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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE CURA DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE CARBONO RECUPERADO DE PNEUS INSERVÍVEIS UTILIZANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS



ROSANA
2024

MARCO ANTONIO GALINDO CRUZ

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE CURA DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE CARBONO RECUPERADO DE PNEUS INSERVÍVEIS UTILIZANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

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 em Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados; área de concentração em Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos e coorientação do Prof. Dr. Rogério Eduardo Garcia.

ROSANA
2024

C957p

Cruz, Marco Antonio Galindo

Predição das propriedades mecânicas e de cura de compósitos de borracha natural com negro de carbono recuperado de pneus inservíveis utilizando redes neurais artificiais / Marco Antonio Galindo Cruz. -- Presidente Prudente, 2024

81 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Renivaldo José dos Santos

Coorientador: Eduardo Garcia Rogério

1. Rede Neural Artificial. 2. Compósitos. 3. Pneus em fim de Vida. 4. Software MatLab. 5. Negro de Carbono Recuperado. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

Impacto Potencial desta Pesquisa

O potencial impacto desta pesquisa é significativo. Primeiramente, a utilização de negro de carbono recuperado (NCR) pode contribuir substancialmente para a redução do descarte inadequado de pneus, promovendo uma abordagem mais sustentável e ecológica na gestão de resíduos. Em segundo lugar, a substituição do negro de carbono comercial por NCR pode diminuir as emissões de CO2, ajudando a mitigar os efeitos das mudanças climáticas, seu uso possibilita a criação de produtos de maior valor agregado a partir de resíduos, o que pode fortalecer a cadeia de reciclagem. A aplicação de RNAs para modelar o processo de cura de misturas de borracha natural demonstra a eficácia dessas ferramentas na otimização da produção, minimizando o desperdício de material, reduzindo os custos operacionais e aprimorando a eficiência energética do processo produtivo. Finalmente, esta pesquisa pode servir como base para futuras inovações no campo dos compósitos de borracha, incentivando o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, com melhor desempenho e de forma consciente, devido à sua capacidade preditiva. Portanto, os resultados deste estudo não apenas oferecem soluções práticas e ambientalmente amigáveis para a indústria de pneus, mas também destacam a importância da inovação tecnológica na promoção de um futuro mais sustentável.

Potential Impact of this Research

The potential impact of this research is significant. Firstly, the use of recovered carbon black (rCB) can substantially contribute to reducing the improper disposal of tires, promoting a more sustainable and eco-friendly approach to waste management. Secondly, replacing commercial carbon black with rCB can decrease CO2 emissions, helping to mitigate the effects of climate change. Its use also enables the creation of higher value-added products from waste, which can strengthen the recycling chain. The application of ANNs to model the curing process of natural rubber mixtures demonstrates the effectiveness of these tools in optimizing production, minimizing material waste, reducing operational costs, and improving the energy efficiency of the production process. Finally, this research can serve as a foundation for future innovations in the field of rubber composites, encouraging the development of more sustainable materials with better performance and in a conscious manner, due to its predictive capability. Therefore, the results of this study not only provide practical and environmentally friendly solutions for the tire industry but also highlight the importance of technological innovation in fostering a more sustainable future.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCO ANTONIO GALINDO CRUZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 04 dias do mês de outubro do ano de 2024, às 14:30 horas, no(a) Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCO ANTONIO GALINDO CRUZ, intitulada

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE CURA DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE CARBONO RECUPERADO DE PNEUS INSERVÍVEIS UTILIZANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Energia / Faculdade de Engenharia e Ciências - Unesp/Câmpus de Rosana, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. GIOVANNI BARRERA TORRES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia do Desenho Industrial / Instituto Tecnologico Metropolitano. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO _ _ _ _ _ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS

Documento assinado digitalmente
gov.br
RENIVALDO JOSE DOS SANTOS
Data: 04/10/2024 15:52:27-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dedico este Trabalho à minha família, ao meu orientador Renivaldo, e meu amigo Carlos, sem os quais, essa conquista não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me sustentar em todos os momentos.

A minha esposa Karina, meu filho Benjamin e minha filha Laura, por serem minha vida e motivo para crescer, por me darem força e compreenderem os momentos de ausência.

A minha mãe Ana e ao meu pai Antonio por serem minha base e meu apoio em todos os momentos, sempre ajudando nos momentos de luta e dando o suporte para minha família.

A minha irmã Camila e meu cunhado Lucas pelo apoio e incentivo.

A meus grandes amigos Bruno, Carlos, Diego, Felipe e Leonir, por estarem sempre dispostos a ajudar e dar o apoio necessário para continuar nos momentos difíceis.

Ao meu orientador e Diretor do Campus da Unesp de Rosana, Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos que me proporcionou essa oportunidade, me tornando parte de seu grupo de pesquisas, e me deu condições de realizá-la. Agradeço por toda orientação e ensino, pelas muitas horas em laboratório e todos os conselhos.

Ao meu amigo e parceiro Dr. Carlos Toshiyuki Hiranobe, pela companhia, colaboração e ensinamentos durante todo processo do Mestrado, sem o qual esse mestrado não seria possível.

Aos amigos da equipe de informática da Unesp de Rosana, especialmente o parceiro Tiago que sempre me deu suporte mantendo o funcionamento da seção.

Ao grupo de mulheres e a união de homens da Igreja Batista em Primavera que sempre me mantiveram em suas orações.

Ao Prof. Dr. Guilherme Pina Cardim pela parceria e por tantas orientações e socorros prestados.

Ao Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera pelo suporte nas revisões de inglês, na qual foi possível publicarmos parte desta Tese como artigo científico.

A toda Comunidade (docentes, discentes, funcionários e terceirizadas) Unespiana de Rosana que de alguma forma contribuíram nesta jornada.

Aos Professores da banca por terem aceitado o convite para comporem a banca.

A todos os Professores e funcionários do Programa Posmat.

Aos amigos do grupo de estudos do Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros – LTBPol, em especial Carlos, Gabriel, Samara, Arthur e Harison que contribuíram para meu projeto.

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 Prope (Pró-Reitoria de Pesquisa da Unesp) pelo fomento nas publicações dos artigos científicos.

Em seu coração o homem planeja o seu caminho,

mas o Senhor determina os seus passos.

(Provérbios 16.9)

Cruz, M. A. G. **Predição das propriedades mecânicas e de cura de compósitos de borracha natural com negro de carbono recuperado de pneus inservíveis utilizando redes neurais artificiais**. 2024. 82f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP Faculdade de Engenharia e Ciências, Departamento de Engenharia, Rosana, 2024.

RESUMO

Com a crescente necessidade de soluções sustentáveis e a grande quantidade de pneus em fim de vida descartados inadequadamente, investigou-se o uso do negro de carbono recuperado (NCR) proveniente da pirólise de pneus como reforço para compósitos de borracha. Este estudo considerou o NCR como uma alternativa ao negro de carbono comercial, devido à sua sustentabilidade e à redução das emissões de CO_2. Foram produzidos compósitos com diferentes teores de NCR (0 a 50 partes por cem de borracha) e avaliadas suas propriedades mecânicas, tais como dureza, resistência à abrasão e testes reométricos. Os resultados foram utilizados para treinar Redes Neurais Artificiais (RNAs) com o software Matlab para prever os teores de NCR. Os parâmetros de entrada incluíram o tempo de cura ótimo, torque mínimo e máximo, e os resultados dos testes mecânicos, como dureza Shore A e perda por abrasão. O modelo foi treinado com dados de 90 amostras, sendo 10 reservados para validação. As previsões resultantes corresponderam estreitamente aos dados experimentais, com um erro máximo de previsão inferior a 3%. Isso indica que as RNAs são ferramentas eficazes para modelar de forma inteligente o processo de cura de misturas de borracha natural, minimizando o desperdício de material, otimizando o tempo de produção e determinando teores adequados de negro de fumo para alcançar as propriedades mecânicas desejadas.

Palavras-chave: Rede Neural Artificial, Compósitos, Pneus em fim de Vida, Software MatLab, Negro de Carbono Recuperado.

Cruz, M. A. G. **Prediction of the Mechanical and Curing Properties of Natural Rubber Composites with Carbon Black Recovered from Unserviceable Tires Using Artificial Neural Networks**. 2024. 82f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) Faculty of Engineering and Sciences, Department of Engineering, Rosana, 2024.

ABSTRACT

Given the increasing need for sustainable solutions and the large amount of improperly discarded end-of-life tires, recovered carbon black (rCB) from tire pyrolysis was investigated as a filler for rubber composites. This study considered rCB as an alternative to commercial carbon black due to its sustainability and CO_2 emissions reduction. Composites with varying rCB contents (0 to 50 per hundred rubber) were produced and assessed for mechanical properties such as hardness, abrasion resistance, and rheometric tests. The findings were used to train Artificial Neural Networks (ANNs) with Matlab software to predict rCB contents. Input parameters included optimal curing time, minimum and maximum torque, and results of mechanical tests like Shore A hardness and abrasion loss. The model was trained on data from 90 samples, with 10 reserved for validation. The predicted outcomes closely matched the experimental data, with a maximum prediction error of less than 3%. This indicates that ANNs are effective tools for intelligently modeling the curing process of natural rubber mixtures, minimizing material waste, optimizing production time, and determining suitable carbon black contents for desired mechanical properties.

Keywords: Artificial Neural Networks, Composites, End-of-life Tires, MatLab software, Recovered Carbon Black.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 *- Analogia de uma rede artificial biológica com uma rede neural artificial.....19*

Figura 2 *- Esquema genérico do processo de produção de borracha sintética. 24*

Figura 3 *- Estrutura química do cis-1,4 poliisopreno 27*

Figura 4 *- Processo de aprendizagem de máquina 40*

Figura 5 *- Modelo biológico e modelo artificial de uma rede neural 42*

Figura 6 *- Neurônio de Rede Neural Artificial.....42*

Figura 7 *– Estrutura em camadas de uma Rede Neural Artificial. 43*

Figura 8 *- Borracha natural do tipo crepe claro brasileiro. 46*

Figura 9 *- Negro de carbono recuperado fornecido pela Ecotec. 47*

Figura 10 *- Misturador aberto de rolos da marca Makintec. 49*

Figura 11 *- Configuração geral do misturador aberto de dois cilindros. 50*

Figura 12 *- Curva reométrica característica de compostos de borracha. 52*

Figura 13 *- Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão. 57*

Figura 14 *- Modelo gravata tipo A para ensaios de tensão x deformação. 57*

Figura 15 *- estrutura das camadas do modelo de RNA. 58*

Figura 16 *- Curvas reométricos de torque máximo e torque mínimo dos compósitos. 60*

Figura 17 *– Curva do tempo ótimo de cura. 61*

Figura 18 *– Grau de dispersão da carga de NCR na matriz de borracha natural. 62*

Figura 19 *– Densidade específica dos compósitos Vulcanizados. 63*

Figura 20 *- Efeito da variação de carga na razão Q_c/Q_g versus e^{-z} dos compósitos BN/NCR. 65*

Figura 21 *- Efeito da quantidade de carga em função da taxa Q_c/Q_g. 66*

Figura 22 *- Curva de dureza na escala Shore A dos compósitos BN/NCR. 67*

Figura 23 *– Perda por abrasão dos compósitos vulcanizados. 68*

Figura 24 *- Curva de tensão vs. deformação dos compósitos vulcanizados. 69*

Figura 25 *- Gráficos de Desempenho do Treinamento da Rede Neural. 70*

Figura 26 *- Histograma de erros sobre todo o conjunto de dados..... 71*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 *- Propriedades das borrachas sintéticas.....26*

Tabela 2 *- Especificações da borracha natural – crepe claro brasileiro.....47*

Tabela 3 *- Propriedades e estrutura química dos reagentes. 48*

Tabela 4 *- Materiais utilizados na preparação dos compósitos. 49*

Tabela 5 *– Densidade de ligações cruzadas dos compósitos.....64*

Tabela 6 *– Quantidade em porcentagem de elementos químicos presentes no NCR. 64*

Tabela 7 *- Valores estatísticos da RNA treinada. 70*

Tabela 8 *- Comparação entre previsão e resultado laboratorial. 72*

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

ANN - Artificial Neural Network
ARE - Absolute Relative Error
ASTM - American Society for Testing and Materials
BN - Borracha Natural
C - Carbono
CCB - Crepe Claro Brasileiro
CNN - Convolutional Neural Network
DNN-HHO - Hybrid Deep Neural Network - Horse Herd Optimization
FFN - Feed Forward Neural Network
GAN - Generative Adversarial Networks
GEB-1 - Borracha Granulada Escura Brasileira
GSI - Geotechnical Seismic Isolation
H - Hidrogênio
LTDA – Limitada
MAE - Mean Absolute Error
MBTS - Benzothiazyl Disulfide
MH - Torque Máximo
ML - Torque Mínimo
MLR - Multiple Linear Regression
MPa - Mega Pascal
MSE - Mean Squared Error
N - Nitrogênio
NBR - Borracha Acrilonitrila Butadieno
NCR - Negro de Carbono Recuperado
O - oxigênio
PEG 4000 - Polietileno Glicol 4000
phr - Per Hundred Rubber
rCB - Recovered Carbon Black
RMSE - Root Mean Squared Error
RNA - Rede Neural Artificial
RNN - Recurrent Neural Network
RSM - Response Surface Methodology
RSS - Ribbed Smoked Sheets
S - Enxofre (Sulfur)
SBR - Styrene Butadiene Rubber
Si - Sílica
SIR - Padrão de Borracha Indonésio (Standard Indonesia Rubber)
SMR - Padrão de Borracha Malaio (Standard Malaysia Rubber)
SNP - Styrene Natural Polyurethane
SSE - Sum of Square Errors
SSLR - Padrão de Borracha da Sri-Lanka (Standard Sri-Lanka Rubber)
STR - Padrão de Borracha Tailandês (Standard Thailand Rubber)
t90 - Tempo Ótimo de Cura
TMTD - Tetramethyl Thiuram Disulfide
ts - Scorch Time
TSR - Technically Specified Rubber
ZnO - Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24
2.1 Borracha Sintética 24
2.1.1 Classificação das Borrachas Sintéticas 25
2.1.2 Propriedades das Borrachas Sintéticas 26
2.2 Borracha Natural 26
2.2.1 Tipos de Borracha Natural 27
2.2.2 Crepe Claro Brasileiro (CCB) 28
2.3 Negro de Carbono 29
2.3.1 Normatização do Negro de Carbono 31
2.4 Negro de Carbono Recuperado (NCR) 32
2.5 Compósitos 34
2.5.1 Avanços Recentes na Otimização das Propriedades do Negro de Fumo Recuperado para Compósitos de Borracha 35
2.6 Processos de cura 36
2.7 Aprendizado de máquina 40
2.7.1 Redes Neurais Artificiais 41
2.7.2 Algoritmos das RNAs 44

3. OBJETIVOS 45
3.1 Objetivo geral 45
3.2 Objetivos específicos 45

4. PROCESSO EXPERIMENTAL 46
4.1 Materiais 46
4.1.1 Borracha Natural 46
4.1.2 Negro de Carbono Recuperado (NCR) 47
4.1.4 Agentes de Vulcanização 48
4.3 Preparo dos Compósitos 48
4.4 Métodos de Caracterização dos Compósitos 51
4.4.1 Comportamento Reológico 51
4.4.1.1 Reometria 51
4.4.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica 52

4.4.2 Análise Estrutural 53
4.4.2.1 Determinação das Densidades Específicas dos Compósitos 53
4.4.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando a Equação de Flory-Rehner e a Teoria do inchamento no equilíbrio 53
4.4.2.3 Análise da Fluorescência de Raios-X do Negro de Carbono Recuperado 54
4.4.3 Análise das Interações entre a Carga de NCR e a Borracha Natural utilizando a Equação de Lorenz-Park 55
4.4.4 Comportamento Mecânico 55
4.4.4.1 Dureza Shore A 56
4.4.4.2 Ensaio de Resistência à Abrasão 56
4.4.4.3 Ensaio de Resistência à Tração 57
4.4.5 Treinamento da Rede Neural Artificial 58

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 60
5.1 Comportamento Reológico 60
5.1.1 Reometria 60
5.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica 61
5.2 Análise Estrutural 62
5.2.1 Densidade Específica dos Compósitos Vulcanizados 63
5.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento com a Equação de Flory-Rehner 63
5.2.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) 64
5.3 Análise da Interação entre o NCR e a BN pelo Método de Lorenz-Parks 65
5.4 Comportamento Mecânico 66
5.4.1 Dureza Shore A 66
5.4.2 Resistência à Abrasão 67
5.4.3 Resistência a Tração 68
5.4 Resultados do Treinamento da Rede Neural Artificial 69

6. CONCLUSÃO 73

7. TRABALHOS FUTUROS 74

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que a produção mundial de pneus atualmente seja em torno de 2,3 bilhões de unidades por ano. Pneus usados, rejeitados ou indesejados são classificados como pneus inservíveis [1,2]. Cerca de 1,5 bilhões de unidades desses pneus são descartados anualmente ao redor do mundo, com a previsão de atingir 5 bilhões até o final de 2030 [3]. Estimativas revelam que o número de resíduos de pneus gerados no Brasil foi de 90 milhões de unidades no ano de 2022, totalizando mais de 450 mil toneladas, as quais levam cerca de 600 anos para se decompor na natureza [4]. Para lidar com esses resíduos, os métodos mais comuns são a incineração e a deposição em aterros sanitários. No entanto, esses métodos aumentam os problemas ambientais, como emissões de gases tóxicos, gases de efeito estufa e lixiviados [5]. Existem poucas abordagens consideradas sustentáveis para o tratamento de resíduos de pneus; alternativas como a recuperação e a pirólise são métodos mais econômicos e sustentáveis para eliminar os pneus inservíveis em comparação com a deposição em aterro sanitário [6]. A pirólise dos pneus inservíveis é geralmente conduzida a altas temperaturas (aproximadamente 800°C) em uma atmosfera de gás inerte (com ausência de oxigênio), convertendo-os em negro de carbono recuperado, óleo de pirólise e gás de pirólise [7].

Os pneus têm em sua composição negro de carbono, compostos elastoméricos, fios de aço, fibras e muitos outros compostos orgânicos e inorgânicos [8]. Aproximadamente 60-65% do seu peso é constituído por elastômeros e 25-35% por negro de carbono; o restante é composto por aditivos químicos, que são adicionados durante o processo de fabricação [9]. Na produção de pneus, as especificações podem variar para atender diferentes segmentos de mercado, como pneus para carros, caminhões, motocicletas, bicicletas e até mesmo aviões. Além disso, é importante ressaltar que cada fabricante desenvolve suas próprias formulações [10].

