQ). O nível de reticulação aumentou proporcionalmente com a concentração de

TMTD, e a taxa de reação foi mantida de três moléculas de TMTD produzindo uma reticulação. O TMTD não reagido atuou como um pseudo-plastificante e reduziu a densidade de emaranhamento da cadeia com o aumento do conteúdo de TMTD. O DQ NMR confirmou que a rede elástica era homogênea e que as distribuições químicas absolutas de reticulação aumentaram com o aumento do nível de cura. Após um leve aquecimento, os complexos de zinco baseados em TMTD/ZnO provavelmente foram os responsáveis por causar reticulação adicional, explicando o aumento na densidade de reticulação pelo aumento de solvente de equilíbrio e DQ NMR. A geração de radicais tiocarbamato de TMTD e a estabilidade ao calor do sistema de reticulação de monossulfeto predominante ajudaram a limitar a quebra da rede por cisão de cadeia.

Diante do exposto, fica evidente a importância do estudo de diferentes aceleradores em diferentes sistemas de reticulação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento dos compostos de borracha natural nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente, utilizando três tipos de aceleradores no processo de reticulação.

2.2 Objetivos específicos

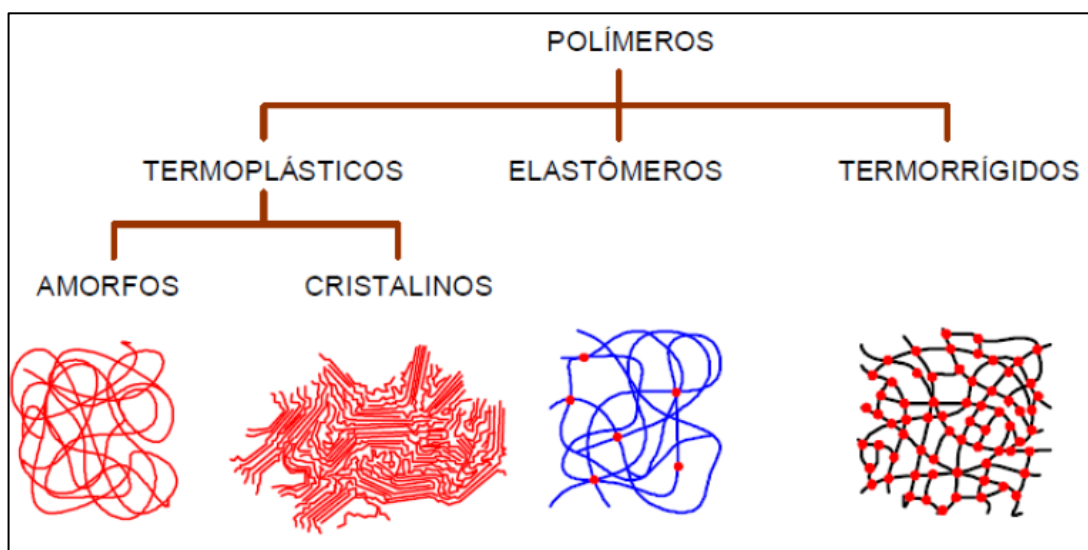
- Estudar a influência da relação acelerador/enxofre como composto da borracha nos três sistemas de reticulação;
- Estudar os efeitos dos aceleradores MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de reticulação;
- Analisar a correlação entre as técnicas de determinação de densidade de ligações cruzadas por meio dos ensaios de inchamento em solvente, análise dinâmico mecânica, ensaio de tração e ressonância magnética nuclear por hidrogênio de baixo campo magnético;
- Analisar a influência do processo de envelhecimento térmico acelerado nas propriedades mecânicas dos compostos de borracha vulcanizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos de alta massa molar (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões), cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades denominadas de meros. O mero é uma unidade de repetição da cadeia polimérica e o monômero é uma molécula simples que dá origem ao polímero. A união de vários monômeros origina a macromolécula que possui alta massa molar, mas que não tem necessariamente, em sua estrutura química, uma mesma unidade de repetição [6,49].

A Figura 1 apresenta a classificação dos polímeros e suas respectivas estruturas intermoleculares [50].

Figura 1 – Classificação e estrutura intermolecular dos polímeros.



Fonte: Gouveia Filho, 2015 [50].

Os polímeros podem ser classificados em [50]:

- 1) Termoplásticos: Podem ser fundidos diversas vezes, alguns podem até dissolver-se em vários solventes. Logo, possuem a capacidade de serem reciclados, característica bastante desejável atualmente.
- 2) Termofixos: São denominados também de termorrígidos ou termoendurecidos, pois fundem uma única vez quando submetidos ao

aquecimento, o que dificulta a sua capacidade de reciclagem, sofre o processo de cura no qual se tem uma transformação química irreversível, com formação de ligações cruzadas, tornando-se rígidos e frágeis.

- 3) Elastômeros: Classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos, não são fusíveis, porém apresentam alta elasticidade. A reciclagem é dificultada pela incapacidade de fusão.

Canevarolo Jr, 2006 [49], descreve pelo menos três temperaturas de transição importantes para os polímeros:

1. Temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês “glass transition temperature”): “Esta temperatura é o valor médio da faixa que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Portanto, encontra-se no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como um vidro. Algumas propriedades podem mudar com a T_g e, assim, podem ser utilizadas para determinação do módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico etc” [51].

2. Temperatura de fusão cristalina (T_m , do inglês “crystalline melting temperature”): “Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido)” [51].

3. Temperatura de cristalização (T_c , do inglês “crystallization temperature”): “Durante o resfriamento do composto fundido, isto é, de uma temperatura acima de T_m , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Esta ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela), naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se organizarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica produzindo-se a cristalização da massa fundida” [51].

As borrachas são elastômeros, tanto de origem natural como sintética, que por sua vez são polímeros com grande capacidade de sofrer deformação, com pelo menos duas vezes o seu comprimento original, e cessado o esforço, retorna à sua dimensão original. Essa flexibilidade está relacionada com a baixa densidade de ligação cruzada que define as seguintes propriedades básicas [49]:

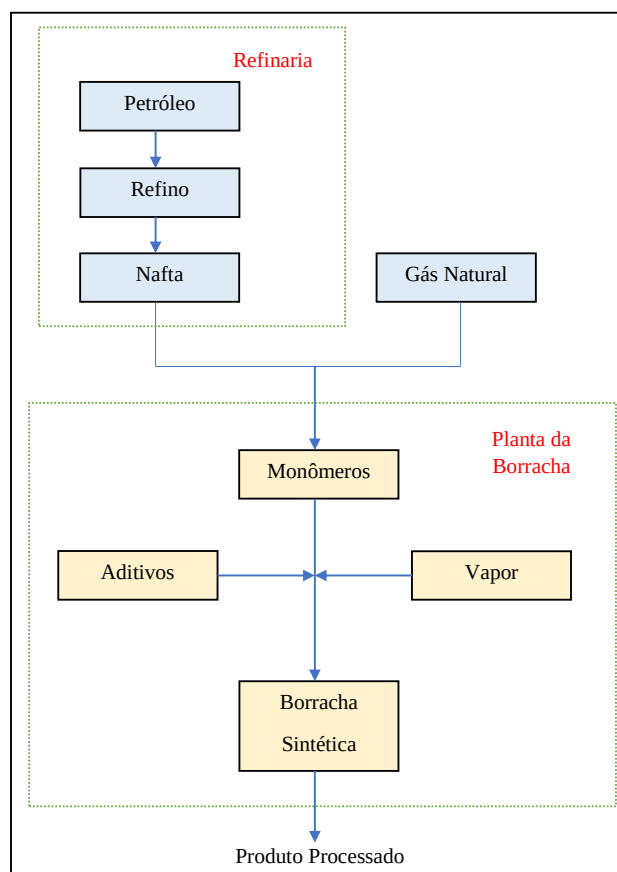
- Capacidade de aceitar grandes deformações (maior que 200 %), mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade quando deformado.
- Rápida recuperação das suas dimensões quando cessado a tensão aplicada.
- Recuperação total da deformação.

Os itens 3.1 e 3.2 descrevem as borrachas sintética e natural, respectivamente.

3.1 Borrachas Sintéticas

Borrachas sintéticas são compostos químicos complexos “construídos” por meio de polimerização de monômeros. A produção de borracha sintética começa com o processo de refino do petróleo, carvão ou outros hidrocarbonetos (ver Diagrama 1), sendo a nafta, um dos produtos resultantes. A nafta é então combinada com o gás natural para produzir monômeros. O material de “alimentação”, normalmente utilizado, são monômeros de butadieno, estireno, isopreno, cloropreno, acrilonitrila, etileno ou propileno. Em seguida, são tratados por polimerização usando vapor de processo como catalisador, para formação das cadeias de polímeros, que finalmente, resultarão em substâncias de borracha. Essas substâncias, por meio da incorporação de agentes reticulante, podem então, serem processadas em artefatos de borracha por vulcanização [52].

Diagrama 1 – Processo de produção genérica de borracha sintética.



Fonte: Siemens, 2013 [52].

3.1.1 Contexto histórico da borracha sintética

O mercado mundial de BN nos últimos 100 anos foi extremamente volátil, o primeiro grande “boom de produção” no Extremo Oriente foi interrompido pela Primeira Guerra Mundial (1914 - 1918), deixando de fornecer para a maioria dos mercados consumidores da Europa e América do Norte, e consequentemente a uma drástica redução de preços [53].

Em 1920, o alemão Hermann Staudinger conseguiu determinar a estrutura da BN, que foi a chave para o desenvolvimento subsequente da borracha sintética em muitos países. Na Alemanha, isso foi seguido por uma patente de borracha sintética em 1929 e pela primeira produção industrial em larga escala iniciada em 1939. O respectivo produto foi denominado “**Buna**”, a partir de **B**utadieno como matéria-prima e **N**atrium (sódio) como catalisador [52].

A Segunda Guerra Mundial (1939 – 1945) criou outro problema, no sentido de que a maioria das plantações asiáticas ficaram sob o domínio dos japoneses, e o fornecimento de BN foi interrompido pela segunda vez aos principais mercados consumidores [53].

Diante desse cenário, o desenvolvimento da borracha sintética foi acelerado com a melhor compreensão das macromoléculas, e os alemães voltaram sua atenção para o processo mais atraente de copolimerização em emulsão de Butadieno e Styrene (estireno), patenteada de “**Buna S**” [54].

Os Estados Unidos que, até então, haviam desenvolvido apenas borrachas sintéticas para fins especiais, como o neopreno, entraram na era da borracha sintética durante a emergência da Segunda Guerra Mundial, quando os suprimentos de BN foram interrompidos, e desenvolveram uma indústria baseada na tecnologia Buna S praticamente da noite para o dia. Em 1940, o governo dos EUA considerou a borracha como um material “estratégico e crítico”, e se comprometeu a manter e apoiar a indústria e a pesquisa de borracha sintética até o momento em que a BN pudesse ser completamente substituída, caso fosse necessário [54].

3.1.2 Tipos de borrachas sintéticas

As borrachas sintéticas mais conhecidas, são [55,56]:

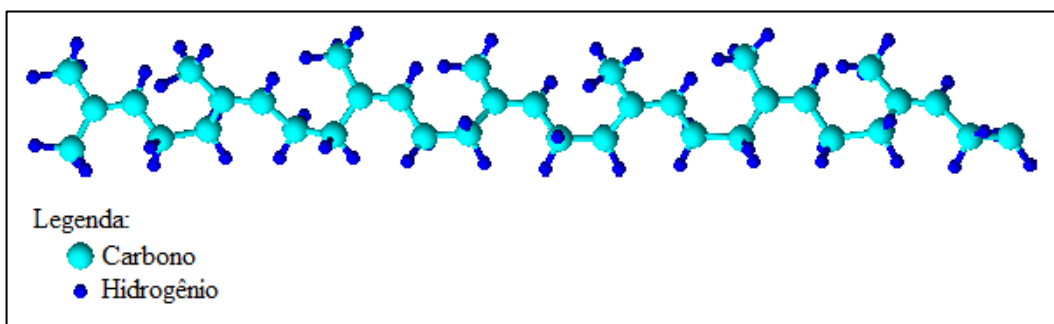
1. **SBR ou Buna S** – Elastômero de Estireno Butadieno: “considerado de uso geral, é a mais consumida no mundo. É utilizada na fabricação das bandas de rodagem de pneus de carros médios e pequenos, adesivos, solados e demais artefatos técnicos. Quase todos os produtos podem ser fabricados total ou parcialmente com SBR em substituição ou em combinação com a BN e outros elastômeros” [57].
2. **BR** – Elastômero de Polibutadieno: “Possui alta resistência à abrasão, boa flexibilidade a baixas temperaturas, alta resiliência, baixo desenvolvimento de calor e alta resistência ao rasgo. Também é utilizado na fabricação de batentes, buchas e artefatos técnicos, mangueiras, correias entre outros” [57].
3. **EPDM** – Etileno Propileno Dieno: “A principal propriedade dessa borracha é a resistência à degradação pelo calor, luz, oxigênio e ozônio. Possui baixa deformação permanente à compressão, boa flexibilidade a baixas temperaturas e boa resistência química a ácidos e bases diluídos. É aplicado em peças de automóveis, como molduras de vedação de janelas e portas de veículos, batentes, frisos e palhetas de limpador de para-brisas” [57].
4. **NBR** – Borracha Nitrílica: “É uma borracha resistente às derivações do petróleo. Logo, é o tipo de borracha utilizada na fabricação e componentes das indústrias automobilísticas, gráfica, de petróleo e petroquímica, que tenham contato com óleos e solventes, como mangueiras, retentores, juntas, anéis de vedação, vasos e tanques industriais” [57].
5. **SBCs** – Copolímero em Bloco de Estireno: “Esse tipo de borracha apresenta dois tipos de borracha molecular - rígida de poliestireno e macia. Por reunir as propriedades da borracha e a processabilidade do plástico, essa borracha é utilizada em adesivos, solados dos calçados, asfalto, pavimentação, impermeabilização e para melhorar a flexibilidade” [57].
6. **TPE** – Borracha Termoplástica: “São materiais flexíveis, agradáveis ao toque, de grande resistência e elásticos. É muito utilizado em manoplas de bicicletas e motocicletas, cabos de pentes, escovas de dente, embalagens especiais, entre outros” [57].

3.2 Borracha Natural

A BN, *Hevea brasiliensis*, é constituída de aproximadamente 96% de cis-1,4 poliisopreno e 4% de proteínas e lipídios [58]. A linearidade das cadeias resulta na propriedade única da cristalização da deformação, devido à sua estrutura altamente regular, cristaliza-se rapidamente após o alongamento, resultando em elevada resistência à tração e resistência ao rasgo, mesmo em uma goma pura ou em um vulcanizado não reforçado. A BN também possui boa resistência à flexão, fadiga e geração de calor, o que a torna útil como exemplo em um composto de sola de sapato que é flexionada milhares de vezes. A resistência à abrasão é alta. A BN é resistente e elástica devido ao seu alto peso molecular [59].

No processamento da BN, antes de se incorporar com outros polímeros ou reagentes, é “pré-mastigado” em um misturador interno (acima de 120 °C) ou no moinho de rolos (abaixo de 80 °C) para cisalhar ou diminuir o peso molecular das cadeias [59]. A Figura 2 representa a estrutura química da BN.

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



Fonte: Autoria própria.

Existem muitos tipos de BN, desde folhas fumadas (ribbed smoked sheets - RSS), feitas de látex de campo coagulado, até crepe claro, feito de látex que foi preservado para evitar o escurecimento enzimático, e BN tecnicamente especificadas (technically specified rubber - TSR). O TSR foi introduzido pela primeira vez pela indústria da borracha da Malásia [60] e são conhecidos como graus de Borracha Padrão Malaia (Standard Malaysian Rubbers - SMR);

também, existem tipos de borracha padrão da Indonésia (SIR), Tailândia (STR) e Sri Lanka (SSLR) [61], estes tipos de BN são limpos e granulados, ao invés de folhas de borracha. E são reprocessados para se obter propriedades, como viscosidade constante (SMR-CV), cor clara (SMR-L) ou graus especificados de conteúdos de sujeiras e cinzas (SMR 5, 10, 20 e 50). Os graus TSR têm propriedades mais consistentes que as borrachas convencionais feitas de látex de campo coagulado [30]. O Brasil também produz BN e as mais utilizadas são: GEB-1 (borracha granulada escura brasileira) e CCB (crepe claro brasileiro) [62].

3.2.1 Contexto histórico da BN

Cristovão Colombo, em sua viagem de expedição para a América em 1493, encontrou os nativos do Haiti brincando com bolas sólidas que saltavam no ar. A borracha usada para fazer essas bolas era da árvore produtora de borracha mexicana, *Castilla elastica*. Nessa época, as pessoas no México e na Guatemala já haviam descoberto a extração do látex dessas árvores, que eram usadas na fabricação de roupas e calçados à prova de água [63].

Quando Colombo navegou de volta das Índias Ocidentais com as bolas de borracha para a Espanha em 1496, foi a primeira presença conhecida de BN na Europa e foi dito deles que “não havia nada comparável no mundo ao modo como as bolas quicavam”. Seu primeiro uso na forma de látex foi a descoberta, pelos espanhóis, de sua capacidade de impermeabilizar tecidos [63].

Em 1818, Charles Macintosh, cientista britânico ao investigar maneiras de explorar os resíduos do processo de gaseificação, descobriu que o alcatrão de carvão nafta (derivado de petróleo) era um bom solvente para a borracha. Esta solução de borracha foi então usada como uma camada de impermeabilização entre dois tecidos [63].

Thomas Hancock, em 1820, desenvolveu um “mastigador” de madeira para triturar a borracha. Isso foi feito de um cilindro de madeira cravejado de “dentes” cercado por uma moldura de madeira também com “dentes”. Ele descobriu que essa borracha triturada poderia

ser transformada em um produto homogêneo aplicando calor e pressão. Os modelos posteriores foram projetados adequadamente e Hancock usou sua borracha “mastigada” para abastecer a fábrica da Macintosh. Ele manteve seu processo em segredo, mas foi forçado a patentear em 1837 [63].

Em 1839, Charles Goodyear, nos EUA, descobriu que quando a borracha era aquecida com enxofre se tornava mais forte e elástica, e o mais importante, não era mais suscetível a mudanças de temperatura. Na mesma época, Thomas Hancock, no Reino Unido, fez a mesma descoberta de forma independente. O processo ficou conhecido como vulcanização (de “Vulcan”, o Deus do fogo) [30,64].

Os químicos orgânicos fizeram grandes progressos nesse período e verificou-se que o isopreno (C_5H_8) podia ser obtido “crackeando” a BN, mas as tentativas de duplicar a borracha sinteticamente não tiveram sucesso. O pneu pneumático foi patenteado por John Dunlop na Inglaterra em 1888. Até 1890, a produção de borracha era baixa e seu custo era alto. A única fonte de borracha na época eram as selvas remotas da América do Sul. Em 1870, Sir Henry Wickham coletou mudas de *Hevea brasiliensis* do Brasil. Ele os germinou em Kew Gardens, Londres, e depois começou a plantá-los no Ceilão (Sri Lanka), Malaio (Malásia) e Indochina (Vietnã). Em 1920, esses países produziam 90% do suprimento mundial de borracha. Logo outros países da região, incluindo Filipinas, Indonésia, Tailândia e Índia, se tornaram produtores de borracha. Ao longo dos anos, a produção de borracha natural na América Latina tornou-se insignificante, mas a indústria da borracha continuou a crescer com o desenvolvimento das plantações de borracha na Ásia. [30,65].

Atualmente, a BN é uma importante matéria-prima agrícola renovável essencial para a manufatura de uma gama de produtos em todos os ramos da atividade humana. Considerado um produto estratégico, é ao lado do aço e do petróleo (matérias-primas não renováveis), um dos alicerces que sustentam o progresso da humanidade [66].

No âmbito dos países produtores, as seringueiras são encontradas em muitos países tropicais incluindo Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, Vietnã e em algumas partes da África. Dentre esses, a Tailândia e Indonésia são os maiores produtores de borracha natural do mundo, respondendo juntas por quase 60% da produção total mundial. O Brasil que no início do século XX detinha o monopólio da produção mundial de BN, responde por somente 1% dessa produção, importando grande parte do que consome [67,68].

3.2.2. Coleta do látex de BN

A coleta do látex é feita por um processo chamado “sangria” como apresentado na Figura 3. Neste processo, uma faca especialmente desenhada é usada para remover fatias da casca superficial, por um corte feito na árvore, sob um ângulo de 25 a 30°, a uma profundidade de cerca de 1 mm do câmbio. A “sangria” é feita em intervalos iguais, reabrindo-o de cima para baixo. Tanto a produção quanto as características do látex são afetadas pela idade da árvore, a fertilidade e o teor de umidade do solo, as condições climáticas, frequência de corte, altura do painel, periodicidade de sangria, habilidade do extrator etc. Uma árvore de BN pode ser economicamente explorada por um período de 20 a 25 anos, após esse período o seu rendimento diminui, porém, a sua madeira pode ser aproveitada para as indústrias madeireiras [30].

Figura 3 - Extração do látex da seringueira Hevea brasiliensis.



Fonte: Rural Pecuária, 2018 [69].

O fluxo de látex, geralmente, para de 2 a 3 horas após a “sangria”. A presença de proteínas e carboidratos no látex faz com que se coagule prematuramente através da atividade bacteriana. A tendência para pré-coagulação pode ser evitada usando anticoagulantes que são produtos químicos adicionados ao látex em pequenas quantidades. Os anticoagulantes mais usuais são: amônia, formalina e sulfato de sódio. O sulfato neutro de hidroxilamina, juntamente com a amônia, é recomendado como anticoagulante, para que o látex seja usado na produção de borracha de viscosidade constante. No processamento de folhas de látex fumada ou crepe claro, o anticoagulante preferido é o sulfato de sódio [30,70].

3.2.3 Composição do látex de BN

O látex fresco da seringueira é um fluido leitoso, neutro e tixotrópico, ou seja, pode alterar a sua viscosidade com o tempo e a temperatura, e densidade em torno de $0,98 \text{ g cm}^{-3}$. O hidrocarboneto da borracha, é quimicamente chamado de cis-1,4 poliisopreno, e está em suspensão coloidal na água, como agregados moleculares de 0,5 a $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Além disso, o látex contém substâncias proteicas e nitrogenadas como: carboidratos, lipídios, sais minerais, carotenóides, resinas e enzimas. A composição típica é apresentada na Tabela 1 [63,71]:

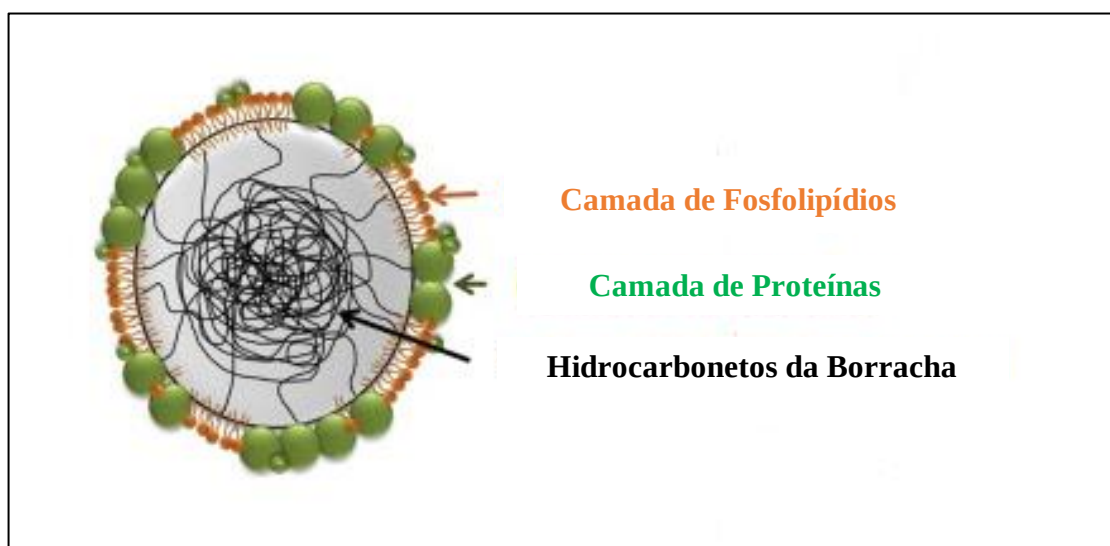
Tabela 1 - Composição química do látex fresco.

Constituintes	% em peso do látex
Borracha	30 - 40
Proteínas	1 – 1,5
Resinas	1,5 – 3
Minerais	0,7 – 0,9
Carboidratos	0,8 - 1
Água	55 - 60

Fonte: Handbook of Rubber, 2003 [30,63].

Acredita-se que uma partícula de borracha no látex de BN fresco compreenda uma esfera de hidrocarboneto principalmente de borracha, cercada por duas camadas, a parte interna dos fosfolipídios e a parte externa das proteínas como apresentado na Figura 4 [63]:

Figura 4 - Estrutura da partícula de BN.



Fonte: Berthelot, 2014 [72].

Além das partículas de borracha, o látex fresco também contém dois outros tipos de partículas: partículas amarelas brilhantes conhecidas como partículas de “Frey-Wyssling”, que causam descoloração amarela das partículas de borracha e “lutóides”, que são organelas que possuem membranas e são muito maiores do que as partículas de látex que contêm carotenoides (responsável pela coloração amarela), ácidos, sais minerais, proteínas e hidrocarbonetos de borracha. Quando o látex fresco é diluído, essas membranas absorvem a água e aumentam de volume. As membranas e seus resíduos coagulam mais facilmente do que as partículas de borracha por causa das substâncias ácidas presentes na partícula. Este fato é utilizado no processo de fracionamento na fabricação de borracha crepe. [63,71].

3.2.4 Crepe Claro

O crepe claro é um tipo de BN com alto teor de pureza disponível para o mercado consumidor, sendo a Ásia o principal produtor e exportador mundial de crepe. Extraído das plantações sob condições limpas, higiênicas e cuidadosamente controladas, o crepe é utilizado, principalmente, em aplicações na qual a cor clara seja predominante e o vulcanizado deva possuir excelente aderência e resistência ao rasgo. O crepe não contém nenhum produto químico lixiviável e o nível de proteína, naturalmente presente na borracha, é reduzido ao mínimo durante a produção desta classe. Portanto, os crepes de látex (com porcentagens diferentes de teor de pureza) são tipos especiais de borracha fabricados, entre outros, para utilização em [30,63]:

1. Aparelhos farmacêuticos e cirúrgicos de borracha;
2. Componentes de borracha utilizados em contato com alimentos;
3. Artigos infantis e brinquedos.

Devido à sua cor clara e alta solubilidade, o crepe de látex também é amplamente utilizado nas indústrias de fitas adesivas [30,63].

A obtenção do crepe claro inicia-se com processo de calandragem da borracha para retirada do excesso de água e em seguida ao processo de crepagem, em que duas máquinas crepadoras fazem com que a borracha se transforme em manta. Após esse estágio, as mantas são encaminhadas até as máquinas laminadoras, que terão a função de deixá-las com espessura menor e em seguida serão pendurados nos varais para a pré-secagem [62].

Na pré-secagem a manta de borracha receberá jato de ar por meio de ventiladores, para que entrem na estufa o mais seca possível. Esse processo é muito importante, pois auxilia na secagem e não sobrecarrega a estufa. Após a pré-secagem, as mantas irão para as estufas de secagem, onde permanecerá durante 72 horas sob temperatura de 50 a 70 °C [62].

Essas estufas são projetadas para que não entre qualquer quantidade de fumaça no seu interior, evitando o escurecimento e cheiro de fumaça na borracha. Depois desse período o crepe estará pronto para o processamento industrial desejado [73].

3.3 Processos de cura

O primeiro método comercial de cura é atribuído a Charles Goodyear em 1839. O processo, que consistia no aquecimento da borracha previamente misturada com enxofre, foi usado com sucesso pela primeira vez em Springfield, Massachusetts em 1841. Thomas Hancock usou essencialmente o mesmo processo, cerca de um ano depois, na Inglaterra. O aquecimento da BN com enxofre resultou em melhorias nas propriedades físicas. No entanto, o tempo de cura ainda era muito longo, maior que cinco horas e os artefatos apresentavam algumas desvantagens, como por exemplo, no que se refere às propriedades de envelhecimento. Desde esta época os processos, a tecnologia de processamento e os novos compósitos têm sido aperfeiçoados [74].

O processo de cura ou de reticulação da BN é a operação mais importante do processamento, isto é possível por meio da reação entre os agentes reticulante e os aceleradores a uma temperatura elevada, esse processo converte a macromolécula em um retículo tridimensional através formação de ligações cruzadas [30,70]. O processo de vulcanização se difere do processo de cura quando se emprega o enxofre como agente de reticulação. A estrutura formada aumenta a resistência à tração e a elasticidade da borracha, minimiza a tendência à deformação permanente à compressão e reduz a sensibilidade ao calor e ao frio [73,75].

Os agentes reticulante mais conhecidos são: enxofre, resinas, óxidos metálicos, peróxidos orgânicos entre outros. O enxofre é o agente reticulador mais utilizado, devido a viabilidade econômica, fácil obtenção comercial e a sua eficiência na formação de ligações cruzadas num curto intervalo de tempo [76,77].

Atualmente, o processo de vulcanização é composto por vários ingredientes que são acrescentados à borracha [73]. Denomina-se composição ou formulação da borracha, a adição de diversas substâncias químicas a BN, com o objetivo de obter propriedades desejadas, facilidade de processamento e melhoria do desempenho. Visando a produção de seus artefatos, ingredientes típicos de reticulação ou de cura são [73,76]:

- a) Agente de Cura: é a substância responsável pela formação de ligações cruzadas, exemplos: enxofre, selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos, doadores de enxofre (dissulfeto de tetrametiltiuram - TMTD ou 4,4-ditiobismorfolina - DTDM) etc.
- b) Aceleradores: são usados para aumentar a taxa de cura, melhorando as propriedades físicas e resistência a intempéries, em alguns casos, são utilizados dois ou mais aceleradores para potencializar o mecanismo de reação. Exemplos de classes de aceleradores: Sulfenamidas, tiazóis, guanidinas, ditiocarbamatos e tiurans.
- c) Ativadores: reagem com os aceleradores formando complexos que ativam o enxofre presente na mistura, exemplos: óxido de zinco e ácidos graxos.
- d) Cargas: são classificadas devido às suas interações (inertes ou não), segundo ao seu poder reforçante e pelas suas cores, dividindo-se em:
 - I. Cargas de Reforço:
 - i. *Branças*: sílica, carbonato de magnésio, silicatos, fibras de vidro;
 - ii. *Pretas*: negro de fumo;
 - iii. *Poliméricas*: resina amídica, fenólica, uréia, estirênica, olefínica.
 - II. Cargas Inertes:
 - i. *Branças*: caulim, carbonato de cálcio;
 - ii. *Pretas*: asfalto, grafite, borracha reciclada;
 - iii. *Diversas*: celulose e seus derivados.

- e) Outros aditivos: antioxidantes, pigmentos antiestáticos, retardantes de chama, lubrificantes etc.

3.3.1 Enxofre

O enxofre é um produto mineral encontrado em jazidas e na destilação do petróleo como subproduto, representando de 2% a 5% do petróleo bruto [78]. O enxofre elementar, símbolo químico S (Sulphur), é o agente de vulcanização amplamente utilizado nas indústrias da borracha e é eficaz em elastômeros que contêm algum grau de insaturação, ou seja, dupla ligação entre átomos de carbono para formação das redes de reticulação. O enxofre rômico, comercialmente conhecido como enxofre moído ou “ventilado”, tem estrutura molecular de natureza cristalina que compreende um anel de oito átomos (S_8), possui ponto de fusão de 115 °C, sendo solúvel em vários elastômeros. A sua solubilidade é relativamente baixa à temperatura ambiente e quando o limite de solubilidade é excedido ocorre a migração do enxofre causando a chamada “afloração”, surgindo como uma mancha esbranquiçada na superfície do composto não curado. Em excesso, tem efeito desfavorável na aderência como material composto, e nos vulcanizados a “afloração” causa desvantagem na qualidade estética [30].

3.3.2 Aceleradores

O processo de vulcanização até meados do ano 1900 era realizada sem auxílio de aceleradores e com uso de grande quantidade de enxofre, o que tornava o processo demasiadamente longo, cerca de 5 horas para formação de ligações cruzadas a 150 °C. Verificava-se também que a borracha era má condutora de calor, pois seu aquecimento era lento, assim foi adicionado óxido metálico (óxido de zinco), obtendo-se significativa redução no tempo de vulcanização, diminuindo de 5 para 3 horas, a 140 °C [33,79,80]. Apesar das melhoras alcançadas na diminuição do tempo e nas propriedades da borracha, com o uso do

processo de vulcanização, alguns problemas com os primeiros sistemas de vulcanização foram observados:

- Necessidade de grande quantidade de enxofre;
- Tempos de cura excessivamente longos;
- Ocorrência de afloramento;
- Baixa resistência ao envelhecimento.

Os aceleradores inorgânicos de vulcanização, tais como os óxidos metálicos de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo [64], foram utilizados na fabricação de produtos de borracha até o ano de 1906, pois apresentavam tempo de cura muito longo, propriedades mecânicas e durabilidade da borracha muito ruins. Porém, o pesquisador chamado “George Oenslanger”, descobriu que com a adição da anilina, juntamente com a borracha, enxofre e óxido de zinco, o tempo de vulcanização era reduzido de horas, para minutos, nascendo assim o primeiro ingrediente acelerador de vulcanização da borracha. A anilina, devido ao índice de toxicidade que promovia aos compostos de borracha, foi logo substituída por seus derivados com menor toxicidade [33,81].

