

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PPGE3M

VIVIANE MEYER HAMMEL LOVISON

**COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS COM ÓLEO DE SOJA MODIFICADO
PARA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS**

Porto Alegre

2021

VIVIANE MEYER HAMMEL LOVISON

**COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS COM ÓLEO DE SOJA MODIFICADO
PARA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Dra. Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dra. Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretora: Dr. Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Afonso Reguly

Vice-Coordenador: Dra Andrea Moura Bernardes

Lovison, Viviane Meyer Hammel

Compostos elastoméricos com óleo de soja modificado para banda de rodagem de pneus – Viviane Meyer Hammel Lovison – 2021.

108 fls.: II; 30cm

Tese (Doutorado) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2021.

Orientadora Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

1. plastificante 2. óleo de soja 3. sílica 4. banda de rodagem de pneu verde 5. propriedades dinâmicas

VIVIANE MEYER HAMMEL LOVISON

**COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS COM ÓLEO DE SOJA MODIFICADO
PARA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS**

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia em área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte, orientador
Prof. Dr. Afonso Reguly, coordenador PPGE3M

Aprovada em: 29/04/2021

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a Regina Célia Reis Nunes – IMA/Univ. Federal do Rio de Janeiro

Dr. Jordão Gheller Júnior – Instituto Senai de Inovação em Eng. Polímeros

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira –PPGE3M/Univ. Federal do Rio Grande do Sul

Dedico esta Tese ao meu esposo Mário pelo incentivo e suporte para que eu pudesse empreender e realizar meus objetivos pessoais e profissionais. A minha avó Maria e meus Pais (in memoriam), meus primeiros incentivadores para o estudo e construção de um futuro melhor. Ao amigo e mestre Edmundo Cidade da Rocha in memoriam, que me oportunizou ingressar no mundo da tecnologia da borracha e no SENAI. Aos meus filhos que sirva de inspiração para busquem a constante evolução em todos os aspectos de suas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde e energia concedida, me permitindo cumprir mais este objetivo.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade.

À Direção Regional do SENAI-RS pela permissão e apoio fundamental para realização desta Tese concomitantemente com minhas atividades profissionais, e uso da infraestrutura do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Maria Madalena de Camargo Forte, por sua amizade, ensinamentos, orientação e por sempre ter acreditado no meu potencial.

Ao MSc. Maurício Azevedo de Freitas, bolsista do ISI Engenharia de Polímeros, pela contribuição inestimável no desenvolvimento do trabalho, cumplicidade e companheirismo.

À Prof^a Dr^a Janaína Crespo e ao Dr. Jordão Gheller Júnior pela discussão técnico-científica e contribuição no exame de qualificação.

Aos meus colegas do ISI Engenharia de Polímeros pelo auxílio na preparação das composições e ensaios de análise, especialmente a MSc. Karin Stein Brito pelas discussões de resultados e contribuições em todas as etapas do trabalho.

As empresas NEXOLEUM e SGS Polímeros pela doação das amostras dos óleos de soja quimicamente modificados e a UNIQUE pela doação das demais matérias-primas utilizadas no trabalho.

Ao meu esposo Mario Antônio e filhos Giovanni e Vinícius, que sempre me apoiaram com incentivos e muito amor para que eu iniciasse, não desistisse e tornasse real a conclusão de mais este desafio em minha vida.

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

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Compostos elastoméricos – Tecnologia do pneu “verde”	20
2.1.1	Copolímero de butadieno e estireno (SBR)	23
2.1.1.1	SBR obtido por polimerização em emulsão (E-SBR)	23
2.1.1.2	SBR obtido por polimerização em solução (S-SBR).....	24
2.1.2	Poli(butadieno) (BR).....	24
2.1.3	Sílica como carga de reforço.....	25
2.1.4	Processamento de compostos elastoméricos com sílica	28
2.2	Interação carga-polímero e carga-carga	29
2.3	Plastificantes	31
2.3.1	Plastificantes de origem mineral	32
2.3.2	Plastificantes sintéticos	33
2.3.3	Plastificantes de origem vegetal.....	34
2.3.4	Mecanismos de ação dos plastificantes	35
2.3.4.1	Teoria da lubricidade.....	35
2.3.4.2	Teoria do gel	36
2.3.4.3	Teoria do volume livre	37
2.4	Óleo de soja	37
2.4.1	Modificação química do óleo de soja	39
2.4.2	Uso de óleo vegetal como plastificante em elastômeros	41
2.5	Fator de perda e desempenho de banda de rodagem de pneus	46
3.	OBJETIVOS.....	20
	Objetivos Específicos.....	20
4.	EXPERIMENTAL	49
4.1	Materiais.....	49
4.2	Formulação e preparação dos compostos elastoméricos	50
4.3	Vulcanização dos compostos elastoméricos	52
4.4	Caracterização dos óleos plastificantes	52
4.4.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	52
4.4.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	52
4.4.3	Viscosidade Brookfield.....	52
4.5	Caracterização dos compostos elastoméricos não vulcanizados	53
4.5.1	Viscosidade Mooney.....	53