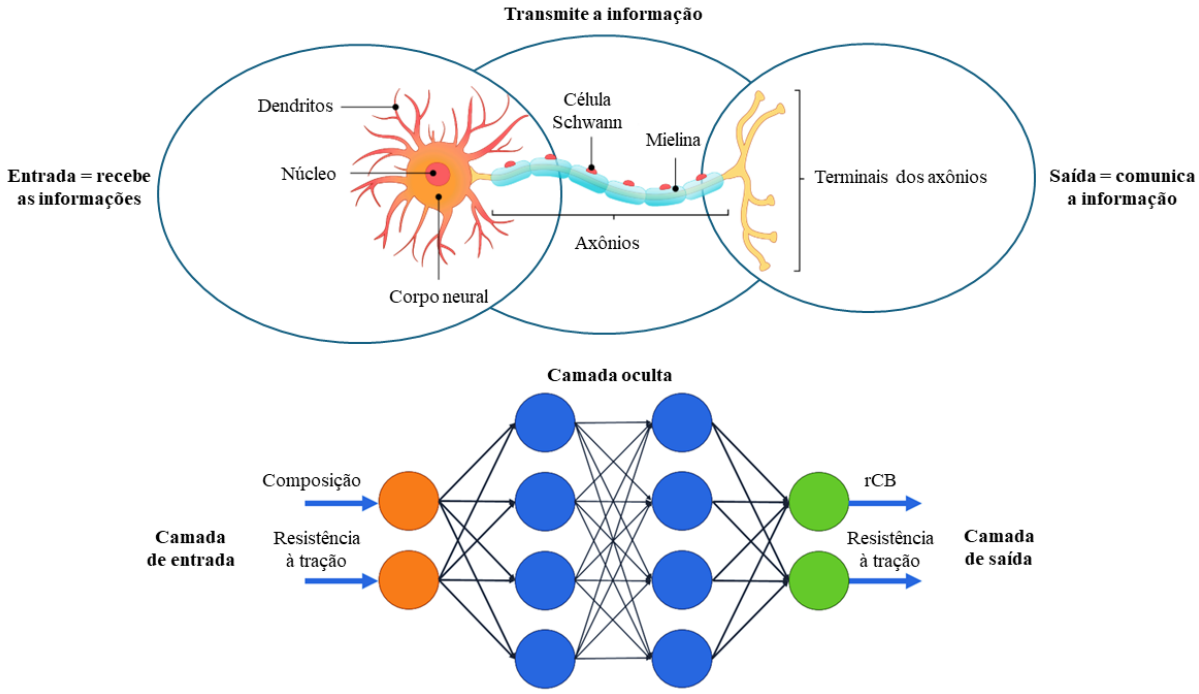
O Negro de Carbono recuperado (NCR), conhecido em inglês como recovered Carbon Black (rCB), é um dos principais produtos da pirólise, juntamente com o óleo de pirólise [11]. O NCR representa 30% da massa dos produtos, enquanto o óleo de pirólise constitui 55%, o aço 10% e os gases não condensáveis 5% [12]. A pirólise a 600 °C resulta na formação de NCR com propriedades aprimoradas. Essa temperatura possibilita a pirólise quase completa dos resíduos de pneu, resultando na criação de um negro de carbono poroso com propriedades texturais atrativas [13]. O uso do NCR apresenta várias vantagens, como a redução do custo e da energia necessários para produzir negro de carbono comercial, além da diminuição dos impactos ambientais. Por essas razões, o NCR foi escolhido para este trabalho, motivando a utilização do NCR proveniente de pneus de caminhões. O desafio substancial desta pesquisa reside em prever a quantidade necessária de NCR para obter os resultados desejados nos testes reológicos e mecânicos. Atualmente, entre os modelos constitutivos amplamente empregados, encontram-se o modelo elástico, hiperelástico, polinomial e polinomial reduzido, o modelo de Ogden, o modelo Mooney-Rivlin, entre outros [14].

Nos últimos anos, tem-se observado o avanço no campo de aprendizado de máquinas, no qual destaca-se, que uma abordagem eficaz para caracterizar plenamente a função de energia de deformação de materiais hiperelásticos, por meio do uso de redes neurais artificiais (RNAs) [15]. Ao contrário das abordagens moldadas pelos métodos matemáticos clássicos, os modelos de RNAs pertencem à categoria de abordagens orientadas por dados, capazes de incorporar diretamente todos os efeitos complexos do problema em análise, sem a necessidade de compreender sua natureza física e relações mútuas, fundamentando-se no aprendizado de dados experimentais representativos [16].

As Redes Neurais Artificiais (RNAs) constituem uma técnica computacional de aprendizagem inspirada na estrutura do cérebro humano. Elas consistem em redes interconectadas de neurônios que possuem a capacidade de correlacionar dados de entrada com

saídas desejadas, realizando análises e previsões. Essas redes são construídas seguindo princípios neurobiológicos, onde cada neurônio artificial é análogo aos neurônios biológicos do cérebro [17]. Semelhante à estrutura neural do cérebro humano, as RNAs são organizadas em camadas: a camada de entrada recebe os dados iniciais, as camadas intermediárias processam esses dados e a camada de saída gera a resposta final. As conexões entre os neurônios são associadas a pesos, determinando a força das relações entre eles [18]. Durante o processo de treinamento, as RNAs ajustam esses pesos com base nos exemplos apresentados, visando minimizar a discrepância entre as saídas previstas e as reais. Esse procedimento é geralmente conduzido por algoritmos de otimização, como Redes Neurais Feed Forward (Feed Forward Neural Network - FFN), Redes Neurais Convolucionais (Convolutional Neural Network - CNN), Redes Neurais Recorrentes (Recurrent Neural Network - RNN) e Redes Gerativas Adversariais (Generative Adversarial Networks - GAN) [19]. A Figura 1 mostra uma representação análoga do neurônio com a arquitetura da RNA.

Figura 1 *- Analogia de uma rede artificial biológica com uma rede neural artificial.*



Fonte*: modificado [20,21].*

Uma vez que o conhecimento adquirido é armazenado na RNA, de forma distribuída na estrutura, na forma de forças sinápticas (pesos) e limites (vieses), ele pode ser generalizado e usado para prever relações entre parâmetros de entrada e saída que não fizeram parte do padrão de aprendizado [22].

As Redes Neurais Artificiais (RNAs) podem ser aplicados em diversos setores, abrangendo desde o reconhecimento de padrões em imagens e processamento de linguagem natural até a previsão de séries temporais e sistemas de recomendação. Sua capacidade de aprender e generalizar a partir de dados torna as RNAs uma ferramenta valiosa em áreas onde os problemas são complexos e as soluções convencionais são limitadas [23]. Por exemplo, no campo da engenharia civil, Anjalie e Venkatesan [24] analisaram a otimização e previsão das propriedades mecânicas do concreto composto por borracha granulada de pneus usados como aditivo para aumentar a flexibilidade e durabilidade do concreto, visando maior resistência mecânica. Para isso, utilizaram a Metodologia de Superfície de Resposta (Response Surface Methodology - RSM) e uma rede neural profunda híbrida otimizada por um algoritmo inspirado no comportamento de rebanhos de cavalos (Hybrid Deep Neural Network-Horse Herd Optimization - DNN-HHO). O modelo DNN-HHO mostrou-se superior na previsão de propriedades em comparação com a RSM e a DNN isoladamente.

O estudo realizado por Shariati et al. [25] também empregou borracha reciclada de pneus como material de enchimento na matriz de concreto, focando na otimização da proporção da mistura e na análise preditiva. A pesquisa avaliou a trabalhabilidade e as resistências à compressão, tração e flexão do concreto com diferentes proporções de borracha reciclada. Eles utilizaram uma Máquina de Aprendizado Extremo (Extreme Learning Machine - ELM) e uma Regressão Linear Múltipla (Multiple Linear Regression - MLR) para analisar os resultados. Em termos de precisão e tempo de execução, o modelo ELM apresentou uma correlação

ligeiramente menor com um tempo de execução significativamente mais rápido em comparação ao modelo MLR, o que pode ser crucial em aplicações em tempo real.

Ao passo que Gatto e Montrasio [26], examinaram a modelagem das propriedades dinâmicas de materiais compósitos de areia e poliuretano através do método de Redes Neurais Artificiais (Artificial Neural Network - ANN), demonstraram o quanto essas propriedades são relevantes para avaliar a eficácia da injeção de poliuretano no solo de fundação como um sistema de Isolamento Sísmico Geotécnico (Geotechnical Seismic Isolation - GSI). Foram desenvolvidos três modelos de Rede Neural Feed Forward (Feed-Forward Neural Networks - FFN) para prever a degradação do módulo de cisalhamento, a degradação normalizada do módulo de cisalhamento e a curva do coeficiente de amortecimento. Os modelos foram treinados e testados com dados experimentais de testes de coluna ressonante em amostras de areia-poliuretano. A análise demonstrou boa qualidade de previsão dos modelos em comparação com os resultados experimentais, destacando a influência da porcentagem volumétrica de poliuretano nas propriedades dos materiais compósitos.

Atualmente, no campo dos materiais poliméricos, a previsão das propriedades de compostos de borracha através de redes neurais artificiais é uma área de pesquisa em crescimento. Por exemplo, o estudo realizado por Kopal et al. [27] abordou a modelagem da viscosidade dinâmica real de misturas de borracha de estireno-butadieno (Styrene Butadiene Rubber - SBR), com diferentes níveis de negro de fumo vulcanizado a várias temperaturas, visando prever seu comportamento reológico durante o processamento e produção de produtos à base de borracha. O modelo utilizado foi uma Rede Neural de Regressão Generalizada, otimizada com o objetivo de limitar o erro de ajuste do conjunto de dados de treinamento a menos de 1%. Os resultados revelaram excelente concordância entre os dados previstos e medidos, com um erro inferior a 4,7%, confirmando a alta capacidade de generalização do modelo desenvolvido.

Yuan et al. [28] estudaram blocos de borracha de nitrila-butadieno (NBR) com diferentes durezas e variadas taxas de carregamento para determinar suas relações de tensão-deformação. Pela primeira vez, os comportamentos mecânicos da borracha foram previstos por meio de um modelo de rede neural artificial. Uma otimização por enxame de partículas autoajustável foi proposta para otimizar os pesos e limiares da rede neural artificial, com os fatores de inércia e de aprendizado ajustados automaticamente. Os resultados indicaram que o módulo de Young da borracha aumenta com o aumento da deformação. Com maior dureza e taxa de deformação, tanto o módulo de Young quanto sua taxa de aumento tornam-se maiores. A otimização por enxame de partículas autoajustável proposta melhorou a precisão e a velocidade de convergência. Comparado aos modelos tradicionais de redes neurais artificiais e a uma rede neural artificial otimizada pela otimização tradicional por enxame de partículas, o modelo proposto aumentou a precisão em 56,5% e 26,5%, respectivamente.

Similarmente, Li et al. [29] analisaram a previsão de danos em laminados de polímero reforçado com fibra de carbono (Carbon Fiber-Reinforced Polymer - CFRP) com uma camada protetora de borracha usando redes neurais de retropropagação (Back Propagation Neural Networks - BPNN). Essas estruturas são comumente sujeitas a danos por impacto de baixa velocidade durante o processo de montagem na indústria da aviação, o que pode comprometer sua resistência e durabilidade. Para mitigar o impacto desses danos, é proposta a utilização de um laminado composto com uma camada protetora de borracha, que se mostrou eficaz na redução de danos por impacto de baixa velocidade. Os resultados das simulações foram processados para estimar o volume de delaminação, com erros de previsão dentro de 4,3% em comparação com os resultados da simulação e 11,2% em comparação com os resultados experimentais.

Diante dos estudos expostos, neste Trabalho, a aprendizagem de máquina é utilizada não apenas para aprofundar a compreensão das correlações entre os componentes do

compósito e seus atributos mecânicos, mas também para promover a sustentabilidade econômica e ambiental, incorporando negro de fumo recuperado da pirólise de pneus de caminhão em uma matriz de borracha natural.

Para a implementação deste estudo, foi selecionada a Deep Learning Toolbox do MATLAB [30], empregando a função FeedForward Neural Network para construir a RNA. Esta função utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) como método padrão de treinamento. O algoritmo de treinamento LM [31] é uma técnica de otimização posicionada entre o método de Gauss-Newton (GN) e o algoritmo de descida do gradiente, combinando a rápida convergência do GN com a robustez do algoritmo de descida do gradiente, tornando-o adequado para várias aplicações práticas. A retropropagação, fundamental para a implementação básica, envolve ajustar os parâmetros na direção oposta ao gradiente do erro para minimizar o erro até atingir um mínimo.

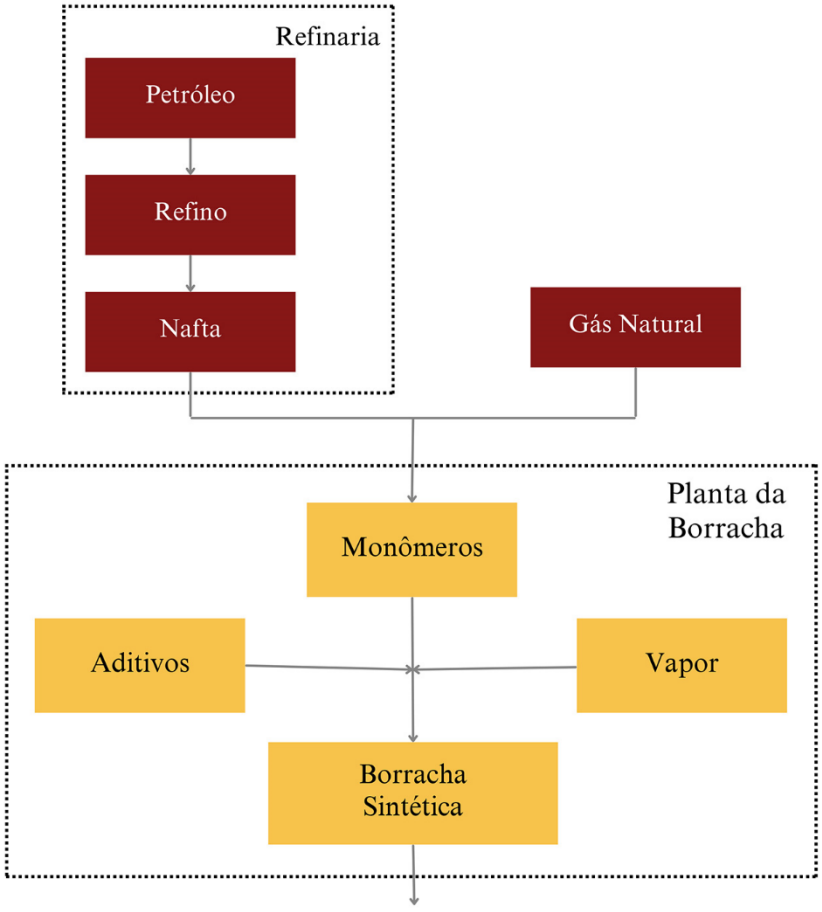
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem dois tipos principais de materiais elastoméricos, que serão apresentados nos itens 2.1 e 2.2, juntamente com as derivações das respectivas borrachas. Nos itens 2.3 e 2.4, serão descritas as formas de obtenção do negro de carbono e do negro de carbono recuperado. Em seguida, nos itens 2.5 e 2.6, será feita uma breve descrição dos materiais compósitos e do processo de cura. Por fim, o item 2.7 abordará a rede neural artificial.

2.1 Borracha Sintética

A produção de borracha sintética inicia-se com o refino de petróleo, carvão ou outros hidrocarbonetos, conforme ilustrado na Figura 2, resultando na obtenção de nafta.

Figura 2 *- Esquema genérico do processo de produção de borracha sintética.*



Fonte*: Siemens, 2023 [32].*

A nafta é então misturada com gás natural para gerar monômeros, que são utilizados como matéria-prima. Entre os monômeros mais comuns estão butadieno, estireno, isopreno, cloropreno, acrilonitrila, etileno e propileno. A polimerização dos monômeros ocorre com o uso de vapor de processo como catalisador, formando cadeias poliméricas que dão origem às substâncias de borracha. Essas substâncias, após a incorporação de agentes reticulantes, podem ser processadas em artefatos de borracha por meio da vulcanização [32].

2.1.1 Classificação das Borrachas Sintéticas

As borrachas sintéticas são classificadas em diferentes grupos com base no tipo de monômero utilizado em sua produção. A seguir, serão apresentadas as borrachas sintéticas mais comuns utilizadas pelas indústrias na produção de artefatos de borracha [33]:

- SBR (Estireno-Butadieno): Derivada de estireno e butadieno. Amplamente usada em pneus devido à resistência à abrasão.
- BR (Polibutadieno): Utilizada em buchas, artefatos técnicos, batentes e correias. Possui boa flexibilidade a baixas temperaturas e alta resiliência.
- EPDM (Etileno-Propileno-Dieno): Resistente a intempéries, ozônio e UV. Empregada em calafetagens automotivas, vedações e mangueiras.
- NBR (Nitrila-Butadieno): Resistente a óleo, combustível e químicos. Usada em vedações, juntas e mangueiras automotivas e aeroespaciais.
- CR (Cloropreno): Conhecida como Neoprene. Resistente a óleo, ozônio e calor. Utilizada em roupas, correias e mangueiras flexíveis.
- IIR (Butílica): Possui baixa permeabilidade a gases. Empregada em câmaras de ar e revestimento interno de pneus.

2.1.2 Propriedades das Borrachas Sintéticas

As borrachas sintéticas compartilham diversas propriedades desejáveis com a borracha natural, por exemplo [34]:

- Durabilidade e resistência: Algumas são mais duráveis e resistentes que a borracha natural.
- Flexibilidade: Mantêm alta flexibilidade mesmo em baixas temperaturas.
- Resistência a temperaturas extremas e corrosão: Podem suportar temperaturas extremas e corrosão com métodos de fabricação adequados.
- Resistência à chama: Certos tipos apresentam resistência à chama.
- Resistência a óleos, combustíveis e produtos químicos: Algumas são resistentes a óleos, combustíveis e uma variedade de produtos químicos.

Embora as borrachas sintéticas possam substituir a borracha natural em muitas aplicações, em alguns casos elas são misturadas à borracha natural para potencializar as propriedades positivas de cada tipo. A Tabela 1 apresenta as propriedades de algumas borrachas sintéticas.

Tabela 1 *- Propriedades das borrachas sintéticas.*

Borrachas	Siglas	Deformação (%)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Temperatura de operação (°C)
Poliisopreno	BN	500-850	0,93	- 60 a 120
Estireno butadieno	SBR	400-600	0,94	- 60 a 120
Nitrilo	NBR	400-700	1,0	- 50 a 150
Neoprene	CR	100-900	1,25	- 40 a 115
Silicone	VMQ	100-800	1,1 a 1,6	- 115 a 315

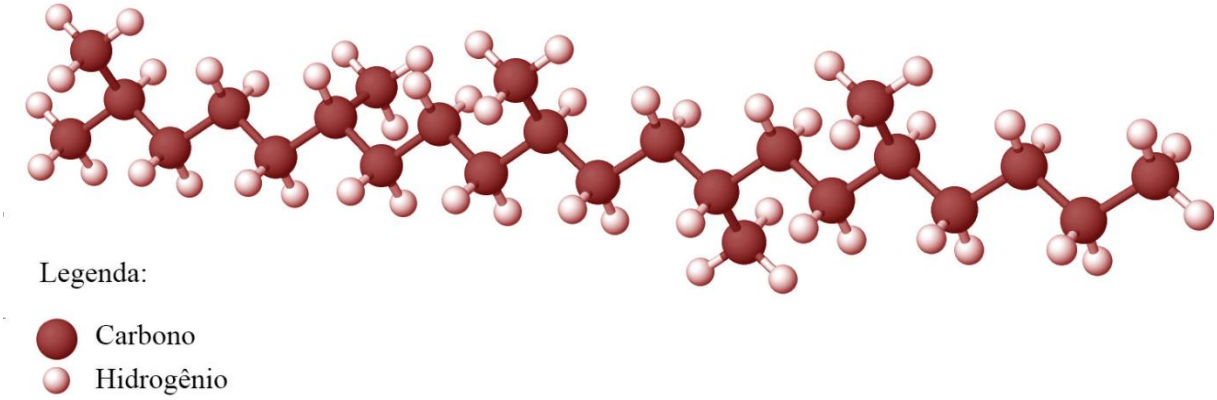
Fonte*: Smith e Callister modificados, 2024 [35,36].*

2.2 Borracha Natural

A *Hevea brasiliensis*, conhecida como borracha natural (BN), consiste em aproximadamente 96% de cis-1,4 poliisopreno e 4% de proteínas e lipídios [37]. A estrutura

linear da BN confere-lhe propriedades únicas, como a capacidade de cristalização após deformação devido à sua organização altamente regular. Esta característica permite que a BN cristalize rapidamente quando alongada, resultando em alta resistência à tração e ao rasgo, mesmo em sua forma pura ou em um vulcanizado sem reforço. Além disso, a BN possui excelente resistência à flexão, fadiga e geração de calor, tornando-a adequada para aplicações como solas de sapatos, que são frequentemente flexionadas. A BN também apresenta alta resistência à abrasão e, devido ao seu elevado peso molecular, é durável e elástica [38]. A Figura 3 ilustra a estrutura química da borracha natural ou cis-1,4 poliisopreno.