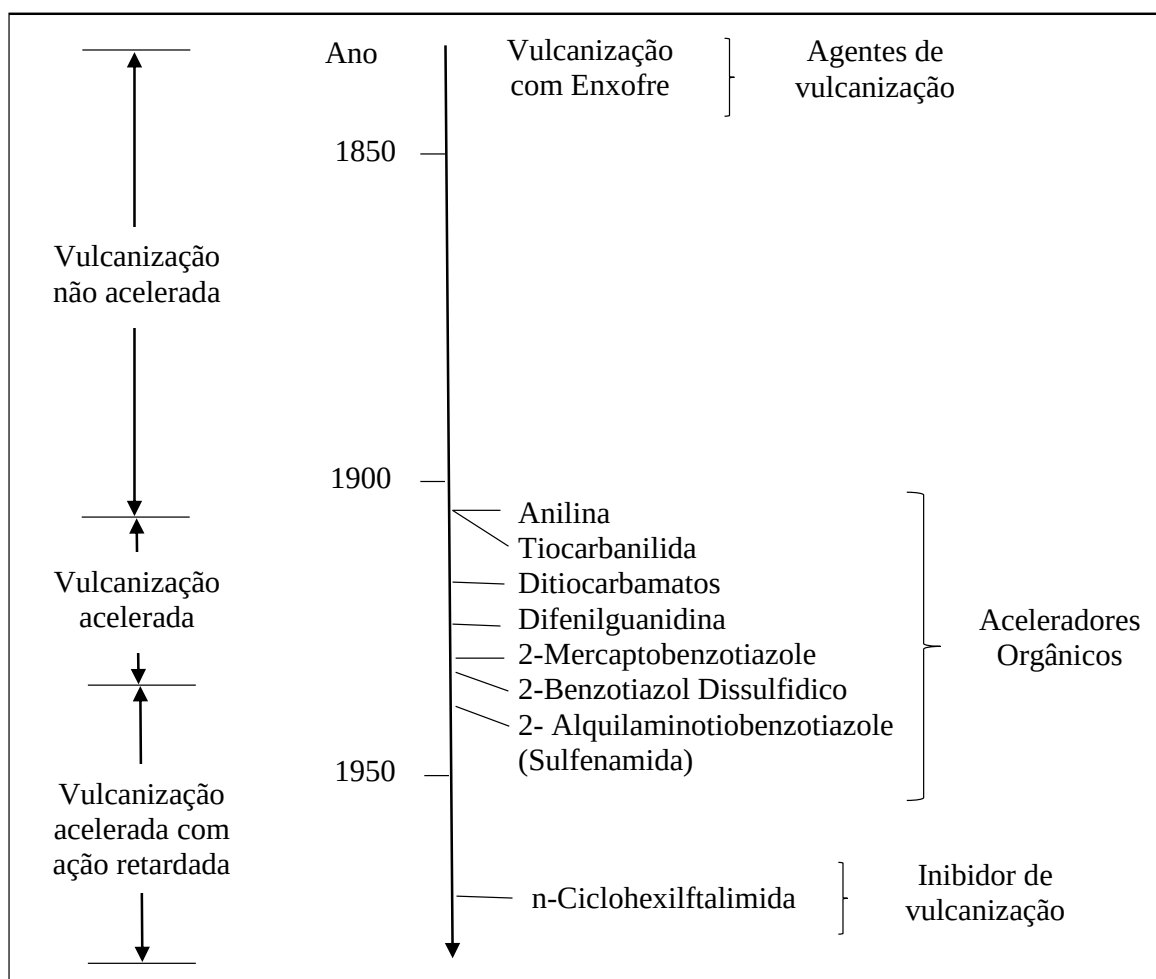
As primeiras formulações de borracha eram constituídas de 100 phr (per hundred rubber) de borracha natural em combinação com 5 phr de óxido de zinco, 3 phr de enxofre, 2 phr de ácido esteárico, e tiocarbanilina como acelerador. Depois, em 1921, outros aceleradores orgânicos, como as guanidinas e os ditiocarbamatos, proporcionaram um grande avanço, pois, os pesquisadores observaram que além da redução nos tempos de vulcanização, uma formulação, adequadamente desenvolvida, apresentava ainda, resultados vantajosos nos produtos finais, como [33,79, 80]:

- Maior resistência ao envelhecimento;
- Melhores propriedades físicas;
- Maior facilidade de processamento;

- Maior estabilidade ao calor e ao frio;
- Maior resistência à degradação da luz;
- Possibilidade de armazenamento por longos períodos de tempo.

A definição tradicional de aceleradores de vulcanização é dada como substâncias que se adicionam às composições de borracha para aumentar a velocidade de vulcanização ou diminuir o tempo necessário para atingir o índice satisfatório de cura. Atualmente podemos definir como substâncias adicionadas às composições de elastômeros para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório de cura, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-mecânicas [64,78]. O Diagrama 2 mostra a cronologia do surgimento dos aceleradores orgânicos:

Diagrama 2 - Evolução cronológica da descoberta dos aceleradores orgânicos.



Fonte: Moraes, 2017 [79]

3.3.2.1 Classificação dos Aceleradores

Existe uma grande variedade de aceleradores e inúmeras possibilidades de combinações. Podem ser classificados de diferentes maneiras: inorgânicos ou orgânicos; ácidos ou básicos; por tipo químico ou pela velocidade de cura (lento, médio, semi-ultra-rápido e ultra-rápido). Há também uma classificação quanto a sua função podendo ser primário ou secundário [79,80].

A American Society for Testing and Materials – International Standards Worldwide, por meio da norma ASTM D4818-89 (2005), normatizou as classes de aceleradores de vulcanização, conforme Tabela 2 [82].

Tabela 2 - Classificação dos aceleradores de vulcanização ASTM D4818.

CLASSE	GRUPO QUÍMICO
Classe 1	Sulfenamidas
Classe 2	Tiazóis
Classe 3	Guanidinas
Classe 4	Ditiocarbamatos
Classe 5	Tiurans (dissulfídicos)
Classe 6	Tiurans (outros dissulfídicos)

Fonte: ASTM, 2005 [82].

Comercialmente, os aceleradores orgânicos são classificados de acordo com a Tabela 3 [64,83].

Tabela 3 - Classificação dos aceleradores orgânicos de vulcanização.

Família ou Grupo Químico	Aceleradores	Siglas	Velocidade de Vulcanização	Característica Química
Tiouréias	Etileno tiouréia	ETU	Lenta	Neutros
	Dibutil tiouréia	DBTU		
	Difenil tiouréia	DPTU		
Aldeído Amina	Butiraldeído anilina	BAA	Muito rápida	Alcalinos
	Hexametilenetetramina	HMTA	Lenta	
Guanidinas	Difenilguanidina	DPG	Média	Alcalinos
	Di-orto-tolilguanidina	DOTG		
Ditiocarbamatos	Dietil ditiocarbamato de zinco	ZDEC	Ultra-rápida	Ácidos
	Etil fenil ditiocarbamato de zinco	ZEPC		
Sulfenamidas	N-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida	CBS	Rápida, mas de ação retardada	Ácidos
	N-oxidietil benzotiazol sulfenamida	NOBS		
	N-Oxidietilene Tiocarbamil N-oxidietil sulfenamida	OTOS		
Sulfenimidas	N-tert-Butil-2-benzotiazol sulfenimida	TBSI	Rápida, mas de ação retardada	Neutro
Tiazóis	Mercaptobenzotiazol	MBT	Semi-rápida	Ácidos
	Mercaptobenzotiazol de zinco	ZMBT	Semi-rápida de ação retardada	
	Dissulfeto de dibenzotiazol	MBTS	Semi-rápida de ação retardada	
Tiurames	Monossulfureto de tetrametiltiuram	TMTM	Muito rápido	Ácidos
	Dissulfureto de tetrametiltiuram	TMTD		
Xantatos	Xantato de isopropil e zinco	ZIX	Ultra-rápido	Ácidos
	Xantato de isobutil e sódio	NaIBX		
Ditiofosfatos	Dialquil ditiofosfato de zinco	ZDDP	Média Rápida	Ácidos
	Dibutil tiofosfato de zinco	ZDBP		
	Polissulfureto de dialquil ditiofosfato	SDT		

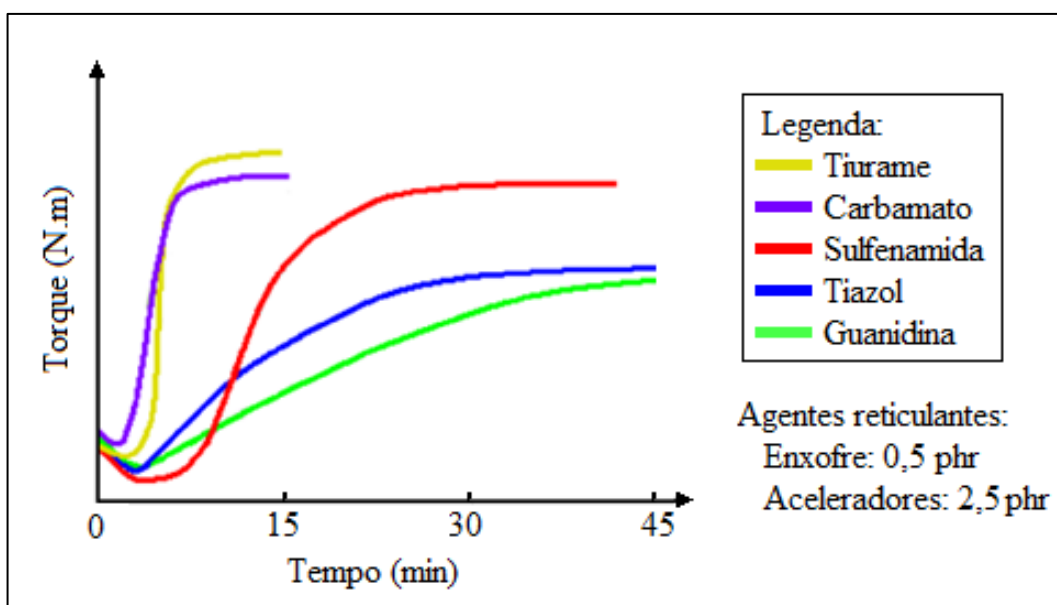
Fonte: Caetano, 2010 [83]

Aceleradores primários são, geralmente, eficientes (cura rápida), conferem boa segurança de processamento aos compostos de borracha, exibindo um amplo patamar de vulcanização com densidade de reticulação relativamente baixa e permitem um bom desenvolvimento do módulo de elasticidade. As sulfenamidas e tiazóis são exemplos desse tipo de aceleradores [79].

Aceleradores secundários são, normalmente, utilizados junto a um acelerador primário e este em maior quantidade. Essa combinação é bastante favorável, pois resulta em vulcanização muito mais rápida, mas com bom tempo de segurança, resultando em propriedades muito melhores dos vulcanizados. Alguns exemplos desse tipo de aceleradores são os ditiocarbamatos, ditiofosfatos e os tiurans [80].

A Figura 5 mostra as curvas reométricas de vulcanização, típicas, dos diferentes tipos de aceleradores, quando utilizados isoladamente [83].

Figura 5 - Comparação entre diversos tipos de aceleradores na vulcanização da borracha natural.



Fonte: Caetano, 2010 [83].

3.3.2.2 Acelerador dissulfeto de dibenzotiazol - MBTS

Atualmente, aceleradores da família tiazóis são os de maior uso no mercado [33,30]. Apresentam caráter ácido e proporcionam à mistura boa resistência ao envelhecimento, permitindo obter um platô reométrico razoavelmente extenso, podendo ser ativados por tiurans ou carbamatos. O uso de tiazóis como aceleradores está condicionado a quantidade de ácido esteárico adicionado na composição. Com menor quantidade deste no composto, as ligações cruzadas se distribuem de forma uniforme ao longo da peça e responde melhor as solicitações de tensão [84]. Entre os mais conhecidos destacam-se o MBT e o MBTS, sendo o primeiro mais ativo, e deste modo de menor segurança no processamento por apresentar maior tendência à pré – vulcanização. Outro acelerador desta família muito utilizado é o ZMBT, em formulações de látex. Os tiazóis são utilizados na proporção de 0,5 a 2,0 phr [83].

O dissulfeto de dibenzotiazol é um acelerador de uso geral não manchante, apresentando propriedades semelhantes ao MBT no que se refere à velocidade de vulcanização. Proporciona maior resistência à pré-vulcanização que o MBT. Em alguns casos é utilizado como retardador em compostos de borracha policloropreno. Em algumas particularidades é utilizado juntamente com o MBT, para melhor balanceamento entre a resistência à pré-vulcanização e o tempo ótimo de cura [30,85]. A borracha vulcanizada com MBTS não é adequada para aplicações alimentares devido ao seu sabor amargo [78,81].

3.3.2.3 Acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram - TMTD

Aceleradores da família tiurans ou tiurames são extremamente ativos, os quais é necessário muito cuidado para que não afetem as propriedades físico – mecânicas dos artefatos, por excesso de vulcanização. Este grupo muito mais difundido que os demais, é mais rápido e menos seguro ao processo do que as guanidinas, mas, ainda mais seguros que os carbamatos ou ditiocarbamatos. [83]. Apesar de fornecerem uma taxa rápida de vulcanização, raramente são

usados como aceleradores primários. Os dissulfetos (TMTD) são capazes de funcionar como doadores de enxofre, sendo utilizados em sistemas de cura contendo baixo ou nenhum enxofre elementar. O monossulfeto (TMTM), no entanto, não pode funcionar nessa função, mas tem a vantagem de fornecer maior segurança ao processamento. Os aceleradores tiurans têm uma ampla gama de aplicações, desde produtos de látex para mergulhos, vulcanizados para baixas temperaturas, até artigos produzidos por moldagem, prensa ou injeção com tempos de vulcanização muito curtos. Eles também são aplicados na fabricação de perfis por vulcanização contínua e na fabricação de tubos de pneus à base de borracha butílica [30]. E ainda, podem ser usados em compostos para fabricação de artigos que terão contato com produtos alimentícios [33].

Os compostos com baixo teor de enxofre ou sem enxofre, como no caso dos aceleradores doadores de enxofre, apresentam resistência à reversão, resistência ao envelhecimento pelo calor, resistência ao envelhecimento pelo oxigênio e ozônio, além de melhores características de deformação permanente e de não apresentarem afloramento[81,83,85].

3.3.2.4 Acelerador n-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida - CBS

Os aceleradores de sulfenamida são obtidos pela reação de MBT ou MBTS com aminas. Como eles possuem uma pré-cura lenta e estável (maior segurança de processo) e proporcionam uma cura rápida após o início da vulcanização, são conhecidos como aceleradores de ação retardada. Os tempos de queima aumentam na ordem: CBS, N-terc-butilbenzotiazil-2-sulfenamida (BBS), N-oxietietilenobenzotiazil-2-sufenamida (OBS). Alguns dos aceleradores de sulfenamida são decompostos lentamente pela umidade atmosférica e devem ser cuidadosamente armazenados [81].

Vulcanizados fabricados com CBS não são indicados para aplicações alimentares devido ao seu sabor amargo, porém são adequados na cura de peças espessas ou de moldagem

complexa. Compostos acelerados com sulfenamidas apresentam boa tensão de ruptura e elevado módulo de elasticidade. As guanidinas e tiurans, funcionam como aceleradores secundários das sulfenamidas [30,83,85].

3.4 Sistemas de Vulcanização

As ligações cruzadas por enxofre são as mais fáceis de se produzir e fornecem artefatos de borracha com excelentes propriedades elásticas como: resistência a flexão, ao rasgo e módulo dinâmico [42]. A Figura 6, representa uma curva típica de tensão x deformação da BN vulcanizada e não vulcanizada, onde percebe-se uma melhora significativa nas propriedades elásticas, adquirida com a vulcanização.

Figura 6 – Curva de tensão x deformação para BN vulcanizado e não vulcanizado a um alongamento de 600%.



Fonte: Caetano, 2018 [83].

Uma formulação típica de borracha natural utiliza uma quantidade de enxofre (1,5 a 3,0 phr) em combinação com quantidades menores de aceleradores para aumentar a taxa e eficiência de cura. Este “propósito geral” ou sistema de cura convencional é satisfatório para muitas aplicações. No entanto, a maior taxa de cura por enxofre produz, principalmente,

ligações cruzadas contendo 3 a 8 átomos de enxofre. Isso deixa a ligação S-S como o elo fraco no produto vulcanizado. A ligação S-S é suscetível a quebra por exposição ao calor ou ao estresse. O principal método para melhorar a resistência ao calor das ligações por enxofre é reduzir a quantidade de enxofre e aumentar a quantidade de acelerador na formulação [42,43]. A Tabela 4 fornece um comparativo entre as estruturas químicas e sua energia de ligação.

Tabela 4 - 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 [42].

Ao longo dos anos, três sistemas de vulcanização foram desenvolvidos e são classificados, com base no nível de enxofre e na razão acelerador/enxofre, como [42,86]:

- ❖ Sistema de vulcanização convencional (CV);
- ❖ Sistema de vulcanização semieficiente (SEV);
- ❖ Sistema de vulcanização eficiente (EV).

Sistemas eficientes são aqueles em que baixo nível de enxofre e alto nível de acelerador são empregados em vulcanizados, nos quais aquecimento extremamente elevado e resistência à reversão são requeridos [23]. Já no sistema convencional a dosagem de enxofre é alta e o nível de acelerador é baixo. Este sistema promove melhora na flexibilidade e nas propriedades mecânicas, mas piora a resistência térmica e à reversão [42].

Para melhores níveis de propriedades mecânica e dinâmica dos vulcanizados e valores intermediários de flexibilidade, reversão e propriedades dinâmicas, os sistemas chamados semieicientes, com nível intermediário de enxofre e acelerador, são empregados [43]. Esses sistemas diferem no tipo de ligação cruzada que irão formar, o que afeta significativamente as propriedades do vulcanizado. Além do tipo de borracha utilizada, o tipo e a densidade de ligações cruzadas influenciam significativamente nas propriedades mecânicas dos vulcanizados [45,87]. A Tabela 5 resume os níveis de enxofre e acelerador, as estruturas e propriedades fornecidas pelos três sistemas.

Tabela 5 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.

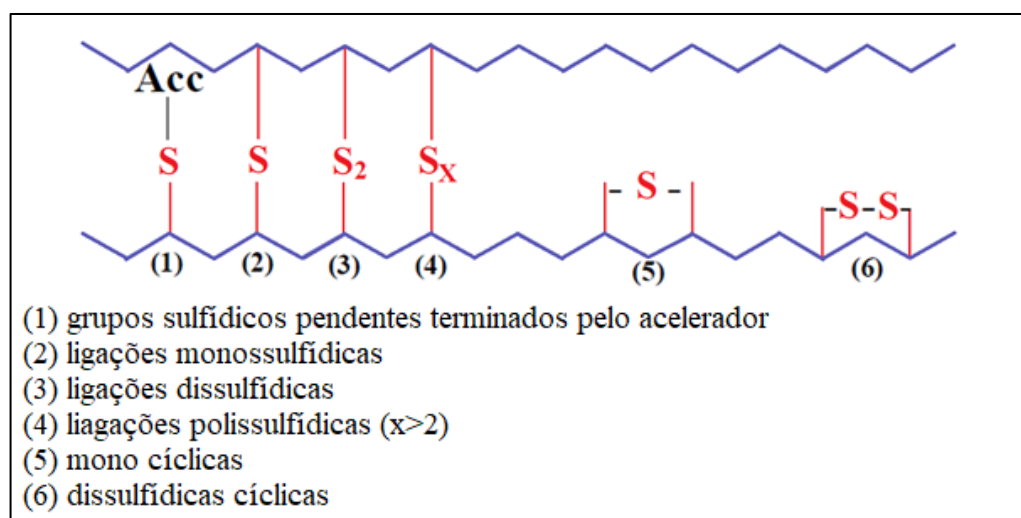
CARACTERÍSTICAS	SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO		
	Convencional	Semieiciente	Eficiente
Enxofre (phr)	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Acelerador (phr)	1,2 – 0,4	2,4 – 1,2	5,0 – 2,0
Razão acelerador/enxofre	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 - 12
Ligação poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligação monossulfídicas (%)	5	50	80
Sulfeto cíclico (%)	Alta	Média	Baixa
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta
Resistência ao envelhecimento térmico	Baixa	Média	Alta
Resistência à fadiga	Alta	Média	Baixa
Resistência ao rasgamento	Alta	Média	Baixa
Compressão	Alta	Média	Baixa

Fonte: Arvind, 2018 [45].

As ligações cruzadas do tipo monossulfídicas, por exemplo, são conhecidas como sendo incapazes de troca, rearranjo ou ruptura para aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal [23]. Ligações polissulfídicas, por outro lado, são capazes de rearranjar-se sob

tensão através de quebra ou rearranjo, o que é, em parte, associado a alta resistência mecânica [42]. Ligações curtas, mono e dissulfídicas, contêm ligações de enxofre termicamente fortes, o que está associado a superior estabilidade térmica e oxidativa [43]. A Figura 7 ilustra os tipos de ligações formadas.

Figura 7 - Tipos de ligações formadas entre enxofre e as cadeias da borracha.



Fonte: Santos, 2014 [76].

Em geral, vulcanizados com sistema eficiente e com sistema convencional contém predominantemente ligações mono e dissulfídicas, e ligações polissulfídicas, respectivamente [45]. Além disso, sistemas convencionais normalmente apresentam maior densidade de ligações cruzadas que sistemas eficientes [79,87].

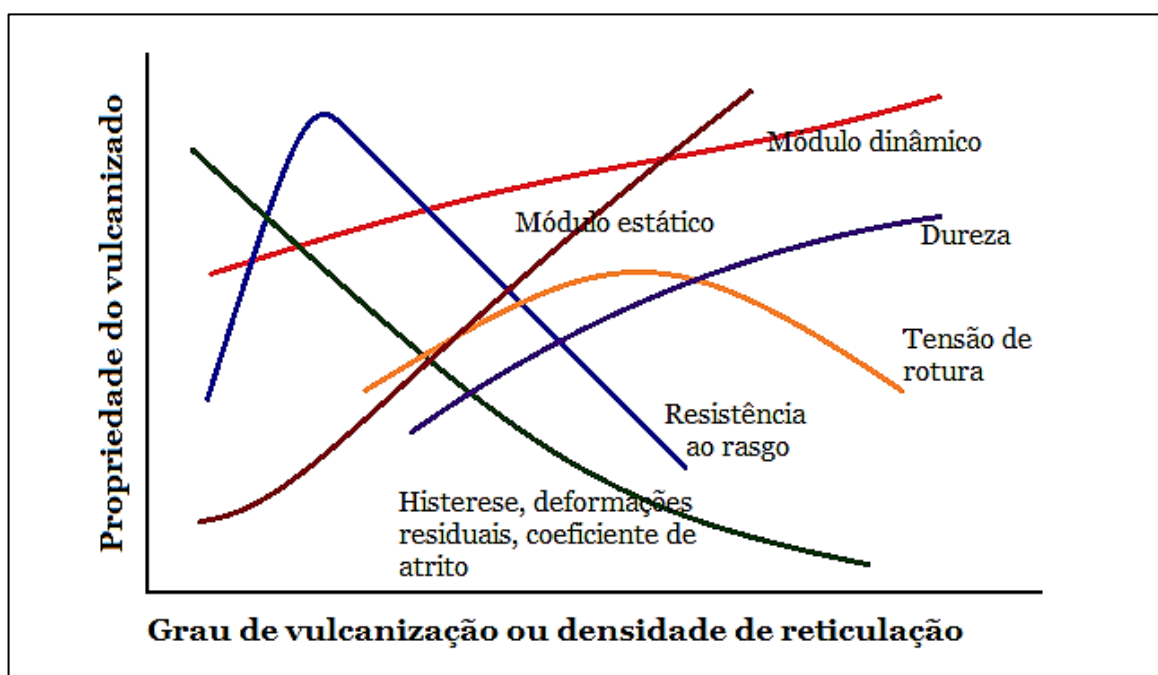
3.4.1 Estrutura do Vulcanizado

As propriedades mecânicas dos compostos de BN vulcanizados têm uma relação direta com a densidade de ligações cruzadas, conforme apresentado na Figura 8. Assim, caracterizar um material é importante tanto por razões científicas quanto tecnológicas [88,89].

A resistência ao rasgamento e resistência à fadiga, está relacionado com a energia na ruptura, e aumentam rapidamente com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um certo limite, a partir da qual estas propriedades são reduzidas devido à

formação de reticulações adicionais. Isto acontece porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o aumento da densidade de reticulações [89,90].

Figura 8 – Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.



Fonte: Caetano, 2010 [83] e Hermenegildo, 2017 [89].

O aumento na quantidade de enxofre e acelerador, promove o aumento na densidade de reticulação e, portanto, aumenta o módulo de elasticidade, a dureza, entre outras propriedades do composto de BN vulcanizado. As propriedades apresentadas na Figura 8 não são funções, apenas, da densidade de ligações cruzadas, mas também são afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e do tipo e quantidade de cargas de reforço [90].

3.4.2 Mecanismos de Vulcanização

O mecanismo de vulcanização utilizando enxofre com adição de acelerador e agente de ativação, ainda é motivo de estudos [42,91], uma vez que várias reações químicas ocorrem ao mesmo tempo, seguindo suas próprias velocidades na temperatura de vulcanização selecionada [45], o seu grau de dispersão e a sua solubilidade na matriz elastomérica [64]. Outra

dificuldade é determinar os mecanismos intermediários quanto se utiliza um grande número e variedade de ingredientes na formulação. Essa complexidade de reações pode ser explicada, de modo simplificado, pelo mecanismo de vulcanização via radical livre e pelo mecanismo iônico [42,92].

A reação química se inicia com a introdução de agentes de ativação na matriz polimérica. Ativadores de processo de vulcanização são substâncias que potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração de uma formulação elastomérica mais efetiva, melhorando a sinergia do sistema de aceleração com o agente de vulcanização (enxofre) [93].

O óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$] são considerados ativadores indispensáveis para o sistema de vulcanização e constituem o sistema mais utilizado pelas indústrias [93]. O ácido esteárico e o ZnO , ao serem aquecidos, reagem entre si formando estearato de zinco [$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$], tornando o íon zinco (Zn^{2+}) solúvel e muito ativo [94], assim, durante a reação química entre o estearato de zinco e o acelerador orgânico ocorre a formação de complexo ativo. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, através da abertura do anel de S_8 , para formar um agente sulfurante [95].

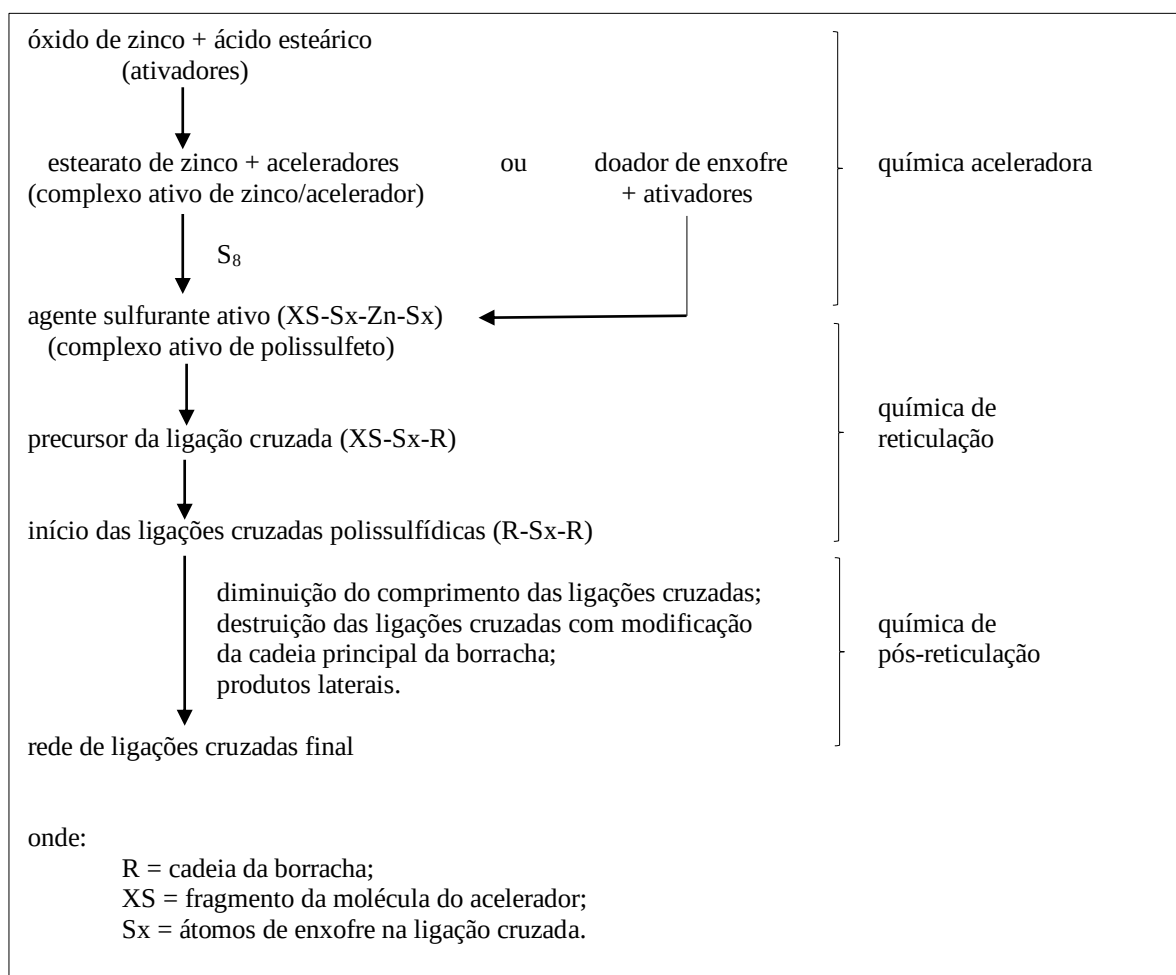
Posteriormente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias insaturadas da borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor se apresenta na forma de polissulfeto ligado a um fragmento da molécula do acelerador, e está presente como grupo pendente na cadeia principal da borracha. O precursor subsequente, leva a formação de ligações cruzadas polissulfídicas [95]. Mantido as condições de temperatura e pressão, ao longo do processo de vulcanização, há uma diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas, devido a reações laterais como decomposição ou dessulfurização dos precursores [96].

Em virtude dessas reações laterais, podemos observar a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, sulfeto de zinco (ZnS), e grupos monossulfídicos

pendentes. Estas espécies não têm capacidade para gerar ligações cruzadas [97]. Finalmente, a rede de ligações cruzadas, inicialmente formada, sofre maturação e, durante esse processo, pode ocorrer a dessulfurização (encurtamento das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas [95].

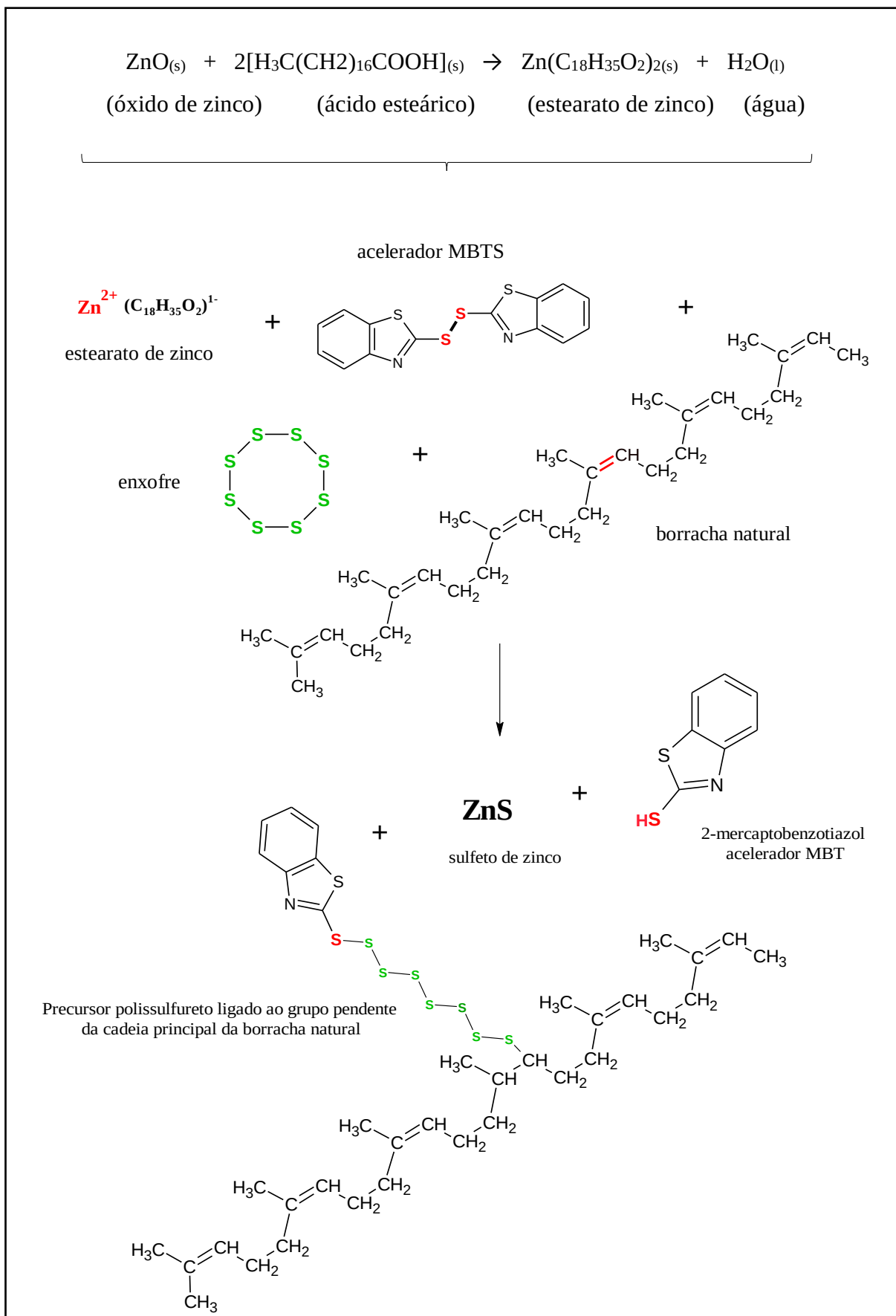
A Figura 9 representa o fluxograma global do processo de vulcanização acelerada com enxofre.

Figura 9 - Fluxograma global do processo de vulcanização acelerada com enxofre.



Fonte: Joseph (modificado), 2015 [92].

As Figuras 10, 11 e 12 representam as reações químicas simplificadas durante o processo de vulcanização da borracha natural.

Figura 10 - Reações simplificadas da vulcanização para o MBTS.