4.5.2	Propriedades de cura.....	53
4.6	Teor de borracha ligada	53
4.7	Caracterização dos compostos elastoméricos vulcanizados	54
4.7.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	54
4.7.2	Inchamento em tolueno	54
4.7.3	Densidade.....	55
4.7.4	Dureza Shore A	55
4.7.5	Resistência ao desgaste à abrasão	55
4.7.6	Resistência à tração	55
4.7.7	Resistência ao rasgamento	56
4.7.8	Deformação permanente à compressão (DPC)	56
4.7.9	Determinação da interação carga-carga.....	56
4.7.10	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	57
4.7.11	Microscopia eletrônica de varredura	57
4.7.12	Microscopia de força atômica	58
4.7.13	Análise de difração de raios-X	58
4.7.14	Análise estatística	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1	Propriedades físico-químicas e térmicas dos óleos plastificantes.....	59
5.2	Influência do tipo de óleo no processo de mistura	62
5.3	Avaliação dos compostos não-vulcanizados por TGA	65
5.4	Propriedades reológicas e de cura dos compostos E-SBR/BR/PLAST	67
5.5	Morfologia dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados.....	70
5.6	Influência do óleo na distância intercadeias dos compostos elastoméricos E-SBR/BR/PLAST	77
5.7	Comportamento mecânico e propriedades físicas dos compostos elastoméricos E-SBR/BR/PLAST	78
5.8	Propriedades dinâmicas e desempenho da banda de rodagem	82
5.9	Influência do óleo na interação carga-polímero e carga-carga	87
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	90
7.	CONCLUSÕES.....	93
8.	TRABALHOS FUTUROS	95
	BIBLIOGRAFIA	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Desenho esquemático das partes que compõem um pneu [3]	21
Figura 2 Estrutura química isoméricas do poli(butadieno) (adaptado de [15])	25
Figura 3 Ilustração figurativa das estruturas hierárquicas e dimensões das partículas de sílica precipitada e negro de fumo (adaptado de [23])	26
Figura 4 Esquema figurativo do mecanismo de acoplamento sílica-silano com TESPT (adaptado [31])	27
Figura 5 Estrutura química do intermediário formado entre sílica e óxido de zinco (Adaptado de (20))	29
Figura 6 Desenho esquemático de partícula de sílica recoberta por elastômero (Adaptado de [34])	30
Figura 7 Curvas de módulo de cisalhamento complexo (G^*) e fatores contribuintes em compostos elastoméricos com negro de fumo ou sílica (Adaptado de [19])	31
Figura 8 Estrutura química simplificada dos óleos aromático (a), naftênico (b) e parafínico (c)	33
Figura 9 Estrutura química simplificada dos plastificantes sintéticos ftalato de dibutila (DBP) (a), ftalato de di-isocitila (DIOP) (b), e resina cumarona (c)	33
Figura 10 Estrutura química simplificada dos óleos vegetais. (Adaptado de [44])	34
Figura 11 Representação figurativa do mecanismo de plastificação segundo a teoria da lubricidade. Antes (a) e após (b) deslizamento (Adaptado de [53])	35
Figura 12 Representação figurativa do mecanismo de plastificação segundo a teoria do gel. (Adaptado de [53])	36
Figura 13 Representação figurativa do mecanismo de plastificação segundo a teoria do volume livre (Adaptado de [60])	37
Figura 14 Consumo Mundial de Óleos Vegetais em 2010/11 [61]	38
Figura 15 Representação da estrutura química dos principais ácidos graxos do óleo de soja, ácido palmítico (a), esteárico (b), oleico (c), linoleico (d), e linolênico (e)	39
Figura 16 Esquema geral da reação de transesterificação de triglicerídeo com metanol (R_1 , R_2 e R_3 = cadeia hidrocarbônica) (Adaptado de [68])	40