Figura 3 *- Estrutura química do cis-1,4 poliisopreno*



Fonte*: Autoria própria.*

2.2.1 Tipos de Borracha Natural

Existem vários tipos de borracha natural, incluindo as folhas defumadas (Ribbed Smoked Sheets - RSS) produzidas a partir do látex de campo coagulado, os crepes claros, preservados para evitar o escurecimento enzimático, e as borrachas especificadas tecnicamente (Technically Specified Rubbers - TSR). O TSR foi introduzido pela indústria da borracha da Malásia e é conhecido como padrão de borracha malaio (SMR). Outros padrões incluem o padrão de borracha indonésio (SIR), tailandês (STR) e do Sri Lanka (SSLR), todos sendo tipos de BN que são limpos e granulados, em vez de folhas de borracha [39]. Esses tipos de BN são

reprocessados para obter características específicas, como viscosidade constante (SMR-CV), cor clara (SMR-L) ou níveis específicos de impurezas e cinzas (SMR 5, 10, 20 e 50). As borrachas classificadas como TSR apresentam propriedades mais consistentes em comparação com as borrachas convencionais feitas de látex de campo coagulado. [40]. O Brasil também é produtor de borracha natural, destacando-se a GEB-1 (borracha granulada escura brasileira), que é de qualidade inferior e baixo custo, e a CCB (crepe claro brasileiro), que é de qualidade superior, porém de maior custo. [41].

2.2.2 Crepe Claro Brasileiro (CCB)

O crepe claro é um tipo de borracha natural proveniente da seringueira, caracterizado por seu alto grau de pureza e ampla disponibilidade no mercado consumidor. A Ásia é a principal região produtora e exportadora mundial desse material. A extração do crepe claro ocorre em condições limpas, higiênicas e rigorosamente controladas. Esse tipo de borracha é especialmente utilizado em aplicações que requerem uma cor clara e um vulcanizado com excelente aderência e resistência ao rasgo. Durante a produção desta categoria de borracha, não são adicionados produtos químicos lixiviáveis, e o nível de proteína natural presente na borracha é reduzido ao mínimo. Os crepes de látex, disponíveis em diferentes graus de pureza, são fabricados para uma variedade de aplicações específicas, incluindo dispositivos farmacêuticos e cirúrgicos de borracha, componentes de borracha em contato com alimentos, bem como artigos infantis e brinquedos [40].

O processo de fabricação do crepe claro inicia-se com a calandragem da borracha, que tem a finalidade de eliminar o excesso de água. Em seguida, a borracha é submetida ao processo de crepagem em duas máquinas específicas, que a transformam em uma manta. Essas mantas passam então por máquinas laminadoras, que reduzem sua espessura. Após a laminação, as mantas são penduradas em varais para a etapa de pré-secagem [41]. Durante a pré-secagem,

as mantas são expostas a jatos de ar produzidos por ventiladores, com o objetivo de secá-las ao máximo antes de serem encaminhadas para a estufa. Essa fase é essencial para garantir uma secagem eficiente e evitar sobrecarregar a estufa. Posteriormente, as mantas são colocadas em estufas de secagem, onde permanecem por um período de 72 horas a temperaturas variando entre 50 a 70 °C [41]. As estufas são projetadas para impedir a entrada de fumaça, evitando assim alterações na cor e no odor da borracha. Após a secagem completa, o crepe está pronto para o processamento industrial [42].

2.3 Negro de Carbono

O negro de carbono comercial, também denominado de negro de fumo, é um pó fino e preto, composto principalmente de carbono, produzido através da combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos. É amplamente utilizado como agente reforçador em produtos de borracha, particularmente em pneus, e desempenha vários papéis em revestimentos, plásticos e tintas. O negro de fumo é produzido utilizando vários métodos, incluindo [43]:

- **Furnace Black** (do inglês, “negro de carbono de forno”): O tipo mais comum, produzido em um forno pela combustão de hidrocarbonetos. Tem uma alta área de superfície e é utilizado em pneus e outros produtos de borracha.
- **Thermal Black** (do inglês, negro de carbono térmico”): Produzido pela decomposição térmica de hidrocarbonetos, oferecendo propriedades diferentes adequadas para aplicações específicas.
- **Acetylene Black** (do inglês, “negro de carbono de acetileno”): Feito a partir da decomposição térmica do gás acetileno, conhecido por sua alta pureza e condutividade, sendo adequado para aplicações especiais.

As propriedades do negro de fumo variam dependendo do método de produção e do grau específico. As principais propriedades incluem [44]:

- **Tamanho de Partícula**: Tipicamente na faixa submicrométrica, influenciando seu desempenho em várias aplicações, principalmente na homogeneização de misturas viscosas como as tintas.
- **Área Superficial**: Áreas superficiais mais altas aumentam o reforço na borracha e melhoram a estabilidade aos raios UV em revestimentos.
- **Condutividade**: Alguns graus são condutivos, tornando-os úteis em aplicações eletrônicas.

O negro de fumo é utilizado em vários setores, entre eles destacam-se [45,46]:

- **Indústria da Borracha**: Aproximadamente 70% do negro de fumo produzido é utilizado na indústria da borracha, particularmente em pneus, onde aumenta a durabilidade e o desempenho.
- **Plásticos e Revestimentos**: Serve como pigmento e estabilizador UV, melhorando a longevidade e a aparência dos produtos.
- **Eletrônicos**: Graus condutivos são utilizados em componentes eletrônicos e revestimentos condutivos.
- **Agricultura**: O negro de fumo é usado em máquinas agrícolas devido à sua durabilidade e resistência à degradação UV.

O mercado global de negro de carbono está projetado para crescer significativamente, com estimativas indicando uma taxa de crescimento anual composta (CAGR – do inglês, “compound annual growth rate”) de aproximadamente 4,6% a 5,6% nos próximos anos. Espera-se que, até 2032, o tamanho do mercado alcance entre 40,5 bilhões e

41,28 bilhões de dólares, com o consumo previsto em cerca de 19,2 milhões de toneladas métricas até 2022 [47]. Esse crescimento é impulsionado principalmente pela demanda crescente nas indústrias automotiva e de plásticos. Fatores como avanços tecnológicos, mudanças regulatórias e uma transição para práticas de fabricação mais sustentáveis estão influenciando essa tendência. O setor automotivo, em particular, é um dos maiores consumidores de negro de carbono, especialmente na produção de pneus, onde ele atua como um material de reforço crucial [48]. Além disso, a região da Ásia-Pacífico se destaca como o maior mercado de negro de carbono, devido ao robusto crescimento industrial em países como China e Índia, onde a demanda é impulsionada pela expansão dos setores automotivo e industrial [49].

2.3.1 Normatização do Negro de Carbono

A American Society for Testing and Materials -ASTM (do inglês, “Sociedade Americana para Testes e Materiais”) padronizou códigos para cada tipo específico de negro de fumo, os quais apresentam características distintas. Por exemplo [50]:

1. **N110**: Negro de fumo de alta superfície específica, com tamanho médio das partículas de 17 nm, utilizado para proporcionar alta resistência ao desgaste em compostos de borracha.

2. **N220**: Possui propriedades intermediárias de reforço e tamanho médio das partículas de 20-25 nm, sendo utilizado em pneus e outras aplicações de borracha onde se deseja um balanço entre resistência ao desgaste e flexibilidade.

3. **N330**: Um dos tipos mais comuns, com tamanho médio das partículas de 26-30 nm, usado em pneus e em outros produtos de borracha para proporcionar boa resistência ao desgaste e propriedades de processamento.

4. **N339**: Semelhante ao N330, mas com uma estrutura um pouco diferente e tamanho médio das partículas de 23-28 nm, oferecendo uma combinação de resistência ao desgaste e resistência à ruptura.

5. **N375**: Usado para reforço em pneus de caminhões e outras aplicações que requerem alta resistência ao desgaste, com tamanho médio das partículas de 22-27 nm.

6. **N550**: Negro de fumo de média superfície específica, com tamanho médio das partículas de 40-50 nm, utilizado em borrachas que exigem uma boa combinação de flexibilidade e resistência ao desgaste.

7. **N660**: Apresenta tamanho médio das partículas de 60-70 nm, sendo usado em aplicações de borracha onde se deseja boa flexibilidade e baixa resistência ao rolamento.

8. **N774**: Possui baixa área de superfície específica e tamanho médio das partículas de 70-80 nm, sendo utilizado em produtos de borracha que exigem boa processabilidade e resistência ao envelhecimento.

Essas designações ajudam a determinar o tipo de negro de fumo mais adequado para diferentes aplicações, dependendo das propriedades desejadas no produto.

2.4 Negro de Carbono Recuperado (NCR)

O negro de carbono recuperado, obtido a partir da pirólise de resíduos de pneus, emergiu como uma alternativa sustentável e promissora ao negro de carbono tradicional de base fóssil. A pirólise é um processo termoquímico que ocorre na ausência de oxigênio, decompondo os materiais orgânicos em produtos sólidos, líquidos e gasosos [51]. Assim, o NCR destaca-se por sua capacidade de substituir o negro de fumo convencional em diversas aplicações industriais, reduzindo a dependência de recursos não renováveis e minimizando o impacto

ambiental. Este processo não só contribui para a redução do volume de resíduos sólidos, mas também para a diminuição das emissões de CO_2 associadas à produção de negro de fumo de base fóssil [52]. O negro de carbono pode ser recuperado por meio das seguintes metodologias:

- **Pirólise**: A pirólise é um dos métodos mais comuns para a recuperação do negro de fumo. Este processo envolve a decomposição térmica dos resíduos de borracha na ausência de oxigênio, resultando na produção de negro de fumo, óleo pirolítico e gases. Geralmente, a pirólise é realizada em fornos de leito fixo, leito fluidizado ou reatores rotativos, que são projetados para operar em condições controladas de temperatura e pressão. Segundo Han et al. [53], a pirólise de pneus usados pode produzir um negro de fumo com propriedades comparáveis às do negro de fumo virgem, dependendo das condições de temperatura e do tempo de residência. A temperatura de pirólise geralmente varia entre 400°C e 700°C, com tempos de residência de algumas horas e sob uma atmosfera inerte, como nitrogênio ou argônio, para evitar a combustão dos materiais.

- **Recuperação Química**: Além da pirólise, a recuperação química envolve o uso de solventes e reagentes específicos para extrair o negro de fumo dos resíduos de borracha. Este método pode ser mais seletivo e eficiente em termos de pureza do produto recuperado. Estudos realizados por Jiang et al. [54] demonstram que a recuperação química pode resultar em um negro de fumo com propriedades de superfície e estrutura otimizadas para aplicações específicas.

- **Recuperação Mecânica**: A recuperação mecânica é uma técnica menos comum, mas igualmente importante, que envolve a moagem e a separação física dos componentes dos resíduos de borracha. Embora este método possa não fornecer a mesma qualidade de negro de fumo que os métodos térmicos ou químicos, ele é frequentemente utilizado em combinação com outros processos para melhorar a eficiência geral da recuperação [55].

O NCR possui propriedades que o tornam adequado para uma variedade de aplicações, incluindo a fabricação de novos pneus, produtos de borracha, plásticos e tintas. Sua incorporação em compostos de borracha, por exemplo, pode manter ou até melhorar as características de desempenho, como resistência ao desgaste e durabilidade, enquanto promove uma economia circular. Além dos benefícios ambientais, o uso de NCR apresenta vantagens econômicas. A produção de negro de fumo recuperado pode ser mais econômica em comparação com a produção tradicional, devido à redução nos custos de matéria-prima e energia. Ademais, a gestão eficiente dos resíduos de pneus pode gerar novas oportunidades de negócios e empregos no setor de reciclagem [56].

O negro de fumo recuperado apresenta uma estrutura e morfologia que dependem fortemente do método de recuperação utilizado. Segundo Sahouli et al. [57], o negro de fumo obtido por pirólise tende a ter uma superfície mais rugosa e porosa em comparação com o negro de fumo virgem. Esta característica pode ser vantajosa para certas aplicações, como em borrachas de alto desempenho onde a adesão entre os componentes é crucial. Além disso, o negro de fumo recuperado normalmente tem um teor de carbono mais alto, cerca de 75% ou mais, em comparação com os tipos de negro de fumo comerciais [58]. No entanto, também contém uma quantidade significativa de cinzas inorgânicas, muitas vezes entre 10-20% em peso, composta principalmente de materiais como sulfeto de zinco e sílica que faziam parte da formulação original do pneu [59]. Este maior teor de cinzas é um dos principais fatores que podem impactar negativamente as propriedades de reforço do NCR.

2.5 Compósitos

Os compósitos poliméricos são materiais formados pela combinação de dois ou mais tipos de polímeros, resultando em um material com maior resistência e durabilidade do que os componentes individuais. Eles são amplamente aplicados em áreas que exigem alta

resistência mecânica, rigidez e durabilidade, como na fabricação de aeronaves, automóveis, equipamentos esportivos, materiais de construção e dispositivos médicos [60].

Nos compósitos de borracha, é possível incorporar substâncias conhecidas como cargas de reforço para aprimorar determinadas propriedades da borracha. Essas cargas são selecionadas para melhorar características específicas, como resistência mecânica, durabilidade, elasticidade e aderência [61]. Entre as cargas de reforço mais comuns e amplamente utilizadas em compósitos de borracha estão a sílica e o negro de fumo. A sílica, uma substância inorgânica, é adicionada para aumentar as propriedades mecânicas e térmicas da borracha, elevando a resistência à abrasão, rigidez e tenacidade do material. Por outro lado, o negro de fumo, uma substância carbonosa, é utilizado para melhorar a aderência da borracha a outros materiais, como metais e plásticos [62].

2.5.1 Avanços Recentes na Otimização das Propriedades do Negro de Fumo Recuperado para Compósitos de Borracha

As propriedades mecânicas do negro de fumo recuperado são cruciais para sua utilização em compósitos de borracha. Estudos de Dwivedi et al. [63] indicam que o negro de fumo recuperado pode oferecer resistência à tração e dureza comparáveis às do negro de fumo virgem, especialmente quando otimizado com aditivos ou tratamentos superficiais. No entanto, a dispersão do negro de fumo na matriz de borracha é um desafio que pode afetar significativamente o desempenho mecânico. Segundo Fan et al. [64], a substituição parcial do negro de fumo virgem por negro de fumo recuperado em produtos industriais pode manter ou até melhorar as propriedades desejáveis, como resistência ao desgaste e à abrasão.

As propriedades químicas, incluindo a composição elementar e a funcionalização da superfície, são aspectos importantes do negro de fumo recuperado. A análise de composição feita por Cardona et al. [65] mostrou que o negro de fumo recuperado pode conter impurezas

residuais da borracha original, que podem afetar suas propriedades químicas e a compatibilidade com diferentes matrizes poliméricas. A funcionalização da superfície é uma técnica comum para melhorar a interação entre o negro de fumo recuperado e a matriz de borracha, aumentando assim as propriedades mecânicas e químicas do compósito final. Estudos recentes de Martínez et al. [66] mostraram que a modificação da superfície do negro de fumo recuperado pode resultar em melhorias significativas nas propriedades de resistência à tração, elasticidade e resistência ao envelhecimento térmico, tornando-o adequado para aplicações exigentes como em pneus de alto desempenho e produtos esportivos.

2.6 Processos de cura

A borracha, um material polimérico elástico, é amplamente empregada em diversas aplicações devido às suas propriedades mecânicas exclusivas. Contudo, a borracha possui limitações, como baixa resistência ao envelhecimento e à química, além de alta aderência, o que restringe seu uso em algumas áreas. Para superar essas deficiências, foi desenvolvido o processo de vulcanização, descoberto por Charles Goodyear no século XIX [67].

A vulcanização é essencial no processamento da borracha, pois envolve a adição de compostos de enxofre à borracha natural ou sintética e a aplicação de calor, resultando em um material endurecido e menos aderente. Esse processo cria ligações cruzadas entre as moléculas de borracha, formando uma rede tridimensional que aumenta a resistência mecânica, a resistência à abrasão, a resistência química e a durabilidade [40,68].

A vulcanização inicia-se com a mistura da borracha com compostos de enxofre e aceleradores, como sulfenamidas, tiurames e ditiocarbamatos. Em seguida, o composto é aquecido a temperaturas elevadas, geralmente acima de 140 °C, em um processo denominado cura. A cura é uma reação exotérmica entre o enxofre e as cadeias de polímero da borracha, durante a qual se formam ligações cruzadas entre as moléculas de borracha, criando a rede

tridimensional [69]. A vulcanização difere do processo de cura quando o enxofre é utilizado como agente de reticulação [42].

O tempo e a temperatura de cura variam conforme a natureza dos compostos utilizados e a aplicação final do produto de borracha. A taxa de cura pode ser ajustada pela quantidade e tipo de aceleradores empregados, que aumentam a eficiência da cura, reduzindo o tempo e a temperatura necessários para a vulcanização. No entanto, o uso excessivo de aceleradores pode acelerar a vulcanização, resultando em quebra prematura do produto de borracha [70].

Atualmente, o processo de vulcanização incorpora uma variedade de reagentes químicos à borracha [42]. Esta combinação de substâncias, conhecida como formulação ou composição da borracha, é projetada para proporcionar propriedades específicas, facilitar o processamento e melhorar o desempenho do material. Os reagentes químicos mais frequentemente utilizados para a reticulação ou cura da borracha incluem:

a) **Agentes de cura ou de vulcanização** são substâncias químicas adicionadas à borracha para promover a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas durante o processo de vulcanização. Essas ligações cruzadas aumentam a resistência à tração, ao rasgo, à abrasão e à deformação permanente, além de melhorar a estabilidade térmica e química da borracha. Existem diversos tipos de agentes de cura, como enxofre, selênio, telúrio, peróxidos, resinas fenólicas e compostos doadores de enxofre, como dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e 4,4-ditiobismorfolina (DTDM) [42,69].

b) **Aceleradores** são substâncias químicas que diminuem o tempo de processamento da borracha ao aumentar a velocidade da vulcanização. Eles funcionam intensificando a taxa de reação entre os agentes químicos, como o enxofre, e as moléculas de borracha, o que resulta em um processo de vulcanização mais rápido e eficiente. Isso é particularmente vantajoso para a produção em larga escala, pois reduz o tempo necessário para

a manufatura. Na indústria da borracha, há diversos tipos de aceleradores, incluindo tiazóis, sulfenamidas, tiurames e ditiocarbamatos. Cada tipo possui características específicas que os tornam adequados para diferentes tipos de borracha e aplicações [42,69].

c) **Ativadores** de vulcanização de borracha são adicionados para promover e acelerar o processo de vulcanização. Esses ativadores aumentam a taxa de reação entre as moléculas de borracha e os agentes de vulcanização, como o enxofre. Existem diversos ativadores disponíveis, incluindo óxidos metálicos (como óxido de zinco), ácidos graxos (como ácido esteárico), aminas e compostos de enxofre. Cada tipo oferece vantagens e desvantagens em termos de desempenho e custo. A escolha do ativador de vulcanização depende do tipo de borracha utilizada e da aplicação final desejada [42,69].

d) **Cargas de enchimento e de reforço** são adicionadas aos compostos de borracha curada para melhorar suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Essas cargas aumentam a resistência, durabilidade, estabilidade dimensional e resistência às intempéries da borracha. As cargas de enchimento, como carbonato de cálcio, talco, caulim, sílica e barita, são materiais inertes que reduzem o custo do composto e melhoram a resistência ao desgaste e à abrasão, aumentando o volume do composto sem afetar significativamente suas propriedades. Em contrapartida, as cargas de reforço, como negro de fumo, sílica, caulim tratado e fibras de vidro, são materiais ativos que aumentam a resistência à tração, ao rasgo e à flexão, além de melhorar a rigidez e a estabilidade dimensional. Essas cargas são essenciais para aplicações que exigem alta resistência e durabilidade, como em pneus, correias transportadoras, mangueiras e outros produtos de borracha [42,69].

e) **Antioxidantes de vulcanização** são substâncias utilizadas para evitar a degradação da borracha durante o processo de vulcanização e ao longo de sua vida útil. Eles atuam protegendo a borracha contra a ação de fatores externos como calor, oxigênio e luz, que

podem causar a oxidação e comprometer suas propriedades físicas. Esses antioxidantes são essenciais para manter a integridade e durabilidade da borracha em diversas aplicações [42,69].

f) **Plastificantes** são adicionados durante a vulcanização da borracha para torná-la mais maleável e flexível. Eles diminuem a rigidez e a dureza da borracha, facilitando o seu processamento e modelagem na fabricação. Além disso, os plastificantes podem aumentar a resistência da borracha à fadiga e à fratura, assim como melhorar sua durabilidade contra o envelhecimento e a ação de fatores externos como umidade e raios UV. A escolha dos plastificantes varia conforme as propriedades desejadas e o tipo de borracha a ser produzida [42,69].

g) O **anidrido maleico** pode ser empregado como **agente de acoplamento** para melhorar a aderência entre componentes, como a borracha natural e o estireno butadieno (SBR), em uma mistura que contém poliuretano em pó como carga. O poliuretano em pó, uma carga inerte, é adicionado para aumentar a resistência e reduzir os custos. No entanto, a aderência entre o poliuretano em pó e os polímeros de borracha pode ser problemática, prejudicando a qualidade do produto final. O anidrido maleico atua como um agente de acoplamento, melhorando a aderência entre o poliuretano em pó e a borracha, o que resulta em maior resistência mecânica da mistura vulcanizada e reduz a possibilidade de delaminação ou separação dos componentes. Além disso, o anidrido maleico pode aprimorar outras propriedades da borracha, como a resistência ao envelhecimento e às intempéries. A quantidade e a forma de adição do anidrido maleico devem ser cuidadosamente controladas para otimizar a aderência e as propriedades da borracha final [71].

h) Além dos aditivos já mencionados, a formulação da borracha pode incorporar diversos **outros tipos de aditivos**, como pigmentos, agentes antiestáticos, retardadores de chama e lubrificantes. Esses aditivos desempenham papéis distintos, como aprimorar a

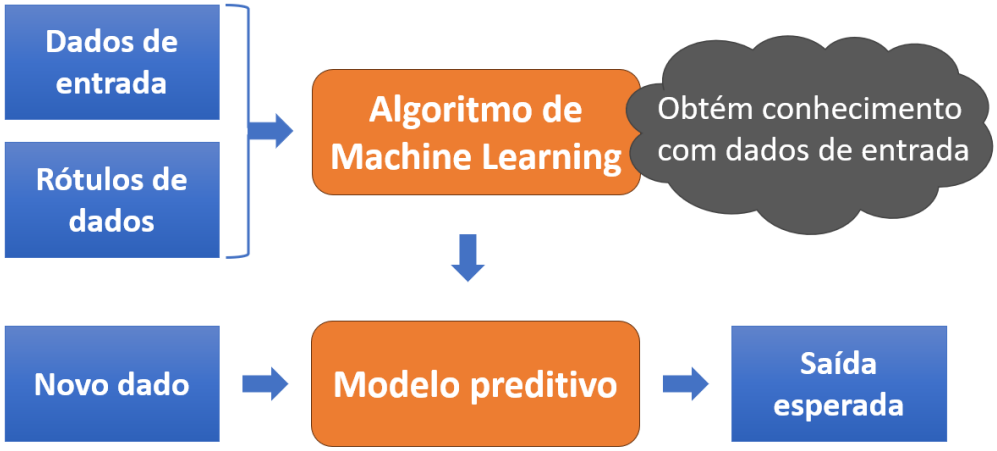
aparência estética da borracha, minimizar o acúmulo de eletricidade estática e aumentar a resistência do material [42,69].