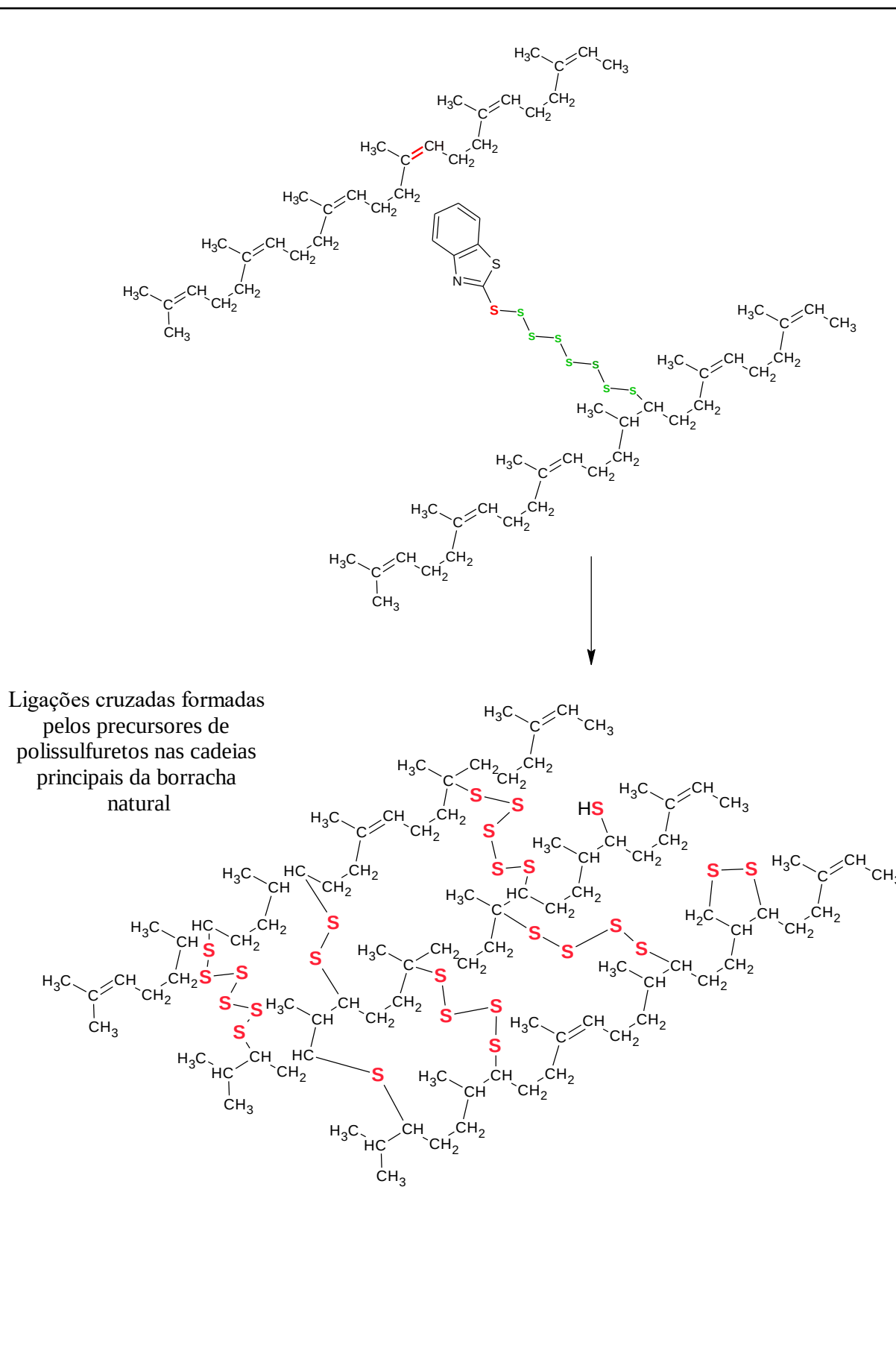
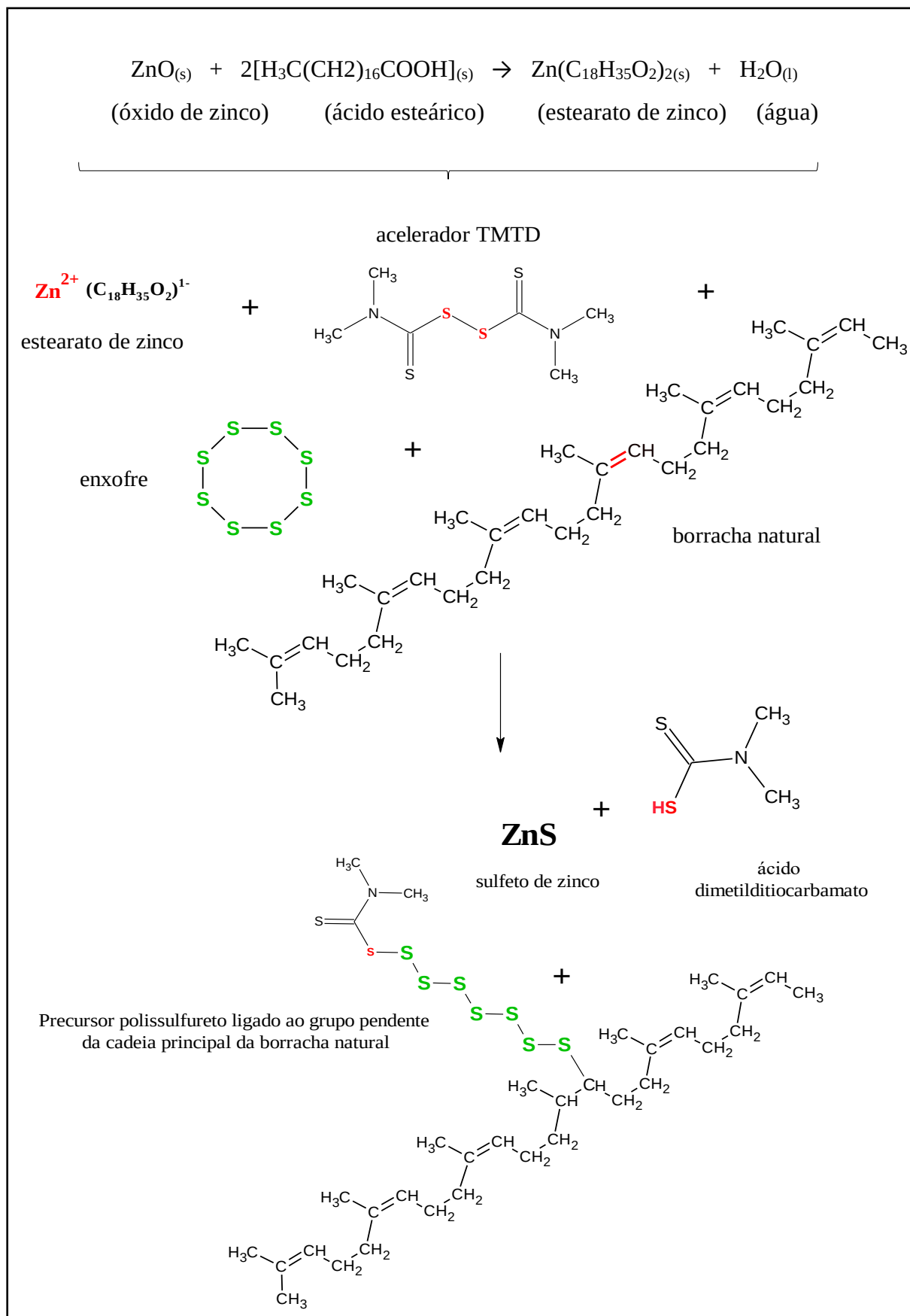
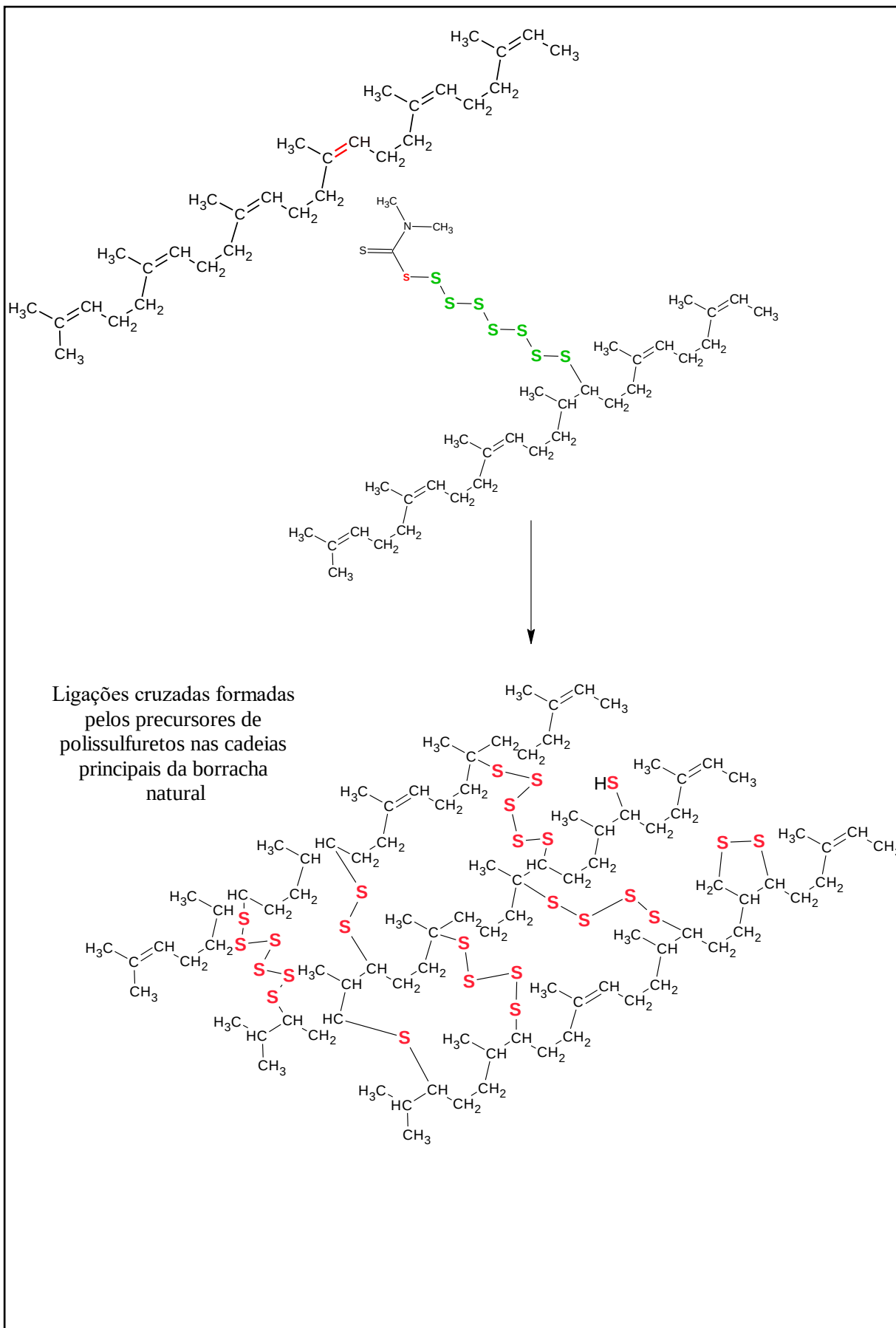
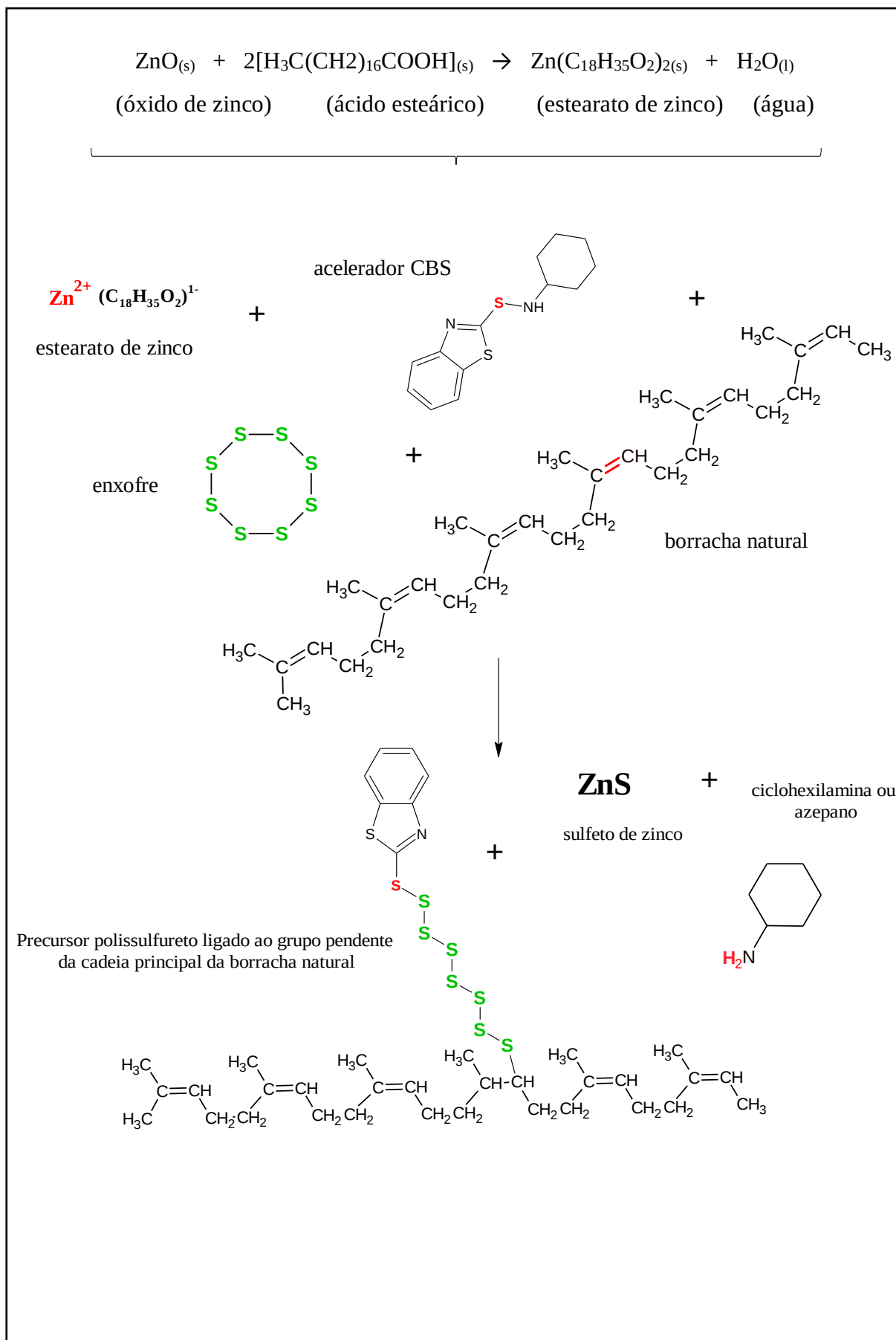
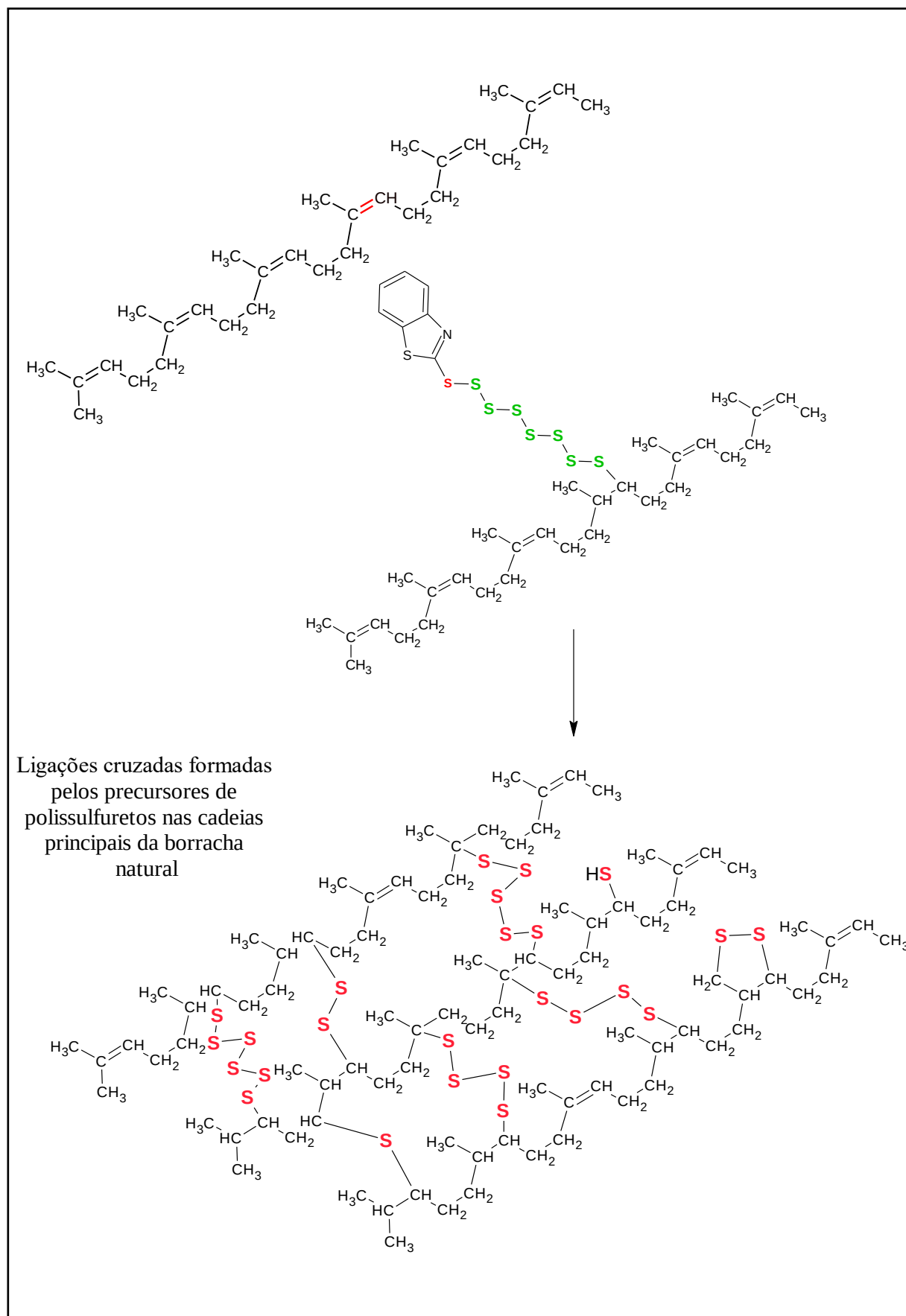


Figura 11 - Reações simplificadas da vulcanização para o TMTD.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Reações simplificadas da vulcanização para o CBS.



Fonte: Autoria própria.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação dos compostos de BN e os métodos utilizados para a caracterização.

4.1 Materiais

4.1.1 Crepe Claro Brasileiro

A BN utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro, pois fornece ao composto vulcanizado boas propriedades mecânicas e térmicas, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto. O fardo de borracha natural crepe claro foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada no município de Poloni – SP. A Tabela 6 fornece as especificações da BN utilizada.

Tabela 6 – Especificações da BN.

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

Fonte: DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, 2018.

4.1.2 Aceleradores de vulcanização

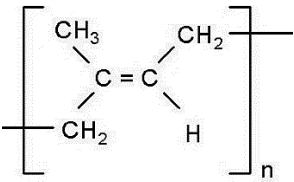
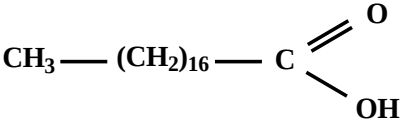
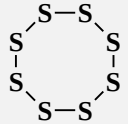
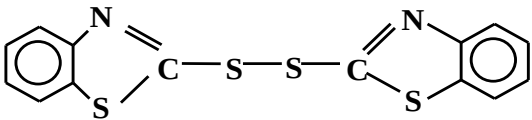
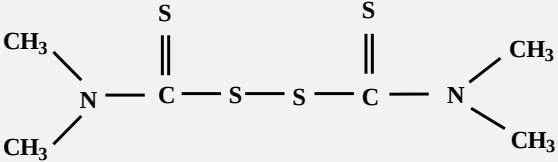
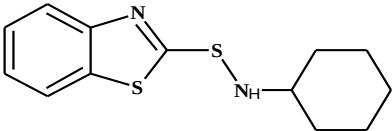
Os aceleradores de vulcanização MBTS, TMTD e CBS, com 99% de pureza e certificação de análises, foram fornecidos pela MasterBor Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA, localizada no município de Itaquaquecetuba-SP.

4.1.3 Agentes de vulcanização

Os materiais utilizados no processo de vulcanização dos compostos de BN foram adquiridos comercialmente e utilizados sem previa purificação. Todos os materiais, como

enxofre, óxido de zinco e ácido esteárico possuíam 99% de pureza. Na Tabela 7, são mostrados os nomes dos compostos, massas molares, densidades específicas e as fórmulas químicas estruturais.

Tabela 7 - Propriedades físicas e químicas dos reagentes.

Compostos	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Densidade Específica (g cm ⁻³)	Estrutura Química
Borracha Natural (cis-1,4 poli-isopreno)	(68,12) _n	0,93	
Óxido de zinco	81,41	5,57	Zn – O
Ácido esteárico	284,48	0,85	
Enxofre	256,52	2,07	
MBTS	332,47	1,53	
TMTD	240,43	1,42	
CBS	264,42	1,25	

Fonte: Autoria própria.

4.2 Método de Preparação dos Compostos

Os compostos foram preparados num misturador aberto de rolos, ver Figura 13, com razão de fricção 1:1,25; segundo norma ASTM D3182 [98] e suas massas foram medidas em phr (*per hundred rubber*) que é a quantidade de um aditivo a ser adicionado por cem partes de polímero de base na mistura de composição. As formulações utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 - Formulações utilizadas na preparação dos compostos.

MATERIAIS (phr)	Convencional			Semieficiente			Eficiente		
	CV1	CV2	CV3	SEV1	SEV2	SEV3	EV1	EV2	EV3
Borracha Natural	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Óxido de Zinco	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ácido Esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Enxofre	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	0,8	0,8	0,8
Acelerador MBTS ¹	0,4	---	---	1,1	---	---	2,0	---	---
Acelerador TMTD ²	---	0,4	---	---	1,1	---	---	2,0	---
Acelerador CBS ³	---	---	0,4	---	---	1,1	---	---	2,0
Razão: A/E	0,2			0,7			2,5		
Sistema de Vulcanização (Acelerador/Enxofre)	0,1 - 0,6			0,7 - 2,5			2,5 - 12		

¹dissulfeto de benzotiazol. ²dissulfeto de tetrametiltiuram. ³n-ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida.

Fonte: Autoria própria.

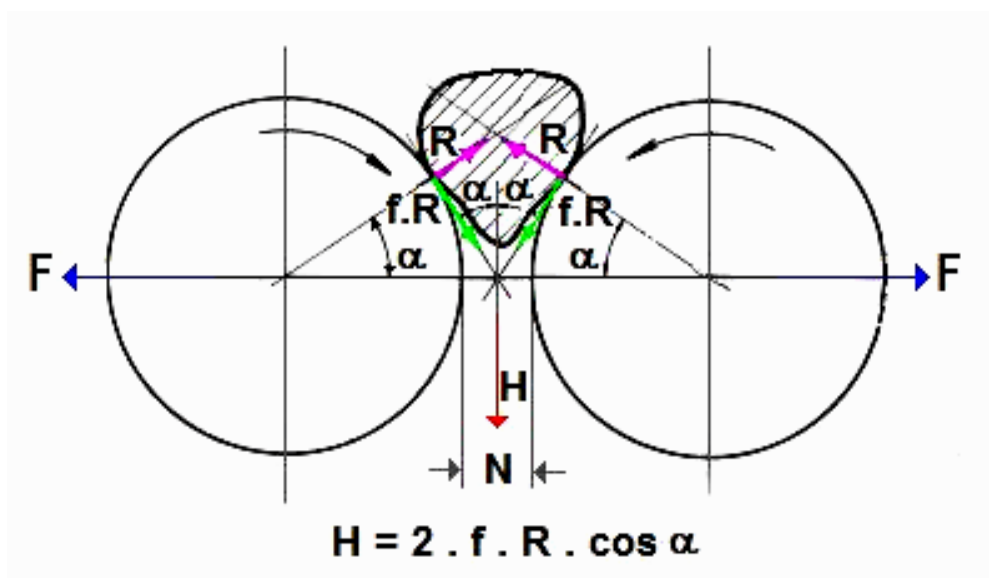
Figura 13 - Misturador aberto de rolos da marca Makintec.



Fonte: Autoria própria.

Foram preparadas três variações de compostos para cada tipo de acelerador em cada sistema de vulcanização (CV, SEV e EV). Inicialmente a BN foi cisalhada durante 10 minutos no misturador, para que se forme uma manta em torno do rolo e ocorra uma perda momentânea das características elásticas através do cisalhamento das cadeias poliméricas, tornando-se plástica com baixa viscosidade, facilitando a incorporação do óxido de zinco, ácido esteárico e reação deles com a borracha. O Diagrama 3 mostra a configuração do misturador.

Diagrama 3 – Configuração geral do misturador aberto de dois rolos.



Fonte: Caetano, 2020 [99].

Onde:

F = força de afastamento entre os rolos,

H = componente da força de afastamento,

f = razão de fricção entre os rolos dianteiro e traseiro,

R = raio dos rolos,

α = ângulo formado entre os centros rolos e o centro de gravidade do composto.

Os compostos foram deixados em repouso por 24 horas para que o processo de reticulação fosse 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 foram inseridos após este período. Depois de adicionados os aceleradores e o enxofre, os compostos ficaram em repouso por mais 12 horas para que ocorresse a reação entre o estearato de zinco, aceleradores e enxofre.

Após o preparo dos compostos de BN, as amostras foram submetidas ao ensaio reométrico (ASTM D2084-17) [100] para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (M_H) e torque mínimo (M_L).

Com os resultados dos parâmetros reométricos, os compostos de BN, foram termo prensados. A moldagem dos compostos de BN foi realizada por compressão em prensa hidráulica na temperatura de 150 °C e sob alta pressão de 210 kgf cm⁻².

4.3 Métodos de Caracterização

Os métodos de caracterização dos compostos de BN foram realizados por meio do comportamento reológico, análise morfológico e estrutural, comportamento mecânico e comportamento térmico.

4.3.1 Comportamento Reológico

Neste item serão apresentadas as técnicas de reometria, densidade de ligação cruzada por inchamento em solvente orgânico utilizando a equação desenvolvida por Flory-Rehner, densidade de ligação cruzada por análise dinâmico mecânica (*DMA*), densidade de ligação cruzada por ensaio de tração utilizando a equação de Mooney-Rivlin, densidade de ligação cruzada por ressonância magnética nuclear do hidrogênio (*RMN¹H*) e processo de envelhecimento térmico acelerado nos compostos de BN.

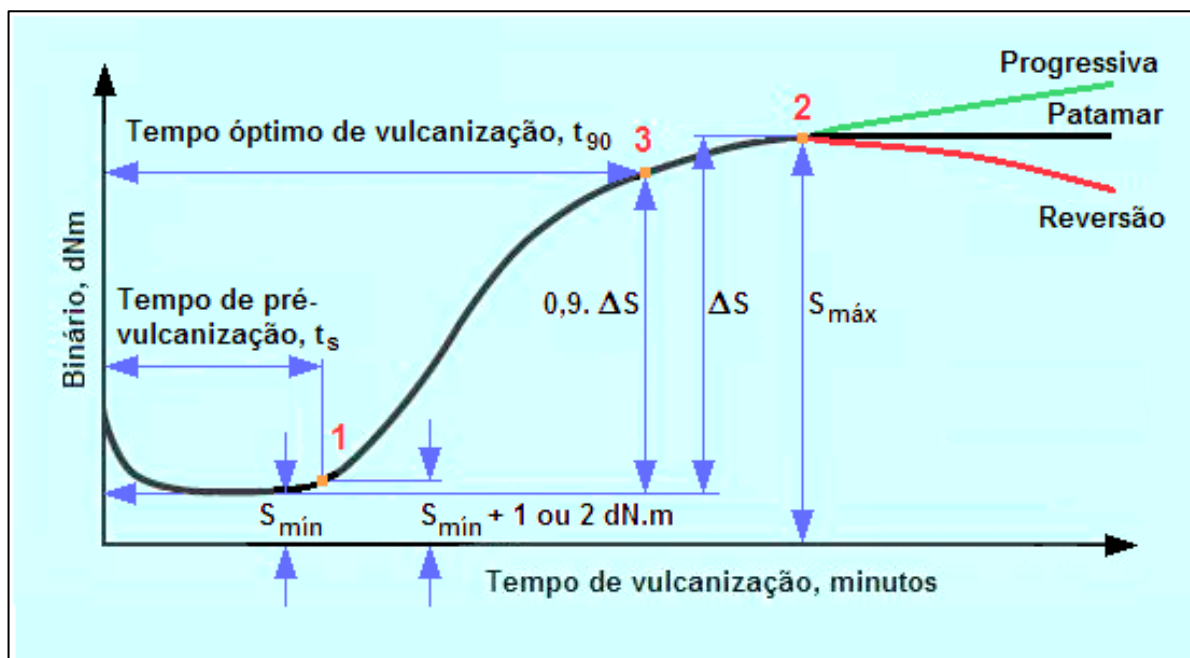
4.3.1.1 Reometria

Esta técnica é utilizada para determinar as características de vulcanização dos compostos de borracha e pode ser empregada no processo de controle de qualidade, na pesquisa e desenvolvimento de novos compostos [100]. A partir desta técnica, são obtidas informações como tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), torques máximo e mínimo (M_H e M_L) aplicados em cada amostra e o índice de velocidade de cura (CRI) [87].

As análises reométricas foram realizadas num reômetro da marca Team Equipamentos do Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP em Presidente Prudente-SP. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D2084-17 [100]. Os compostos de BN vulcanizados com enxofre foram submetidos aos ensaios reológicos em temperatura de 150°C e arco de 1° e suas propriedades viscoelásticas foram analisadas [101].

A Figura 14 apresenta a curva reométrica destacando os torques máximo e mínimo, a tendência a reversão, os tempos de pré-vulcanização (t_{s1}) e ótimo (t_{90}). O tempo de pré-vulcanização também pode ser denominado como scorth time e o t_{90} representa o tempo em que 90% das ligações cruzadas se formaram, este tempo, é utilizado no processo de vulcanização para interromper a transferência de calor a fim de evitar a degradação do material vulcanizado [101].

Figura 14 – Curva reométrica característica de compostos de BN.



Fonte: Caetano, 2020 [99].

Com os parâmetros reométricos mensurados, os compostos de BN foram submetidos ao processo de termo prensagem, utilizando a Prensa Mastermac-Modelo Vulcan

400/20-1, com pressão máxima de 210 kgf cm⁻² e auxílio de um molde de aço 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm).

4.3.1.2 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento em solvente (Flory-Rehner)

Quando um elastômero vulcanizado é imerso em solvente adequado, ou seja, que tenha tamanho e forma molecular compatíveis, e ainda, que mantenha a integridade do composto, as moléculas de solvente penetram na rede e incham a amostra. Após um certo tempo, um estado de equilíbrio é estabelecido, pois as forças da rede e as pressões osmóticas se equilibram. O grau de intumescimento depende da afinidade do solvente com o composto de BN e da densidade da reticulação [102].

Nesta técnica, amostras foram pesadas com massa de aproximadamente 0,25±0,05g e imersas em tolueno por 5 dias. Em seguida, as amostras foram retiradas, secas para eliminação de excesso do solvente e pesadas. Então as amostras foram 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 foi calculada, utilizando a Equação (1), desenvolvida por Flory-Rehner [76,103,104].

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

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.

A determinação da densidade de cada composto de BN ou densidade específica, foi obtida por meio da densidade relativa, observadas as normas ASTM D297-15 [105] e ASTM D792-13 [106], que considera a massa da amostra no ar e em líquido de densidade conhecida. O álcool etílico de densidade de $0,79 \text{ g cm}^{-3}$, foi utilizado como líquido de densidade conhecida. As densidades específicas determinadas na Equação (2) foram aplicadas na Equação (1), para o cálculo das densidades de ligações cruzadas.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (2)$$

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).

4.3.1.3 Densidade Ligações Cruzadas por Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A princípio, as medidas de propriedades mecânicas, obtidas pelo DMA, são de natureza macroscópicas, próprias de um material viscoelástico; a análise das propriedades mecânicas pode ser interpretada como resultado direto do comportamento da estrutura molecular desse material, correlacionando-as com cristalinidade, massa molecular e ligações cruzadas, portanto, também passam a ser de natureza microscópicas [107].

A densidade de reticulação ou densidade de ligações cruzadas é a razão entre o número de reticulações por unidade de volume, e está correlacionado com a massa molecular da cadeia (M_c), a Equação 3 representa a descrição mencionada [108,109]:

$$\eta = \frac{\rho}{M_c} \quad (3)$$

Onde:

η = densidade de ligações cruzadas (mol cm^{-3});

ρ = densidade da amostra (g cm^{-3});

M_c = massa molecular da cadeia (g mol^{-1}).

A densidade de reticulação do polímero pode ser prevista a partir da teoria da elasticidade da borracha, que é expressa por meio da Equação 4 [110-112]:

$$G' = \eta RT \quad (4)$$

Onde:

G' = módulo de cisalhamento do polímero;

R = Constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta (K).

Substituindo a Eq. (3) em (4):

$$G' = \frac{\rho RT}{Mc} \quad (5)$$

A Equação 4 mostra que o módulo de cisalhamento (G'), aumenta com o aumento da densidade de reticulação (η), o módulo de cisalhamento pode ser escrito como [109,113,114]:

$$G' = \frac{E'}{2(1 + \nu)} \quad (6)$$

Onde:

E' = módulo de armazenamento elástico do polímero;

ν = coeficiente de Poisson

Assumindo a borracha como material sólido incompressível [115], o coeficiente de Poisson pode ser considerado igual a 0,5 [108] e substituindo este valor na Eq. 6, e seu resultado na Eq. 5, obtemos a seguinte expressão:

$$Mc = \frac{3\rho RT}{E'} \quad (7)$$

A densidade de ligações cruzadas entre dois pontos na cadeia polimérica, está relacionada com a metade do inverso da densidade do composto pela massa molecular média [113]:

$$\eta = \frac{\rho}{2Mc} \quad (8)$$

Substituindo a Eq. 8 na Eq. 7, temos a expressão da densidade de ligações cruzadas [116]:

$$\eta = \frac{E'}{6RT} \quad (9)$$

A Eq. 9 é aplicada na região de platô borrachoso (ou elástico) da curva de DMA de $\log(E')$ versus temperatura, ou seja, com módulo de armazenamento estável (E' e G') e proporcional à densidade de reticulação, módulo de perda baixa (E'' e G'') e $\tan \delta$ [107,116,117]. Neste trabalho, para determinação da densidade de ligações cruzadas, a temperatura utilizada foi de aproximadamente 25 ± 2 °C (temperatura ambiente) com seu respectivo módulo de armazenamento elástico.