Figura 17 Estrutura química dos ésteres metílicos do óleo de soja, palmitato (a) estearato (b), oleato (c) linoleato (d) e linoleniato de metila (e).....	40
Figura 18 Esquema geral da epoxidação de ácido carboxílico via catálise ácida. Formação do perácido (a); reação com ácido graxo insaturado (b); estrutura química dos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado 9,10-oxo-oleato de metila (c), 9,10-11,12-dioxo-linoleato de metila (d), e 9,10-12,13-15,16-trioxo-linoleniato de metila (e) (R ₁ , R ₂ e R ₃ = cadeias hidrocarbônicas) [72].....	41
Figura 19 Esquema reacional da formação do quelato de zinco, reação com o intermediário acelerador-enxofre e ácido esteárico [85].....	45
Figura 20 Curva tan δ vs. temperatura e correspondente relação com o desempenho do composto de bandas de rodagem de pneus [Adaptado de (19)].....	46
Figura 21 Espectro de FTIR dos óleos ONAF, OEST e OEPX	59
Figura 22 Curvas de perda de massa (TG) (a) e derivada (DTG) (b) dos óleos ONAF, OEST e OEPX.....	61
Figura 23 Variação da temperatura (a) e torque (b) vs. tempo na Etapa 1 da preparação dos compostos (faixa azul = janela de temperatura da silanização)	63
Figura 24 Variação da temperatura (a) e torque (b) vs. tempo na Etapa 2 da preparação dos compostos (faixa azul = janela de temperatura de silanização)	64
Figura 25 Curvas de perda de massa (TG) (a) e derivada (DTG) (b) dos compostos E-SBR/BR/PLAST não vulcanizados (Em detalhe o intervalo de 200 a 400 °C)	66
Figura 26 Curvas de torque (a) e derivada (b) vs. tempo dos compostos E-SBR/BR/PLAST (Em detalhe tempo inicial da reação de cura).....	68
Figura 27 Esquema ilustrativo da interação química de grupos epóxi do óleo EOPX e grupos silanóis da sílica (a) e entre grupos silanóis (b).....	70
Figura 28 Micrografia de MEV da superfície de corte dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c) (5000X)	71
Figura 29 Micrografias de MEV (a) e de MEV-EDS (b: C; c: O; d: Si) do composto E-SBR/BR/ONAF	72
Figura 30 Micrografias de MEV (a) e MEV-EDS (b: C; c: O; d: Si) do composto E-SBR/BR/OEST	73

Figura 31 Micrografias de MEV (a) e MEV–EDS (b: C; c: O; d: Si) do composto E-SBR/BR/OEPX.....	73
Figura 32 Micrografia de AFM topográfica (3D) dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c)	75
Figura 33 Imagem de AFM no modo fase dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c).....	76
Figura 34 Difratoograma de raios-X dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura	77
Figura 35 Tensão vs.deformação dos compostos E-SBR/BR/PLAST (*pto ruptura).79	
Figura 36 Módulo elástico (E') (a) e viscoso(E'') (b) vs. temperatura dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura.....	83
Figura 37 Tan δ vs. temperatura dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura	84
Figura 38. Módulo elástico G' vs. deformação dos compostos E-SBR/BR/PLAST ...	88
Figura 39 Gráfico radar das principais propriedades dos compostos E-SBR/BR/PLAST com os óleos ONAF, OEST e OEPX.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Formulações referência de compostos de bandas de rodagem de pneus verdes	22
Tabela 2 Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais [51].	34
Tabela 3 Composição do óleo de soja	39
Tabela 4 Compostos elastoméricos com óleo vegetais*	42
Tabela 5 Formulações dos compostos elastoméricos E-SBR/BR/PLAST	50
Tabela 6 Ordem de adição dos ingredientes no processo de mistura.....	51
Tabela 7 Propriedades físicas e número de onda das absorções características dos óleos ONAF, OEST e OEPX	61
Tabela 8 Temperatura de decomposição máxima ($T_{d,max}$), percentual de variação de massa (%m) e resíduo a 900 °C dos óleos e compostos E-SBR/BR/PLAST.....	66
Tabela 9 Viscosidade Mooney a 100 °C, parâmetros de cura a 160 °C dos compostos E-SBR/BR/PLAST e percentual de inchamento em tolueno	69
Tabela 10 Percentual dos elementos químicos C, O e Si nos compostos E-SBR/BR/PLAST.....	74
Tabela 11 Tensão e alongamento na ruptura e módulos a 100% e 300% dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados	79
Tabela 12 Propriedades física dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados	80
Tabela 13 Valores de T_g e $\tan \delta$ a 0 e 60 °C dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR-goma pura.....	86
Tabela 14 Módulo G' a 1 e 20%, $\Delta G'_{1-20\%}$ e teor de borracha ligada dos compostos E-SBR/BR/PLAST.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
ANOVA	Análise de variância (<i>Analysis of variance</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BR	Poli(butadieno)
BdR	Borracha ligada (<i>Bound rubber</i>)
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
CTAB	Brometo de Alquiltrimetilamônio
MML 1+4	M = massa, M = Mooney, L = <i>Large</i> (grande)
DBP	Ftalato de dibutila
DIN	Instituto Alemão para Normalização (<i>Deutsches Institut für Normung</i>)
DMA	Analisador dinâmico-mecânico
DIOP	Ftalato de di-isoctila
DPC	Deformação permanente à compressão
DPG	N,N'-difenilguanidina
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Análise termogravimétrica derivada
E-SBR	poli(butadieno-co-estireno) obtido por processo em emulsão
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-EDS	MEV - Espectroscopia por energia dispersiva
NBR	Copolímero de butadieno e acrilonitrila
NR	Borracha natural
NR epóxi	Borracha natural epoxidada
OEPX	Óleo de soja esterificado-epoxidado
OEST	Óleo de soja esterificado
ONAF	Óleo naftênico
PCAs	Compostos policíclicos aromáticos
Phr	Partes por cem de borracha
PLAST	Óleos plastificantes
PVC	Policloreto de vinila