2.7 Aprendizado de máquina

A aprendizagem de máquina, também conhecida como Machine Learning em inglês, constitui um campo da ciência da computação que se caracteriza pela capacidade dos computadores de processarem dados sem programação explícita para essa finalidade [72], dessa forma, o aprendizado de máquina representa uma das vertentes fundamentais da Inteligência Artificial (IA).

A premissa central da aprendizagem de máquina é induzir o computador a aprender a partir de dados iniciais. Quando o sistema não consegue diferenciar ou definir certos objetos em uma coleção, é necessário ensiná-lo por meio de exemplos. Nesse processo, o computador deve ser apto a transformar esses exemplos em conhecimento [73]. O fluxograma esquemático de uma operação de aprendizagem de máquina é apresentado na Figura 4.

Figura 4 *- Processo de aprendizagem de máquina*



Fonte*: Adaptado [74].*

Os dados iniciais são empregados pelo algoritmo de aprendizado de máquina para adquirir as informações necessárias e construir um modelo preditivo. Esse modelo é

subsequente utilizado para categorizar os dados em análise, seguindo as classes estabelecidas pelos rótulos iniciais. Após a classificação de novos dados, o processo pode ser refinado ao informar ao algoritmo se a classificação foi realizada corretamente ou identificando o erro obtido. Dessa maneira, a cada nova iteração, o algoritmo incorpora novos conhecimentos, aprimorando assim o modelo preditivo.

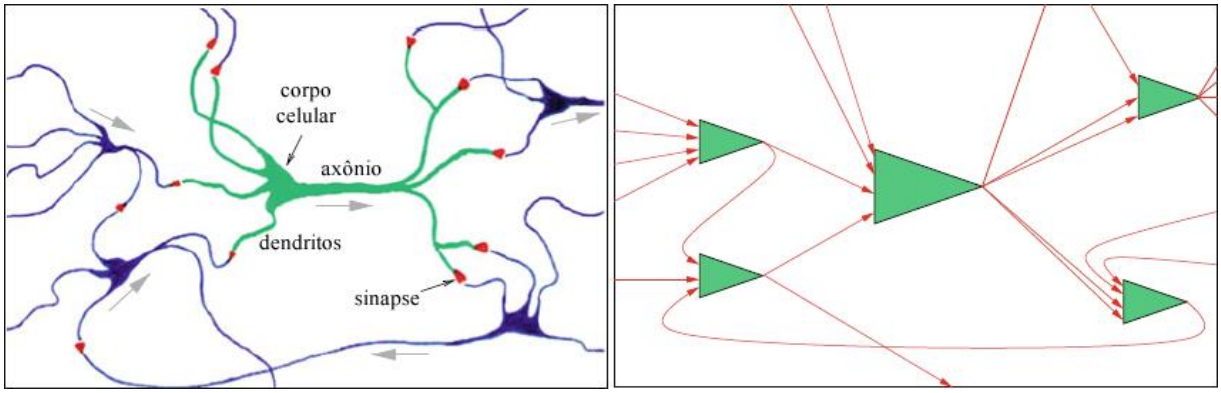
Consequentemente, o algoritmo de aprendizado de máquina desempenha um papel crucial em todo o processo e, portanto, existem diversos métodos e algoritmos dedicados a essa tarefa. Entre eles, as redes neurais têm ganhado significativa importância na literatura, com diversas aplicações e estudos utilizando essa abordagem.

2.7.1 Redes Neurais Artificiais

Redes neurais referem-se a conjuntos de células nervosas presentes no cérebro de organismos vivos. Em seres humanos, aproximadamente 100 bilhões de células nervosas compõem a rede neural, desempenhando um papel crucial na inteligência e na habilidade de aprender diversas capacidades motoras e intelectuais. De maneira abrangente, essas pequenas células nervosas e suas interconexões são responsáveis por funções como percepção, associação, pensamento, consciência e a capacidade de aprendizado. [75].

Cientistas de diversas áreas têm se dedicado, ao longo de séculos, a desvendar o funcionamento das redes neurais. O marco inicial na utilização de redes neurais artificiais foi estabelecido em 1943 por McCulloch e Pitts [75]. A partir desse ponto, uma variedade de pesquisas científicas surgiu, desenvolvendo técnicas e metodologias para emular artificialmente o funcionamento das redes neurais por meio de computadores. A Figura 5 apresenta uma comparação entre as estruturas de uma rede neural biológica e uma rede neural artificial (RNA).

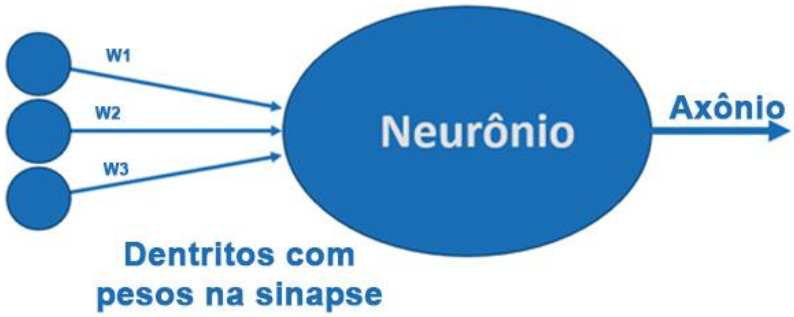
Figura 5 *- Modelo biológico e modelo artificial de uma rede neural*



Fonte*: Adaptado [75].*

Do ponto de vista biológico, como ilustrado na Figura 5, o sistema nervoso humano é composto por células conhecidas como neurônios. Cada neurônio estabelece conexões com outros por meio de axônios e dendritos, formando assim uma área chamada sinapse. Considerando as informações biológicas para uma simulação artificial de uma rede neural, são utilizadas unidades computacionais denominadas neurônios, interconectadas por meio de pesos que desempenham o papel da força em uma sinapse. Essa estrutura computacional da RNA é apresentada na Figura 6.

Figura 6 *- Neurônio de Rede Neural Artificial*



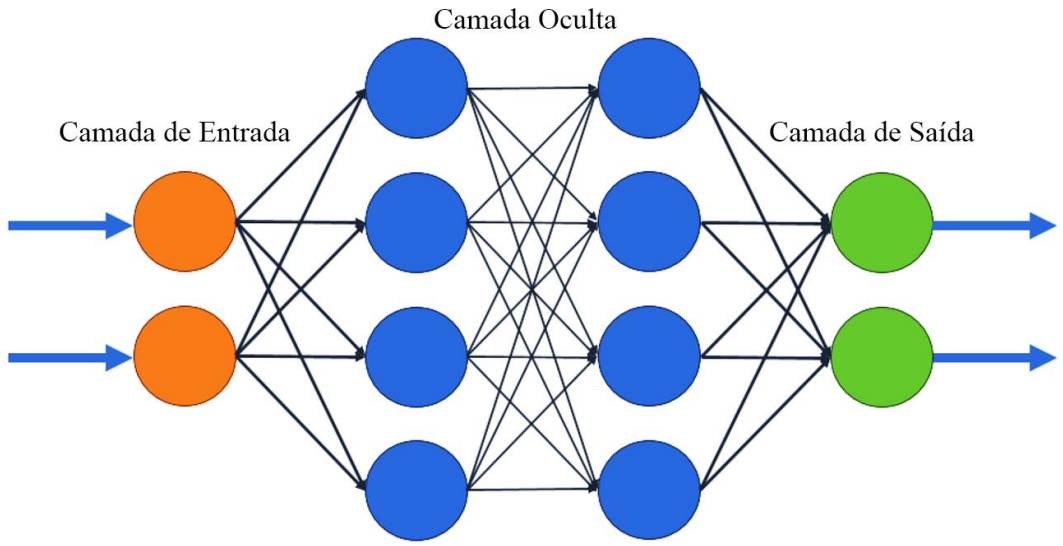
Fonte*: Adaptado de [76].*

A determinação dos pesos em uma RNA é considerada a tarefa central na construção desse tipo de rede. Para alcançar esse objetivo, é essencial contar com uma base de dados inicial utilizada para treinar a rede neural. Dessa forma, para cada entrada na base de treinamento, a RNA calcula o valor de saída e o compara com o valor ideal presente na base de treinamento. A partir dessa comparação, é possível calcular um fator de erro que pode ser

propagado para um novo ajuste dos pesos da RNA. Esse processo é conhecido como "backpropagation" e reduz o erro a cada iteração, permitindo que, quando convergida, ela seja aplicada para classificar um novo conjunto de dados [76].

Contudo, uma RNA não se limita a um único neurônio artificial. Pelo contrário, ela deve ser constituída por uma camada de entrada, uma ou várias camadas ocultas e uma camada de saída. A camada de entrada deve conter o mesmo número de neurônios que as diferentes características que serão utilizadas como valores de entrada para classificar um novo dado. A camada oculta é encarregada de realizar os cálculos com os valores de entrada e os pesos da rede neural, gerando assim os valores de saída. Essa camada pode ser composta por vários neurônios, resultando em várias pesquisas sobre a melhor estruturação interna de uma RNA. Por fim, o número de neurônios na camada de saída deve ser correspondente ao número de classes que se deseja atribuir ao conjunto de dados. Assim, espera-se que, com base na entrada e nos cálculos dos pesos da camada oculta, a camada de saída possua um único neurônio com um valor próximo a 1 (um), representando a classe do dado de entrada [73, 76]. A Figura 7 apresenta a esquemática de uma RNA completa.

Figura 7 *– Estrutura em camadas de uma Rede Neural Artificial.*



Fonte*: O próprio autor.*

2.7.2 Algoritmos das RNAs

Os algoritmos são componentes fundamentais em redes neurais artificiais (RNAs), pois determinam como essas redes aprendem e fazem previsões. Os algoritmos de aprendizado ajustam os pesos das conexões entre os neurônios para minimizar a diferença entre a saída prevista e a saída desejada. As redes neurais artificiais utilizam diversos algoritmos de aprendizado para otimizar o processo de treinamento. Entre os algoritmos mais comuns estão Gradient Descent, Stochastic Gradient Descent (SGD), RMSprop e Adam, Algoritmos que adaptam a taxa de aprendizado para cada parâmetro, acelerando a convergência e melhorando a performance em problemas complexos [77].

O algoritmo de treinamento LM é uma técnica de otimização intermediária entre o método de Gauss–Newton (GN) e o algoritmo de descida de gradiente. O método GN possui propriedades de convergência quadrática que o tornam muito rápido, mas é dependente da escolha dos valores iniciais dos pesos, o que não afeta o algoritmo de descida de gradiente, mas que tem uma velocidade de convergência normalmente baixa. Ao combinar os atributos positivos dos algoritmos GN e de descida de gradiente, o algoritmo LM constrói uma técnica de otimização híbrida adequada para muitas aplicações do mundo real. A implementação básica da retropropagação baseia-se no algoritmo de descida de gradiente, que é simplesmente uma técnica em que parâmetros, como pesos e viés, são movidos na direção oposta ao gradiente do erro. Cada passo descendente no gradiente resulta em um erro menor até que se alcance um erro mínimo [78].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo é desenvolver uma ferramenta capaz de prever com precisão o teor de negro de carbono recuperado a ser adicionado numa formulação de borracha natural para obter propriedades mecânicas específicas. Tal pesquisa visa otimizar os processos de fabricação e estimular a inovação. Ao aprimorar a compreensão das características dos materiais, torna-se viável fabricar produtos mais resilientes, seguros e eficientes, impactando positivamente tanto os consumidores quanto o meio ambiente.

3.2 Objetivos específicos

- Compreender os processos de reticulação dos compósitos;
- Gerar dados nas simulações para alimentar o software do projeto.
- Comparar os sistemas de vulcanização utilizados;
- Avaliar as propriedades dos compósitos por meio de ensaios mecânicos, de dureza, tração, abrasão, densidade.

4. PROCESSO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação dos compósitos de borracha natural com negro de carbono recuperado, os métodos utilizados para a caracterização e o treinamento da rede neural.

4.1 Materiais

Neste subtítulo serão apresentados os materiais (4.1.1 Borracha natural e 4.1.2 negro de carbono recuperado) e os reagentes (4.1.3 Agentes de vulcanização) utilizados.

4.1.1 Borracha Natural

A borracha natural utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro (CCB), pois fornece ao composto vulcanizado boas propriedades mecânica e térmica, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto. O fardo de borracha natural do tipo CCB foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME. A Figura 8 mostra a BN utilizada no preparo dos compósitos.

Figura 8 *- Borracha natural do tipo crepe claro brasileiro.*



Fonte*: Autoria própria.*

A Tabela 2 fornece as especificações da BN utilizada.

Tabela 2 *- Especificações da borracha natural – crepe claro brasileiro.*

Lote	Teor de materiais voláteis (%)	Teor de nitrogênio (%)	Teor de extrato de acetona (%)	Teor de sujidade (%)	Teor de cinzas (%)	Plasticidade inicial Wallace (Pol.)
01.036/19	0,13	0,20	2,50	0,02	0,13	15,10

Fonte*: DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, 2020.*

4.1.2 Negro de Carbono Recuperado (NCR)

O NCR foi obtido de pneus inservíveis de caminhões e fornecido pela empresa Ecotec Pavimentações LTDA, localizada na cidade de Cascavel – PR. Além disso, o NCR foi seco a 100 °C e peneirado para obtenção de granulometria superior a 120 mesh. A Figura 9 mostra o NCR utilizado no preparo dos compósitos.

Figura 9 *- Negro de carbono recuperado fornecido pela Ecotec.*



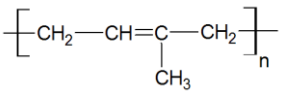
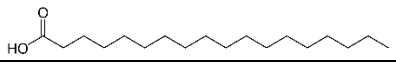
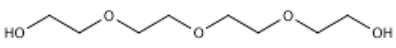
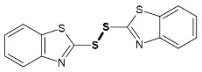
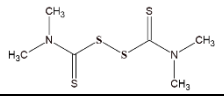
Fonte*: Autoria própria.*

4.1.4 Agentes de Vulcanização

Os materiais utilizados no processo de vulcanização dos compostos foram adquiridos comercialmente e utilizados sem previa purificação. Todos os materiais, como enxofre, óxido de zinco e ácido esteárico possuíam grau de pureza próximo a 99%.

Na Tabela 3, são identificados os nomes dos compostos, massas molares, densidades específicas e as fórmulas químicas estruturais.

Tabela 3 *- Propriedades e estrutura química dos reagentes.*

Compostos Químicos	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	Densidade específica ($g \cdot cm^{-3}$)	Estrutura química
Borracha natural cis-1,4-poliisopreno	$(68)_n$	0,92 a 0,96	
Óxido de zinco	81,41	5,57	Zn=O
Ácido esteárico	284,48	0,94	
Polietileno glicol PEG 4000	3500 a 4000	1,2	
Negro de Carbono Recup.	12,01	1,7 a 1,9	[C]n
Enxofre	256,52	2,07	
Dissulfeto de benzotiazol MBTS	332,47	1,53	
Dissulfeto de tetrametiltiuram TMTD	240,43	1,42	

Fonte*: Autoria própria.*

4.3 Preparo dos Compósitos

Os compósitos utilizados neste estudo foram preparados em duas etapas. Na primeira etapa, a borracha natural foi plastificada em um misturador de rolos abertos da marca Makintec, modelo 379 m, a uma temperatura de 45 °C e uma relação de fricção de 1:1,25. Em seguida, os agentes de ativação e processamento (óxido de zinco, ácido esteárico e polietileno

glicol) foram adicionados juntamente com a carga de reforço (NCR) nas quantidades previamente definidas na Tabela 4.

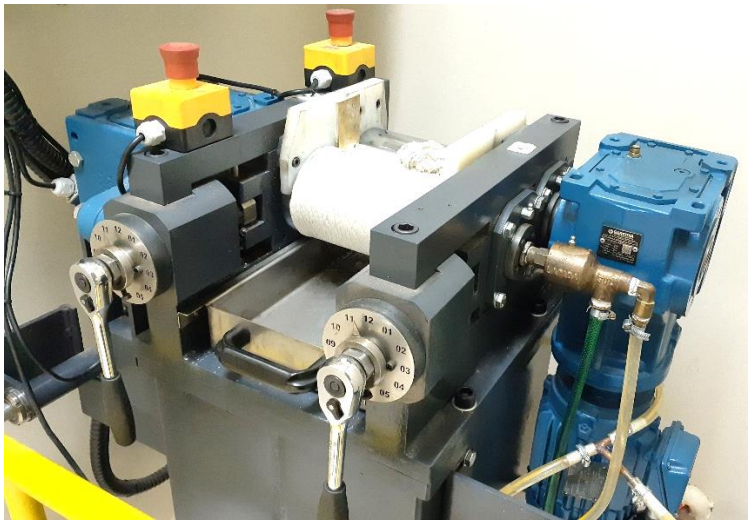
Tabela 4 *- Materiais utilizados na preparação dos compósitos.*

Componentes	**Quantidades dos componentes em phr**					
	BN/NCR$_0$	**BN/NCR$_{10}$**	**BN/NCR$_{20}$**	**BN/NCR$_{30}$**	**BN/NCR$_{40}$**	**BN/NCR$_{50}$**
BN	100	100	100	100	100	100
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
PEG 4000	2	2	2	2	2	2
Negro de carbono recup.	0	10	20	30	40	50
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador MBTS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Acelerador TMTD	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Total	**111,6**	**121,6**	**131,6**	**141,6**	**151,6**	**161,6**

** phr (per hundred rubber); BN/NCR (Borracha Natural/Negro de Carbono Recuperado).* ***Fonte****: Autoria própria.*

Na segunda etapa, após 24 horas, o agente de vulcanização (enxofre) e os aceleradores de vulcanização (dissulfeto de benzotiazol/MBTS e dissulfeto de tetrametiltiuram/TMTD) foram incorporados, seguindo a norma ASTM D3182-21a [79]. A Figura 10 mostra o misturador aberto de rolos utilizado no preparo dos compósitos.