4.3.1.4 Densidade de Ligações Cruzadas por Tensão x Deformação (Mooney-Rivlin)

A medição de tensão versus deformação foi realizada numa máquina de testes de tração da marca Instron a uma velocidade de teste de 500 mm min^{-1} . O alongamento foi monitorado por um extensômetro acoplado à porção central da amostra.

A avaliação da densidade de reticulação dos vulcanizados de borracha foi baseada na equação de Mooney-Rivlin que tem sido amplamente utilizada [118-122] para correlacionar o comportamento da deformação da rede com as propriedades de reticulação da rede polimérica. Essa teoria foi derivada da energia de deformação elástica nas borrachas ideais. A teoria de

Mooney-Rivlin funciona bem nos níveis de tensão baixos a moderados. A expressão geral é mostrada na Equação 10 [48,116,123]:

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = 2 \cdot C1 + \frac{2 \cdot C2}{\lambda} \quad (10)$$

Onde:

σ = tensão real calculada da curva de tensão x deformação (MPa);

λ = taxa de alongamento;

C1 = parâmetro relacionado com as estruturas da rede;

C2 = parâmetro relacionado com as forças intermoleculares.

Os valores dos parâmetros de reticulação C1 e C2, são obtidos traçando-se uma reta por meio do gráfico de $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})}$ versus $\frac{1}{\lambda}$, a interceptação da reta no eixo de $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})}$ é o coeficiente linear e corresponde ao parâmetro de rede C1, já o parâmetro C2 é obtido correlacionando-o com coeficiente angular [123].

A equação 11, mostra uma relação entre a densidade de reticulação obtida por meio físico (η) e a constante C1, para estimar a densidade de reticulação do vulcanizado [116,123,124]:

$$\eta = \frac{C1}{RT} \quad (11)$$

Onde:

η = densidade de ligações cruzadas (mol cm^{-3});

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta (K).

A Eq. 11 de Mooney Rivlin, apresenta limitação para valores de deformação alta, na prática, a equação só pode ser usada para determinar com precisão a densidade de reticulação na faixa de deformação por tensão entre 30 a 150 % ($\lambda^{-1} \approx 0,4$ a 0,7), sendo a deformação medido na direção uniaxial [123,125,126].

4.3.1.5 Densidade de Ligações Cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear por Hidrogênio de baixo campo magnético (RMN^1H) no estado sólido foi realizada no Grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo do Instituto de Física de São Carlos sob a supervisão do professor Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo. 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)* as condições foram: pulsos de 90° com 3,1 μs , pulsos de 180° com 6 μs e tempo entre scans de 2s com número de scans igual a 32.

O duplo-quântico ^1H (DQ^1H) ou, mais comumente, o múltiplo-quântico ^1H (MQ^1H) é considerado uma das técnicas de análise de RMN mais versátil, robusta e não invasiva, fornecendo uma estimativa confiável das regiões com ligações cruzadas, bem como a sua distribuição, caracterizadas por apresentar um acoplamento dipolar residual (*RDC*) [127,128]. 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 [103,129,130].

4.3.2 Análise Morfológica e Estrutural

O estudo da morfologia e da estrutura é muito importante no que diz respeito ao entendimento da formação molecular dos compostos de BN, e a análise mais usual é a espectroscopia por infravermelho.

4.3.2.1 Espectroscopia por FTIR no modo ATR

A técnica de espectroscopia FTIR modo ATR foi realizada em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando 32 scans com

4 cm⁻¹ de resolução espectral, a energia do feixe é toda usada sem que seja dividida em fatias através de fendas.

4.3.3 Comportamento Mecânico

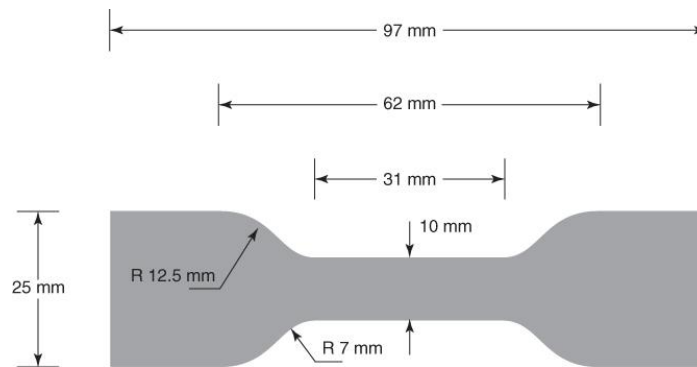
O comportamento mecânico de um material é uma resposta a uma perturbação provocada por uma força externa ou carga. A propriedade mecânica investigada neste trabalho foram: dureza Shore A, ensaio de resistência à tração e ensaio de resistência à abrasão.

4.3.3.1 Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240-15 [131] em escala Shore A, utilizando durômetro analógico da marca Digimess, com capacidade de 0 a 100 e graduação 1 Shore A.

4.3.3.2 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tração, para obtenção da tensão de ruptura, foram realizados na empresa FlexLab Consultoria e Treinamento LTDA, localizada na cidade de Santo André–SP. Utilizou-se a norma ASTM D412-16 [132], método A, na Máquina Universal de Ensaio (Tensômetro) da fabricante Monsanto modelo T2000, a velocidade de 500 mm min⁻¹ com célula de carga de 500 N, e relógio comparador com base para medição de espessura da fabricante Digimess, modelo 121-336. Para realizar o ensaio mecânico foram utilizados quintuplicatas de corpos de prova cortados em formato gravata tipo C [133], conforme apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Modelo gravata tipo C para ensaios de tensão x deformação.**Fonte:** Silva, 2020 [134].

Com a finalidade de se obter a curva de tensão versus deformação, um segundo lote de ensaios foi realizado na Toledo Prudente Centro Universitário, localizado na cidade de Presidente Prudente-SP. Os ensaios de tração foram realizados em máquina universal de ensaios modelo EMIC 23-100, eletromecânica, microprocessada, marca INSTRON/EMIC, com velocidade de deformação de 500 mm min^{-1} , célula de carga de 1.000 N e um transdutor de deformação interno.

4.3.3.3 Processo de Envelhecimento Térmico Acelerado

O processo de envelhecimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D573-04 [135], 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, devido à termo degradação, foi avaliado. Este percentual de perda da propriedade é calculado segundo a Equação (12):

$$P = \left(\frac{A - D}{A} \right) \times 100 \quad (12)$$

Onde:

P: percentual de perda da propriedade física avaliada;

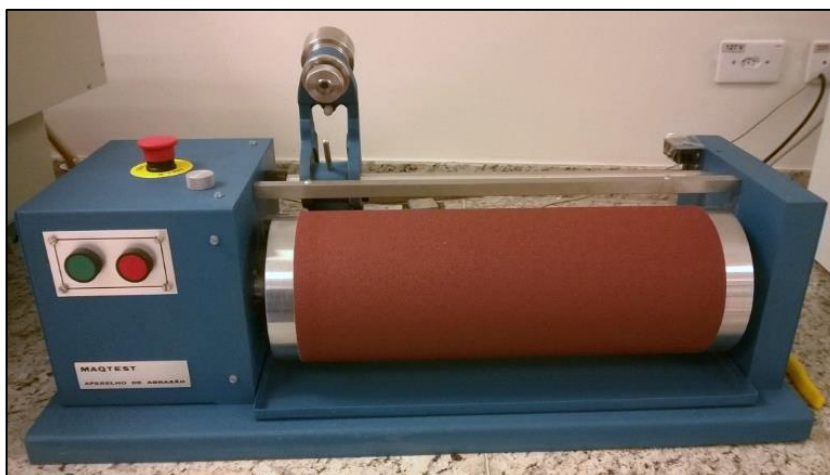
A: valor da propriedade antes do envelhecimento;

D: valor da propriedade depois do envelhecimento.

4.3.3.4 Ensaio de Resistência à Abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados em triplicatas, segundo a norma ASTM D5963-04 [136], no abrasímetro da marca Maqtest de rolo de rotação constante com frequência 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, o deslocamento lateral do corpo de prova por uma volta do cilindro é de 4,2 mm, e a força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro é de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°. A Figura 16 representa o abrasímetro.

Figura 16 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.



Fonte: Autoria própria.

O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a Equação 13, conforme norma ASTM D 5963-04 [136].

$$IR = \frac{m_1 d_t}{m_t d_1} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

IR: 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, mg cm^{-3} ;

d_t : densidade da borracha teste, mg cm^{-3} .

4.3.4 Comportamento Térmico

Os compostos de BN quando expostos a variações de temperaturas por determinado período, podem sofrer alterações nas suas propriedades química e/ou física, comprometendo a integridade do composto, durabilidade e desempenho esperado [137].

Desta forma, para o entendimento do comportamento térmico dos compostos de BN, foram utilizadas as técnicas de DSC, DMA e TGA. A descrição de cada técnica será apresenta a seguir.

4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados num equipamento da marca NETZCH modelo Phoenix. Todos os ensaios foram realizados com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de -100 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 15 mL min^{-1} , a quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg .

4.3.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Para a caracterização dos compostos de BN, a técnica foi realizada em um equipamento Netzsch modelo DMTA 242C, em modo de tração com a frequência de 10 Hz , com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em corpos de prova como dimensões de $10 \times 5 \times 0,25\text{ mm}$ aproximadamente.

4.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) foram realizados em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209, com faixa de temperatura ambiente em torno de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio e

fluxo de 15 mL min⁻¹. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

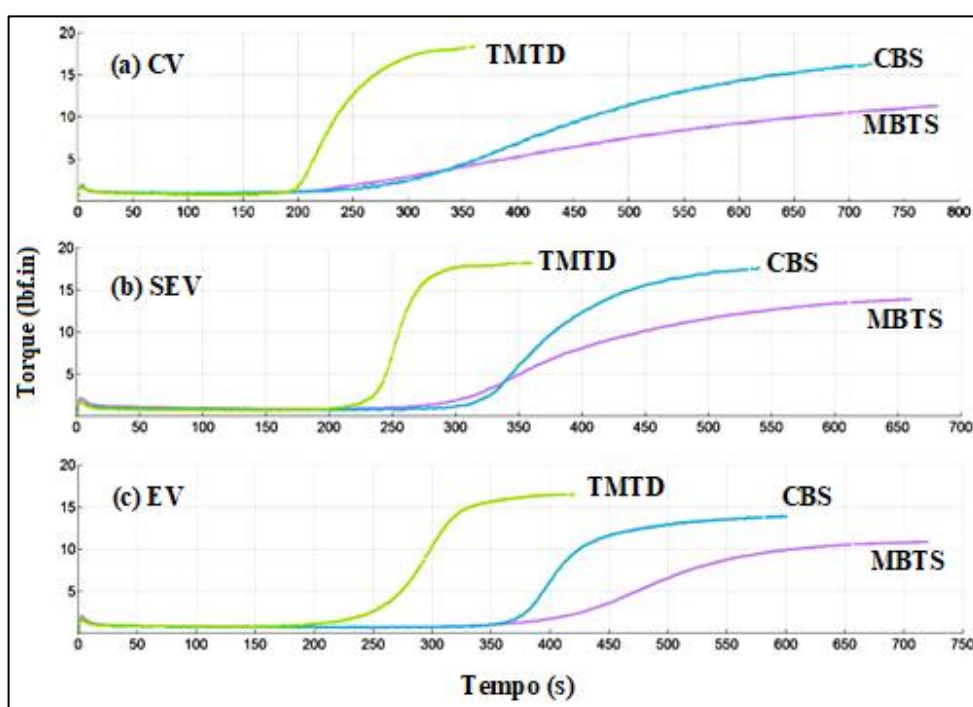
5.1 Comportamento Reológico

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos na reticulação dos compostos de BN, na determinação das densidades de ligações cruzadas obtidas por inchamento em solvente orgânico, análise dinâmico mecânica, ensaio de tração e ressonância magnética nuclear no domínio do tempo.

5.1.1 Reometria

Este ensaio tem a finalidade de determinar os parâmetros reométricos da borracha durante o processo de reticulação, tais como: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}), variação de torque (ΔM) e índice de velocidade de cura (CRI). A Figura 17 mostra as curvas de reometria do torque versus tempo dos compostos de BN vulcanizadas a 150 °C.

Figura 17 - Curvas reométricas dos compostos de BN vulcanizados com enxofre utilizando três tipos de aceleradores nos sistemas (a) Convencional, (b) Semieficiente e (c) Eficiente.

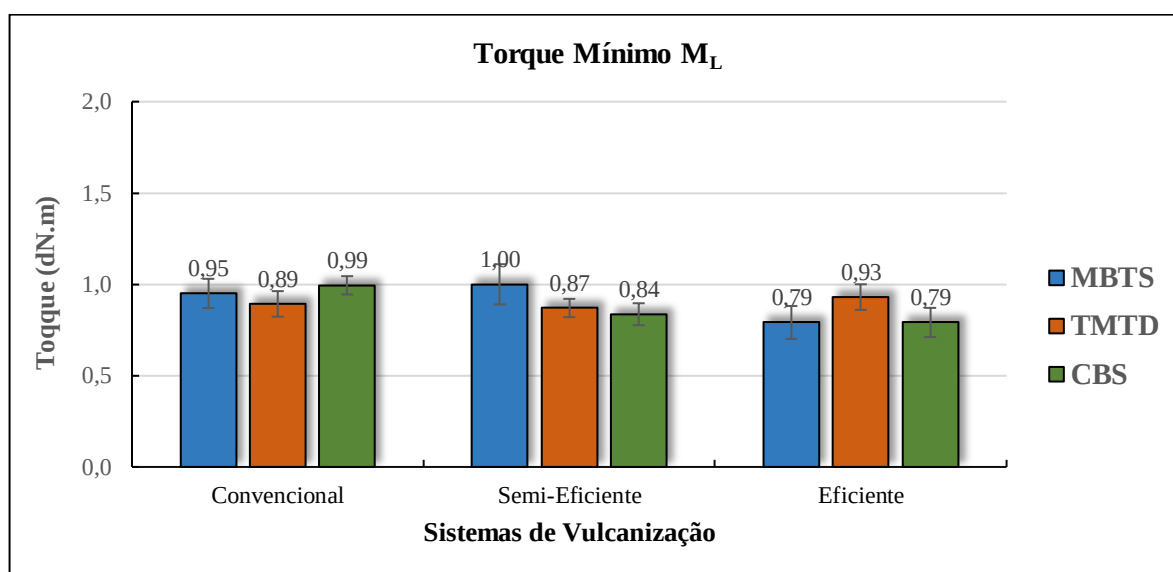


Fonte: Team Equipamentos, 2018 [100].

Os perfis das curvas reométricas auxiliam na compreensão, de modo ilustrativo, o comportamento de cada composto de BN, em cada sistema de reticulação. Os parâmetros reométricos mensurados, serão discutidos a seguir.

A Figura 18 apresenta os valores de torque mínimo (M_L) para os aceleradores MBTS, TMTD e CBS reticulados com enxofre nos sistemas de vulcanização CV, SEV e EV.

Figura 18 - Torque mínimo dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.



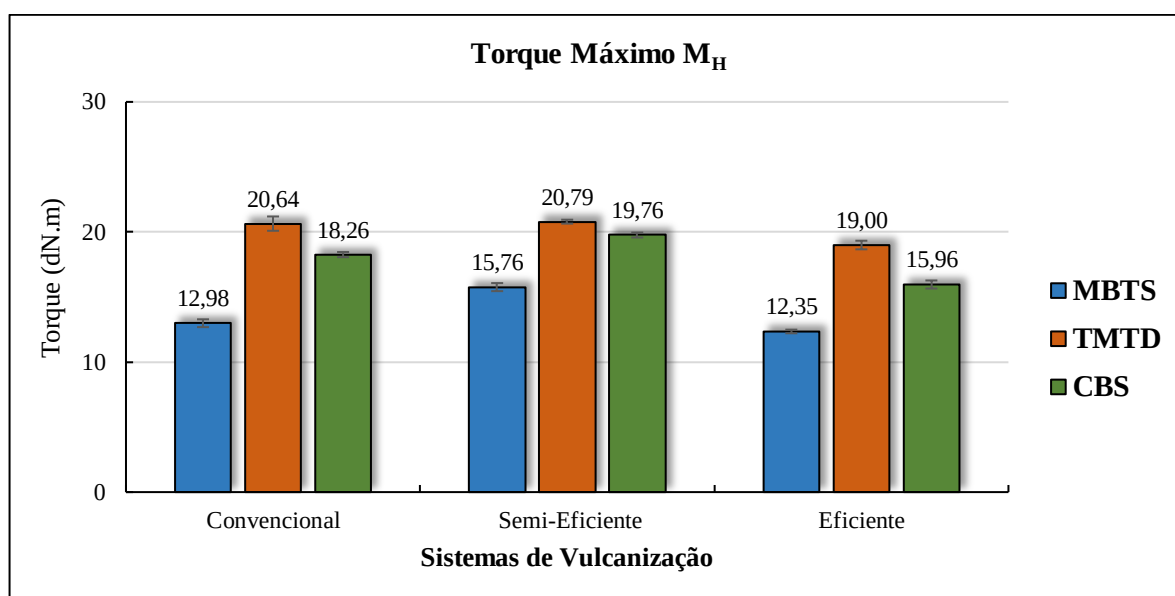
Fonte: Autoria própria.

O torque mínimo é obtido no estágio de pré-cura (t_{s1}) onde o composto de BN não vulcanizado (início da reação química entre o estearato de zinco e acelerador) tem o comportamento de um fluido newtoniano (viscosidade constante) e à medida que as reticulações são formadas (reação química entre o complexo ativo formado pelo acelerador mais estearato de zinco com enxofre), há um aumento na massa molecular da cadeia polimérica, aumentando também a viscosidade que por sua vez está relacionada com o grau de processabilidade dos materiais que o compõem [117,138]. Assim, é possível observar pequenas variações nos valores dos torques mínimos dos compostos de BN em cada sistema de reticulação.

Os valores dos torques máximos (M_H) são mostrados na Figura 19, estes valores são obtidos das curvas reométricas e dependem de dois fatores: o grau de reticulação (número de ligações cruzadas que interconecta duas cadeias poliméricas) e da interação entre a carga e

a matriz polimérica [139,140]. Neste trabalho, não foi adicionado nenhum tipo de carga na formulação dos compostos de BN. Logo, os sistemas vulcanizados por TMTD apresentaram maior valor de torque máximo, e portanto, maior grau de reticulação, o que era esperado, pois TMTD, além de ser um agente precursor de reticulação é considerado doador de enxofre e pode doar até 13% de enxofre de sua própria estrutura [30]. O sistema SEV apresentou maior grau de reticulação, e as quantidades equilibradas de reagentes podem ter favorecido as reações químicas durante o processo de vulcanização.

Figura 19 - Torque máximo dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.



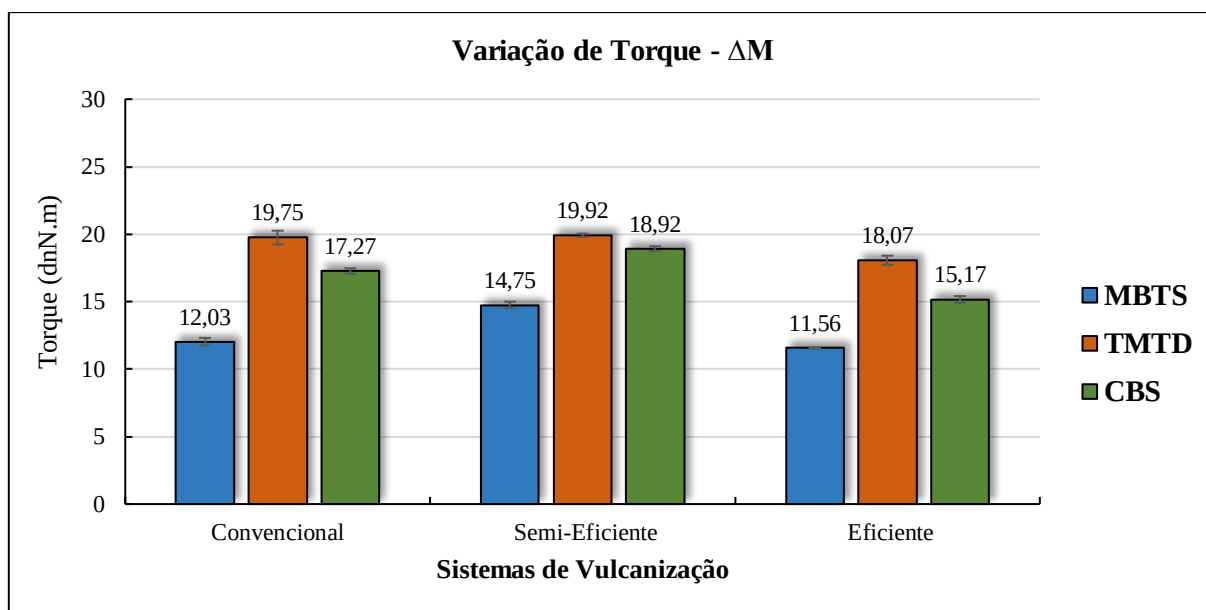
Fonte: Autoria própria.

Esperava-se que o sistema CV com 0,2 de razão acelerador/enxofre (A/S), apresentasse maiores valores de M_H por conter maior teor de enxofre na sua formulação, em relação ao sistema SEV com 0,7 de razão A/S. A pequena diferença observada pode estar relacionada com a variação na homogeneidade dos compostos misturados, devido à baixa quantidade de acelerador que promovem a formação de precursores da reação química [23,86].

O aumento do valor do torque máximo, elevou o grau de rigidez do material polimérico e foi comprovado nos ensaios de dureza Shore A [139].

A Variação entre o torque máximo e mínimo (ΔM) indica o grau de reforço devido à formação de ligações cruzadas na matriz polimérica. Observa-se na Figura 20, os vulcanizados com acelerador TMTD foram os que apresentaram maiores grau de reforço, seguidos dos compostos acelerados com CBS e MBTS. E essa sequência se repete nos três sistemas de vulcanização [141,142].

Figura 20 - Variação de torque dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.



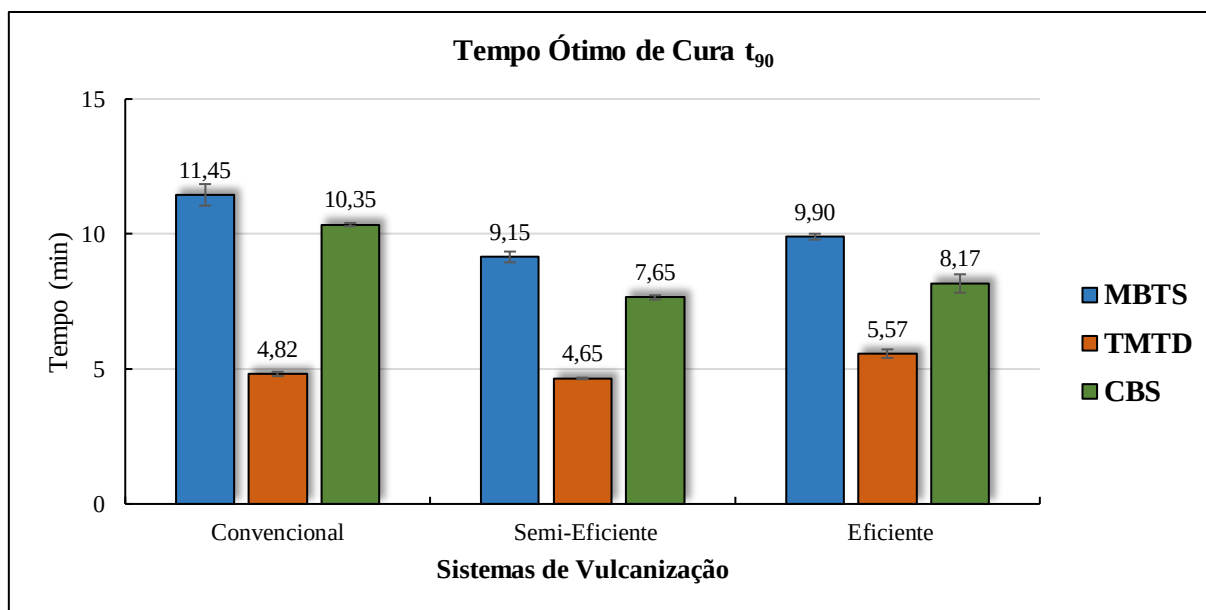
Fonte: Autoria própria.

O tempo ótimo de cura (t_{90}) está ilustrado na Figura 21, onde no sistema CV o composto vulcanizado por TMTD apresentou o menor tempo ótimo de cura, seguida do acelerador CBS, já o maior tempo de cura nesse sistema foi para o vulcanizado por MBTS. Essa mesma tríade de sequência entre os aceleradores e seus tempos ótimos de cura ocorrem nos sistemas SEV e EV.

Conforme o Manual do Tecnologista da Borracha escrito por Sadhan e White [30], esses resultados já eram esperados, pois aceleradores da família tiurames (TMTD) são considerados rápidos por apresentam menores tempo de pré-cura e tempo de cura, além de serem considerados doadores de enxofre. Aceleradores da família sulfenamidas (CBS) são considerados rápidos, mas de ação retardada por possuírem maior tempo de pré-cura, mas

menor tempo de cura, ou seja, uma vez iniciada as reações químicas, este tende a finalizar rapidamente. Os aceleradores da família tiazóis (MBTS) possuem tempo de pré-cura curto, mas um tempo de cura longo, por isso são considerados aceleradores semirrápidos de ação lenta [83,85].

Figura 21 - Tempo ótimo de cura dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.

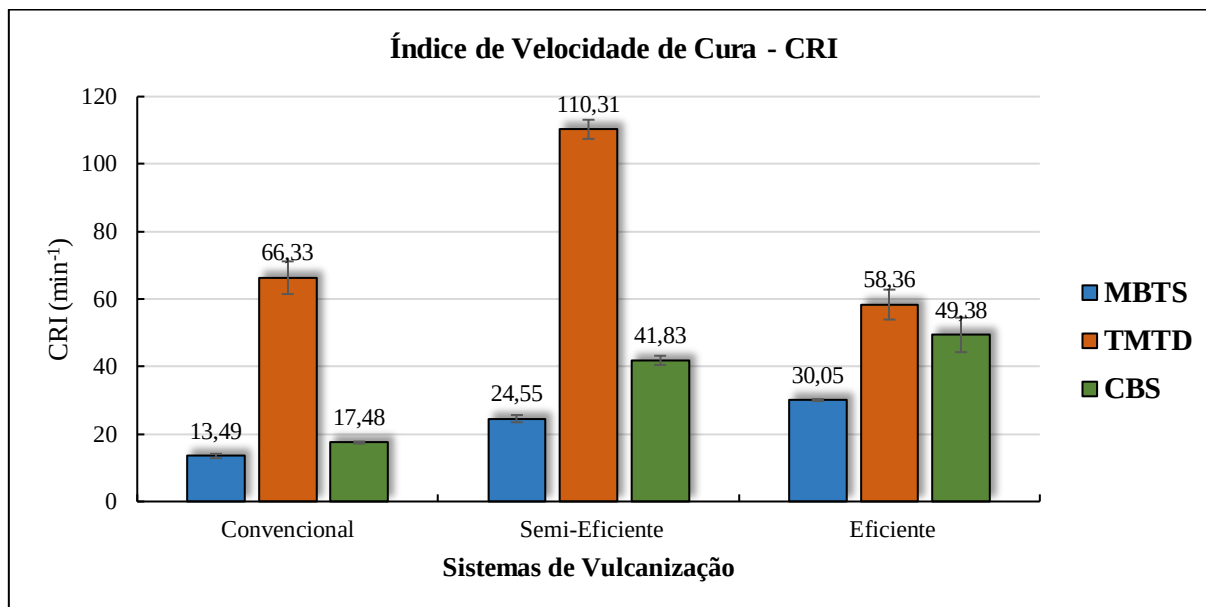


Fonte: Autoria própria.

De modo geral, o sistema SEV por apresentar relação acelerador e enxofre (1,1/1,5 phr) próximos da igualdade foi o que resultou em menor tempo ótimo de cura (t_{90}), enquanto que no sistema CV por apresentar maior teor de enxofre (0,4/2,0 phr), e no sistema EV com relação (2,0/0,8 phr) foram os que resultaram em maiores tempos ótimo de cura, consequência da grande quantidade de enxofre e pouco acelerador no sistema CV e grande quantidade de acelerador e pouco enxofre no sistema EV, que demandaram maiores tempos para processar e reagir quimicamente. O tempo ótimo de cura baixo é importante para as indústrias de borracha, no processo de moldagem por compressão, pois representa economia em energia térmica no processo de vulcanização [143].

A Figura 22 mostra os valores de índice de velocidade de cura (CRI) nos sistemas de vulcanização e os seus respectivos aceleradores.

Figura 22 - Índice de velocidade de cura dos compostos de BN de acordo com sistemas de vulcanização.



Fonte: Autoria própria.

CRI é uma 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 o valor da diferença entre o tempo ótimo de cura e o tempo de pré-cura, maior será o valor de CRI [144]. Assim, sistemas de vulcanização utilizando TMTD, apresentaram maior velocidade na reação de cura, ou seja, formam rapidamente as ligações cruzadas. Sistemas de vulcanização que utilizaram MBTS, resultaram em índices de velocidade de cura menores, este fato se deve ao tempo ótimo de cura, t_{90} , elevado para este tipo de acelerador [30].

Observa-se que o CRI aumentou gradativamente do sistema de vulcanização CV, SEV e EV, ou seja, é potencializado à medida que se aumenta a quantidade de acelerador e diminui a quantidade de enxofre. A exceção aconteceu no sistema EV para TMTD provocado por um atraso no t_{90} , e é provável que a baixa quantidade de enxofre tenha gerado o atraso no mecanismo de reação para processamento do vulcanizado.

5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear por Duplo Quantum (RMN-DQ)

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 [128].

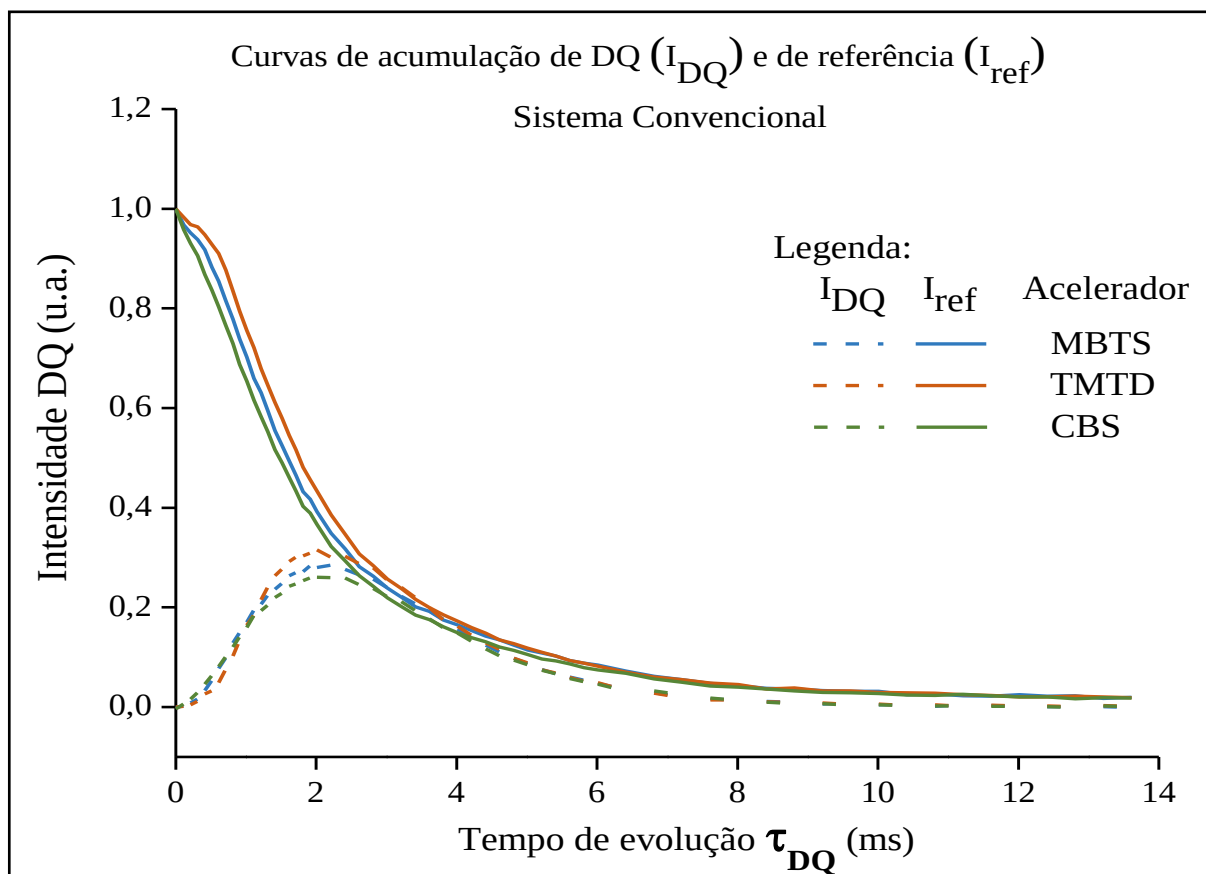
De um modo simplificado, a RMN-MQ (do inglês, múltiplo quantum) consiste na emissão de sequência de múltiplos pulsos (8 pulsos) com atrasos apropriados entre pulsos e fases de 90°. Durante o período de evolução, o sistema responde ao pulso emitido e o interferograma detecta e mapeia ponto a ponto todos 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 [157].

5.1.2.1 Densidade de ligações cruzadas obtida por RMN- DQ no sistema convencional

A Figura 23 ilustra a curva de acúmulo e decaimento de magnetização do sistema CV, a Intensidade de sinal I_{DQ} (linha tracejada) e a Intensidade de sinal de referência I_{ref} (linha contínua) é obtida 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 [145,146].

Figura 23 - Curva de acúmulo e decaimento de magnetização para o sistema CV a 40 °C.



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 I_{DQ} das ligações cruzadas das frações de defeitos [147,148].

De acordo com a Figura 23, observamos curvas de I_{Ref} dos três aceleradores, muito semelhantes e com pequenas diferenças. TMTD apresenta uma diminuição mais lenta de I_{Ref}

do que MBTS e CBS, respectivamente, e isso se deve a maior quantidade de reticulações e frações de defeitos encontrados no vulcanizado por TMTD [128].

A Tabela 9 permite comparar as quantidades de frações de defeitos e a mobilidade das cadeias, no sistema CV, dos três aceleradores. 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, neste sistema, TMTD 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 [149]. E por apresentar maior densidade de reticulação, neste sistema, torna o composto mais rígido e com resistência mecânica à tração inferior em relação ao MBTS e CBS.