Figura 10 *- Misturador aberto de rolos da marca Makintec.*

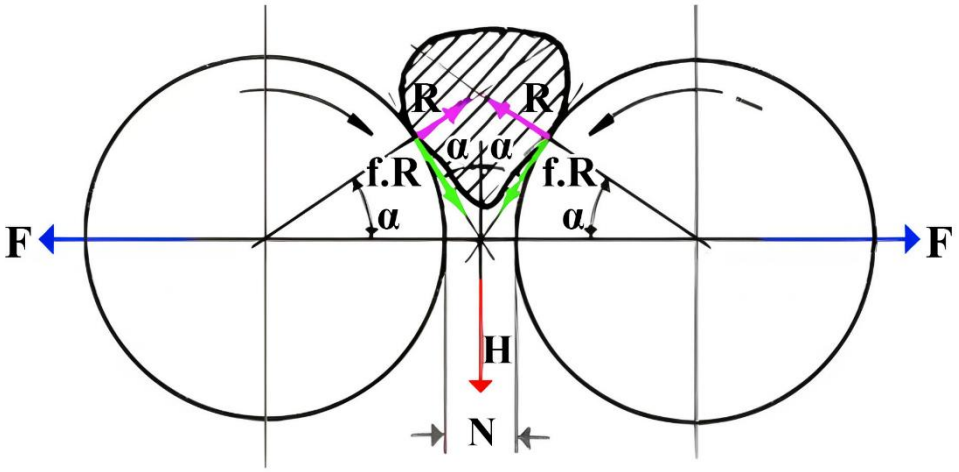


Fonte*: Autoria própria.*

Para cada uma das seis formulações apresentadas na Tabela 4, foram produzidas 15 amostras, gerando 90 amostras para serem analisadas. A quantidade de reforço de NCR nas

amostras foi testada com 0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr (per hundred rubber). A medida phr (do inglês, “partes por cem borrachas”) é uma unidade de medida utilizada na formulação de compósitos de borracha. Ela indica a quantidade de um aditivo, reforço ou componente específico em relação a cada cem partes de borracha. A Figura 11 mostra a configuração do misturador.

Figura 11 *- Configuração geral do misturador aberto de dois cilindros.*



$$H = 2 \cdot f \cdot R \cdot \cos \alpha$$

Fonte*: Caetano, 2024 [80].*

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.

Em seguida, as amostras foram submetidas aos ensaios reométricos utilizando a norma técnica ASTM D2084-19a [81] 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, foram termo prensados. A moldagem dos compostos foi realizada por compressão em prensa hidráulica na temperatura de 150 °C e sob pressão de 2 MPa para confecção de corpos de provas.

4.4 Métodos de Caracterização dos Compósitos

Os métodos de caracterização dos compósitos foram realizados por meio do comportamento reológico, análise estrutural e comportamento mecânico.

4.4.1 Comportamento Reológico

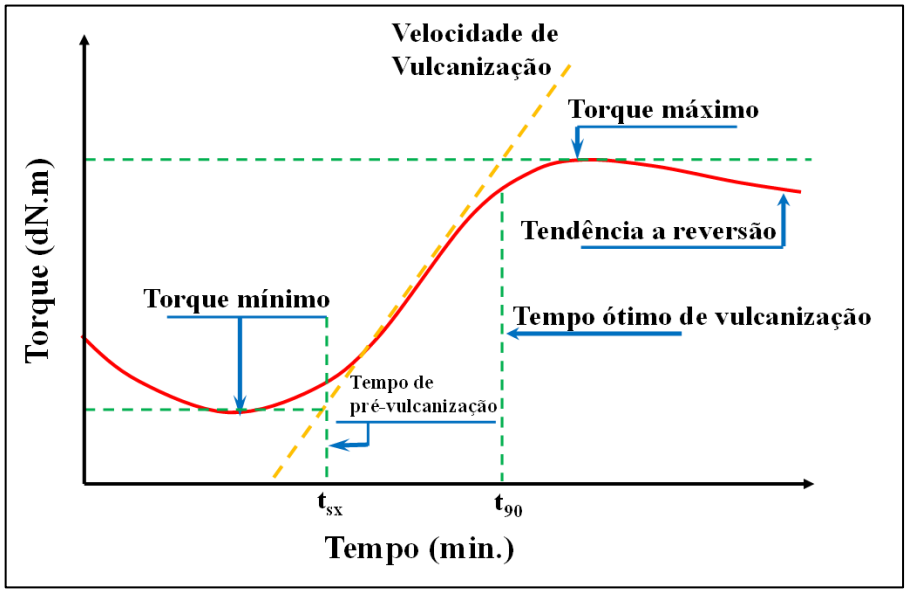
No subtítulo 4.4.1.1 será apresentada as condições dos ensaios de reometria e a obtenção dos parâmetros reométricos. E no subtítulo 4.4.1.2 será determinada o grau de dispersão da carga na matriz polimérica.

4.4.1.1 Reometria

O ensaio de reometria é utilizado para determinar as características de compostos de borracha e pode ser usado no controle de qualidade e pesquisa de novos compostos. Ele fornece informações como tempo ótimo de vulcanização, tempo de pré-vulcanização e torques máximo e mínimo aplicados em cada amostra. Os ensaios foram realizados em um reômetro de disco oscilatório da marca Team Equipamentos, fabricada no Brasil, e as propriedades viscoelásticas dos compostos vulcanizados com enxofre foram analisadas a 150 ºC e arco de 1º no Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros (LTBPol) da UNESP do Campus de Rosana-SP, conforme norma ASTM D2084-19a [81,82].

A Figura 12 apresenta uma curva reométrica típica de compostos de borracha, 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 [82].

Figura 12 *- Curva reométrica característica de compostos de borracha.*



Fonte*: Caetano, 2020 [80].*

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 2 MPa e auxílio de um molde de aço 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm).

4.4.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica

O grau de dispersão do NCR na matriz de BN, pode ser determinado quantitativamente pela Equação (1) [83]:

$$L = \eta_r - m_r = \frac{M_{Lc}}{M_{Lg}} - \frac{M_{Hc}}{M_{Hg}} \quad (1)$$

Onde:
L = grau de dispersão da carga na matriz polimérica;
$\eta_r = [M_{Lc}/M_{Lg}]$;
$m_r = [M_{Hc}/M_{Hg}]$;
M_L é o torque mínimo;
M_H é o torque máximo;
c e g representam a carga e a goma pura, respectivamente.

4.4.2 Análise Estrutural

O estudo da análise estrutural é muito importante no que diz respeito ao entendimento da formação molecular dos compósitos. Neste subtítulo serão apresentados os ensaios para determinação das densidades específicas dos compósitos, densidade de ligações cruzadas utilizando a metodologia de Flory-Rehner e fluorescência de raios-X do negro de carbono recuperado.

4.4.2.1 Determinação das Densidades Específicas dos Compósitos

A determinação da densidade de cada compósito ou densidade específica, foi obtida por meio da densidade relativa, observadas as normas ASTM D297-21 [84] e ASTM D792-20 [85], que considera a massa da amostra no ar e em líquido de densidade conhecida. O álcool etílico de densidade de 0,79 g·cm^{-3}, foi utilizado como líquido de densidade conhecida. As densidades específicas determinadas na Equação (2) foram aplicadas na Equação (3), para o cálculo das densidades de ligações cruzadas.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \tag{2}$$

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 no ar (g);
m_B = massa da amostra no líquido (g).

4.4.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando a Equação de Flory-Rehner e a Teoria do inchamento no equilíbrio

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 borracha e da densidade da reticulação [86].

As densidades de ligações cruzadas foram estimadas pelo inchamento no equilíbrio em solvente orgânico, utilizando a Equação (3) desenvolvida por Flory-Rehner [87]. Nesta metodologia, as amostras foram pesadas até uma massa de aproximadamente 0,25 ± 0,05 g e imersas no tolueno, em ambiente escuro, por 5 dias até atingir o equilíbrio. As amostras foram então removidas, secas para remover o excesso de solvente e pesadas. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa a uma temperatura de 80 ºC por 24 horas e pesadas. Os valores utilizados para o volume molar do tolueno (V_0) e para o parâmetro de interação Flory-Huggins ($\chi_{Toluol,BN}$) para borracha natural foram 106,3 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e 0,38 [88,89,90], respectivamente.

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

Onde:
ν: densidade de ligações cruzadas (mol cm^{-3})
χ: parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory-Huggins);
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.

4.4.2.3 Análise da Fluorescência de Raios-X do Negro de Carbono Recuperado

O negro de fumo recuperado foi submetido à análise por fluorescência de raios-X por dispersão de energia para determinar os principais elementos químicos presentes em sua estrutura e suas respectivas quantidades. Essa análise foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X SHIMADZU, modelo EDX-7000, fabricado no Japão, com um

suporte de amostra de Mylar em atmosfera de vácuo à temperatura ambiente, com leituras desde sódio até urânio.

4.4.3 Análise das Interações entre a Carga de NCR e a Borracha Natural utilizando a Equação de Lorenz-Park

A interação entre a carga de negro de carbono recuperado e a borracha natural foi determinada pelo método desenvolvido por Lorenz-Parks [91] e os parâmetros obtidos dos ensaios de inchamento em solvente utilizado a Equação (4) [92]:

$$\frac{Q_c}{Q_g} = ae^{-z} + b \tag{4}$$

Onde:
Q = Peso do tolueno absorvido por grama de borracha, os subscritos c e g representam o compósito vulcanizado com carga e goma pura, respectivamente;
z = Razão da massa do enchimento por unidade de massa de borracha
a e b são as constantes.

O valor de Q é calculado usando a Equação (5):

$$Q = \frac{w_s - w_d}{w_r \; x \; 100 / \; w_F} \tag{5}$$

Onde:
w_s é o peso do compósito inchado quando atingido o equilíbrio entre o solvente orgânico e o polímero;
w_d é o peso do compósito seco;
w_r é o peso da borracha no compósito seco;
w_F é o peso total da formulação.

4.4.4 Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico de um material é uma resposta a uma perturbação provocada por uma força externa ou carga. As propriedades mecânicas investigadas neste trabalho foram: dureza Shore A, resistência à abrasão e resistência à tração.

4.4.4.1 Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240-15 [93] em escala Shore A, utilizando durômetro analógico da marca Digimess, fabricado na China, com capacidade de 0 a 100 e graduação 1 Shore A.

4.4.4.2 Ensaio de Resistência à Abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados em triplicatas, segundo a norma ASTM D5963-04 [94], no abrasímetro da marca Maqtest, fabricado no Brasil, 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°.

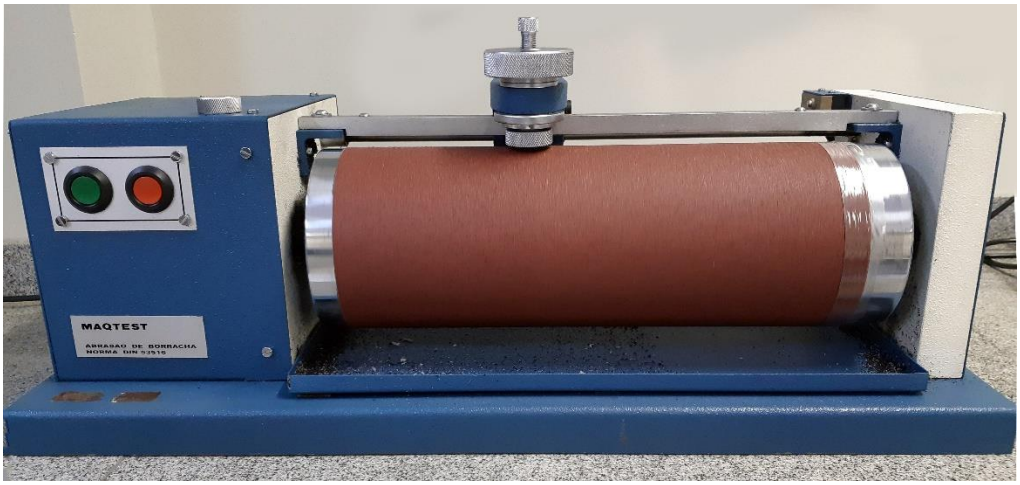
O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a Equação (6), conforme norma ASTM D 5963-04 [94].

$$PA = \frac{\Delta m \cdot S_0}{\rho \cdot S} \tag{6}$$

Onde:
PA: Perda por abrasão, mm^3 / 40 m;
Δm: Perda de massa do compósito, mg;
S_0: Índice de ataque teórico da lixa na borracha padrão, 200 ± 20 mg;
S: Índice de ataque real da lixa na borracha, mg;
ρ: densidade do compósito, $mg \cdot mm^{-3}$.

A Figura 13 ilustra o abrasímetro utilizado nos ensaios dos compósitos vulcanizados.

Figura 13 *- Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.*

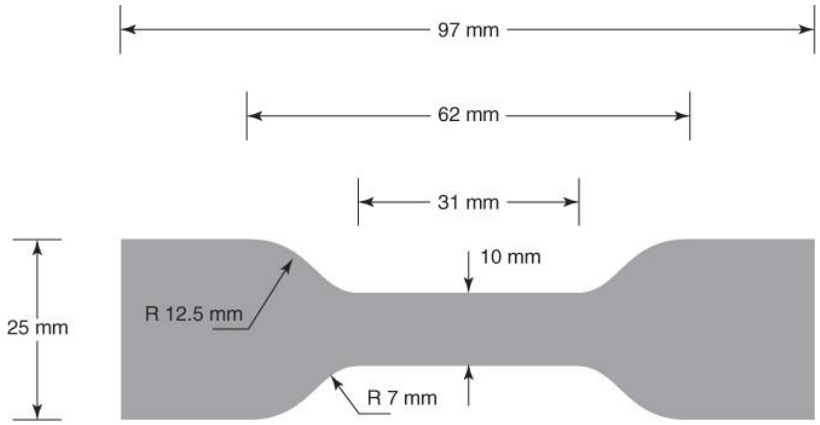


Fonte: *Autoria própria.*

4.4.4.3 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tensão *vs*. deformação foram realizados na máquina universal de ensaios da marca Biopdi, fabricado no Brasil, a uma velocidade de 500 mm·min^{-1} com célula de carga de 5 kN e um transdutor de deformação interno, conforme norma ASTM D412-16 [95]. Nesses ensaios, foram realizados quintuplicatas de corpos de provas tipo A (corpos de provas de seção reta e haltere), conforme apresentados na Figura 14.

Figura 14 *- Modelo gravata tipo A para ensaios de tensão x deformação.*



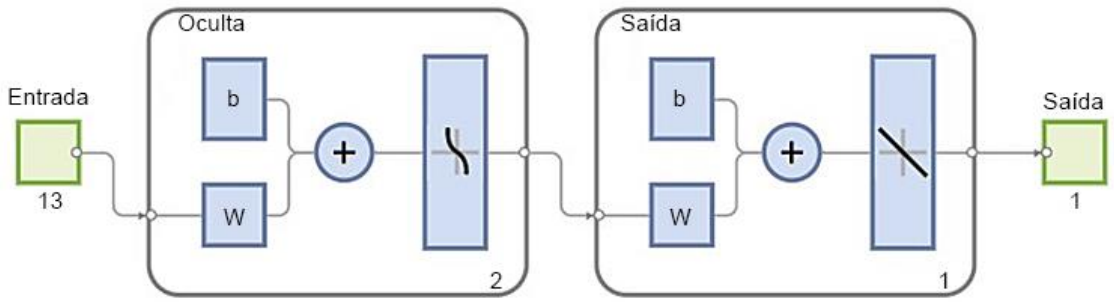
Fonte: *Silva, 2024 [96].*

4.4.5 Treinamento da Rede Neural Artificial

Primeiramente, noventa experimentos foram realizados no laboratório, sendo quinze experimentos para cada valor de carga de NCR: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr. Para cada composição, das noventa realizadas, foram obtidas dezesseis propriedades diferentes em diversas análises experimentais. Com todos esses dados, foi desenvolvido um modelo de RNA multicamada utilizando o software MATLAB R2024a, com o objetivo de prever a quantidade de carga necessária na borracha para alcançar as propriedades desejadas.

A estrutura da RNA desenvolvida consiste em uma camada de entrada, uma camada de saída e duas camadas ocultas. A camada de entrada possui 16 neurônios, um para cada propriedade analisada em laboratório, enquanto a camada de saída possui um único neurônio, que representa a quantidade de carga de NCR na composição da borracha. A camada de entrada transmite os sinais, isto é, os valores de entrada para os neurônios nas camadas ocultas. Cada neurônio da camada oculta tem um peso e um viés associados a cada entrada que recebe e uma função de saída que calcula a saída do neurônio com base em suas respectivas entradas e pesos. Esta estrutura é apresentada na Figura 15.

Figura 15 *- estrutura das camadas do modelo de RNA.*



Fonte*: modificado [97].*

Cada dado de entrada é processado pela RNA, com base nos pesos iniciais, produzindo um resultado que é comparado com o resultado do experimento real. Nessa comparação, o erro obtido é calculado e os pesos dos neurônios são recalculados com base na função de treinamento utilizada. Esse processo é realizado para todas as entradas do conjunto de dados, e é denominado uma época de treinamento. Quando uma época termina, o processo é repetido até um limite máximo definido de 1000 épocas ou até alcançar um valor desejado de Erro Quadrático Médio (do inglês, "Mean Squared Error – MSE") [98]. O MSE é o valor médio dos quadrados das diferenças entre as saídas previstas e os valores reais do conjunto de treinamento [99]. Quando o MSE atinge um valor aceitável ou converge para um mínimo, o treinamento é finalizado para evitar o sobreajuste ou o consumo excessivo de recursos computacionais. Nesse ponto, a RNA está treinada e pode ser usada para calcular a quantidade de carga NCR, necessária no compósito de borracha para alcançar as propriedades desejadas.

Vale mencionar que, para realizar o treinamento da RNA, o conjunto de dados deve ser dividido em três partes: treinamento, validação e teste. Os dados de treinamento são usados para recalcular os pesos da rede a cada época, permitindo que a rede aprenda. Os dados de validação não são utilizados para o treinamento, mas são empregados em cada época para avaliar o resultado obtido do treinamento da rede naquele momento e verificar a convergência do erro para o valor mínimo [100]. Por fim, os dados de teste são utilizados apenas para verificar o erro obtido após o treinamento da rede.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

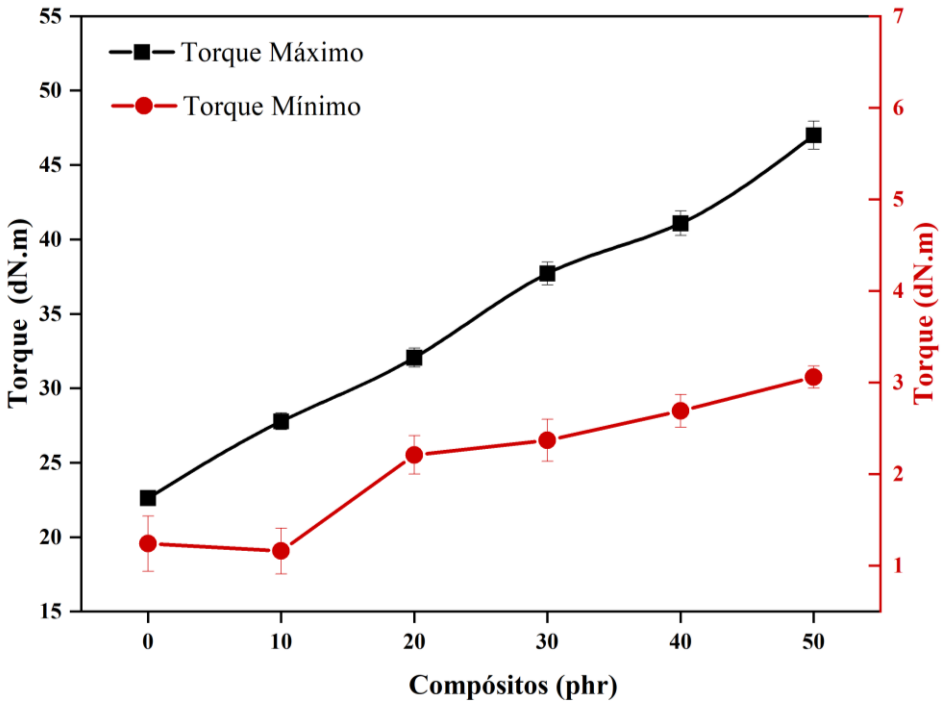
5.1 Comportamento Reológico

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos da reometria dos compósitos, no item 5.1.1, e do grau de dispersão da carga na matriz polimérica no item 5.1.2.

5.1.1 Reometria

A Figura 16 apresenta os valores de torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H). Os valores de M_L tendem a aumentar com a adição de cargas, uma vez que o torque mínimo indica o início do processo de vulcanização, quando as reações químicas começam a ocorrer e a viscosidade do composto aumenta [101]. Os valores de M_H também aumentaram com a inserção crescente de NCR; esse comportamento está associado ao reforço proporcionado pela presença de NCR e à formação de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha.

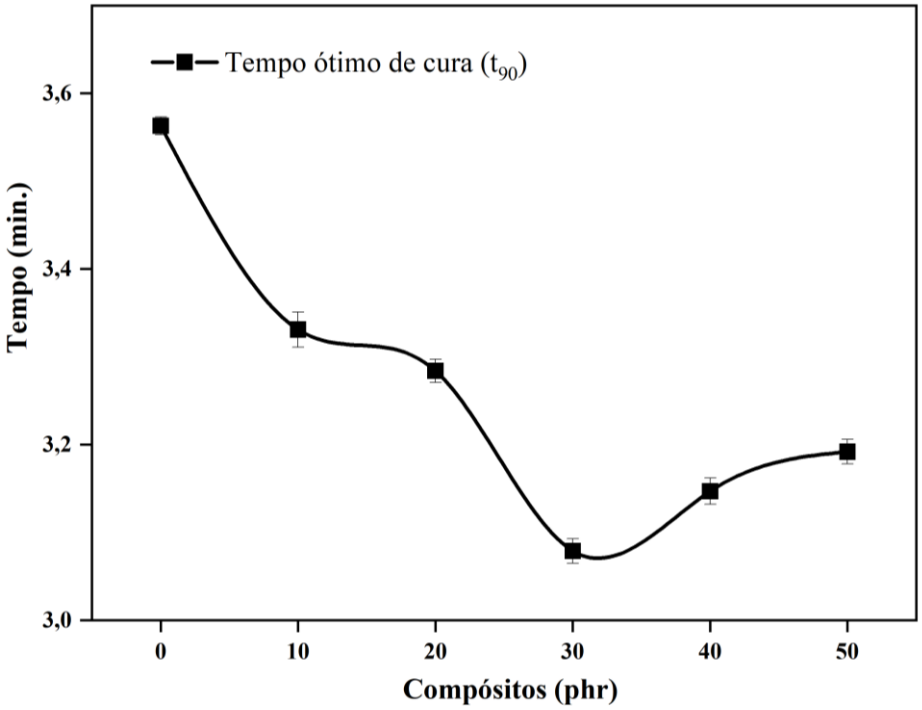
Figura 16 *- Curvas reométricos de torque máximo e torque mínimo dos compósitos.*



Fonte*: Autoria própria.*

A Figura 17 apresenta a curva do tempo de cura ótimo (t_{90}), que tende a diminuir com a inclusão de negro de fumo até 30 phr de carga, devido à presença de óxido de zinco na formulação e à composição do NCR. A adição de quantidades de carga acima de 30 phr tende a aumentar o t_{90}. Esse fenômeno pode estar relacionado ao excesso de sílica presente no NCR, que, devido à sua natureza ácida, reage com os aceleradores em vez de reagir com os precursores de reticulação (polissulfetos), retardando assim o tempo de vulcanização do processo.

Figura 17 *– Curva do tempo ótimo de cura.*



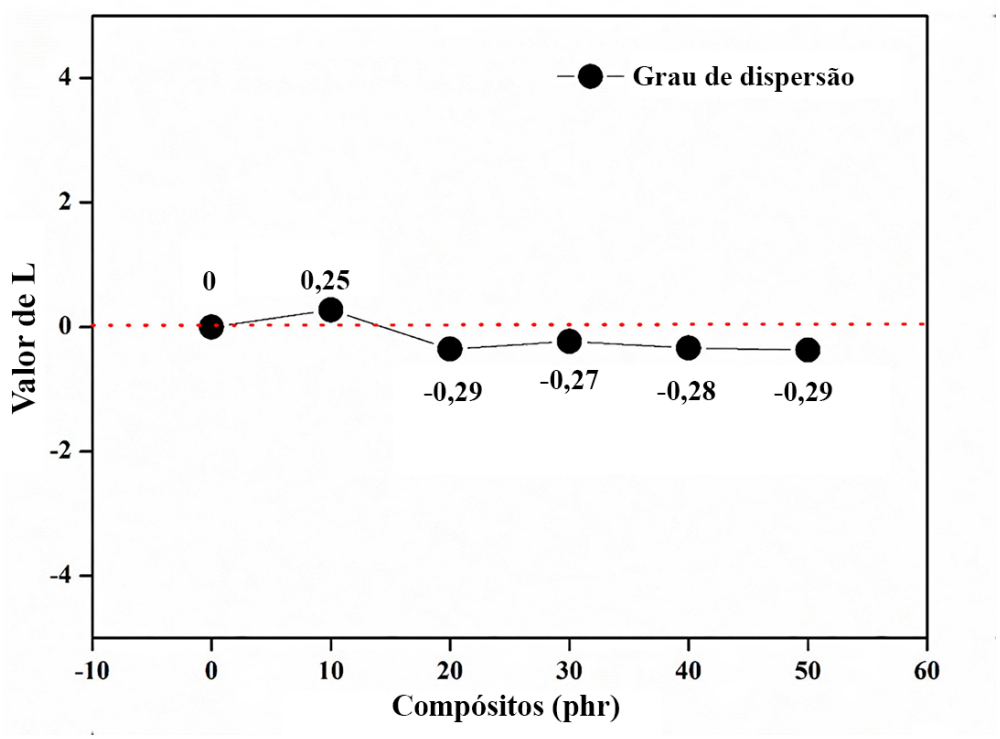
Fonte*: Autoria própria.*

5.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica

Com os resultados de torque máximo e mínimo apresentados na Figura 16, os valores de L para a dispersão de NCR na matriz elastomérica são ilustrados na Figura 18. À medida que o teor de carga aumenta, os valores de L permanecem muito próximos uns dos outros e do valor da goma pura. Esse comportamento indica uma boa dispersão de NCR. O torque mínimo representa a interação entre as cargas e pode ser usado para medir a viscosidade

relativa de um composto de borracha. Quanto menor o valor, menor a viscosidade do composto, resultando em melhor processabilidade e facilidade de dispersão das cargas, também indicando que a interação entre as cargas é enfraquecida durante a dispersão. A interação carga-matriz pode ser definida como ligações cruzadas físicas adicionais que contribuem para a densidade total de ligações cruzadas [102].

Figura 18 *– Grau de dispersão da carga de NCR na matriz de borracha natural.*



Fonte*: Autoria Própria.*

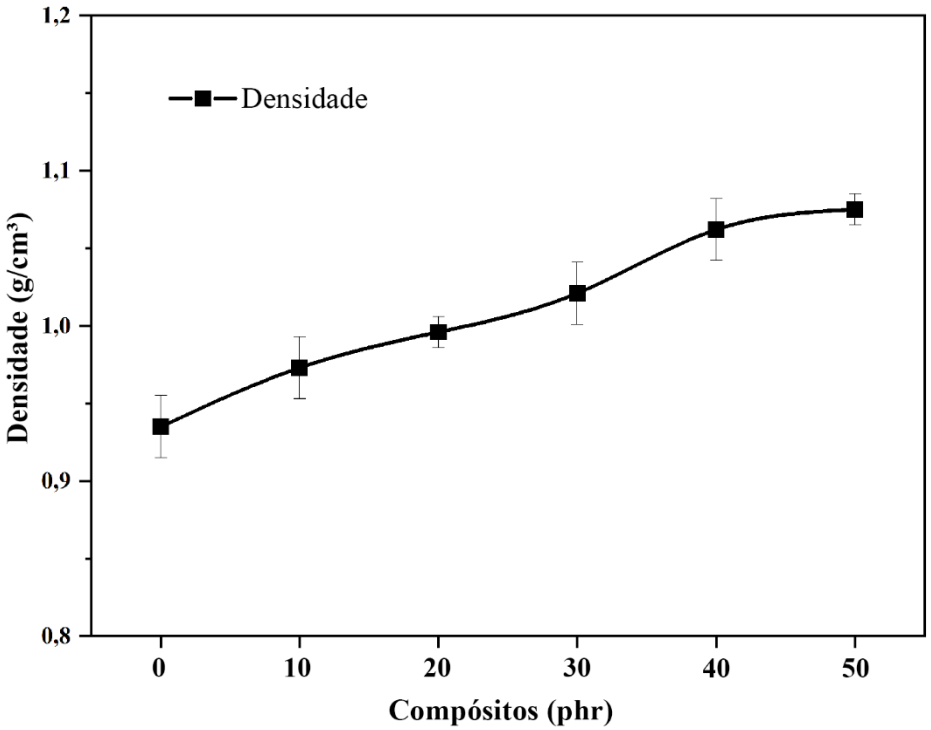
5.2 Análise Estrutural

Neste subtítulo serão mostrados os resultados dos estudos estruturais dos compósitos obtidos nos ensaios de densidade específica, densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente orgânico utilizando a Equação de Flory-Rehner e análise de fluorescência de raios-X.

5.2.1 Densidade Específica dos Compósitos Vulcanizados

A Figura 19 mostra a curva de densidade dos compósitos. Observa-se que a curva tende a aumentar de 0,93 para 1,10 g.cm^{-3} à medida que mais cargas são adicionadas à matriz polimérica.

Figura 19 *– Densidade específica dos compósitos Vulcanizados.*



Fonte*: Autoria Própria.*

5.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento com a Equação de Flory-Rehner

A Tabela 5 apresenta os resultados das densidades de ligações cruzadas dos compósitos. A densidade de ligações cruzadas está diretamente correlacionada com o número de ligações de enxofre que conectam as cadeias poliméricas primárias da borracha. No entanto, a inclusão de cargas pode influenciar os resultados obtidos pelos métodos de Flory-Rehner. Mesmo que a densidade de ligações cruzadas sugira um aumento, o número de ligações nominais de enxofre permanece inalterado. De acordo com a Tabela 5, a densidade de ligações cruzadas aumentou de 1,19 x 10^{-4} mol.cm^{-3} (para BN vulcanizado sem carga) para 2,91 x 10^{-4} mol.cm^{-3} (para compósitos contendo 50 phr de negro de fumo recuperado). Este fenômeno é

atribuído à forte interação entre a carga e a matriz polimérica, que atua como uma barreira contra a penetração de solvente; esses pontos de interação são contabilizados pela equação de Flory-Rehner como ligações cruzadas. O aumento na densidade de ligações cruzadas muitas vezes implica uma melhoria nas propriedades mecânicas, como dureza, resistência à abrasão e resistência à tração. A interação carga-matriz pode ser caracterizada como ligações cruzadas físicas adicionais que, juntamente com as ligações de sulfeto, contribuíram para a densidade geral de ligações cruzadas. Os resultados obtidos pelo método de Lorentz-Park corroboram a afirmação de uma interação robusta entre carga e borracha.

Tabela 5 *– Densidade de ligações cruzadas dos compósitos.*

Compósitos (phr)	Massa (g)	Massa inchada (g)	Massa pós-secagem (g)	Densidade específica ($g.cm^{-3}$)	Densidade de ligações cruzadas x 10^{-4} ($mol.cm^{-3}$)
0	0,254	1,294	0,202	0,93	1,19
10	0,258	1,151	0,223	0,99	1,45
20	0,257	1,137	0,229	1,01	1,48
30	0,256	1,032	0,249	1,02	1,89
40	0,279	1,039	0,257	1,04	2,10
50	0,259	0,815	0,239	1,10	2,91

Fonte*: Autoria Própria.*

5.2.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 6 exibe a porcentagem de constituintes no negro de fumo recuperado, obtida por fluorescência de raios X. Vale destacar que os elementos químicos presentes no rCB originam-se do processo de vulcanização de pneus de caminhão, justificando, a grande quantidade de metais como o zinco e sílica.

Tabela 6 *– Quantidade em porcentagem de elementos químicos presentes no NCR.*

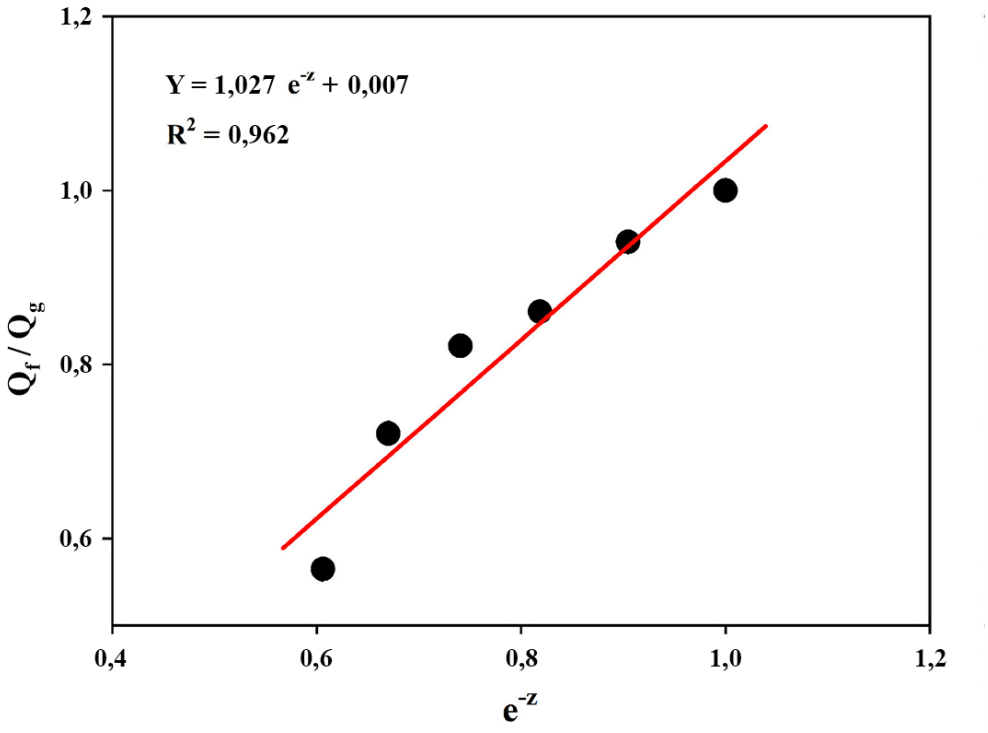
Elementos	Quantidade (%)
Zinco	8,86
Enxofre	5,50
Sílica	4,25
Ferro	0,53
Cálcio	0,37
Carbono	80,50

Fonte*: Autoria própria.*

5.3 Análise da Interação entre o NCR e a BN pelo Método de Lorenz-Parks

Os resultados de Flory-Rehner foram interpretados por meio do cálculo da razão Q_c/Q_g utilizando a Equação (4). O gráfico de Q_c/Q_g versus e^{-z} mostra uma relação linear com uma inclinação positiva, conforme observado na Figura 20. Os parâmetros "a" e "b" foram considerados constantes, com valores numéricos de 1,027 e 0,007, respectivamente, e um coeficiente de correlação (R) de 0,962. De acordo com Lorentz e Park, valores da constante "**a**" superiores a 0,7 indicam uma forte interação entre as cargas e a matriz de borracha [103].

Figura 20 *- Efeito da variação de carga na razão Q_c/Q_q versus e^{-z} dos compósitos BN/NCR.*

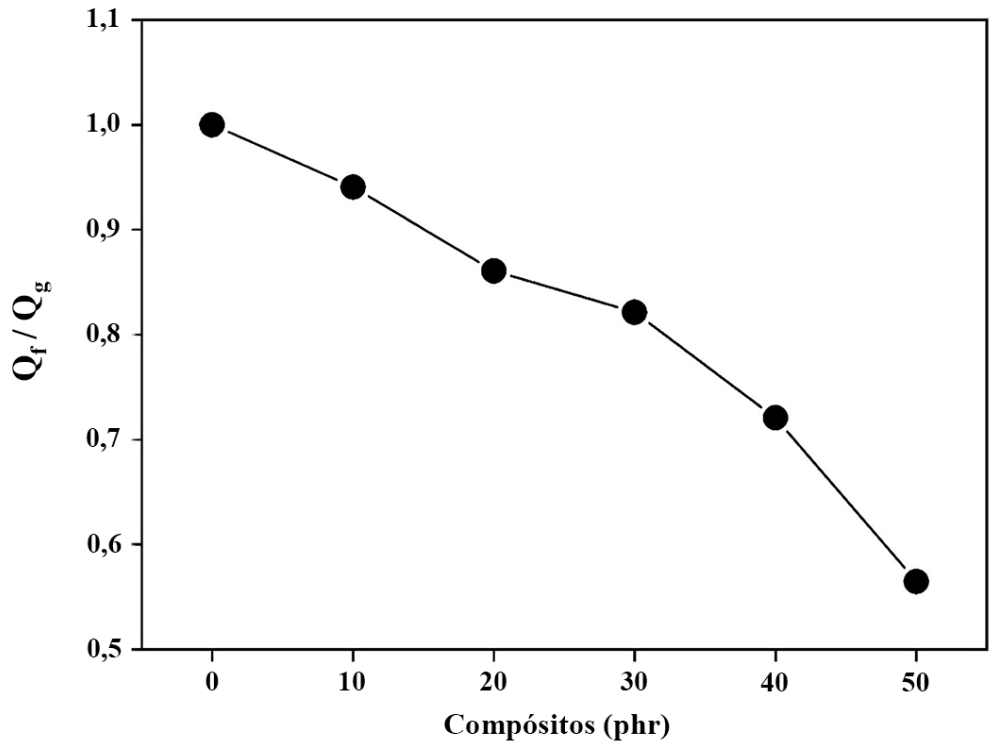


Fonte*: Autoria própria.*

Considerando que todos os compósitos são feitos do mesmo elastômero e possuem o mesmo sistema de reticulação, uma diminuição na razão Q_c/Q_g, conforme ilustrado na Figura 21 com o aumento da carga de preenchimento, indica uma melhoria nas propriedades mecânicas. Esse comportamento é atribuído à forte interação interfacial entre as cadeias de borracha natural e as partículas da carga. Valores mais altos de Q_c/Q_g indicam interações mais fracas entre a carga e a borracha. Santos et al. [104] avaliaram a interação do grafeno e do óxido

de grafeno (como cargas) com a borracha natural. Materiais à base de grafeno são considerados promissores para o reforço de compósitos; entretanto, eles relataram razões Q_c/Q_g de 0,82 e 0,85 para grafeno e óxido de grafeno, respectivamente, indicando uma interação mais fraca em comparação com resíduos de couro. Ismail et al. [105] utilizaram os métodos de Lorenz-Parks para avaliar o desempenho de grits de papel em compósitos de borracha natural, usando anidrido maleico como agente de acoplamento.