Tabela 9 - Dados obtidos por ensaios de Ressonância Magnética Nuclear para o sistema CV.

Acelerador	Fração de defeitos F_d (mol kg ⁻¹)	Mobilidade da cadeia T_2 (ms)
MBTS	0,0627 ± 0,0050	10,7526 ± 1,0380
TMTD	0,0704 ± 0,0060	9,6977 ± 0,8677
CBS	0,0400 ± 0,00	16,9393 ± 2,4169

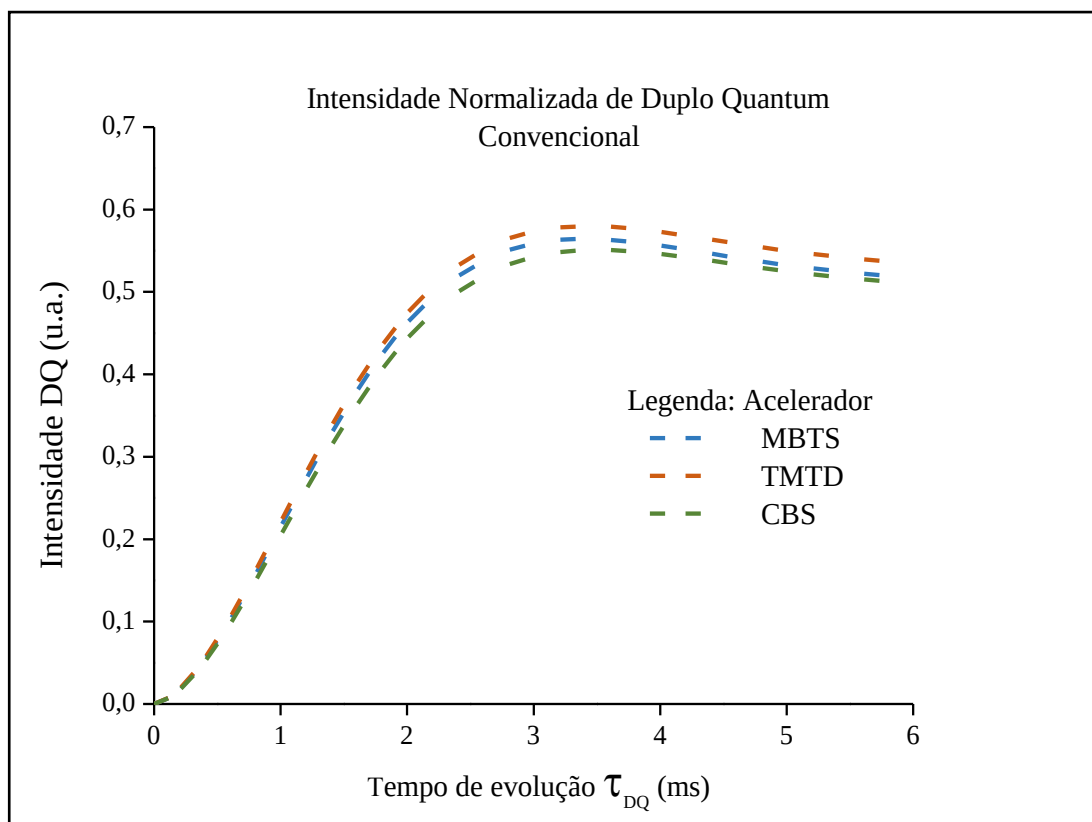
Fonte: Autoria própria.

O CBS apresentou a menor fração de defeitos e a maior mobilidade das cadeias e possui densidade de reticulação por RMN maior do que MBTS, porém menor do que TMTD, portanto, houve maior a 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 24 ilustra o acúmulo de magnetização para o sistema CV, obtido da normalização da intensidade do duplo quantum (I_{DQ}). 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 [103,150]

Figura 24 - Curva de acúmulo de magnetização para o sistema CV.

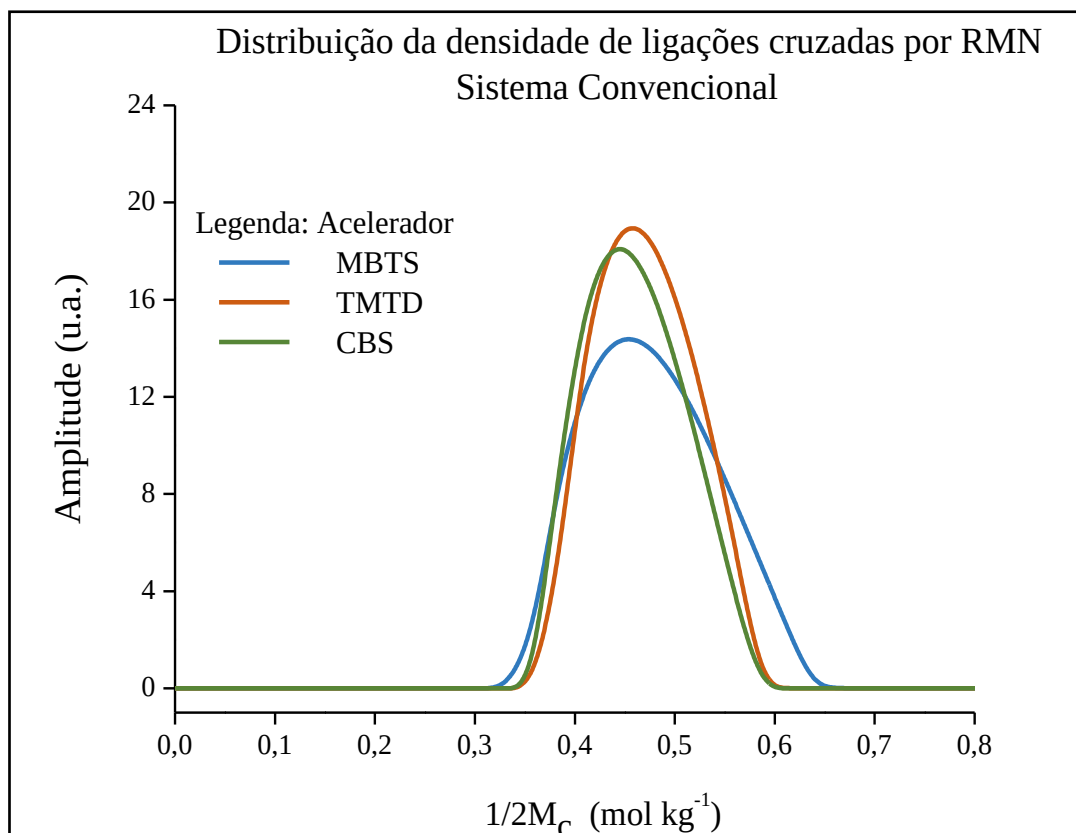


Fonte: Autoria própria.

Portanto, observa-se que TMTD, MBTS e CBS, apresentam praticamente a mesma densidade de reticulação efetiva em massa.

A Figura 25 ilustra as curvas de amplitude versus massa molecular média ($1/2Mc$), onde $1/2Mc$ pode ser interpretado como dimensão da cadeia com determinada massa molecular, em mol Kg^{-1} [103,129,130]. As propriedades mecânicas dos elastômeros vulcanizados são influenciadas pela distribuição e heterogeneidade da rede. [151].

Figura 25 - Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos de BN aceleradas por MBTS, TMTD e CBS no sistema CV.



Fonte: Autoria própria.

Existem diferentes heterogeneidades que ocorrem nos materiais emborrachados, conforme listados abaixo [157]:

- 1) Heterogeneidade em escala molecular, causada pela heterogeneidade química de elastômeros não curados, defeitos de rede e distribuição heterogênea de junções de rede em nível molecular.
- 2) Heterogeneidade morfológica de compostos de borracha e outros componentes, devido à distribuição espacial heterogênea na borracha de co-agentes e cargas.
- 3) Heterogeneidade espacial, devido a diferenças nas condições de cura, como temperatura e concentração de agentes de reticulação ao longo do volume da amostra.

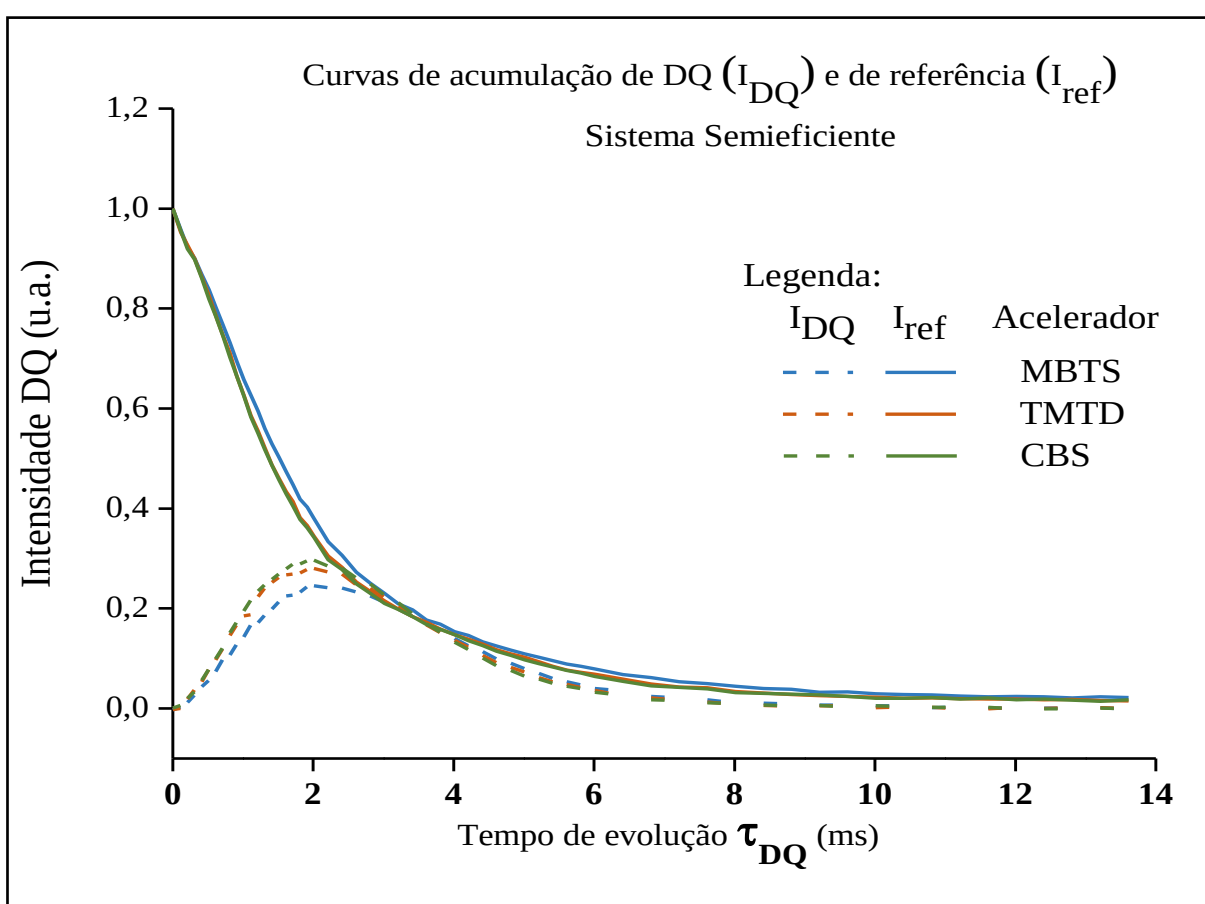
A Figura 25 ilustra a formação de moléculas com massa molecular média em torno de 0,46 mol kg⁻¹, para todos os vulcanizados, observa-se ainda, que TMTD e CBS apresentam

perfis de curvatura estreita em relação ao MBTS, que é indicativo de cadeias moleculares homogêneas.

5.1.2.2 Densidade de ligações cruzadas obtida por RMN-DQ no sistema semieiciente

No sistema SEV, a Figura 26 apresenta curvas de decaimento de intensidade (DQ) praticamente sobrepostas, mas com pequenas variações relacionada a intensidade de referência (I_{Ref}).

Figura 26 - Curva de acúmulo e decaimento de magnetização para o sistema SEV a 40 °C.



Fonte: Autoria própria.

A curva de decaimento I_{Ref} é mais lenta para o MBTS, e praticamente iguais para o TMTD e CBS. Assim, MBTS possui mais frações de defeitos do que densidade de ligações cruzadas químicas em relação a TMTD e CBS, o que pode ser comprovado pela Tabela 10 e pela Tabela 12, na qual MBTS apresenta o menor valor de densidade de ligações cruzadas por

RMN. Essas características conferem ao vulcanizado por MBTS boa resistência quanto a deformação.

A Tabela 10 relaciona as frações de defeitos com a mobilidade das cadeias do sistema SEV, para os três aceleradores. Nesse sistema, assim como no CV, o TMTD também apresentou menor mobilidade, devido a quantidade de frações de defeitos presente no composto e maior quantidade de ligações cruzadas por RMN, conforme Tabela 12. Assim, é provável que tenham se formado mais ligações di e monossulfídicas do que polissulfídicas, tornando o composto rígido e com baixa resistência mecânica.

Tabela 10 - Dados obtidos por ensaios de Ressonância Magnética Nuclear para o sistema SEV.

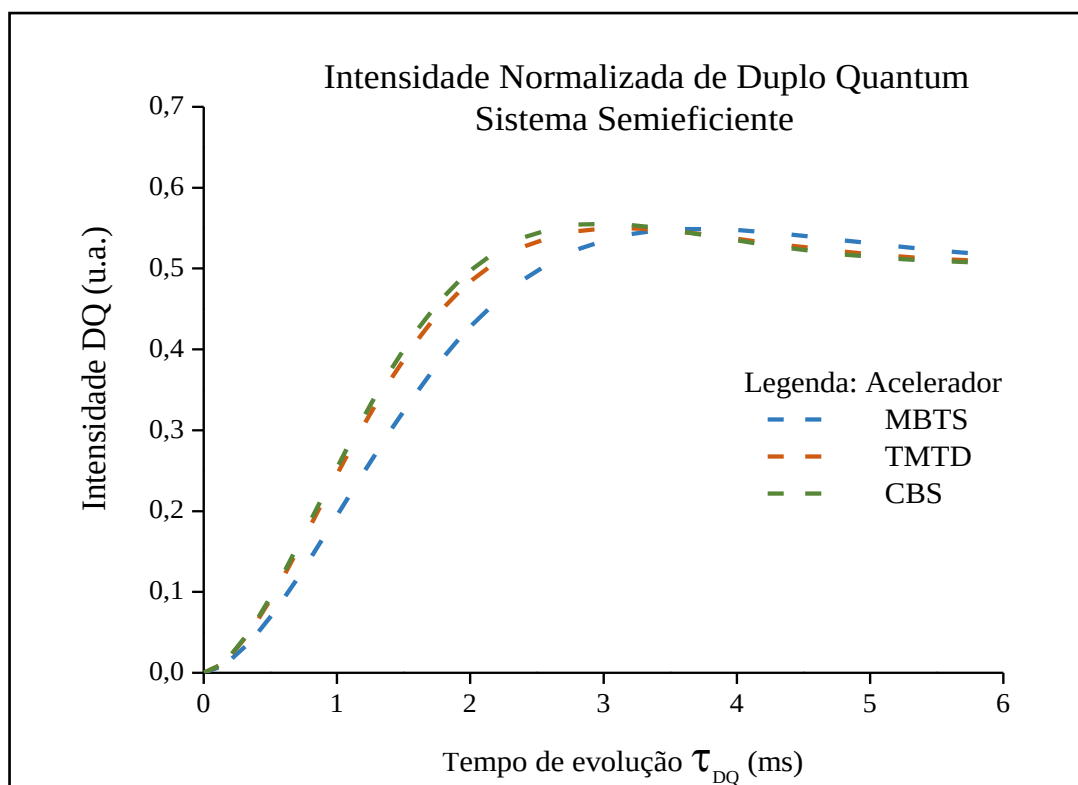
Acelerador	Fração de defeitos F_d (mol kg ⁻¹)	Mobilidade da cadeia T_2 (ms)
MBTS	0,0611 ± 0,0048	11,9448 ± 1,1649
TMTD	0,0608 ± 0,0040	9,4179 ± 0,6460
CBS	0,0512 ± 0,0045	11,0041 ± 1,1650

Fonte: Autoria própria.

O CBS apresentou valor de mobilidade de cadeias intermediários e frações de defeitos inferiores, porém apresentou densidade de ligações cruzadas superior em relação ao MBTS, mas menor do que TMTD, conforme Tabela 12 de RMN. Por isso, é possível que neste composto haja mais cadeias com tipos de ligações sulfídicas mais longas, como as poli e dissulfídicas do que monossulfídicas, conferindo ao vulcanizado, resistência mecânica quanto a tensão e deformação.

A Figura 27 ilustra a curva de acúmulo de magnetização para o sistema SEV, obtida da normalização da intensidade de duplo quantum (I_{DQ}). Traçando-se uma reta tangente a partir da origem, a I_{DQ} normalizada de CBS é semelhante a TMTD, porém maiores que MBTS, portanto CBS e TMTD apresentam densidades de ligações cruzadas químicas, em massa, praticamente iguais entre si, porém maiores do que MBTS.

Figura 27 - Curva de acúmulo de magnetização para o sistema SEV.

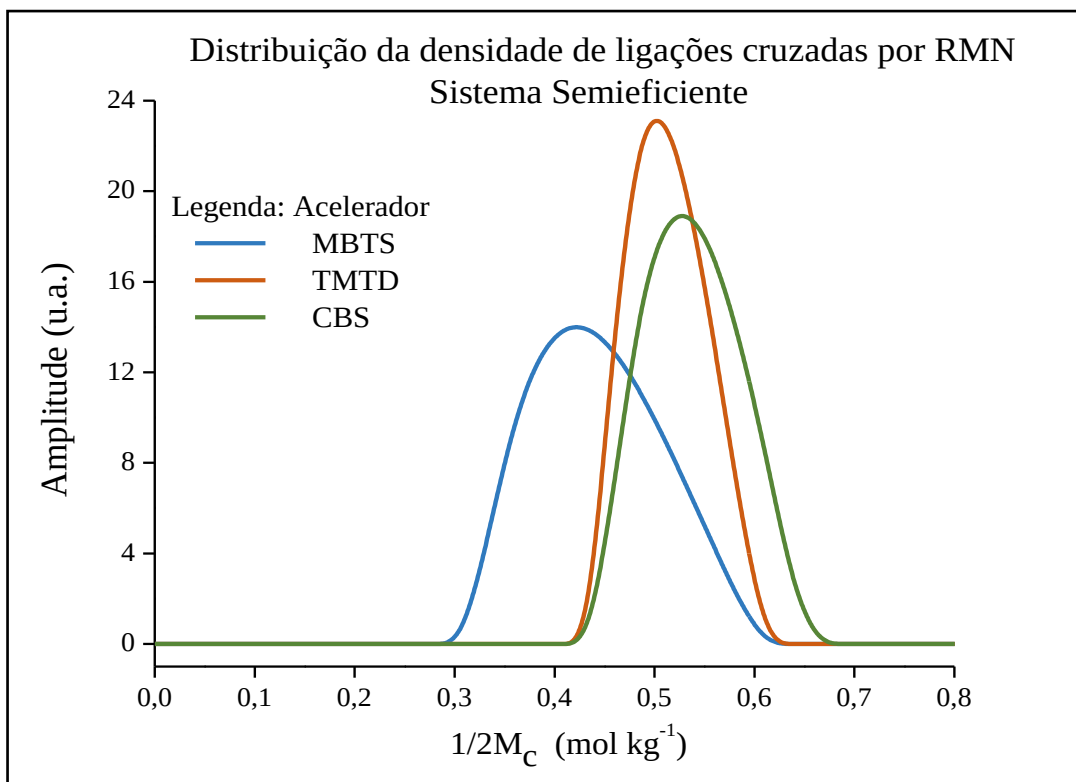


Fonte: Autoria própria.

A Figura 28 ilustra as curvas de amplitude versus distribuição das densidades de ligações cruzadas em mol Kg⁻¹. Podemos observar que a massa molecular média para os compostos de BN é de aproximadamente: MBTS (0,42 mol Kg⁻¹), TMTD (0,50 mol Kg⁻¹) e CBS (0,52 mol Kg⁻¹). Nesse sistema, assim como no sistema CV, TMTD e CBS apresentaram perfis de curvatura estreita indicando homogeneidade no tamanho dos materiais vulcanizados, bem como a média das massas moleculares.

Com a diminuição de enxofre do sistema CV para o SEV, no MBTS, houve redução na formação das densidades de ligações cruzadas e redução da massa molecular média. Já para o TMTD e CBS, houve aumento na densidade de reticulação, com aumento da massa molecular média das cadeias poliméricas.

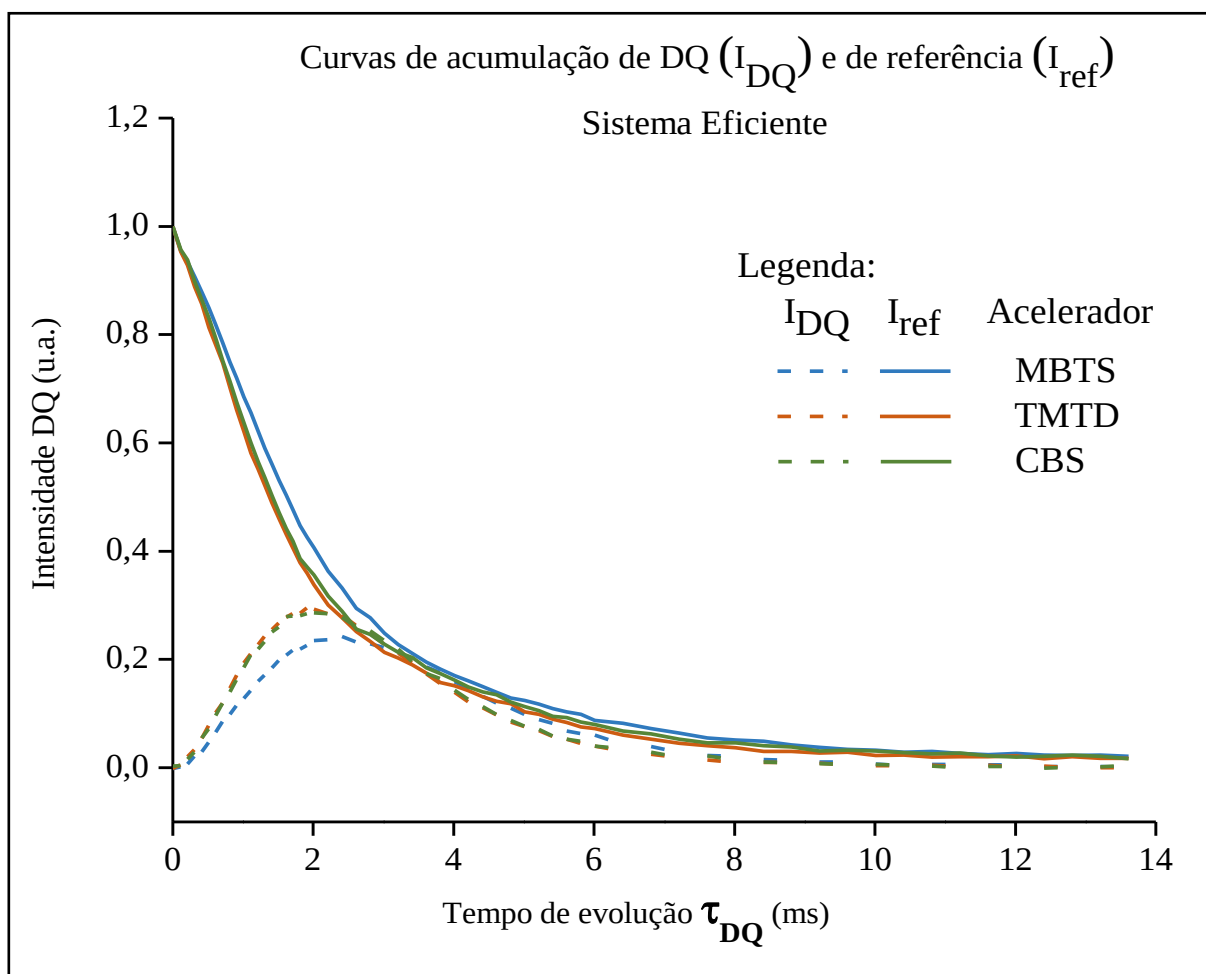
Figura 28 - Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos de BN aceleradas por MBTS, TMTD e CBS no sistema SEV.



Fonte: Autoria própria.

5.1.2.3 Densidade de ligações cruzadas obtida por RMN-DQ no sistema eficiente

A Figura 29 da curva de acúmulo versus decaimento de magnetização, tem a intensidade de duplo quantum (I_{DQ}) maior para o MBTS, em relação ao TMTD e CBS, por apresentar maior quantidade de frações de defeitos no vulcanizado, porém pela Tabela 12, é a que apresenta menor densidade de ligações cruzadas. Neste sistema, o vulcanizado por MBTS tende a apresentar resistência térmica e resistência à deformação superiores.

Figura 29 - Curva de acúmulo e decaimento de magnetização para o sistema EV a 40 °C.

Fonte: Autoria própria.

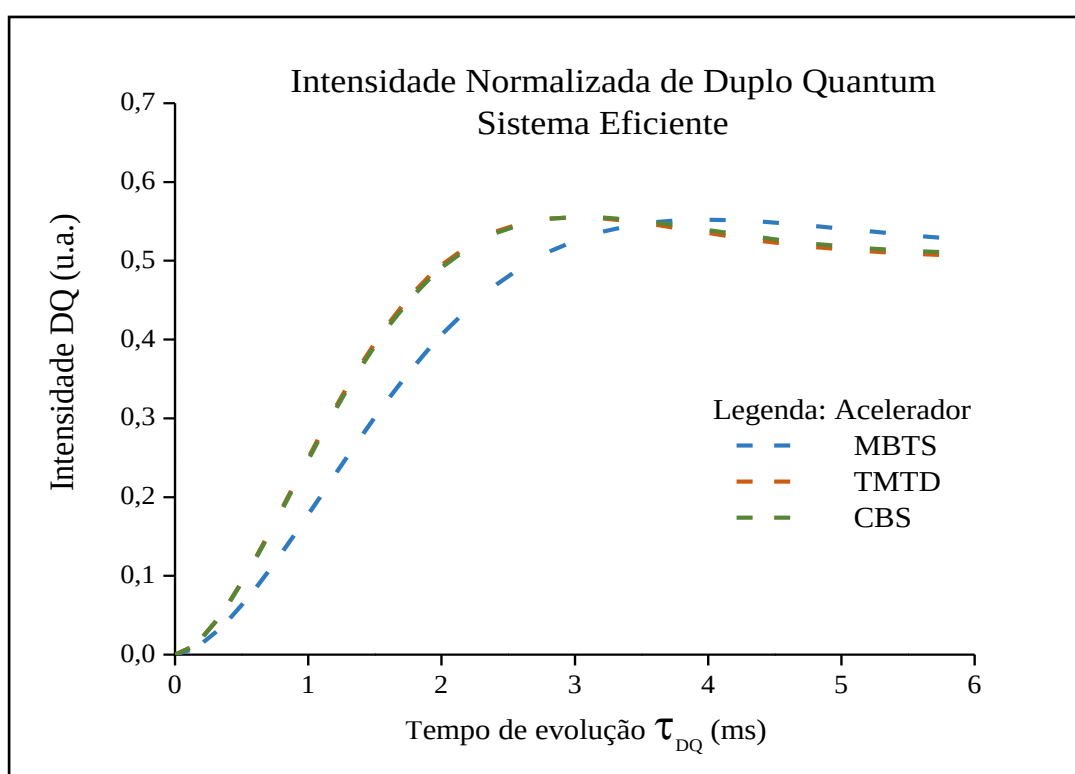
A Tabela 11 permite comparar as frações de defeitos com a mobilidade das cadeias, e ao contrário do que apresentou no sistema CV e SEV, nesse sistema (EV), o composto vulcanizado com TMTD apresentou a menor fração de defeitos e a maior mobilidade em relação ao MBTS e CBS, e ainda maior densidade de ligações cruzadas por RMN, conforme Tabela 12. Portanto é provável que exista mais ligações do tipo dissulfídicas do que monossulfídicas, o que torna o composto rígido, com baixa resistência mecânica a tração e baixa resistência térmica.

Tabela 11 - Dados obtidos por ensaios de Ressonância Magnética Nuclear para o sistema EV.

Acelerador	Fração de defeitos F_d (mol kg ⁻¹)	Mobilidade da cadeia T_2 (ms)
MBTS	0,0676 ± 0,0051	10,4504 ± 0,8847
TMTD	0,0512 ± 0,0053	11,0333 ± 1,3703
CBS	0,0662 ± 0,0072	10,2044 ± 1,2477

Fonte: Autoria própria.

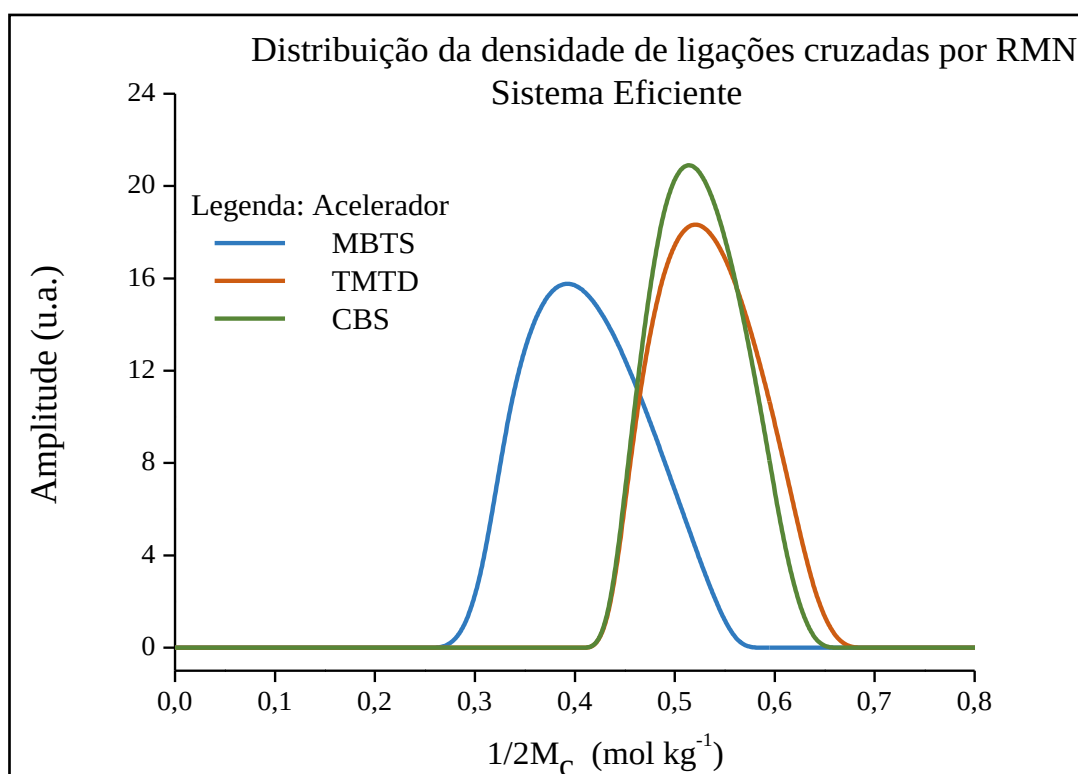
A Figura 30 de acúmulo de magnetização, apresenta a intensidade de duplo quantum normalizada. Pode-se observar que a intensidade normalizada de TMTD e CBS são praticamente iguais entre si e maiores do que MBTS, resultando em densidade de ligações cruzadas químicas, em massa, semelhantes entre o TMTD e CBS, porém maiores do que MBTS.

Figura 30 - Curva de acúmulo de magnetização para o sistema EV.*Fonte: Autoria própria.*

A Figura 31 apresenta a distribuição das densidades de ligações cruzadas ($1/2M_c$) dos três aceleradores para o sistema EV. A massa molecular média aproximada para os três aceleradores são: MBTS ($0,40 \text{ mol Kg}^{-1}$), TMTD ($0,52 \text{ mol Kg}^{-1}$) e CBS ($0,51 \text{ mol Kg}^{-1}$).

O perfil de curvatura estreita foi mantido para o TMTD e CBS nos sistemas de reticulação CV, SEV e EV, logo, esses dois tipos de aceleradores tendem a produzir vulcanizados com tamanhos de cadeia homogêneos e com pouca variação da massa molecular.

Figura 31 - Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos de BN aceleradas por MBTS, TMTD e CBS no sistema EV.



Fonte: Autoria própria.

O MBTS apresentou o perfil de curvatura de base larga nos sistemas CV, SEV e EV, indício de heterogeneidade no tamanho das cadeias do composto polimérico, e ainda, massas moleculares médias menores do que TMTD e CBS, nos sistemas SEV e EV. Portanto a diminuição do enxofre e aumento do acelerador, diminuiu a densidade de ligações cruzadas e o tamanho das cadeias moleculares do MBTS.

5.1.3 Densidades de Ligações Cruzadas dos compostos de BN determinadas por meio das técnicas de Inchamento, DMA, Tensão x Deformação e RMN¹H em cada sistema de reticulação.

As densidades de ligações cruzadas dos compostos de BN foram obtidas por meio das técnicas de inchamento em tolueno como solvente orgânico e utilização da equação de Flory-Rehner; análise dinâmico mecânica (DMA) utilizando o módulo de armazenamento elástico; ensaios de tração utilizando a equação de Mooney-Rivlin na região elástica e ressonância magnética nuclear dos prótons do hidrogênio no estado sólido. Os resultados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Densidades de ligações cruzadas do composto de BN determinadas pelas técnicas de Inchamento, DMA, Tensão x Deformação e RMN¹H em cada sistema de reticulação.