Figura 21 *- Efeito da quantidade de carga em função da taxa Q_c/Q_g.*



Fonte*: Autoria própria.*

5.4 Comportamento Mecânico

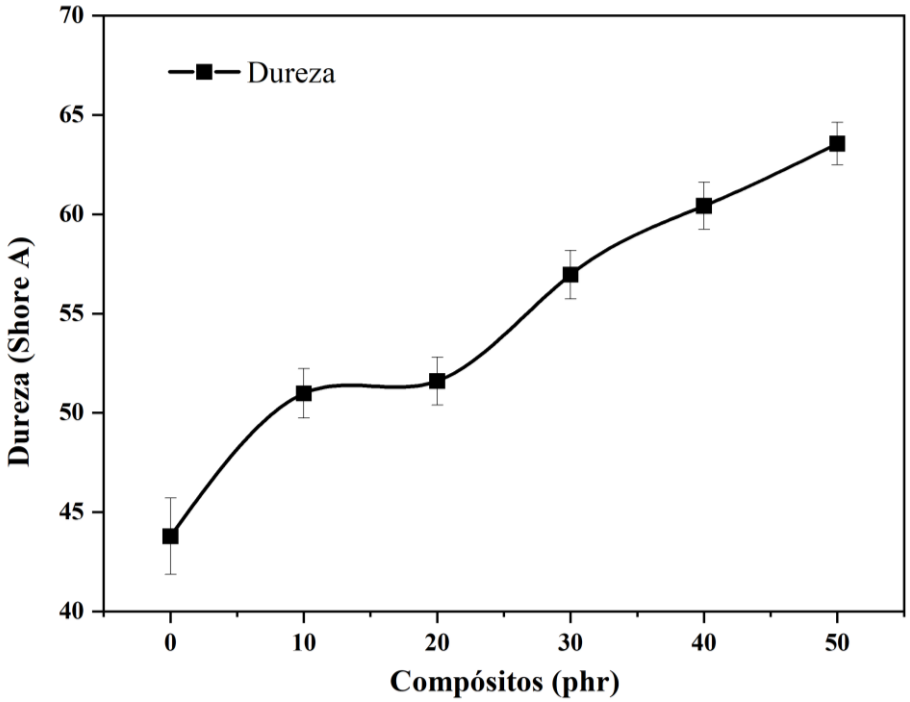
Os comportamentos mecânicos dos compósitos foram avaliados por meio dos ensaios de dureza na escala Shore A, resistência à abrasão e resistência à tração nas condições normais de temperatura e pressão.

5.4.1 Dureza Shore A

A Figura 22 mostra a curva de dureza na escala Shore A dos compósitos BN/NCR. Observa-se uma tendência ascendente na curva à medida que a quantidade de carga aumenta.

Isso está relacionado à mobilidade reduzida das cadeias moleculares da borracha devido à presença das cargas, tornando-as mais rígidas [106].

Figura 22 *- Curva de dureza na escala Shore A dos compósitos BN/NCR.*

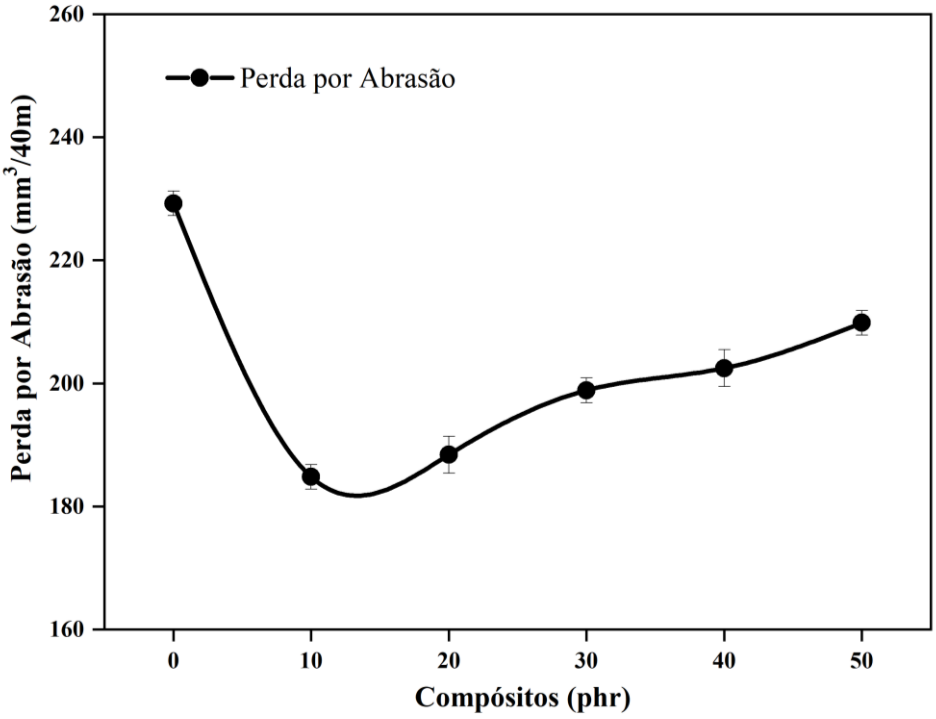


Fonte*: Autoria Própria.*

5.4.2 Resistência à Abrasão

A Figura 23 mostra os resultados dos testes de resistência à abrasão, demonstrando o efeito de reforço proporcionado pelas cargas em comparação com a borracha de referência (sem carga) quando submetida ao desgaste por abrasão. Isso ocorre porque o negro de fumo tende a melhorar a aderência com a matriz polimérica, resultando em uma distribuição mais uniforme dos reforços dentro da matriz [107]. Esse fenômeno reduz as chances de delaminação ou deslizamento das partículas durante o desgaste, mantendo assim a integridade estrutural do compósito [108]. No entanto, à medida que mais negro de fumo é incorporado à matriz polimérica, formam-se aglomerados de negro de fumo, enfraquecendo a aderência e reduzindo a resistência ao desgaste por fricção [109].

Figura 23 *– Perda por abrasão dos compósitos vulcanizados.*

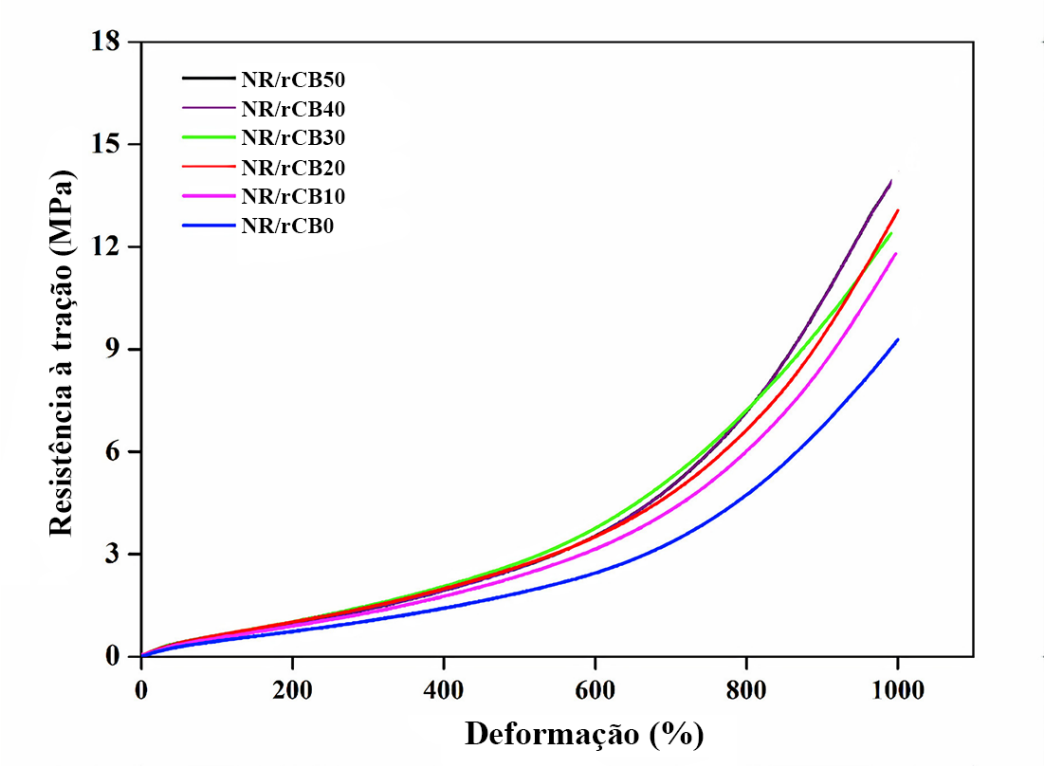


Fonte*: Autoria própria.*

5.4.3 Resistência a Tração

A Figura 24 exibe curvas de tensão *vs*. deformação para a goma pura (0 phr) e compósitos contendo de 10 a 50 phr de NCR. Como observado, o aumento do teor de NCR melhora a resistência à tração sem afetar significativamente a deformação. Esse comportamento sugere uma adesão interfacial robusta entre a matriz (borracha) e o NCR, facilitando a transferência de estresse da matriz para o NCR. Em sistemas de vulcanização convencionais, os polissulfetos são predominantes, conferindo maior elasticidade à matriz do compósito. Por outro lado, o NCR bem disperso com forte interação interfacial aumenta a rigidez do compósito, melhorando assim propriedades mecânicas como resistência à tração e resistência à abrasão. Os resultados obtidos por meio da metodologia de Lorenz-Park, conforme descrito no subtítulo 5.3, corroboram a forte interação entre carga e matriz.

Figura 24 *- Curva de tensão vs. deformação dos compósitos vulcanizados.*

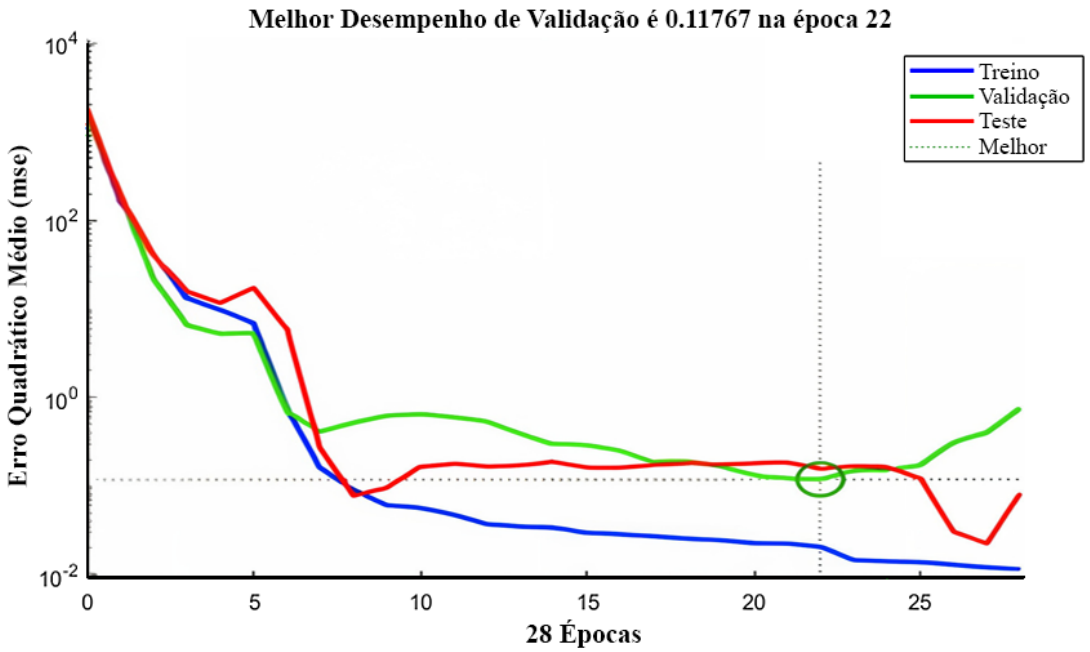


Fonte*: Autoria própria.*

5.4 Resultados do Treinamento da Rede Neural Artificial

Durante o treinamento da Rede Neural Artificial (RNA), o MSE (erro quadrático médio) converge para um valor mínimo após 22 épocas de treinamento, como mostrado na Figura 25, que ilustra o desempenho dos dados de treinamento, validação e teste. É possível observar no gráfico que o MSE diminui à medida que o número de épocas aumenta (ciclo completo de treinamento, validação e teste). O MSE das três categorias diminui até a época 22, quando o MSE convergiu para seu valor mínimo nos dados de validação, alcançando o valor de 0,118.

Figura 25 *- Gráficos de Desempenho do Treinamento da Rede Neural.*



Fonte*: Autoria própria.*

Como mencionado anteriormente, o processo de treinamento da RNA termina quando ela converge para o valor mínimo de MSE sobre o conjunto de dados de validação. No entanto, outras métricas estatísticas também foram calculadas sobre todas as entradas do conjunto de dados para avaliar todo o processo de treinamento e estão apresentadas na Tabela 7.

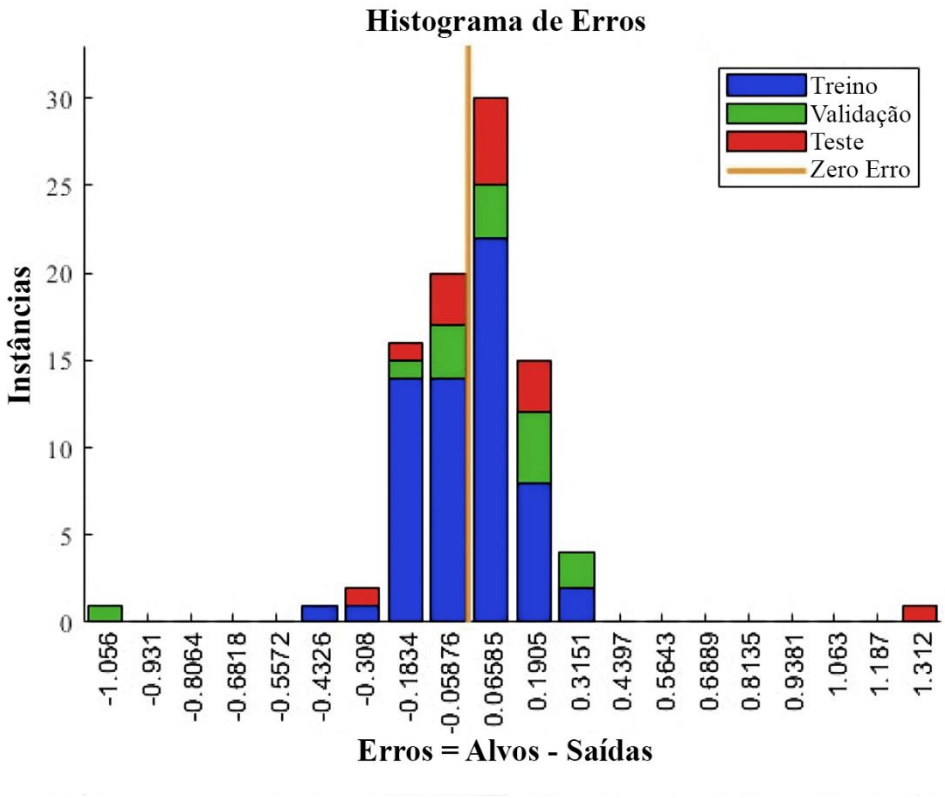
Tabela 7 *- Valores estatísticos da RNA treinada.*

Métrica estatística	Valor calculado
Erro Médio Absoluto (MAE)	0,146
Soma dos Erros Quadrados (SSE)	5,089
Erro Quadrático Médio (MSE)	0,056
Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE)	0,238

Fonte*: Autoria própria.*

Após a conclusão do processo de treinamento, o erro absoluto de cada uma das 90 (noventa) amostras testadas presentes no conjunto de dados é calculado e apresentado no gráfico da Figura 26.

Figura 26 *- Histograma de erros sobre todo o conjunto de dados.*



Fonte*: Autoria própria.*

Neste ponto, a RNA está treinada com os valores de erro apropriados calculados e mitigados. Assim, a RNA desenvolvida pode ser usada para calcular a quantidade de carga NCR necessária na composição da borracha para alcançar um determinado conjunto de propriedades desejadas.

Para validar a eficácia da RNA treinada, além dos dados presentes na base de dados inicial, foi conduzido um teste utilizando um novo conjunto de propriedades desejadas. Neste teste, a RNA foi consultada para determinar o teor de NCR necessário para alcançar 12 características específicas em um compósito polimérico. A Tabela 8 apresenta as propriedades desejadas e a previsão da RNA, que indicou uma composição de 28 phr de NCR na formulação. Posteriormente, novos testes laboratoriais foram realizados para verificar se essa composição atendia às propriedades desejadas. Os resultados desses testes laboratoriais estão também apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 *- Comparação entre previsão e resultado laboratorial.*

	Solicitado	Laboratório	ARE*	Precisão (%)
Massa (g)	1,19	1,185	0,42	99,58
Massa aparente (g)	0,255	0,260	1,92	97,84
Dureza média (Shore A)	55	56	1,78	98,18
Massa após abrasão (g)	1,01	1,004	0,59	99,41
Densidade da amostra (g cm^{-3})	1,01	1,012	0,20	99,80
Perda por abrasão (mm^3 / 40m)	196,774	198,673	0,96	99,04
Torque Mínimo (dN.m)	2,3	2,67	13,85	83,91
Torque Máximo (dN.m)	35	35,39	1,11	98,89
t_{S1}	2	2,04	1,96	97,9
t_{90}	3,18	3,17	0,31	99,69
Deformação (%)	1068	1087	1,75	98,25
Resistência à tração (MPa)	13,05	13,75	5,09	94,9

Fonte*: Autoria própria.*

A Equação 7 mostra o cálculo do Erro Absoluto Relativo (Absolute Relative Error - ARE):

$$* ARE = \left| \frac{(Valor\ de\ laboratório - Valor\ requerido)}{Valor\ de\ laboratório} \right| * 100 \qquad (7)$$

Na maioria dos casos, a taxa de precisão supera 99%, enquanto nas demais situações, a taxa está acima de 97%. Os únicos valores com uma taxa de precisão abaixo de 97% foram o torque mínimo e a resistência à tração, que devem ser corrigidos no futuro por meio de um aprimoramento do aprendizado da RNA utilizando um maior número de dados experimentais para treinamento. No entanto, vale destacar que, ao observar os valores de torque mínimo para todas as 90 entradas no conjunto de dados, parece que o valor obtido no laboratório para essa propriedade, ao utilizar 28 phr de rCB, é discrepante em comparação com amostras de 20 e 30 phr de rCB. Essa discrepância pode ter ocorrido devido a diversos fatores e, se corrigida, pode resultar em um erro menor no processo de previsão dessa propriedade.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, o negro de carbono recuperado (NCR), derivado da pirólise de pneus de caminhão em fim de vida, foi incorporado em compostos de borracha natural, demonstrando excelente capacidade de dispersão dentro da matriz polimérica e facilitando a homogeneização. A inclusão de NCR aumentou a densidade das ligações cruzadas, melhorando a interação interfacial entre a carga e a matriz polimérica e, consequentemente, aprimorando propriedades mecânicas como dureza, resistência à abrasão e resistência à tração. Além disso, a presença de NCR reduziu o tempo de cura ótimo, resultando em economia de tempo de aquecimento e promovendo a sustentabilidade ao substituir o negro de carbono comercial.

A partir dos resultados obtidos em testes mecânicos e reométricos, desenvolveu-se uma abordagem utilizando Redes Neurais Artificiais (RNAs) para prever a quantidade de NCR em compósitos de borracha, baseada em resultados previamente estabelecidos. Essa abordagem demonstrou alta eficácia, com uma taxa de precisão superior a 97% na maioria das propriedades previstas. As RNAs mostraram-se uma ferramenta poderosa para grandes fábricas de borracha, proporcionando significativa economia de tempo de processamento, custos e mão de obra. Além disso, essa tecnologia oferece praticidade e novos objetivos para pesquisadores, que podem utilizar as previsões para alcançar novos resultados em experimentos futuros.

Assim, este estudo não apenas confirma o potencial do NCR como uma alternativa sustentável ao negro de carbono comercial, mas também destaca a aplicação de técnicas avançadas de modelagem como as RNAs para otimizar processos industriais e promover inovações na fabricação de compósitos de borracha.

7. TRABALHOS FUTUROS

Dando sequência aos trabalhos futuros e visando ampliar o conhecimento, propomos:

- Ampliação da capacidade da RNA com a inserção de características de compósitos com mais variações de teores de NCR.
- Aprimoramento da formulação utilizando outros tipos de carga.
- Possibilidade de aplicação em outros softwares de aprendizagem de máquina.
- Registro de patente do projeto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SMITHERS. Tire industry rebounds to reach $264.0 billion in 2021. Disponível em: <https://www.smithers.com/resources/2021/november/tire-industry-rebounds-to-$264-billion-in-2021>. [acessado em 18.08.23].

[2] ALVAREZ, J. et al. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. Energy, v. 128, p. 463-474, 2017. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163.

[3] MOASAS, A.M. et al. A worldwide development in the accumulation of waste tires and its utilization in concrete as a sustainable construction material: a review. Case Stud. Constr. Mater. v. 17, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01677.

[4] EBC. Empresa Brasil de Comunicação. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/radioagencia-nacional/geral/audio/2022-07/brasil-descarta-por-ano-mais-de-450-mil-toneladas-de-pneus>. [acessado em 21.08.23].