Sistemas de Reticulação	Acelerador	Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory Rehner	Densidade de ligações cruzadas por RMN ¹ H	Densidade de ligações cruzadas por DMA	Densidade de ligações cruzadas por Mooney Rivlin C1	Densidade de ligações cruzadas por Mooney Rivlin C1 + C2
		(10 ⁻⁴ mol cm ⁻³)	(10 ⁻⁴ mol cm ⁻³)	(10 ⁻⁴ mol cm ⁻³)	(10 ⁻⁴ mol cm ⁻³)	(10 ⁻⁴ mol cm ⁻³)
CV	MBTS	1,36 ± 0,01	1,81 ± 0,01	1,74 ± 0,03	0,99 ± 0,02	1,39 ± 0,02
	TMTD	1,29 ± 0,01	1,78 ± 0,01	1,59 ± 0,02	1,50 ± 0,04	1,76 ± 0,04
	CBS	1,33 ± 0,01	1,73 ± 0,01	1,25 ± 0,01	1,37 ± 0,02	1,69 ± 0,02
SEV	MBTS	1,20 ± 0,01	1,70 ± 0,01	1,37 ± 0,02	0,97 ± 0,01	1,49 ± 0,01
	TMTD	1,28 ± 0,01	2,07 ± 0,01	1,41 ± 0,03	1,66 ± 0,03	2,14 ± 0,03
	CBS	1,42 ± 0,01	2,02 ± 0,01	1,23 ± 0,03	1,40 ± 0,02	1,64 ± 0,02
EV	MBTS	0,86 ± 0,01	1,56 ± 0,01	1,49 ± 0,02	0,72 ± 0,01	1,49 ± 0,01
	TMTD	1,40 ± 0,0	2,01 ± 0,01	1,53 ± 0,01	1,42 ± 0,04	2,00 ± 0,04
	CBS	1,35 ± 0,01	1,97 ± 0,01	1,54 ± 0,02	1,16 ± 0,03	1,57 ± 0,03

Fonte: Autoria própria.

A grandeza física, encontrada para unidade de densidade de reticulação, ficou na ordem de 10⁻⁴ mol cm⁻³, demonstrando que as quatro técnicas para o cálculo de densidade de ligações cruzadas apresentam resultados coerentes entre si e podem ser correlacionados.

A reticulação de um composto de BN vulcanizada com enxofre, consiste em reticulações químicas do enxofre entre átomos de carbono, emaranhamentos e grupos pendentes nas extremidades da cadeia polimérica. A densidade de reticulação contém uma contribuição devido às reticulações químicas e outra devido aos emaranhamentos e grupos pendentes (ligações cíclicas nas extremidades da cadeia). Portanto, a densidade de reticulação determinada por meios físicos como DMA, ensaios de tração (obtidas das regiões elásticas) e RMN¹H, é geralmente mais alta do que a obtida pelo inchamento que leva em consideração, apenas, as estimativas de reticulação quimicamente pura [116].

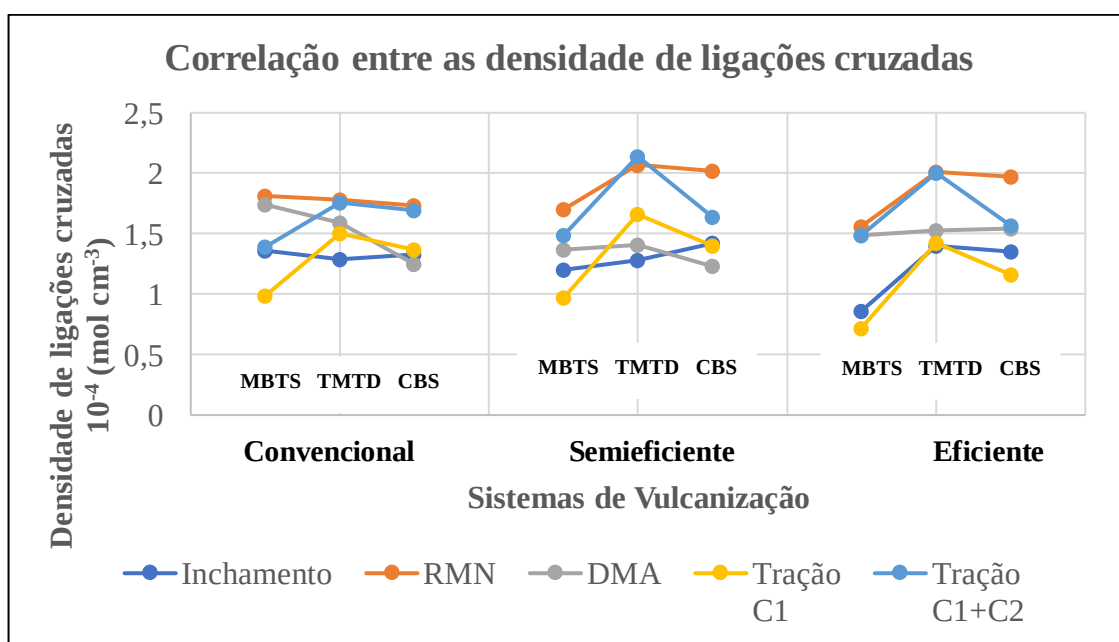
Vários artigos mencionam que o aumento na quantidade de enxofre favorece o grau de reticulação que por sua vez aumenta a densidade de ligações cruzadas [30,80,90,152,153]. Porém, neste trabalho, apenas o MBTS satisfaz bem essa condição nos sistemas CV, SEV e EV, quando se utilizou inchamento, tensão x deformação e RMN, a exceção está no sistema EV do MBTS quando se utiliza o DMA. Esperava-se encontrar um valor de EV menor em relação a SEV, este fato pode ser explicado, levando-se em consideração a equação (9) da teoria elástica da borracha, onde para uma mesma condição de temperatura, o módulo de armazenamento elástico (E') foi maior para o sistema EV do que SEV, oferecendo maior resistência à tração.

As quatro técnicas de medição fornecem resultados em função da microestrutura dos compostos de BN. No estágio inicial da vulcanização, as ligações polissulfídicas são formadas, preferencialmente, por causa da adição do enxofre molecular. Durante a vulcanização podem ocorrer dois processos: a dessulfurização e a decomposição térmica das ligações polissulfídicas iniciais. A dessulfurização é a que origina ligações sulfídicas menores como a mono e a dissulfídicas, enquanto reticulações diminuídas são devidas à decomposição térmica com modificação da cadeia principal [13,154,155].

Sistemas CV possuem pelo menos 80 % em ligações do tipo polissulfídicas [42,45] que são cadeias poliméricas mais longas e que possibilitam uma maior difusão do solvente pelo interior do composto de BN, portanto deveriam inchar mais; mas não é o que acontece quando se utiliza TMTD e CBS. A energia de ligação das polissulfídicas é a mais baixa entre os tipos de ligações, o que a torna suscetível a redução da cadeia pela energia térmica, formando ligações mais curtas (mono e dissulfídicas) que preenchem e reduzem os espaços entre as cadeias polissulfídicas, dificultando a difusão do solvente [42,124,153,154,156]. Logo, apesar do sistema CV apresentar maior quantidade de enxofre, não foi o que apresentou maior densidade de ligações cruzadas, conforme relatado por Boonkerd [154] que investigou a taxa de acelerador/enxofre na formação de reticulação e concluiu que um aumento na quantidade de enxofre, nem sempre é proporcional ao aumento das ligações polissulfídicas.

A Figura 32 ilustra o gráfico de dispersões dos valores das densidades de ligações cruzadas correlacionando as técnicas de determinação de ligações cruzadas em seus respectivos sistemas de reticulação.

Figura 32 - Gráfico de dispersão dos valores das densidades de ligações cruzadas correlacionando as técnicas de determinação de densidade de ligações cruzadas em seus respectivos sistemas de reticulação.



O RMN é uma excelente ferramenta que surgiu nas últimas três décadas, para medir a reticulação dos polímeros vulcanizados. Os resultados de RMN são mais sensíveis e precisos em relação às outras técnicas mencionadas, porque investiga a estrutura da rede nas escalas de nível molecular e identifica todos os tipos de defeitos que restringem o movimento das cadeias poliméricas [157]. Valentin e Saalwachter [158] compararam as técnicas de inchamento em solvente e RMN na determinação das ligações cruzadas e questionam os resultados obtidos por inchamento. Em seu trabalho, identificaram possíveis erros relacionados a equação de Flory-Rehner na determinação da fração volumétrica de borracha, no parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins e no modelo aplicado da elasticidade da borracha.

As pequenas variações encontradas nos resultados dos ensaios de DMA e de tração, está na equação empírica da Teoria da Elasticidade da Borracha que prevê o comportamento de uma borracha ideal. A borracha real apresenta comportamentos complexos que são difíceis de prever, como: a distribuição do comprimento da cadeia polimérica principal, defeitos de rede (extremidades livres da cadeia, ligações cíclicas e emaranhamento das cadeias) e extensibilidade limitada da cadeia (aplicável nas regiões elásticas – entre 30 a 150% da extensão da deformação) [123,159]. Quando se utiliza a soma dos parâmetros relacionado a estrutura da rede (C1) e as interações intermoleculares (C2) na equação de Mooney-Rivlin, obtém-se resultados de densidade de reticulação mais próximos da RMN [103].

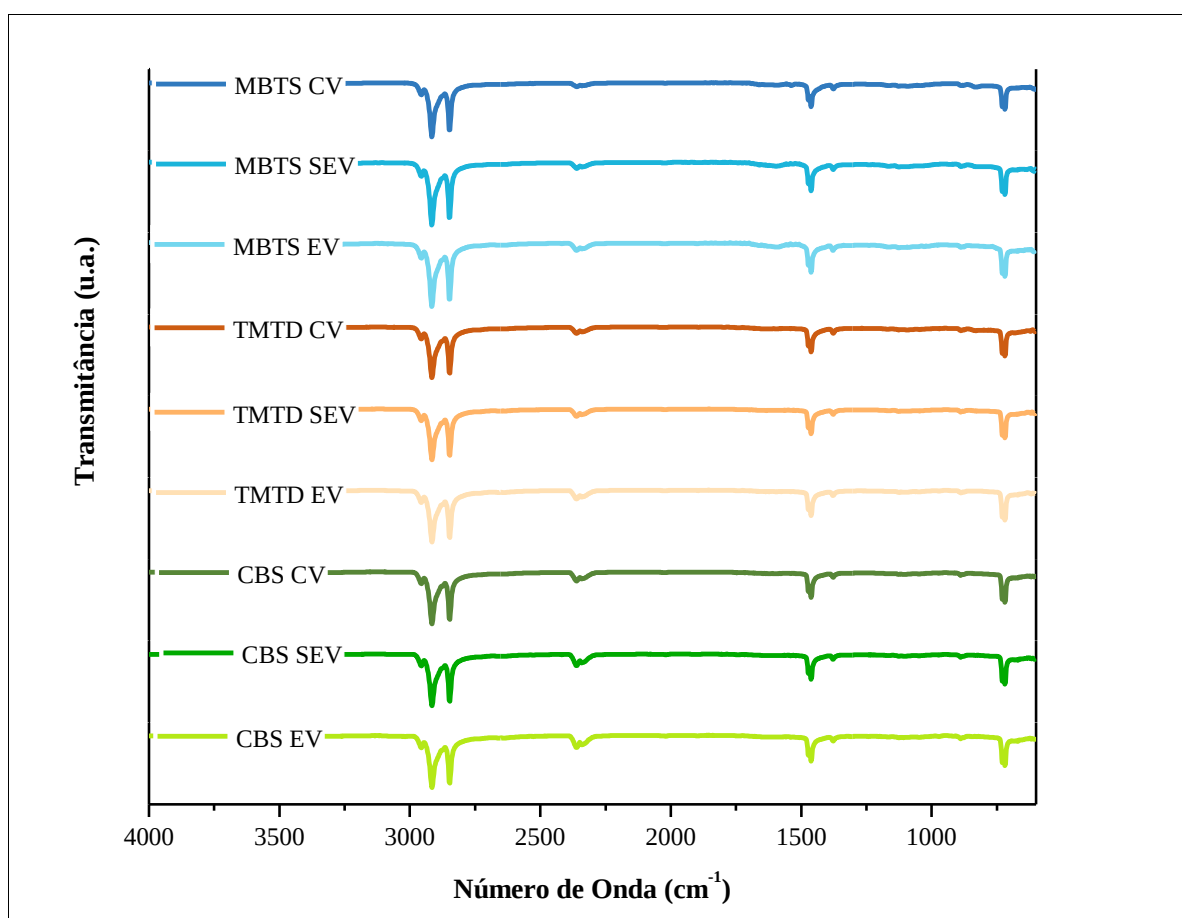
5.2 Análise Morfológica e Estrutural

Neste tópico serão mostrados os resultados dos estudos estruturais dos compostos de BN obtidos na espectroscopia do infravermelho, no modo de refletância total atenuada, e situados no intervalo de número de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} .

5.2.1 – Espectroscopia por FT-IR no modo ATR

A Figura 33 ilustra os principais espectros e a Tabela 13 identifica os respectivos espectros da BN. Todos os compostos, apresentaram as principais bandas de transmitância correspondentes a BN vulcanizada, e sem alterações em suas estruturas químicas.

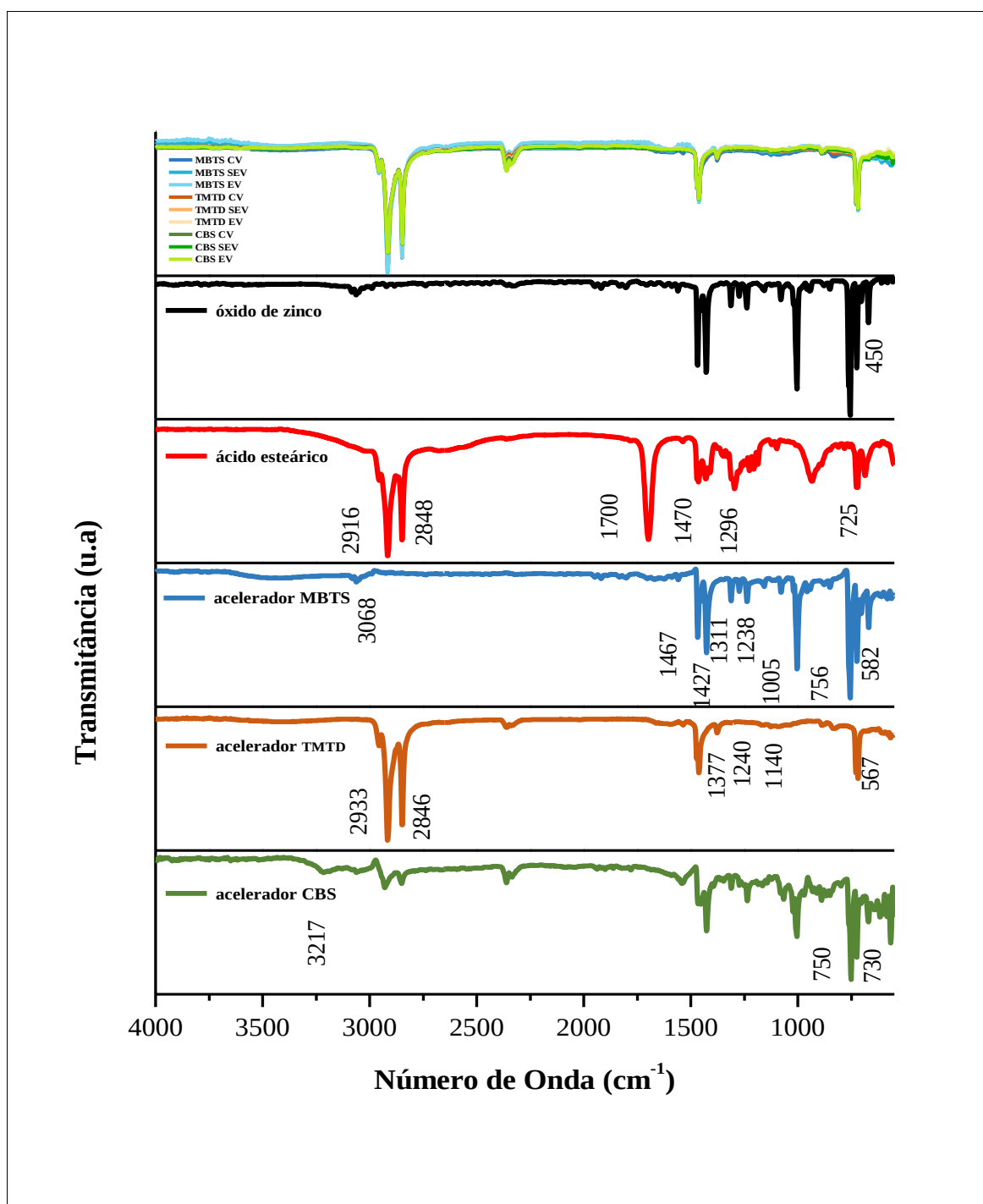
Figura 33 - Espectros do composto de BN vulcanizada em seus respectivos sistemas de reticulação.



Fonte: Autoria própria.

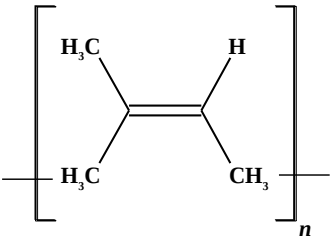
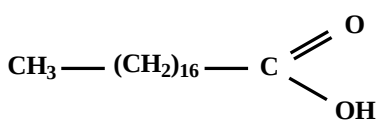
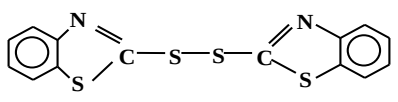
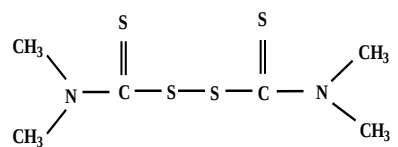
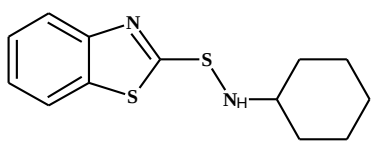
A Figura 34 ilustra a relação entre os espectros do infravermelho da BN vulcanizada com os principais espectros dos reagentes adicionados na formulação do composto e a Tabela 13 identifica esses espectros:

Figura 34 - Espectros do Infravermelho da BN vulcanizada em seus respectivos sistemas e reagentes de vulcanização.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 – Atribuição dos espectros do infravermelho da BN e seus reagentes.

Componente	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Borracha Natural (1,4 cis-poliisopreno) 	835	Deformação angular C=C-H [160,161,162]
	1377	Deformação assimétrica do -CH ₃ [73,161,163]
	1450	Deformação angular do -CH ₂ e vibração do tipo balanço do -CH ₃ [73,160,161]
	1664	Estiramento simétrico do C=C [161,162,163,164]
	2728	Deformação assimétrico do -CH ₃ [160,161]
	2847	Estiramento simétrico do -CH ₂ - [73,161,165,166]
	2914	Estiramento simétrico do -CH ₃ [161]
	2928	Estiramento assimétrico do -CH ₂ [161]
	2959	Estiramento axial assimétrico do C-H no -CH ₃ [73,160,161,162]
	3035	Estiramento axial simétrico da ligação =C-H [160,161,162,163,164]
Óxido de zinco Zn=O	450	Estiramento da ligação Zn-O [167,168]
Ácido esteárico 	725	Deformação tipo balanço no plano do grupo -CH-alifático (n>3) [169,10]
	1296	Flexão no plano de C-O e O-H do grupo carboxila (-COOH) [10,164,165]
	1470	Deformação C-O [169]
	1700	Estiramento C=O [164,165,169]
	2400 a 3390	Estiramento O-H [164]
	2848	Estiramento simétrico do -CH ₂ - [161,165,166]
	2916	Estiramento assimétrico -CH ₂ - [165,169]
Acelerador MBTS 	582	Estiramento do grupo S-S [166,170]
	756	Estiramento do grupo funcional -CH do anel benzênico [170]
	1005	Estiramento do grupo funcional C-S [170] e dobramento fora do plano do CH do anel benzênico [164]
	1238	Estiramento dos grupos C=S e CS [166,170]
	1311	Estiramento dos grupos C=N e C-N [10,164]
	1427	Estiramento do grupo funcional CN e ou CS [170]
	1467	Estiramento C=C do anel benzênico [164,170]
	3068	Estiramento CH do anel benzênico [164,170]
Acelerador TMTD 	567	Estiramento do grupo S-S [166,170]
	1140	Estiramento do grupo CN [164,166,170]
	1240	Estiramento dos grupos C=S e CS [166,170]
	1377	Estiramento -CH ₃ [170]
	2846	Estiramento simétrico do -CH ₂ - [161,165,166]
Acelerador CBS 	2933	Estiramento -CH ₃ [170]
	730	Vibração do tipo balanço do CH ₂ [166]
	750	Substituição de N ou S na posição orto do anel benzênico [166]
	800	Deformação do NH fora do plano [164]
	1543	Deformação do grupo NH [164]
	3217	Estiramento do grupo NH [164,166]

Fonte: Autoria própria.

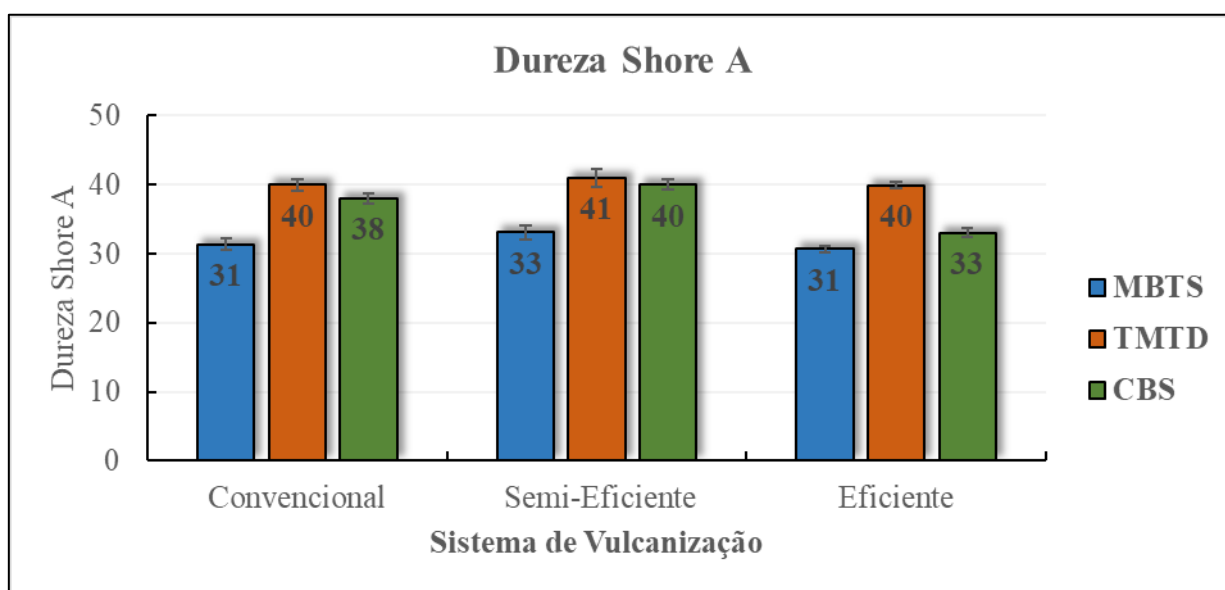
5.3 Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico dos compostos de BN foi avaliado por meio das técnicas de dureza na escala Shore A, resistência à abrasão, tensão versus deformação nas condições normais de temperatura e ensaios de tensão versus deformação nas condições de envelhecimento térmico acelerado.

5.3.1 Dureza Shore A

A Figura 35 ilustra os valores de dureza dos três aceleradores, nos três sistemas de vulcanização, e é semelhante à Figura 20 que ilustra as variações de torques dos compostos de BN, pois são grandezas físicas relacionadas com o grau de rigidez do vulcanizado [141].

Figura 35 - Valores de dureza na escala Shore A dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização.



Fonte: Autoria própria

Nas formulações propostas para os três sistemas de reticulação, compostos com MBTS, TMTD e CBS formaram vulcanizados com valores de dureza semelhantes e, praticamente não se alteraram com a taxa de acelerador/enxofre.

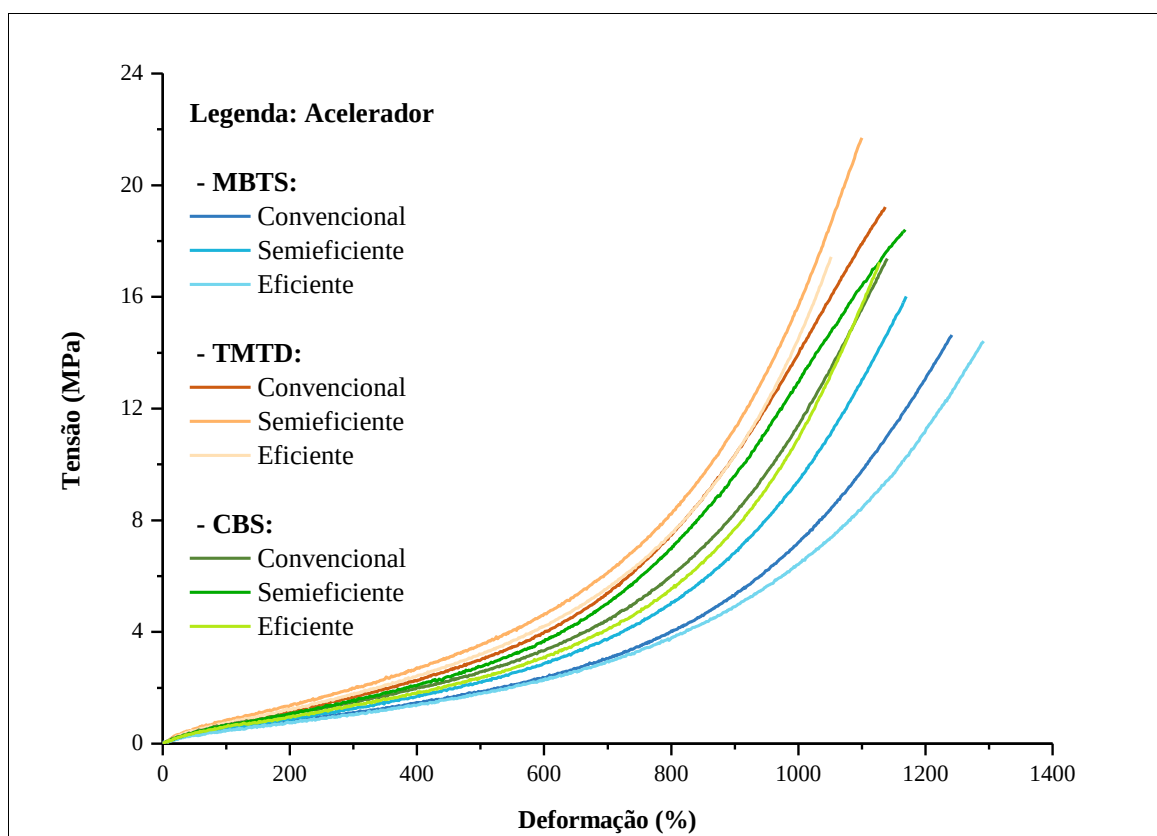
TMTD e CBS apresentaram maior variação de torque e, portanto, maior rigidez e dureza. A exceção é o CBS no sistema EV que apresentou menor variação de torque e, portanto, menor rigidez e dureza.

O MBTS, também apresentou a rigidez e os valores de dureza, praticamente inalterados nos três sistemas de reticulação, porém a sua dureza é inferior se comparadas ao TMTD e CBS, o que pode estar relacionado com a baixa reatividade química deste tipo de acelerador [171].

5.3.2 Ensaio de Resistência a Tração

A Figura 36 apresenta as curvas dos ensaios de resistência à tração e deformação dos compostos de BN vulcanizados por enxofre e acelerados por MBTS, TMTD e CBS, em seus respectivos sistemas de vulcanização.

Figura 36 - Curvas de tensão x deformação dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização.



Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar na Figura 36, que os compostos de BN apresentam grau de rigidez, na seguinte ordem: TMTD > CBS > MBTS, isso também ocorre em seus respectivos sistemas de vulcanização. Este fato pode estar relacionado com o maior grau de reticulação e quanto ao tipo de ligações cruzadas.

Os materiais vulcanizados por TMTD tendem a produzir tamanhos de ligações cruzadas mais curtas, porque atingem o tempo de cura mais rápido. 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 [96,153].

Os vulcanizados por MBTS apresentam maior elasticidade, 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 [30,84,85].

As curvas, da Figura 36, apresentam resultados estáveis com boa reprodutibilidade qualitativa e quantitativa. O eixo vertical mostra a tensão aplicada até a ruptura do composto de BN. E o eixo horizontal mostra o alongamento elástico medido por meio de um extensômetro. A partir desses dados, obtidos da média de 5 corpos de provas, para cada composto de BN, pode-se elaborar a Tabela 14 com as principais características de um ensaio de tensão x deformação.

Em todos os sistemas de vulcanização a deformação máxima, antes da ruptura, ficou acima de 1000% e a tensão máxima entre 14 MPa e 21 MPa, essas são características típicas de compostos de BN com boas propriedades elásticas [83].

Tabela 14 – Dados obtidos a partir dos ensaios de tensão versus deformação da BN vulcanizada em seus respectivos sistemas de reticulação.

Sistemas de Reticulação	Acelerador	Módulo de Tensão Elástica				Tensão Máxima	Deformação Máxima
		100%	300%	500%	1000%		
		(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
CV	MBTS	0,51	1,26	1,85	7,20	14,64 ± 0,57	1241,70 ± 6,63
	TMTD	0,69	1,68	2,99	13,96	19,22 ± 1,74	1136,70 ± 27,66
	CBS	0,68	1,49	2,58	11,40	17,37 ± 1,52	1140,03 ± 28,08
SEV	MBTS	0,53	1,24	2,21	9,41	16,01 ± 1,52	1170,03 ± 19,54
	TMTD	0,83	1,98	3,54	15,69	21,69 ± 3,93	1100,03 ± 35,33
	CBS	0,67	1,53	2,74	12,94	21,03 ± 3,19	1325,03 ± 22,69
EV	MBTS	0,47	1,03	1,78	6,42	14,42 ± 2,23	1291,70 ± 27,28
	TMTD	0,72	1,75	3,19	14,50	17,43 ± 2,15	1051,70 ± 28,10
	CBS	0,61	1,37	2,35	10,91	17,24 ± 2,31	1128,37 ± 30,76

Fonte: Autoria própria

Os módulos de tensão elástica a 100%, 300%, 500% e 1000% descreve a tensão necessária para produzir deformações a 100%, 300%, 500% e 1000% da dimensão original. 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. Os maiores valores de módulo de tensão foram obtidos para os sistemas compostos por TMTD e CBS do que MBTS, isso significa que para obter um mesmo valor de deformação é necessário aplicar maior tração para TMTD e CBS, o que explica a rigidez dos seus compostos.

Observa-se na Tabela 14, independentemente do tipo de acelerador, que os compostos de BN, apresentaram a seguinte sequência de resistência a tensão máxima, antes da ruptura: SEV > CV > EV. Portanto, o sistema semieficiente apresentou a melhor propriedade mecânica no que se refere a resistência à tração. Nesse sistema a proporção de enxofre e acelerador é equivalente, o que promove uma melhor distribuição e reação química entre os constituintes da BN, formando reticulados com quantidades equivalentes de cadeias longas (polissulfídicas) e curtas (di e monossulfídicas). O sistema SEV superou as expectativas em relação ao sistema CV, porque o sistema CV é conhecido por apresentar maiores quantidades

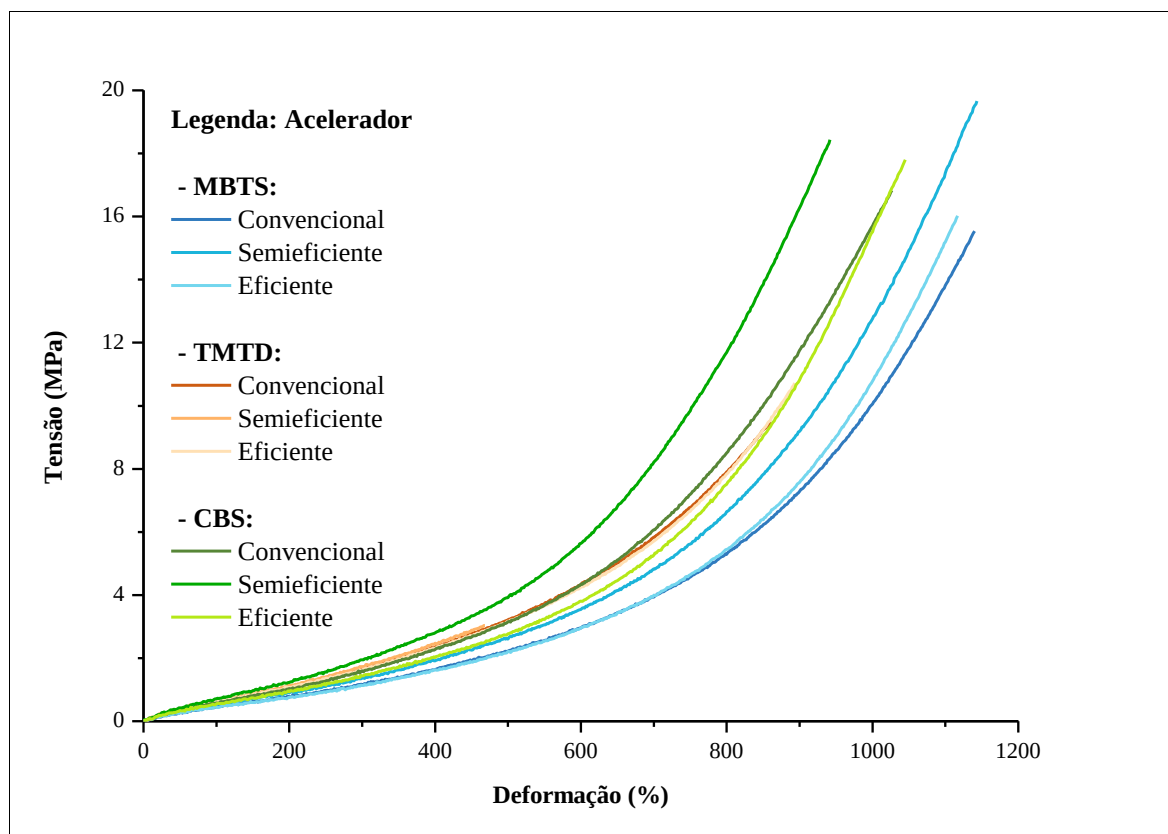
de cadeias polissulfídicas e emaranhamentos que diminuem a tensão na cadeia principal do polímero, conferindo resistência mecânica superiores quanto a tração [42,43,45].

Os resultados dos ensaios de tensão versus deformação estão de acordo com a Figura 20 que ilustra a variação de torque e com a Figura 35 que ilustra a dureza na escala Shore A, apresentando TMTD e CBS como compostos de vulcanizados responsáveis pelo aumento no grau de rigidez dos sistemas de reticulação CV, SEV e EV. E o MBTS como responsável pela baixa rigidez, mas com grande capacidade de alongamento.

5.3.3 Ensaio de Resistência a Tração com Envelhecimento Térmico Acelerado

A Figura 37 ilustra as curvas de tensão versus deformação após o processo de envelhecimento térmico acelerado.

Figura 37 - Curvas de tensão x deformação dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização após envelhecimento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se, que os vulcanizados por TMTD nos seus três sistemas de cura apresentou maior perda das propriedades mecânicas (tensão e deformação), pois a família dos aceleradores tiurans são termo sensíveis e se degradam rapidamente [30,83].

A Tabela 15, obtida da curva de tensão x deformação da Figura 37, apresenta os efeitos que a temperatura e o ambiente externo podem provocar nos compostos de BN.

Tabela 15 - Dados obtidos a partir dos ensaios de tensão versus deformação dos compostos de BN vulcanizados após ação do envelhecimento térmico acelerado em seus respectivos sistemas de reticulação.

Sistemas de cura		σ máx.1 antes	σ máx.2 depois	Perda tensão	ϵ máx.1 antes	ϵ máx.2 depois	Perda deform
		(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(%)	(%)
CV	MBTS	14,64 $\pm$ 0,57	15,54 $\pm$ 1,00	-6,15	1241,70 $\pm$ 6,6	1140,03 $\pm$ 9,89	8,19
	TMTD	19,22 $\pm$ 1,74	9,49 $\pm$ 3,20	50,62	1136,70 $\pm$ 27,7	860,03 $\pm$ 20,32	24,34
	CBS	17,37 $\pm$ 1,52	16,83 $\pm$ 2,45	3,11	1140,03 $\pm$ 28,08	1026,70 $\pm$ 23,1	9,94
SEV	MBTS	16,01 $\pm$ 1,52	19,66 $\pm$ 2,55	-22,80	1170,03 $\pm$ 19,54	1143,37 $\pm$ 28,75	2,28
	TMTD	21,69 $\pm$ 3,93	3,03 $\pm$ 0,61	86,03	1100,03 $\pm$ 35,33	466,70 $\pm$ 8,05	57,57
	CBS	21,03 $\pm$ 3,19	18,43 $\pm$ 3,34	12,36	1325,03 $\pm$ 22,69	941,70 $\pm$ 26,32	28,93
EV	MBTS	14,42 $\pm$ 2,23	16,02 $\pm$ 1,34	-11,10	1291,70 $\pm$ 27,28	1116,70 $\pm$ 14,45	13,55
	TMTD	17,43 $\pm$ 2,15	10,73 $\pm$ 2,45	17,05	1051,70 $\pm$ 28,10	893,37 $\pm$ 20,34	15,05
	CBS	17,24 $\pm$ 2,31	17,80 $\pm$ 2,2	-3,25	1128,37 $\pm$ 30,76	1045,03 $\pm$ 19,91	7,39

$\sigma_{\text{máx1}}$ = tensão máxima antes do envelhecimento; $\sigma_{\text{máx2}}$ = tensão máxima após envelhecimento; $\epsilon_{\text{máx1}}$ = deformação máxima antes do envelhecimento e $\epsilon_{\text{máx2}}$ = deformação máxima após envelhecimento.

Fonte: Autoria própria.

Os materiais vulcanizados por MBTS, apresentaram o processo de reticulação pós cura, onde o enxofre livre, ligações cíclicas, complexos ativos que não reagiram, por meio do calor fornecido, encontraram condições favoráveis e continuaram reagindo, promovendo novas ligações cruzadas, reforçando a propriedade tensora dos vulcanizados. Esse processo de pós cura, também ocorreu no sistema EV do CBS [32,172].

Para os três sistemas de reticulação por TMTD, houve a redução drástica na propriedade tensora, pois o calor fornecido após cura, degradou os compostos da BN. Isso também ocorreu nos sistemas CV e SEV do CBS [173].

Outra observação relacionada a forças tensoras e os efeitos térmicos causados na BN vulcanizada, mencionadas em literaturas, é a comprovação de que sistemas EV resistem mais aos efeitos térmicos e se degradam menos em relação aos sistemas CV e SEV [13,47].

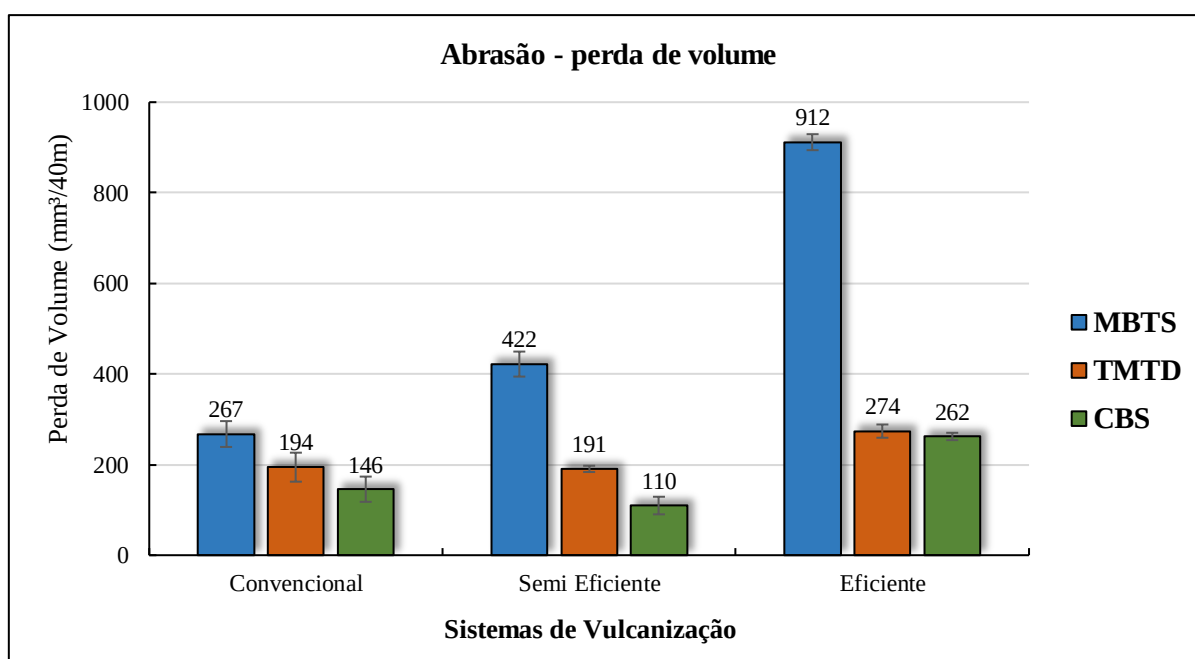
Em relação a perda da deformação, todos os compostos de BN, apresentaram diminuição na capacidade de se alongar causado pelos efeitos térmicos, sendo mais desfavorável para os compostos por TMTD [173].

5.3.4 Ensaio de Resistência à Abrasão

Foram realizados ensaios de resistência à abrasão, segundo norma ASTM D5963-04 [136], com o objetivo de investigar a perda de volume dos compostos de BN quando submetidos ao desgaste por atrito em uma superfície altamente abrasiva.

A perda de volume por desgaste abrasivo é ilustrada na Figura 38. Observa-se semelhanças no comportamento dos compostos de BN aceleradas com MBTS, TMTD e CBS em seus respectivos sistemas de vulcanização. As amostras apresentaram a seguinte sequência de perdas de volume mássico, nos três sistemas de reticulação: MBTS > TMTD > CBS.

Figura 38 - Perda de volume dos compostos de BN em seus respectivos sistemas de vulcanização.



Fonte: Autoria própria.

O sistema EV foi o que apresentou maior perda de volume mássico, resultado da predominância do tipo de ligação cruzada, formada em sua maioria por ligações monossulfídicas (C-S-C), que são conhecidas como sendo incapazes de troca, rearranjo ou ruptura para aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal [23,45].

O sistema SEV foi o que apresentou menor perda de volume mássico, com exceção do MBTS em relação ao sistema CV. No sistema SEV há um equilíbrio na quantidade de reagentes utilizados no preparo de sua composição, e o resultado é a equivalência na proporção entre os tipos de ligações cruzadas mono, di e polissulfídicas que são formadas. A heterogeneidade na matriz polimérica melhora a distribuição das ligações cruzadas e favorece as propriedades mecânicas, dinâmicas e flexibilidade [43]. A exceção para o MBTS, pode estar relacionado a baixa reatividade química deste tipo de acelerador [171].

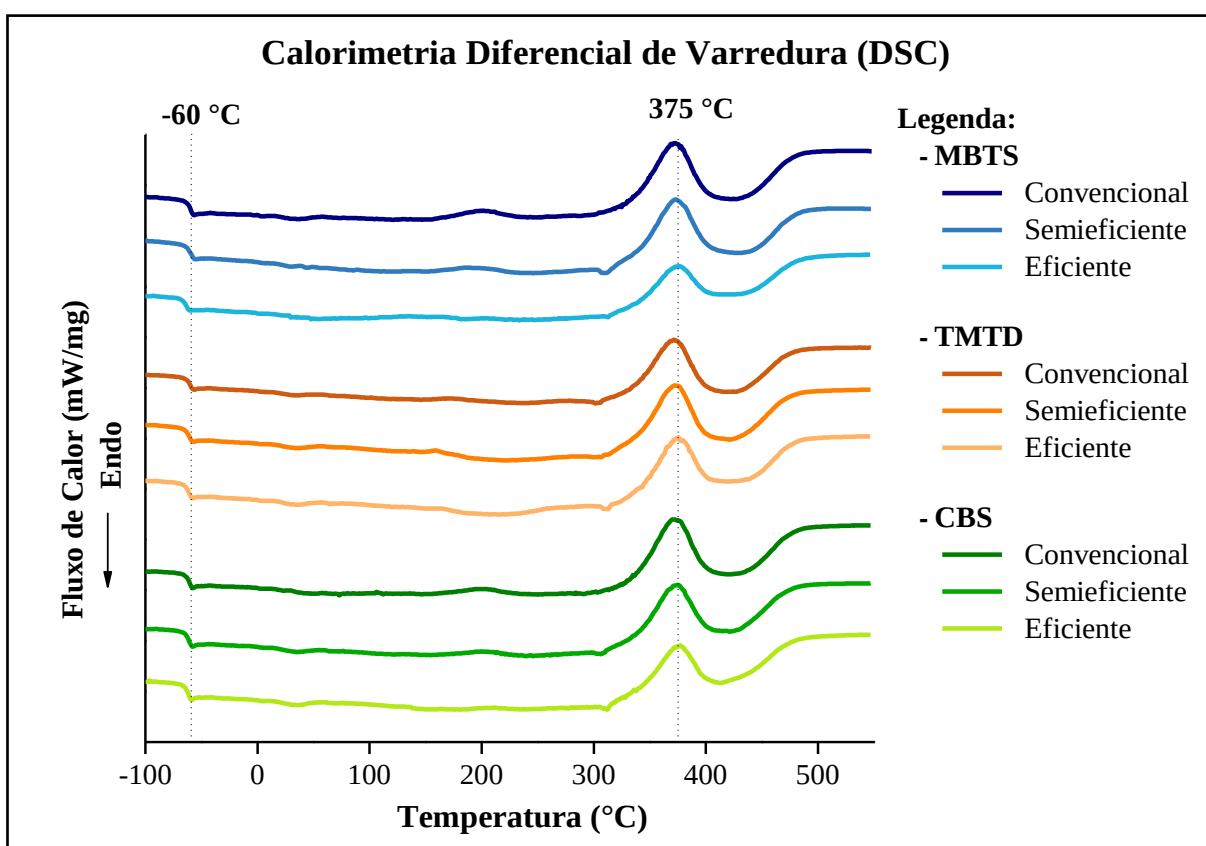
No sistema CV esperava-se encontrar menores valores de perda mássica em relação aos demais sistemas, devido à maior quantidade de enxofre em relação ao acelerador, e a formação de ligações cruzadas de cadeias mais longas, compostas por polissulfetos entre dois átomos de carbono (C-S_x-C, com $x \geq 3$). Esse tipo de reticulação aumenta a elasticidade da matriz polimérica, devido ao fato de que o esforço é primeiramente transmitido para as ligações cruzadas em torno da cadeia principal, e após seu rompimento, este esforço é transmitido mecanicamente para a cadeia principal, tornando o composto mais resistente ao desgaste por atrito [13,42].

5.4 Comportamento Térmico

5.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Nesta seção serão mostrados os resultados de DSC para os compostos de BN reticulados com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas CV, SEV e EV.

Figura 39 - Curvas de DSC da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente.



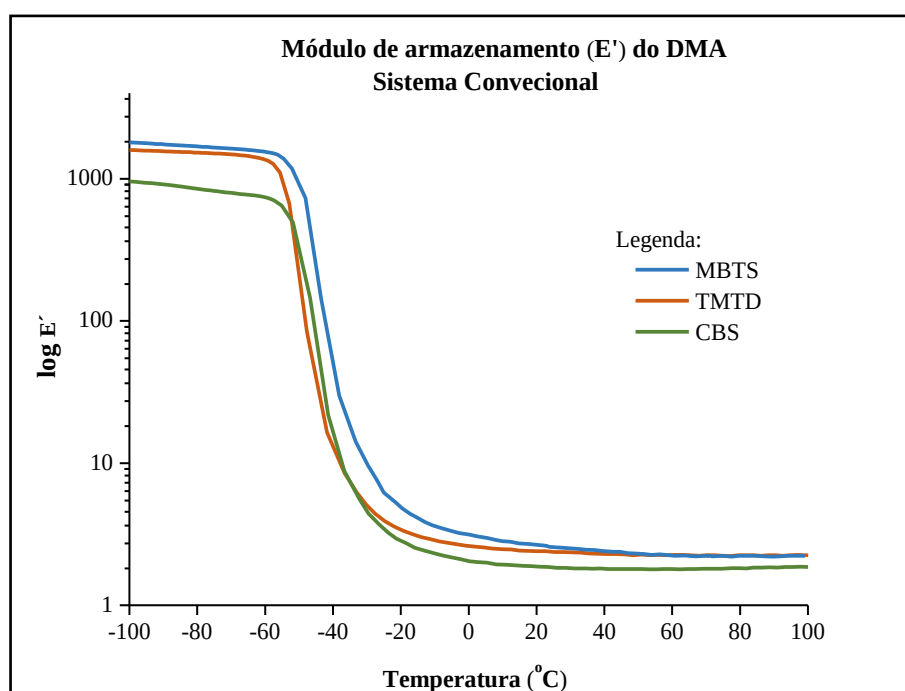
Fonte: Autoria própria.

A Figura 39, mostra os resultados obtidos para compostos de BN vulcanizadas em diferentes sistemas e diferentes aceleradores. Nas curvas de DSC, todas as amostras de BN com suas respectivas formulações e sistemas de vulcanização apresentam transição vítrea (T_g) em torno de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, como pode ser verificada pelo desnível observado na linha de base destas curvas. Esta faixa de temperatura está de acordo com valores encontrados na literatura para borracha natural vulcanizada [76,174,175]. Uma reação exotérmica é observada em $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ e está associada ao processo de degradação da cadeia polimérica da BN [176,177].

5.4.2 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

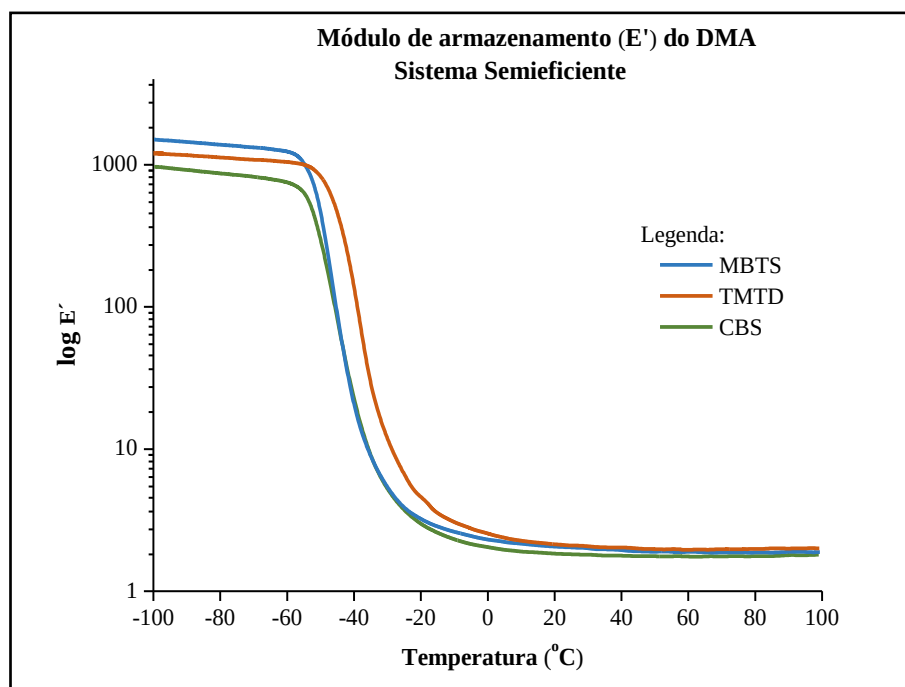
As curvas do módulo de armazenamento (E') em escala logarítmica são mostradas nas Figuras 40, 41 e 42. Esta técnica foi realizada para investigar as propriedades dos compostos de BN quando submetidos a uma tensão periódica com frequência e temperaturas controladas. Todos os compostos, nos seus respectivos sistemas de reticulação, apresentaram módulos de armazenamento próximo de 1000 MPa, com exceção do sistema eficiente (acelerador TMTD). Este módulo está relacionado com o estado vítreo da borracha, onde há restrições nos movimentos das cadeias moleculares. Para valores superiores da temperatura de transição vítreo, todos os compostos apresentaram uma queda abrupta do módulo de armazenamento, este decaimento, está relacionada com o aumento do grau de liberdade da movimentação das cadeias, em particular, as mais longas do polímero e da dissipação de energia mecânica, devido a relaxação das cadeias. As ligações predominantes, formadas em cada sistema de reticulação, não alteram significativamente o módulo de armazenamento.

Figura 40 - Curvas de módulo de armazenamento (E') da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização convencional.



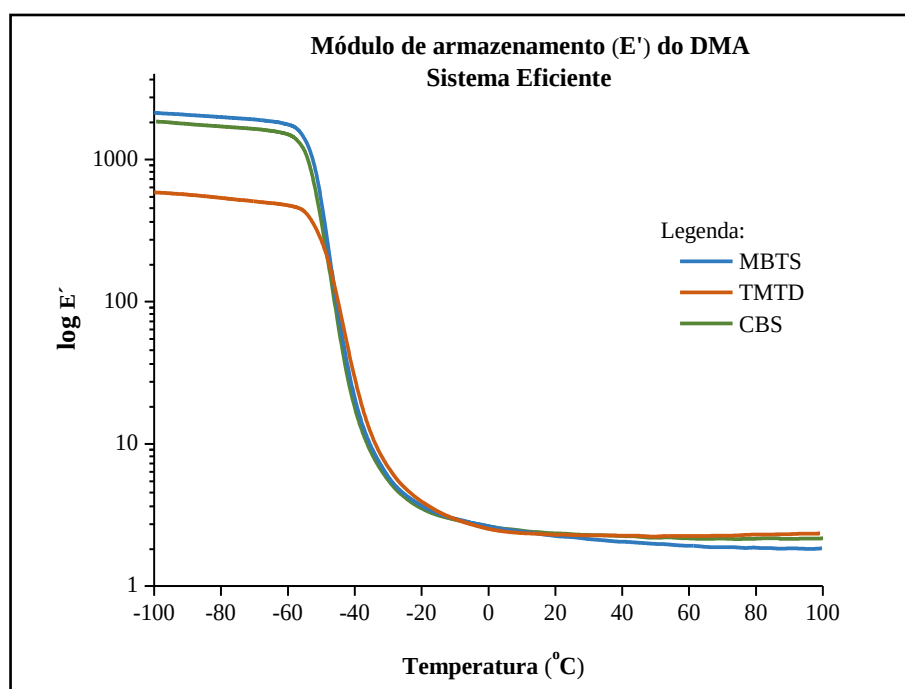
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Curvas de módulo de armazenamento (E') da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização semieficiente.



Fonte: Autoria própria.

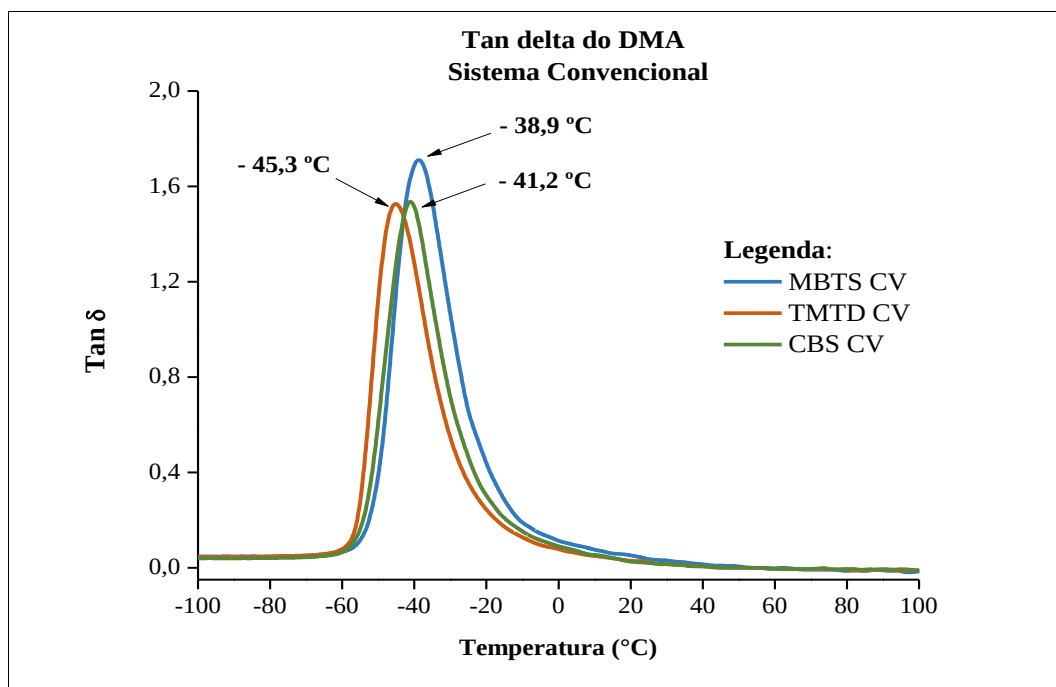
Figura 42 - Curvas de módulo de armazenamento (E') da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização eficiente.



Fonte: Autoria própria.

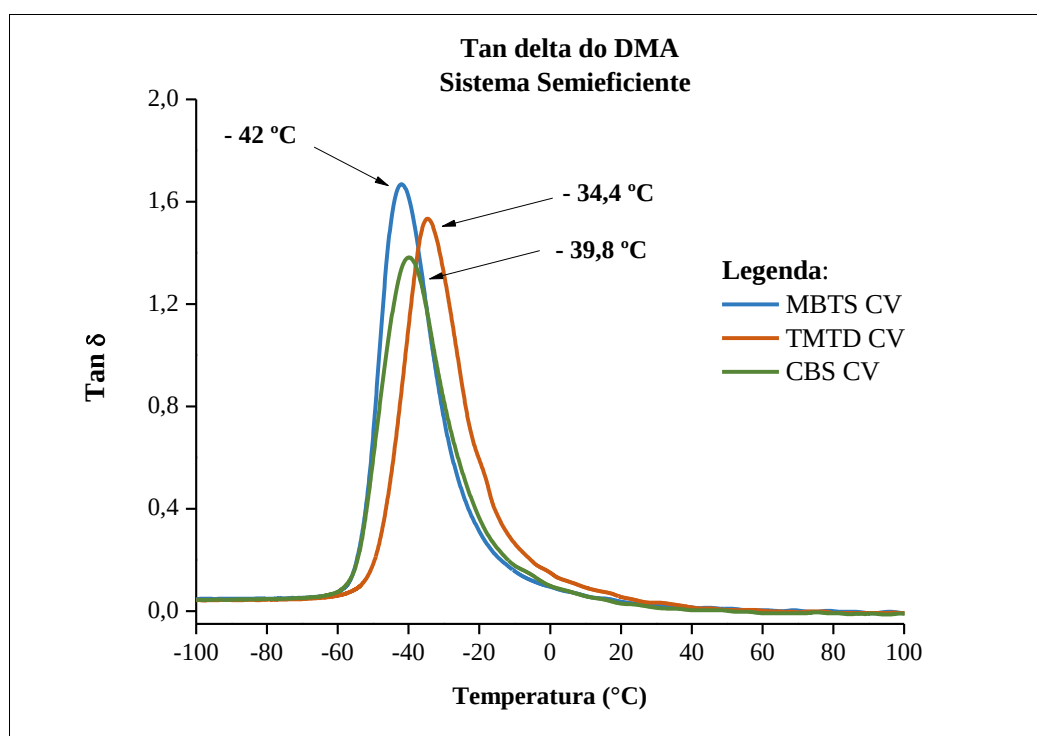
As curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura são mostradas nas Figuras 43, 44 e 45, e evidenciam o relaxamento das cadeias e a dissipação máxima da energia do sistema.

Figura 43 - Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização convencional.



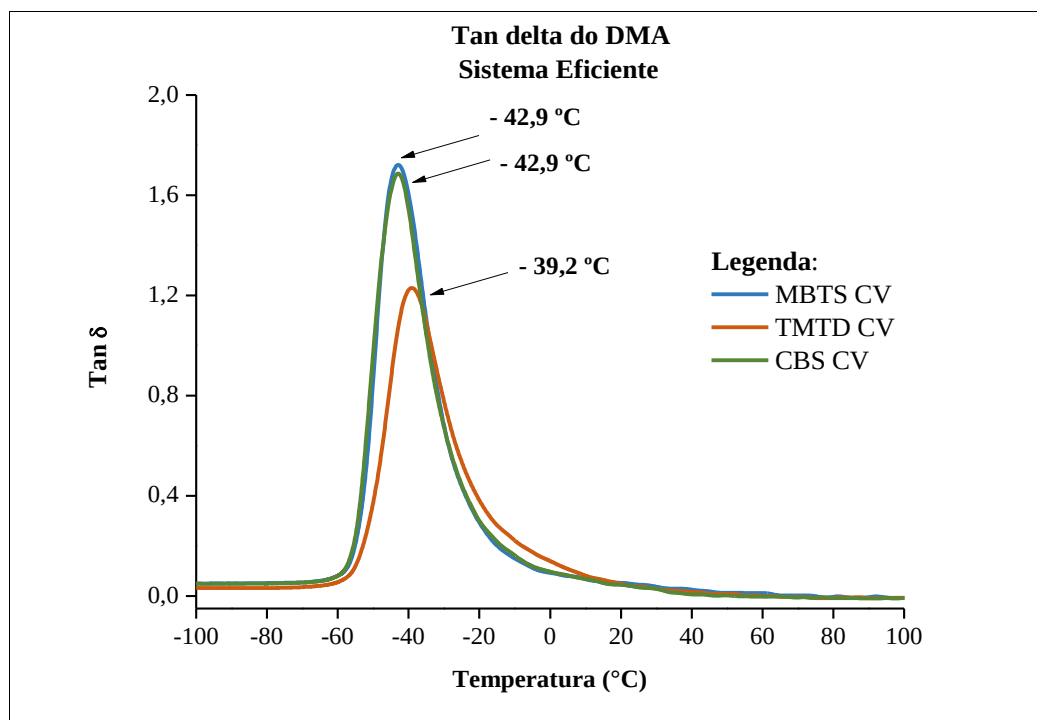
Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização semieficiente.



Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Curvas de tangente de delta ($Tan \delta$) da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS no sistema de vulcanização eficiente.



Fonte: Autoria própria.

Para todos os compostos a máxima dissipação térmica acontece com maior intensidade por volta da temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme mostram os picos das curvas de $Tan\delta$. Nesta faixa de temperatura ocorrem movimentos de rotação e translação das cadeias.

A Tabela 16 é obtida das informações contidas nas Figuras 43, 44 e 45 de $Tan\delta$ vs. temperatura, e dados obtidos das densidades de ligações cruzadas por RMN da Tabela 12.

Tabela 16 – Temperatura de Transição Vítrea dos compostos de BN determinadas por DMA e densidade de ligações cruzadas determinados por RMN.

Sistemas e Aceleradores	Temperatura de Transição Vítrea – Tg (°C)			Densidade de ligações cruzadas RMN ($10^{-4}\text{ mol cm}^{-3}$)		
	CV	SEV	EV	CV	SEV	EV
MBTS	-38,9	-42	-42,9	1,81±0,01	1,7±0,01	1,56±0,01
TMTD	-45,3	-34,4	-42,9	1,78±0,0	2,07±0,01	2,01±0,01
CBS	-41,2	-39,8	-39,2	1,73±0,01	2,02±0,01	1,97±0,01

Fonte: Autoria própria.

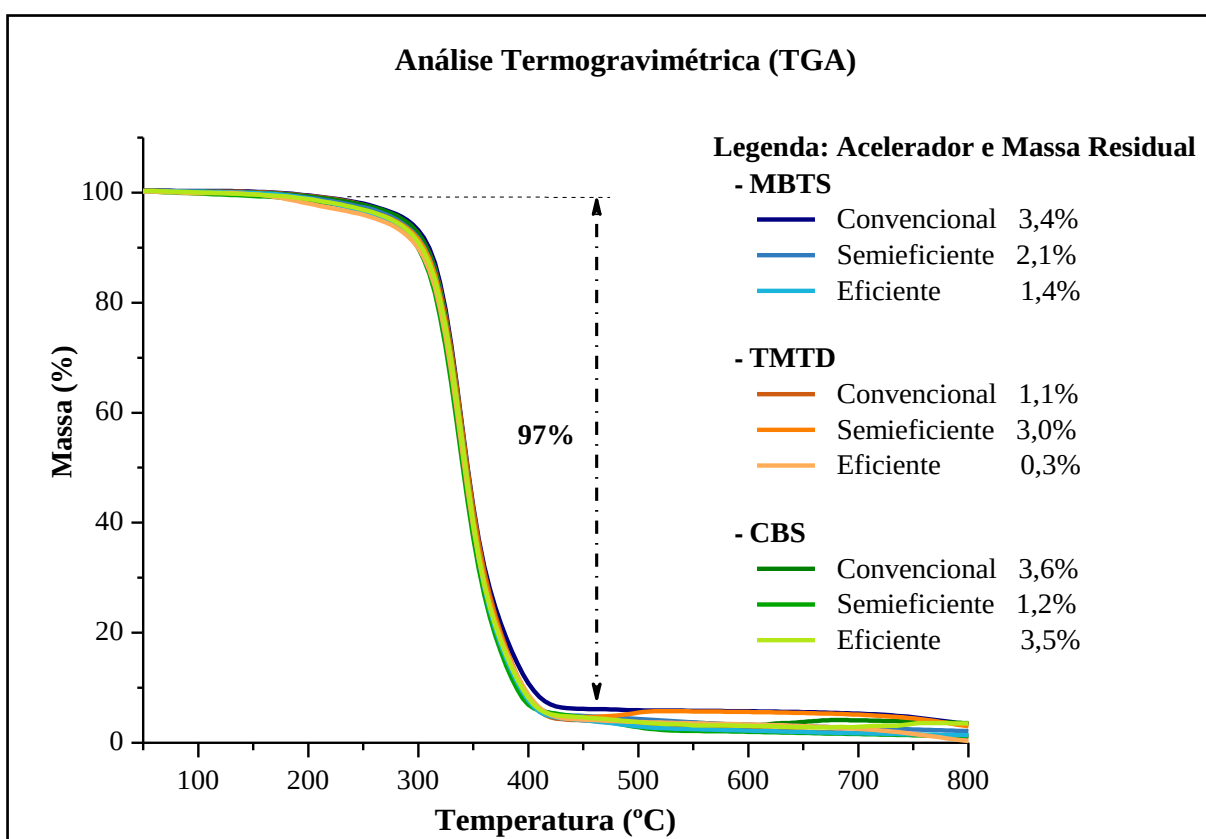
Observa-se nos compostos de BN vulcanizados, os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) aumentaram com o aumento da densidade de reticulação. A densidade de

reticulação restringe a mobilidade molecular dos segmentos poliméricos, sendo necessário fornecer mais energia térmica [178].

5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 46 são apresentadas as curvas referentes às perdas de massa das amostras nos seus respectivos sistemas de reticulação. As temperaturas de início da decomposição podem ser calculadas a partir de curvas TG extrapolando a curva na perda de massa inicial dos compostos de borracha natural, todos os compostos de BN apresentaram início de temperatura de degradação em torno de 210 °C.

Figura 46 - Curvas de TGA da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente.

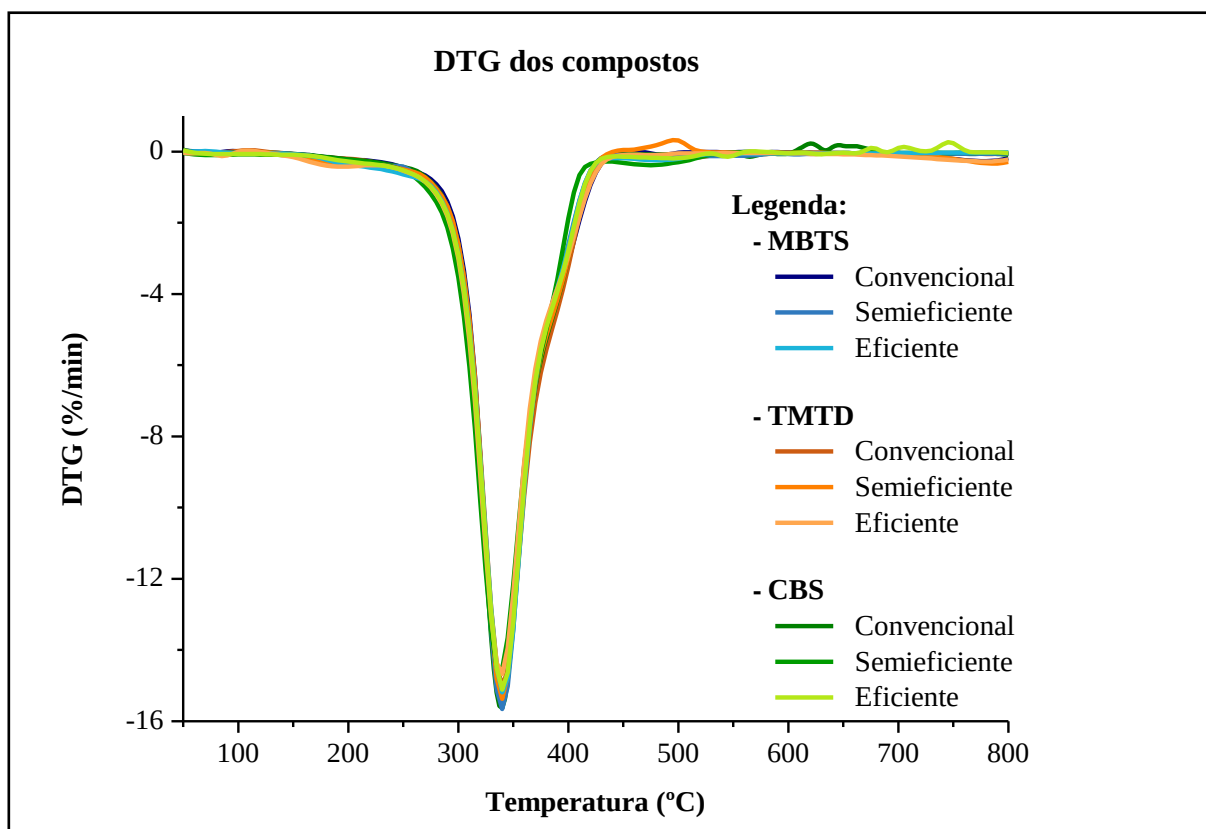


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 47, como podem ser observados, todos compostos de BN apresentam perda de massa mais acentuada na temperatura de 348 °C, como está evidenciada na curva da

primeira derivada (DTG). Esta perda está associada à degradação dos compostos orgânicos da cadeia polimérica da borracha, processo em que ocorrem cisão e degradação da cadeia com formação de pequenos segmentos de cadeia com radicais nas extremidades [176,177].