[5] HOSSAIN, M. S. et al. Biofuel from co-pyrolysis of solid tire waste and rice husk. Energy Procedia, v. 110, p. 453-458, 2017. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.168.

[6] ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. Renewable and sustainable energy reviews, v. 20, p. 539-558, 2013. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005.

[7] ZHANG, Menghui et al. A review on waste tires pyrolysis for energy and material recovery from the optimization perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 199, p. 114531, 2024. https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114531.

[8] LANDI, Daniele; VITALI, Samuele; GERMANI, Michele. Environmental analysis of different end of life scenarios of tires textile fibers. Procedia Cirp, v. 48, p. 508-513, 2016. https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.141.

[9] MARTÍNEZ, Juan Daniel et al. Waste tyre pyrolysis–A review. Renewable and sustainable energy reviews, v. 23, p. 179-213, 2013. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038.

[10] ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A. Experimental proof of concept for a sustainable End of Life Tyres pyrolysis with energy and porous materials production End of Life Tyres. Journal of Cleaner Production, v. 101, p. 323–336, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.101.

[11] HU, YUSHA, et al. Fuel composition forecasting for waste tires pyrolysis process based on machine learning methods. Fuel, v. 362, 2024. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130789.

[12] RIEDEWALD, F. et al. Scrap tyre recycling process with molten zinc as direct heat transfer and solids separation fluid: A new reactor concept. MethodsX, v. 3, p. 399–406, 2016. https://doi.org/10.1016/j.mex.2016.05.003.

[13] MIKULOVA, Z. et al. Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 111, n. 2, p. 1475–1481, 2013. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2340-4.

[14] WEX, Cora et al. Isotropic incompressible hyperelastic models for modelling the mechanical behaviour of biological tissues: a review. Biomedical Engineering/Biomedizinische Technik, v. 60, n. 6, p. 577-592, 2015. https://doi.org/10.1515/bmt-2014-0146.

[15] Dargazany, R.; Itskov, M. A network evolution model for the anisotropic mullins effect in carbon black filled rubbers. Int. J. Solids Struct. 2009, 46, 2967–2977. https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2009.03.022.

[16] Liang, G.; Chandrashekhara, K. Neural network based constitutive model for elastomeric foams. Eng. Struct. 2008, 39, 2002–2011. https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2007.12.021.

[17] CHEN, Shuting et al. A SA-ANN-based modeling method for human cognition mechanism and the PSACO cognition algorithm. Complexity, v. 2018, 2018. https://doi.org/10.1155/2018/6264124.

[18] ALALOUL, Wesam Salah; QURESHI, Abdul Hannan. Data processing using artificial neural networks. Dynamic data assimilation-beating the uncertainties, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.91935.

[19] RAVINDRAN, U.; GUNAVATHI, C. A survey on gene expression data analysis using deep learning methods for cancer diagnosis. Progress in Biophysics and Molecular Biology, v. 177, p. 1-13, 2023. https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2022.08.004.

[20] ZANCHET, Aline et al. Experimental and artificial neural network approach for prediction of the thermal degradation behavior of sugarcane-based vulcanization additives in natural rubber compounds. Cleaner Engineering and Technology, v. 5, p. 100303, 2021. https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100303.

[21] MENTAL HEALTH AMERICA (MHA). Neurons: How the Brain Communicates. Disponível em: <https://mhanational.org/neurons-how-brain-communicates>. [acessado em 27.05.2024].

[22] Shanmuganathan, S.; Samarasinghe, S. Artificial Neural Network Modelling; Springer: Berlin, Germany, 2016.

[23] MEIRELES, Magali RG; ALMEIDA, Paulo EM; SIMÕES, Marcelo Godoy. A comprehensive review for industrial applicability of artificial neural networks. IEEE transactions on industrial electronics, v. 50, n. 3, p. 585-601, 2003. https://doi.org/10.1109/TIE.2003.812470.

[24] ANJALI, R.; VENKATESAN, G. Optimization and prediction of mechanical properties of composite concrete with crumb rubber using RSM and hybrid DNN-HHO algorithm. Journal of Building Engineering, v. 84, p. 108486, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.108486.

[25] SHARIATI, Morteza et al. Enhancing Concrete Performance with Waste Rubber: An Artificial Neural Network Approach for Mix Ratio Optimization and Predictive Analysis. International Journal of Researches on Civil Engineering with Artificial Intelligence, v. 1, n. 1, p. 21-39, 2024.

[26] GATTO, Michele Placido Antonio; MONTRASIO, Lorella. Artificial Neural Network model to predict the dynamic properties of sand-polyurethane composite materials for GSI applications. Soil Dynamics and Earthquake Engineering, v. 172, p. 108032, 2023. https://doi.org/10.1016/j.soildyn.2023.108032.

[27] KOPAL, Ivan et al. Intelligent Modelling of the Real Dynamic Viscosity of Rubber Blends Using Parallel Computing. Polymers, v. 15, n. 17, p. 3636, 2023. https://doi.org/10.3390/polym15173636.

[28] YUAN, Zengrui et al. Predicting mechanical behaviors of rubber materials with artificial neural networks. International Journal of Mechanical Sciences, v. 249, p. 108265, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2023.108265.

[29] LI, Ximing et al. Impact damage prediction of CFRP laminates with rubber protective layer using back-propagation neural networks. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 127, n. 7, p. 3281-3296, 2023. https://doi.org/10.1007/s00170-023-11647-z.

[30] DEMUTH, Howard; BEALE, Mark. Neural Network Toolbox: User's Guide: for Use with Matlab. MathWorks Incorporated, 1992.

[31] KERMANI, Bahram G.; SCHIFFMAN, Susan S.; NAGLE, H. Troy. Performance of the Levenberg–Marquardt neural network training method in electronic nose applications. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 110, n. 1, p. 13-22, 2005. https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.008.

[32] SIEMENS – Production of synthetic rubber. 2013. Disponível em < https://pdfs.semanticscholar.org/ede2/eccc10fd23aaf1dd7a11a1d83a18abe683d5.pdf> acesso 01/04/2023.

[33] BRYDSON, John Andrew. Rubber chemistry. 1978.

[34] SIMPSON, Richard B. (Ed.). Rubber basics. iSmithers Rapra Publishing, 2002.

[35] SMITH, William Fortune. Principles of materials science and engineering. 1986.

[36] CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. Callister's materials science and engineering. John Wiley & Sons, 2020.

[37] OHM, R. F. (Ed.). The Vanderbilt Rubber Handbook. RT Vanderbilt Company, 1990.

[38] SUBRAMANIAM, A. in Rubber Technology, 3rd Edition, Ed., M. Morton, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, 179.

[39] HOFFMAN, W. Rubber technology handbook, Hanser. New York, p. 239, 1989.

[40] SADHAN, K.; WHITE, J. R. De Rubber Technologist's Handbook. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001.

[41] DA COSTA ALVES, Márcia Regina. Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entre-safra num mesmo composto. 2004. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.

[42] 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. https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100015.

[43] KÜHNER, Gerhard; VOLL, Manfred. Manufacture of carbon black. In: Carbon black. Routledge, 2018. p. 1-66. eBook ISBN9781315138763.

[44] LONG, Christopher M.; NASCARELLA, Marc A.; VALBERG, Peter A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. Environmental pollution, v. 181, p. 271-286, 2013. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009.

[45] JAYALAKSHMY, M. S.; MISHRA, Raghvendra Kumar. Applications of carbon-based nanofiller-incorporated rubber composites in the fields of tire engineering, flexible electronics and EMI shielding. In: Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites. Elsevier, 2019. p. 441-472. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817342-8.00014-7.

[46] FUNT, John M.; SIFLEET, William L.; TOMMÉ, Marcel. Carbon black in plastics. In: Carbon Black. Routledge, 2018. p. 389-408. eBook ISBN9781315138763.

[47] FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. Carbon Black Market Size, Share & Industry Analysis, By Process Type (Furnace Black, Thermal Black, Acetylene Black, and Others), By Grade (Standard Grade and Specialty Grade), By Application (Tire, Non-Tire Rubber, Inks & Toners, Plastics, and Others), and Regional Forecast, 2024-2032. Disponível: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/carbon-black-market-101718>. Acesso: 20/07/2024.

[48] CUSTOM MARKET INSIGHTS. Global Carbon Black Market Size Likely to Surpass at a CAGR of 4.6% By 2033. Disponível: < https://www.custommarketinsights.com/press-releases/carbon-black-market-size/>. Acesso: 20/07/2024.

[49] FACTS & FACTORS. Carbon Black Market Size, Share Global Analysis Report, 2024 – 2032. Disponível: < https://www.fnfresearch.com/carbon-black-market>. Acesso: 20/07/2024.

[50] NORMA, ASTM D1765-21 Sistema de classificação padrão para negros de fumo usados em produtos de borracha, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.

[51] IBRAHIM, H. Al-Haj. Introductory chapter: pyrolysis. Recent Advances in Pyrolysis, v. 1, 2020.

[52] JOVIČIĆ, Mirjana et al. Effects of recycled carbon black generated from waste rubber on the curing process and properties of new natural rubber composites. Polymer Bulletin, v. 80, n. 5, p. 5047-5069, 2023. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04307-x.

[53] HAN, Wenwen; HAN, Deshang; CHEN, Hongbo. Pyrolysis of waste tires: a review. Polymers, v. 15, n. 7, p. 1604, 2023. https://doi.org/10.3390/polym15071604.

[54] JIANG, Guosai et al. Recovery of high pure pyrolytic carbon black from waste tires by dual acid treatment. Journal of Cleaner Production, v. 374, p. 133893, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133893.

[55] SCHYNS, Zoé OG; SHAVER, Michael P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. Macromolecular rapid communications, v. 42, n. 3, p. 2000415, 2021. https://doi.org/10.1002/marc.202000415.

[56] NUNES, Leonel JR et al. Thermochemical conversion processes as a path for sustainability of the tire industry: carbon black recovery potential in a circular economy approach. Clean Technologies, v. 4, n. 3, p. 653-668, 2022. https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030040.

[57] SAHOULI, B. et al. Surface morphology of commercial carbon blacks and carbon blacks from pyrolysis of used tyres by small-angle X-ray scattering. Carbon, v. 34, n. 5, p. 633-637, 1996. https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00017-6.

[58] MOULIN, Ludovick et al. Assessment of recovered carbon black obtained by waste tires steam water thermolysis: an industrial application. Waste and Biomass Valorization, v. 8, p. 2757-2770, 2017. https://doi.org/10.1007/s12649-016-9822-8.

[59] DZIEJARSKI, Bartosz et al. Upgrading recovered carbon black (rCB) from industrial-scale end-of-life tires (ELTs) pyrolysis to activated carbons: Material characterization and CO2 capture abilities. Environmental Research, v. 247, p. 118169, 2024. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118169.

[60] WU, Chenchen et al. Manufacturing technologies of polymer composites—A Review. Polymers, v. 15, n. 3, p. 712, 2023. https://doi.org/10.3390/polym15030712.

[61] GREENOUGH, Stephanie; DUMONT, Marie-Josée; PRASHER, Shiv. The physicochemical properties of biochar and its applicability as a filler in rubber composites: A review. Materials Today Communications, v. 29, p. 102912, 2021. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102912.

[62] LIU, Ruiyin et al. Comparative study on the synergistic reinforcement of lignin between carbon black/lignin and silica/lignin hybrid filled natural rubber composites. Industrial Crops and Products, v. 187, p. 115378, 2022. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115378.

[63] DWIVEDI, Chandresh; MANJARE, Sampatrao; RAJAN, Sushil K. Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: Alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds. Composites Part B: Engineering, v. 200, p. 108346, 2020. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108346.

[64] FAN, Yiran; FOWLER, Geoff D.; ZHAO, Ming. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler–A review. Journal of cleaner production, v. 247, p. 119115, 2020. https://doi.org/10.3390/ma15062030.

[65] CARDONA, N. et al. Possibilities of carbon black recovery from waste tyre pyrolysis to be used as additive in rubber goods-a review. In: IOP conference series: materials science and engineering. IOP Publishing, 2018. p. 012012. DOI 10.1088/1757-899X/437/1/012012.

[66] MARTÍNEZ, Juan Daniel et al. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. Waste management, v. 85, p. 574-584, 2019. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.016.

[67] GUISE-RICHARDSON, Cai. Redefining Vulcanization: Charles Goodyear, patents, and industrial control, 1834-1865. Technology and Culture, v. 51, n. 2, p. 357-387, 2010. https://www.jstor.org/stable/40647103.

[68] VIJAYARAM, Thoguluva Raghavan. A technical review on rubber. International Journal on Design and Manufacturing Technologies, v. 3, n. 1, p. 25-37, 2009. http://dx.doi.org/10.18000/ijodam.70043.

[69] SANTOS, Renivaldo José dos. Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos. 2014. 101 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista

Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/115765> (acesso 13/04/2023).

[70] 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.

[71] ANBUPALANI, Manju Sri; VENKATACHALAM, Chitra Devi; RATHANASAMY, Rajasekar. Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers–A review. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 39, n. 13-14, p. 520-544, 2020. http://dx.doi.org/10.1177/0731684420918937.

[72] PRAKASH, M.; PADMAPRIY, G.; KUMAR, M. V. A Review on Machine Learning Big Data using R. In: PROCEEDINGS OF THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON INVENTIVE COMMUNICATION AND COMPUTATIONAL TECHNOLOGIES (ICICCT), 2018, Coimbatore. Anais [...]. Coimbatore: IEEE, 2018. p. 1873–1877. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/document/8473342.

[73] KUBAT, M. An Introduction to Machine Learning. Second Edied. Coral Gables: Springer, 2017. 2017.

[74] ESCOVEDO, T. Machine Learning: Conceitos e Modelos - Parte I: Aprendizado Supervisionado. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: https://medium.com/@tatianaesc/machine-learning-conceitos-e-modelos-f0373bf4f445. Acesso em: 10 nov. 2020.

[75] ERTEL, W. Introduction to Artificial Intelligence. Second Edied. Weingarten: Springer, 2017. 2017.

[76] AGGARWAL, C. C. Neural Networks and Deep Learning. Yorktown Heights: Springer, 2018. 2018.

77 Hagan, M. T., Demuth, H. B., & Beale, M. H. (1996). Neural Network Design. Boston: PWS Publishing. Disponível em [Neural Network Design](https://www.amazon.com/Neural-Network-Design-Martin-Hagan/dp/0971732116).

[78] B.G. Kermani, S.S. Schiffman, H.T. Nagle, Performance of the Levenberg–Marquardt neural network training method in electronic nose applications, Sensor. Actuator. B Chem. v. 110, p. 13–22, 2005.

[79] NORMA, ASTM D3182-21a Prática padrão para borracha - materiais, equipamentos e procedimentos para misturar compostos padrão e preparar folhas vulcanizadas padrão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.

[80] CAETANO, M. J. L.; Misturadores abertos. Disponível em < https://www.ctborracha.com/processos/mistura/tipos-de-misturadores/misturadores-abertos/>, (acesso 07/04/23).

[81] NORMA, ASTM D2084-19a Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Vulcanização Usando Medidor de Cura de Disco Oscilante, ASTM American Society for Testing and Materials, 2019.

[82] 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. https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000400017.

[83] LEE, B. L. Reinforcement of uncured and cured rubber composites and its relationship to dispersive mixing—an interpretation of cure meter rheographs of carbon black loaded SBR and cis-polybutadiene compounds. Rubber Chemistry and Technology, v. 52, n. 5, p. 1019-1029, 1979. https://doi.org/10.5254/1.3535250.

[84] NORMA, ASTM D297-21, Métodos de Teste Padrão para Produtos de Borracha - Análise Química, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2022.

[85] NORMA, ASTM D792-20, Métodos de Teste Padrão para Densidade e Gravidade Específica (Densidade Relativa) de Plásticos por Deslocamento, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

[86] 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. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.025.

[87] FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. The journal of chemical physics, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943. https://doi.org/10.1063/1.1723791.

[88] FORREST, Martin J. Rubber Analysis: Characterisation, Failure Diagnosis and Reverse Engineering. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019. ISBN: 978-3-11-064027-4.

[89] SONG, Pan; WU, Xiaoyu; WANG, Shifeng. Effect of styrene butadiene rubber on the light pyrolysis of the natural rubber. Polymer Degradation and Stability, v. 147, p. 168-176, 2018. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.006.

[90] KIM, Do Young et al. Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. Polymers, v. 12, n. 9, 2020. https://doi.org/10.3390/polym12092020.

[91] LORENZ, O.; PARK, C. R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. Journal of Polymer Science, v. 50, n. 154, p. 299-312, 1961. https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015404.

[92] SANTOS, Renivaldo J. et al. Using the Lorenz–Park, Mooney–Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. Journal of Applied Polymer Science, p. 51880, 2022. https://doi.org/10.1002/app.51880.

[93] NORMA, ASTM D2240-15e1 Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Durômetro Dureza, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.

[94] 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.

[95] NORMA, ASTM D412 -16 Métodos de teste padrão para elastômeros de borracha e termoplásticos vulcanizados - tensão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.

[96] 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> (Acesso 10/02/2020).

[97] KERMANI, Bahram G.; SCHIFFMAN, Susan S.; NAGLE, H. Troy. Performance of the Levenberg–Marquardt neural network training method in electronic nose applications. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 110, n. 1, p. 13-22, 2005. Actuator. B Chem. v. 110, p. 13–22, 2005. https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.008.

[98] ABDELKAREEM, Mohammad A. et al. Progress of artificial neural networks applications in hydrogen production. Chemical Engineering Research and Design, v. 182, p. 66-86, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.030.

[99] DEY, Pranab; NASKAR, Kinsuk; NANDO, Golok B. Theoretical and morphological evaluation of dynamic viscoelasticity and thermo-mechanical characteristics of TPV composites. Polymer, v. 70, p. 161-172, 2015. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.024.

[100] CILIMKOVIC, Mirza. Neural networks and back propagation algorithm. Institute of Technology Blanchardstown, Blanchardstown Road North Dublin, v. 15, n. 1, 2015.

[101] HOSSEINI, Seyed Mostaffa; RAZZAGHI-KASHANI, Mehdi. Catalytic and networking effects of carbon black on the kinetics and conversion of sulfur vulcanization in styrene butadiene rubber. Soft matter, v. 14, n. 45, p. 9194-9208, 2018. DOI: 10.1039/c8sm01953c.

[102] SURYA, I.; ISMAIL, H. The degree of filler dispersion, rheometric and mechanical properties of carbon black-filled styrene-butadiene rubber composites in the presence of alkanolamide. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. p. 012063. doi:10.1088/1757-899X/523/1/012063.

[103] LORENZ, O.; PARK, C. R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. Journal of Polymer Science, v. 50, n. 154, p. 299-312, 1961. https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015404.

[104] SANTOS, Renivaldo J. et al. Using the Lorenz–Park, Mooney–Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 139, n. 14, p. 51880, 2022. https://doi.org/10.1002/app.51880.

[105] ISMAIL, Hanafi; RUSLI, Arjulizan; RASHID, Azura A. Maleated natural rubber as a coupling agent for paper sludge filled natural rubber composites. Polymer testing, v. 24, n. 7, p. 856-862, 2005. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.06.011.

[106] ZOLRIASATEIN, Ashkan et al. Two-component room temperature vulcanized silicone-rubber (RTV2) properties modification: Effect of aluminum three hydrate and nanosilica additions on the microstructure, electrical, and mechanical properties. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 32, p. 8903-8915, 2021. https://doi.org/10.1007/s10854-021-05562-w.

[107] ZHANG, Xinping et al. Facile strategies for green tire tread with enhanced filler-matrix interfacial interactions and dynamic mechanical properties. Composites Science and Technology, v. 203, p. 108601, 2021. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108601.

[108] SHARMA, Shubham et al. Fabrication of novel polymer composites from leather waste fibers and recycled poly (ethylene-vinyl-acetate) for value-added products. Sustainability, v. 15, n. 5, p. 4333, 2023. https://doi.org/10.3390/su15054333.

[109] VISHVANATHPERUMAL, S. et al. An investigation on the effect of the surface modifications and HNTs loading on the cure behaviours, abrasion resistance, mechanical and morphological properties of NR/EPDM nanocomposites. Silicon, v. 16, n. 5, p. 2267-2284, 2024.