Figura 47 - Curvas de DTG da BN reticulada com enxofre e acelerados com MBTS, TMTD e CBS nos sistemas de vulcanização convencional, semieficiente e eficiente.



Fonte: Autoria própria.

Podemos verificar, observando as curvas, que os aceleradores, bem como o sistema de vulcanização não provocam alterações significativas no processo de degradação corroborando com os resultados obtidos por DSC.

6. CONCLUSÃO

Investigou-se o comportamento reométrico, mecânico e térmico da borracha natural vulcanizada, em três sistemas de reticulação: convencional (CV), semieiciente (SEV) e eficiente (EV), nos quais foram utilizados três tipos de aceleradores de uso comercial: dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS), dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e n-ciclohexil 2-benzotiazol (CBS).

Nas análises de reometria, o sistema SEV foi o que apresentou resultados superiores como: maior grau de reticulação num curto período de cura, tanto para o TMTD quanto para o CBS, formando cadeias poliméricas com mais ligações cruzadas químicas e com tamanhos de cadeias homogêneas. O aumento no grau de reticulação, influenciou diretamente as propriedades mecânicas do material vulcanizado, melhorando a rigidez, a dureza, a resistência por abrasão e a resistência à tração. Porém, após ensaios de envelhecimento térmico acelerado, apresentaram perdas nas suas propriedades de tração e alongamento, sendo mais evidenciado para o TMTD.

Quando se utilizou MBTS no sistema SEV o comportamento foi diferente, embora tenha formado reticulações num curto período de cura, se comparada com CV e EV, formou cadeias poliméricas heterogêneas, com tamanho e massa molecular média que varia com a quantidade de enxofre adicionado. E a baixa reatividade química de MBTS, influenciou na formação do material vulcanizado, resultando em propriedades mecânicas ruins, como: menor rigidez, menor dureza, maior perda por abrasão e diminuição da resistência à tração. Porém, apresentou maior capacidade ao alongamento, e após submissão aos ensaios de envelhecimento térmico acelerado, apresentou pós-cura, melhorando assim a resistência à tração.

Todos os vulcanizados produzidos, apresentaram o mesmo espectro do infravermelho (FT-IR modo ATR) das propriedades físico-químicas, características dos

compostos de borracha natural. A análise térmica por DSC não apresentou nenhuma variação significativa na temperatura de transição vítrea (T_g) ou comportamento térmico.

No DMA, todos os compostos, nos seus respectivos sistemas de reticulação, apresentaram módulos de armazenamento próximos de 1000 MPa, com exceção do sistema eficiente (acelerador TMTD). Este módulo está relacionado com a energia armazenada no estado vítreo da borracha, onde há restrições nos movimentos das cadeias moleculares. As curvas de $\tan \delta$ 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 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nos picos de $\tan \delta$ é possível observar que a T_g aumenta com aumento da densidade de reticulação.

Na Análise Termogravimétrica (TGA) todos os compostos de BN apresentam perda de massa mais acentuada na temperatura de $348\text{ }^{\circ}\text{C}$, como está evidenciada na curva da primeira derivada (DTG). Esta perda está associada à degradação da cadeia polimérica da borracha.

Portanto, é possível concluir que as características morfológicas e térmicas dos compostos de BN, não se alteram de modo significativo com a variação de enxofre e aceleradores. Porém, o tempo de cura, bem como as propriedades mecânicas do artefato produzido, em cada sistema de reticulação, podem ser melhoradas pela escolha do acelerador adequado.

A escolha do melhor sistema de reticulação utilizando aceleradores orgânicos, não está restrita apenas às propriedades mecânicas e térmicas do vulcanizado, mas está condicionada ao tipo de aplicação como: uso em contato com alimentos, fármacos, brinquedos e processamento por extrusora ou injetora, conforme mencionada na revisão bibliográfica.

7. TRABALHOS FUTUROS

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

- Quantificar os tipos de ligações cruzadas que são formadas (polissulfídicas, dissulfídicas e monossulfídicas) em cada sistema de vulcanização.
- Determinar a quantidade de enxofre livre em cada sistema de reticulação.
- Estudar os efeitos nas propriedades mecânicas e térmicas, utilizando a mesma formulação de reagentes e nos mesmos sistemas de vulcanização, com a adição de carga como o negro de fumo, carbonato de cálcio, celulose ou resíduos industriais não nocivos.
- Estudar os efeitos quando se utiliza binários de aceleradores.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARAÚJO, M. R.; NAVEIRO, R. M. **Desenvolvimento de novos materiais e novos produtos na indústria automobilística (1999)**. Anais do Encontro Nacional de Engenharia de Produção–Enegep, v.3.
- [2] DOSI, G. **A natureza do processo inovador. Mudança técnica e teoria econômica**, 1988.
- [3] MALDONADO, J. O. **Brasil face ao processo de globalização tecnológica**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1996.
- [4] IKEDA, Y. **Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR)**. In: Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. Woodhead Publishing, 2014. p. 119-134.
- [5] VAHDATI, N.; SAUNDERS, L. K. L. **High frequency testing of rubber mounts**. ISA transactions, v. 41, n. 2, p. 145-154, 2002.
- [6] WILLIAM, D. C. J.; CALLISTER, J. R. **Ciência e Engenharia de Materiais–Uma Introdução**, 9ª Edição. Editora LTC–Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 2015.
- [7] GORNI, A. A.; **A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo** Disponível em <http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html> acessado em 11 de setembro de 2019.
- [8] HAGE JR, Elias. **Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros**. Polímeros, v. 8, n. 2, p. 6-9, 1998.
- [9] GUJEL, A. A. **Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis**. Dissertação de mestrado. Universidade Caxias do Sul, RS, 2014.
- [10] MARKETS AND MARKETS – **Mercado de elastômeros** <<https://www.marketsandmarkets.com> > acessado em 11 de setembro de 2019.
- [11] MICROSOFT – **Cálculo do CAGR** <<https://support.office.com/pt-br/article/calcular-uma-taxa-de-crescimento-anual-composta-cagr-3ccb7cd3-39b3-49ee-8b38-c19972607dfa>> acessado em 11 de setembro de 2019.
- [12] STELESCU, M. D.; et al. **Influence of crosslinking method on the properties of natural rubber mixtures**. In: International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS). The National Research & Development Institute for Textiles and Leather-INCOTEX, 2016. p. 165-170.
- [13] YAHYA, YS R.; AZURA, A. R.; AHMAD, Z. **Effect of curing systems on thermal degradation behaviour of natural rubber (SMR CV 60)**. Journal of Physical Science, v. 22, n. 2, p. 1-14, 2011.
- [14] PINHEIRO, E.; PINHEIRO, F. S. V. – **Produção de Borracha** – Disponível em <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/179204/1/Producao-da-borracha.pdf>> acessado em 07 de setembro de 2019.
- [15] KINASIH, N. A.; FATHURROHMAN, M. Irfan. **Effect of curing systems on mechanical properties and n-pentane resistance of carbon black filled natural rubber vulcanizates**. Manuscript submitted for publication, Journal of Engineering and Science Research, 2015.
- [16] HIRATA, Y.; KONDO, H.; OZAWA, Y. **Natural rubber (NR) for the tyre industry**. In: Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. Woodhead Publishing, 2014. p. 325-352.
- [17] HEWITT N, CIULLO P. **Compounding precipitated silica in elastomers: theory and practice**: William Andrew; 2007.

- [18] KHANG, T. H.; ARIFF, Z. M. **Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 109, n. 3, p. 1545-1553, 2012.
- [19] AHSAN, Q.; MOHAMAD, N.; SOH, T. C. **Effects of accelerators on the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds**. International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, v. 12, p. 2954, 2015.
- [20] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. John Wiley & Sons, 2012.
- [21] SCHLÖGL, S. et al. **Entanglement effects in elastomers: macroscopic vs microscopic properties**. Macromolecules, v. 47, n. 9, p. 2759-2773, 2014.
- [22] DZULKIFLI, A. I.; SAID, C. M. S.; HAN, C. C. **Determination of Crosslink Concentration by Mooney-Rivlin Equation for Vulcanized NR/SBR Blend and its Influence on Mechanical Properties**. Malaysian Journal of Analytical Sciences, v. 19, n. 6, p. 1309-1317, 2015.
- [23] OLIVEIRA, M. A. de S.; et al. **Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 26, n. Supl, p. 43-48, 2016.
- [24] SETYORINI, I.; YUNIARI, A. **Determination of vulcanization rate constant, crosslink density, and free sulfur content on carbon black filled EPDM**. Majalah Kulit, Karet, dan Plastik, v. 33, n. 2, p. 93-98, 2017.
- [25] RODRIGUES, E. B. **Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2010.
- [26] SAE-OUI, Pongdhorn et al. **Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends**. Polymer Testing, v. 26, n. 8, p. 1062-1067, 2007.
- [27] GOYANES, S. et al. **Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends**. European Polymer Journal, v. 44, n. 5, p. 1525-1534, 2008.
- [28] PALATY, Shiny; JOSEPH, Rani. **Studies on xanthate/dithiocarbamate accelerator combination in NR/BR blends**. Journal of applied polymer science, v. 103, n. 6, p. 3516-3520, 2007.
- [29] APREM, A. S. et al. **A new binary accelerator system for sulphur vulcanization of natural rubber**. Kautschuk Gummi Kunststoffe, v. 52, n. 9, p. 576-582, 1999.
- [30] SADHAN, K.; WHITE, J. R. De **Rubber Technologist's Handbook**. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001.
- [31] APREM, A. S.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. **Recent developments in crosslinking of elastomers**. Rubber chemistry and technology, v. 78, n. 3, p. 458-488, 2005.
- [32] MARKOVIĆ, G. et al. **The effect of accelerators on curing characteristics and properties of natural rubber/chlorosulphonated polyethylene rubber blend**. Materials and Manufacturing Processes, v. 24, n. 10-11, p. 1224-1228, 2009.
- [33] GARBIM, V. J.; **Vulcanização: Teoria e Métodos** – CENNE. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/Borrachas/vulcanizacao-teoria-metodos>>, acessado em 07 de setembro 2019.
- [34] LANXESS – **Novas soluções para a indústria de processamento de borracha** – Disponível em <<https://lanxess.com/en/corporate/media/press-releases/2018-00052e/>>, acessado em 10 de setembro de 2019.

- [35] VOET, A. **Reforço de elastômeros por cargas: Revisão do período 1967–1976**. Journal of Polymer Science: revisões macromoleculares, v. 15, n. 1, p. 327-373, 1980.
- [36] JOSE, T. et al. **Nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanotubos de carbono multifuncionais. Culturas e produtos industriais**, v. 105, p. 63-73, 2017.
- [37] RATTANASOM, N.; POONSUK, A.; MAKMOON, T. **Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends**. Polymer testing, v. 24, n. 6, p. 728-732, 2005.
- [38] KIM, S. W.; HONG, K. H.; SEO, K. H. **Effects of ground rubber having different curing systems on the crosslink structures and physical properties of NR vulcanizates**. Materials Research Innovations, v. 7, n. 3, p. 149-154, 2003.
- [39] NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. **Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene–monomer blends**. Materials & Design, v. 53, p. 651-661, 2014.
- [40] ARAYAPRANEE, W.; N.; RANONG, N.; REMPEL, G. L. **Aplicação de cinzas de casca de arroz como cargas na indústria de borracha natural**. Jornal de ciência aplicada de polímeros, v. 98, n.1, p. 34-41, 2005.
- [41] WASILKOSKI, C. M. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. Curitiba/Pr, Brasil, 2006.
- [42] JUNGER, D. F. C. **Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos**. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- [43] KRUŽELÁK, J.; HUDEC, I.; **Vulcanization systems for rubber compounds based on IIR and halogenated IIR: an overview**. Rubber Chemistry and Technology, v. 91, n. 1, p. 167-183, 2018.
- [44] AKROCHEM – **Curing with sulfur and sulfur donor systems**. Disponível em <www.akrochem.com/pdf/technical_papers/curing_w_sulfur.pdf>, acessado em 10 de janeiro de 2018.
- [45] ARVIND MAFATLAL GROUP – **Vulcanization & Accelerators**. Disponível em <<http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>>, acessado em 10 de janeiro de 2018.
- [46] FORMELA, K.; et al. **Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems**. Iranian Polymer Journal, v. 24, n. 4, p. 289-297, 2015.
- [47] HONORATO, L. R. et al. **Effect of the cure system on aging resistance of natural rubber compounds**. Journal of Elastomers & Plastics, p. 0095244319859604, 2019.
- [48] HOWSE, S. et al. **Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber, Part II: A sulfur donor system**. Rubber Chemistry and Technology, 2019.
- [49] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciências dos polímeros**. 2a edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, v. 1, 2006.
- [50] GOUVEIA FILHO, M. D. **Caracterização do sinal de emissão acústica proveniente da deformação axial em poço de visita de polietileno**. 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- [51] FREITAS, R. L. M. **Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

- [52] SIEMENS – **Production of synthetic rubber**. Disponível em < <https://pdfs.semanticscholar.org/ede2/eccc10fd23aaf1dd7a11a1d83a18abe683d5.pdf> > acessado em 13 de setembro de 2019.
- [53] VERHEYE, W. **Growth and production of rubber** In: Land use, land cover and soil science. UNESCO-EOLSS editors, 2010.
- [54] MORTON, M. **History of synthetic rubber**. Journal of Macromolecular Science—Chemistry, v. 15, n. 7, p. 1289-1302, 1981.
- [55] BRYDSON, John Andrew. **Rubber chemistry**. 1978.
- [56] SIMPSON, Richard B. (Ed.). **Rubber basics**. iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [57] ICB BORRACHAS – **Conheça os diferentes tipos de borrachas sintéticas**. Disponível em < <https://ibcborrachas.com.br/pt/diferentes-tipos-borrachas-sinteticas/> > acessado em 14 de setembro de 2019.
- [58] OHM, R. F. (Ed.). **The Vanderbilt Rubber Handbook**. RT Vanderbilt Company, 1990.
- [59] SUBRAMANIAM, A. in **Rubber Technology**, 3rd Edition, Ed., M. Morton, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, 179.
- [60] D. R. St. Cyr in Kirk-Othmer: **Encyclopedia of Chemical Technology**, Volume 20, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1982, 468.
- [61] HOFFMAN, W. **Rubber technology handbook**, Hanser. New York, p. 239, 1989.
- [62] ALVES, M. R. da C. et al. **Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entre-safra num mesmo composto**. 2004.
- [63] TILLEKERATNE, L. M. K., **Handbook of Rubber: Processing Technology**. Rubber Research Institute of Sri Lanka, V. 2, 2003.
- [64] COSTA, H. M. Da; et al. **Aspectos históricos da vulcanização**. Polímeros: ciência e tecnologia, v. 13, n. 2, 2003.
- [65] DE SOUZA G., P.; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A. A. **Origem, variabilidade e domesticação da Hevea; uma revisão**. Pesquisa agropecuária brasileira, v. 25, n. 2, p. 135-156, 1990.
- [66] AGOSTINI, D. L. da S. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. 2009.
- [67] MARTIN, N. B.; ARRUDA, S. T. **A produção brasileira de borracha natural: situação atual e perspectivas**. Informações Econômicas, v. 23, n. 9, p. 9-55, 1993.
- [68] ALEM, H. M. et al. **Avaliação de clones de seringueira para a região noroeste do Estado de São Paulo**. Ceres, v. 62, n. 5, 2015.
- [69] RURAL PECUÁRIA. **Borracha natural e látex são destaques em pesquisa da CNA**. Disponível em < <http://ruralpecuaria.com.br/tecnologia-e-manejo/seringueira/borracha-natural-e-latex-sao-destaques-em-pesquisa-da-cna.html> >, acessado em 18 de março de 2018.
- [70] ALVES, M. R. da C.; et al. **Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entre-safra num mesmo composto**. 2004.

- [71] MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. **Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono**. Revista Virtual de Química, Curitiba, p. 73-96, 2017.
- [72] BERTHELOT, K. et al. **Hevea brasiliensis REF (Hev b 1) and SRPP (Hev b 3): an overview on rubber particle proteins**. Biochimie, v. 106, p. 1-9, 2014.
- [73] DALL'ANTONIA, A. C.; et al. **Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600**. Polímeros, p. 63-71, 2009.
- [74] GUISE-RICHARDSON, Cai. **Redefinindo a vulcanização: Charles Goodyear, Patents, and Industrial Control**, 1834-1865. Tecnologia e Cultura, v. 51, n. 2, p. 357-387, 2010.
- [75] GABRIEL, C. F. S.; et al. **Estudo da cinética de vulcanização de composições com diferentes tipos de borrachas nitrílicas**. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis-SC, 2013.
- [76] SANTOS, R. J. dos. **Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos**. 2014.
- [77] KRUŽELÁK, J.; SÝKORA, R.; HUDEC, I. **Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems**. Rubber chemistry and technology, v. 90, n. 1, p. 60-88, 2017.
- [78] GRISON, E. C.; **Borrachas e seus aditivos: Componentes, influências e seus segredos**. Editora Suliani; Porto Alegre-RS, 2010.
- [79] MORAES, C. T. de. **Substituição de aceleradores formadores de nitrosaminas na produção de compostos elastoméricos**. 2017.
- [80] DATTA, R. N.; **Rubber curing system**. Editora Rapra review reports, v. 12, n. 12, 2002.
- [81] KOMATSU, T. **Vulcanization accelerators**. Nippon Gomu Kyokaishi, v. 82, n. 1, p. 33-38, 2009.
- [82] NORMA, **ASTM D4818(89)** Classificação padrão para materiais compostos de borracha - aceleradores de vulcanização, ASTM American Society for Testing and Materials, 2017.
- [83] CAETANO, M. J. L.; **Classificação dos aceleradores**. Disponível em <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/aceleradores-de-vulcanizacao/classificacao-dos-aceleradores/>>, acessado em 22 de janeiro de 2018.
- [84] 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.
- [85] GARBIM, V. J.; **Aceleradores para indústria de borracha – CENNE**. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/Borrachas/aceleradores-para-a-industria-da-borracha>>, acessado em 15 de fevereiro de 2018.
- [86] ARAVANIS, A. E. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo**. 2006.
- [87] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. **O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 4, p. 299-304, 2006.
- [88] VALLAT, M. F.; RUCH, F.; DAVID, M. O. **A structural study of EPDM networks—the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure**. European polymer journal, v. 40, n. 7, p. 1575-1586, 2004.
- [89] HERMENEGILDO, G. **Desenvolvimento de uma formulação elastomérica de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas**. 2018.

- [90] A. Y. Coran, 7 - **Vulcanization A2** - Mark, James E. Academic Press: Burlington, 2005.
- [91] FAGUNDES, E. C. M. **Estudo do sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS)/enxofre na vulcanização da borracha natural**. 1999.
- [92] 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.
- [93] GUJEL, A. A. **Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis**. 2014.
- [94] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. **Vulcanization and crosslinking in elastomers**. Progress in polymer science, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997.
- [95] BUDEMBERG, E. R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [96] MORRISON, N. J.; PORTER, M. **Zinc accelerator complex**. Rubber Chemistry and Technology, p. 63 V. 57, 1984.
- [97] PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A. **Zinc accelerator complex**. Rubber Chemistry and Technology, p. 467 V. 45, 1972.
- [98] NORMA, **ASTM D3182-15** Prática padrão para borracha - materiais, equipamentos e procedimentos para misturar compostos padrão e preparar folhas vulcanizadas padrão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.
- [99] CAETANO, M. J. L.; **Misturadores abertos**. Disponível em <<https://www.ctborracha.com/processos/mistura/tipos-de-misturadores/misturadores-abertos/>>, acessado em 10 de fevereiro de 2020.
- [100] NORMA, **ASTM D2084-17** Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Vulcanização Usando Medidor de Cura de Disco Oscilante, ASTM American Society for Testing and Materials, 2017.
- [101] GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. **Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.14, n.4, p.289-294, 2004.
- [102] MANSILLA, M. A et al. **Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties**. Polymer Testing, v. 63, p. 150-157, 2017.
- [103] VIEYRES, A.; et al. **Sulfur-cured natural rubber elastomer networks: correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques**. Macromolecules, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013.
- [104] FLORY, P. J.; REHNER JR, J. **Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity**. The journal of chemical physics, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943.
- [105] NORMA, **ASTM D297-15**, Métodos de Teste Padrão para Produtos de Borracha - Análise Química, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [106] NORMA, **ASTM D792-13**, Métodos de Teste Padrão para Densidade e Gravidade Específica (Densidade Relativa) de Plásticos por Deslocamento, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [107] CLARO NETO, S. **DMA: o que é preciso saber antes de sua utilização**. Brazilian Journal of Thermal Analysis-BJTA, v. 1, n. 1, p. VII-X, 2012.

- [108] KHONAKDAR, H. A. et al. **An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene**. Polymer, v. 44, n. 15, p. 4301-4309, 2003.
- [109] MENARD, K. P.; MENARD, N. **Análise mecânica dinâmica**. Enciclopédia de Química Analítica: Aplicações, Teoria e Instrumentação, p. 1-25, 2006.
- [110] FLORY, P. J. **Molecular theory of rubber elasticity**. Polymer, v. 20, n. 11, p. 1317-1320, 1979.
- [111] MCCRUM, N. G. et al. **Principles of polymer engineering**. Oxford University Press, USA, 1997.
- [112] CRAWFORD, R. J. **Engenharia de plásticos**. Elsevier, 1998.
- [113] ABD-EL SALAM, F. et al. **Effect of the vulcanizing system on the mechanical properties of butyl rubber/ethylene propylene diene monomer-carbon black blends**. Journal of applied polymer science, v. 90, n. 6, p. 1539-1544, 2003.
- [114] TA INSTRUMENTS. Disponível em <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/Introduction-to-Dynamic-Mechanical-Analysis_Akron-Workshop.pdf> Acessado em 28 de setembro de 2019.
- [115] THOMAZI, D. A. F. **Análises experimentais e numéricas de compostos elastoméricos**. 2009.
- [116] HAGEN, R.; SALMÉN, L.; STENBERG, B. **Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 34, n. 12, p. 1997-2006, 1996.
- [117] PRIME, R. B. **Dynamic mechanical analysis of thermosetting materials**. 2005.
- [118] DZULKIFLI, A. I.; SAID, C. M. S.; HAN, C. C. **Determination of Crosslink Concentration by Mooney-Rivlin Equation for Vulcanized NR/SBR Blend and its Influence on Mechanical Properties**. Malaysian Journal of Analytical Sciences, v. 19, n. 6, p. 1309-1317, 2015.
- [119] EL-SABBAGH, SH a; YEHA, A. A. **Detection of crosslink density by different methods for natural rubber blended with SBR and NBR**. Egyptian Journal of Solids, v. 30, n. 2, p. 157-173, 2007.
- [120] XIA, Z. et al. **Determination of crosslinking density of hydrogels prepared from microcrystalline cellulose**. Journal of Applied Polymer Science, v. 127, n. 6, p. 4537-4541, 2013.
- [121] TRELOAR, L. R. G. **The physics of rubber elasticity**. Oxford University Press, USA, 1975.
- [122] TANASI, P. et al. **Thermo-reversible crosslinked natural rubber: A Diels-Alder route for reuse and self-healing properties in elastomers**. Polymer, v. 175, p. 15-24, 2019.
- [123] SOMBATSOMPOP, N. **Practical Use of the Mooney-Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates**. J. Sci. Soc. Thailand, v. 24, n. 3, p. 199-204, 1998.
- [124] SOMBATSOMPOP, N. **Analysis of cure characteristics on cross-link density and type, and viscoelastic properties of natural rubber**. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 37, n. 3, p. 333-349, 1998.
- [125] BOBEAR, W. J. **Chain density in rubber networks**. Rubber Chemistry and Technology, v. 40, n. 5, p. 1560-1569, 1967.
- [126] CHAN, B. L. et al. **The influence of curing systems on the properties of natural rubber**. In: Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1974. p. 61-86.

- [127] COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D. **RMN no domínio do tempo: fundamentos e aplicações offline e online**. Embrapa Instrumentação-Capítulo em livro científico (ALICE).
- [128] HERNÁNDEZ, M.; et al. **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*, v. 68, p. 90-103, 2015.
- [129] CUNHA, G. P. da. **Estudo da microestrutura e dinâmica molecular do Poly (3-(2'-ethylhexyl) thiophene) (P3EHT) via ressonância magnética nuclear**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2016.
- [130] SHAPIRO, Y. E. **Progress in Polymer Science Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach**. *Progress in Polymer Science*, v. 36, n. 9, p. 1184–1253, 2011.
- [131] NORMA, **ASTM D2240-15e1** Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Durômetro Dureza, ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.
- [132] NORMA, **ASTM D412 -16** Métodos de teste padrão para elastômeros de borracha e termoplásticos vulcanizados - tensão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2016.
- [133] WALLAUER, F. A. **Estudo e avaliação da adição de cinza de casca de arroz à borracha “EPDM”**. 2011.
- [134] SILVA, L. F. M. et al. **Manufacturing of quality specimens**. Disponível em <<https://download.e-bookshelf.de/download/0000/7534/37/L-X-0000753437-0001828949.XHTML/index.xhtml>> Acessado em 10 de fevereiro de 2020.
- [135] NORMA, **ASTM D573-04** Método de Teste Padrão para Borracha - Deterioração em um Forno de Ar, ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.
- [136] NORMA, **ASTM D5963-04** Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Resistência à Abrasão (Rotary Drum Abrader), ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.
- [137] BUZETO, F. A. **Modificação de superfície da borracha natural por descarga corona**. 2007. 67f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- [138] ABD, A. A. **Study the Effect of Mica as Filler in Natural Rubber properties**. *Journal of University of Babylon*, v. 24, n. 3, p. 773-781, 2016.
- [139] THULASIMANI, C; et al. **Fabrication and characterization of natural rubber/Imperata cylindrica cellulose fiber biocomposites**. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 10, n. 5, p. 716-723, 2015.
- [140] MOTTAGHI, M. et al. **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 & Plastics*, v. 44, n. 5, p. 443-451, 2012.
- [141] DA COSTA, H. M. et al. **Rice husk ash filled natural rubber. III. Role of metal oxides in kinetics of sulfur vulcanization**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, n. 6, p. 1519-1531, 2003.
- [142] OOI, Zhong Xian; ISMAIL, Hanafi; BAKAR, Azhar Abu. **Curing characteristics, mechanical, morphological, and swelling assessment of liquid epoxidized natural rubber coated oil palm ash reinforced natural rubber composites**. *Polymer Testing*, v. 33, p. 145-151, 2014.
- [143] MORTON, Maurice (Ed.). **Rubber technology**. Springer Science & Business Media, 2013.
- [144] ABHITHA, K.; THOMAS, K. **Safe vulcanization system for heat resistant natural rubber products for engineering applications**. *American Journal of Engineering Research*, v. 3, p. 13, 2013.

- [145] BESGHINI, D.; MAURI, M.; SIMONUTTI, R. **Time domain NMR in polymer science: from the laboratory to the industry**. Applied Sciences, v. 9, n. 9, p. 1801, 2019.
- [146] DIBBANTI, M. **Study of polymer cross-link density by time domain NMR spectroscopy**. 2015.
- [147] SALEESUNG, T.; et al. **Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber**. Polymer, v. 56, p. 309-317, 2015.
- [148] MORDVINKIN, A.; SAALWÄCHTER, K. **Observação microscópica da função de autocorrelação da orientação segmentar para cadeias poliméricas entrelaçadas e restritas**. The Journal of Chemical Physics, v. 146, n. 9, p. 094902, 2017.
- [149] MANSILLA, M. A.; et al. **Effect of entanglements in the microstructure of cured NR/SBR blends prepared by solution and mixing in a two-roll mill**. European Polymer Journal, v. 81, p. 365-375, 2016.
- [150] SAALWÄCHTER, K. **Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials**. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, v. 51, n. 1, p. 1-35, 2007.
- [151] SCHLÖGL, S.; et al. **Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices**. Polymer, v. 55, n. 22, p. 5584-5595, 2014.
- [152] BATEMAN, L. **The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances**, Ed., Wiley, New York, 1963.
- [153] MORRISON, N. J.; PORTER, M. **Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization**. Rubber chemistry and technology, v. 57, n. 1, p. 63-85, 1984.
- [154] BOONKERD, K.; DEEPRASERTKUL, C.; BOONSOMWONG, K. **Effect of sulfur to accelerator ratio on crosslink structure, reversion, and strength in natural rubber**. Rubber Chemistry and Technology, v. 89, n. 3, p. 450-464, 2016.
- [155] NASIR, M.; TEH, G. K. **The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber**. European polymer journal, v. 24, n. 8, p. 733-736, 1988.
- [156] MORI, M. **Study of vulcanization and degradation chemistry in natural rubber by solid-state ¹³C NMR and physical property measurements**. Rubber chemistry and technology, v. 76, n. 5, p. 1259-1275, 2003.
- [157] DIBBANTI, M. **Study of polymer cross-link density by time domain NMR spectroscopy**. 2015.
- [158] VALENTÍN, J. L. et al. **Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber**. Macromolecules, v. 41, n. 13, p. 4717-4729, 2008.
- [159] REHAGE, G. **Elastic properties of crosslinked polymers**. In: Macromolecular Chemistry-9. Butterworth-Heinemann, 1974. p. 161-178.
- [160] BACARIN, G. B. **Reaproveitamento do resíduo grits proveniente da indústria de celulose kraft de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural**. 2018.
- [161] ROLERE, S. et al. **Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously**. Polymer Testing, v. 43, p. 83-93, 2015.
- [162] GALIANI, P. D. et al. **Compósitos de borracha natural com polianilina**. POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA, v. 17, n. 2, p. 93, 2007.

- [163] HEALEY, A. M.; HENDRA, P. J.; WEST, Yvonne D. **A Fourier-transform Raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber**. *Polymer*, v. 37, n. 18, p. 4009-4024, 1996.
- [164] PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**, tradução da 5ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2016.
- [165] MA, F.; LIU, P. **Surface Modification of β -TCP with Stearic Acid and Its Effects on β -TCP/PLLA Biodegradable Composite Nanofibers**. *Journal of Bone Reports & Recommendations*, 2016.
- [166] MURAKAMI, L. M. S. et al. **Characterization of additives in NR formulations by TLC-IR (UATR)**. *Polímeros*, n. AHEAD, 2018.
- [167] SARKAR, K. et al. **Custom-Made Morphologies of ZnO Nanostructured Films Templated by a Poly (styrene-block-ethylene oxide) Diblock Copolymer Obtained by a Sol-Gel Technique**. *ChemSusChem*, v. 6, n. 8, p. 1414-1424, 2013.
- [168] KOOTI, M.; NAGHDI SEDEH, A. **Microwave-assisted combustion synthesis of ZnO nanoparticles**. *Journal of Chemistry*, v. 2013, 2012.
- [169] CHEN, Y. et al. **Fabrication and characterization of novel shape-stabilized stearic acid composite phase change materials with tannic-acid-templated mesoporous silica nanoparticles for thermal energy storage**. *RSC Advances*, v. 7, n. 26, p. 15625-15631, 2017.
- [170] DAMAZIO, D. et al. **TLC/IR (UATR) off-line coupling for the characterization of additives in EPDM rubber compositions**. *Polímeros*, v. 26, n. 1, p. 74-80, 2016.
- [171] MARKOVIĆ, G et al. **The effect of accelerators on curing characteristics and properties of natural rubber/chlorosulphonated polyethylene rubber blend**. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 24, n. 10-11, p. 1224-1228, 2009.
- [172] HAROONABADI, L.; DASHTI, A.; NAJIPOUR, M. **Investigation of the effect of thermal aging on rapid gas decompression (RGD) resistance of nitrile rubber**. *Polymer Testing*, v. 67, p. 37-45, 2018.
- [173] HAGHIGHAT, M.; ZADHOUSH, A.; KHORASANI, S. Nouri. **Propriedades físico-mecânicas de compósitos de borracha de estireno-butadieno recheados com celulose**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, n. 6, p. 2203-2211, 2005.
- [174] ŠEBENIK, U.; ZUPANČIČ-VALANT, A.; KRAJNC, M. **Investigation of rubber-rubber blends miscibility**. *Polymer Engineering & Science*, v. 46, n. 11, p. 1649-1659, 2006.
- [175] ON, N. K.; et al. **Thermal and mechanical behavior of natural rubber latex-silica aerogel film**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, n. 4, p. 3108-3116, 2012.
- [176] MENON, A. R. R.; PILLAI, C. K. S.; NANDO, G. B. **Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashew nut shell liquid**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, n. 3, p. 265-271, 1996.
- [177] VARKEY, J., T.; AUGUSTINE, S.; THOMAS, S. **Thermal degradation of natural rubber/styrene butadiene rubber latex blends by thermogravimetric method**. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 39, n. 3, p. 415-435, 2000.
- [178] BANDZIERZ, Katarzyna et al. **Influence of network structure on glass transition temperature of elastomers**. *Materials*, v. 9, n. 7, p. 607, 2016.