RPA	Analisador reológico dinâmico-mecânico (<i>Rubber Process Analyzer</i>)
SBR	Poli(butadieno-co-estireno)
S-SBR	Poli(butadieno-co-estireno) obtido por processo em solução
6PPD	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina
TBzTD	Tetrabenzildissulfetotiam
TDAE	Extrato aromático destilado tratado (<i>Distillate aromatic extracts</i>)
TESPT	bis-3-trietoxissililpropiltetrassulfureto
TGA	Análise termogravimétrica
TMQ	2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina
USDA	<i>United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service</i>
MU	Unidade Mooney
ZnO	Óxido de zinco

[#C: #INS]Número de átomos de carbono: número de insaturações

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Altura
C	Cumprimento
E'	Módulo elástico ou de armazenamento
E''	Módulo viscoso ou de perda
G'	Módulo elástico ou de armazenamento (em cisalhamento)
G''	Módulo viscoso ou de perda (em cisalhamento)
G*	Módulo de cisalhamento complexo
L	Largura
MH	Torque máximo
ML	Torque mínimo
Q	Percentual de inchamento do composto elastomérico vulcanizado em tolueno
R	Separação média intercadeias
Td	Temperatura de decomposição
t ₉₀	Tempo ótimo de vulcanização ou de cura
T _g	Temperatura de transição vítrea
t _{s1}	Tempo de pré-vulcanização ou de pré-cura ou tempo de <i>Scorch</i>
tan δ	Fator de perda ou tangente Delta
ΔG'	Diferença do valor do módulo elástico G' no intervalo da varredura avaliado
ΔG' _{1-20%}	Diferença entre os valores de G' a 1% e a 20% de deformação
ΔM	Variação entre torque máximo e torque mínimo
Λ	Comprimento de onda
Θ	Ângulo de incidência da onda na amostra

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS E ANAIS DE CONGRESSOS

Artigo publicado em revista científica

Periódico: Journal of Elastomers & Plastics 1–19; doi: 10.1177/0095244320988159

Título: Chemically modified soybean oils as plasticizers for silica-filled e-SBR/BR compounds for tire tread applications

Autores: Viviane Meyer Hammel Lovison, Maurício Azevedo de Freitas e Maria Madalena de Camargo Forte

Trabalhos completos publicados em anais de congressos nacionais

Congresso: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 27 a 31 de outubro de 2019, Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, Brasil. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros / Associação Brasileira de Polímeros - São Carlos: ABPol, 2019.4627p. ISBN:978-85-63273-41-3 (código 4EFS).

Título: Da interação carga-polímero em compostos de E-SBR/BR reforçados com sílica e óleo de soja

Autores: Viviane Meyer Hammel Lovison, Maurício Azevedo de Freitas e Maria Madalena de Camargo Forte

RESUMO

A principal aplicação de compostos de poli(butadieno-co-estireno) (SBR) e poli(butadieno) (BR) é na fabricação de pneus para o setor automotivo. A origem petroquímica da maioria das matérias-primas confere aos produtos à base de borracha imagem negativa, devido ao volume de pneus descartados no meio ambiente. Matérias primas de fontes renováveis, menos ou não nocivas aos seres vivos têm sido investigadas para substituição das atuais assegurando propriedades semelhantes aos compostos elastoméricos já em uso. Neste trabalho, dois óleos de soja modificados quimicamente, um esterificado (OEST) e outro esterificado-epoxidado (OEPX), foram investigados com o objetivo de substituir o óleo naftênico (ONAF) de origem petroquímica, usado como plastificante em compostos de borracha para banda de rodagem de pneus. A formulação do composto referência foi a base de elastômeros E-SBR (produzido em emulsão) e BR, sílica precipitada como reforço e silano como agente de acoplamento, além dos demais ingredientes. Os compostos elastoméricos não vulcanizados foram avaliados quanto ao processamento, comportamento reológico e características de cura, e após cura foram avaliados quanto a morfologia e principais propriedades físico-mecânicas e dinâmicas. As propriedades dinâmicas foram correlacionadas com os principais requisitos de uma banda de rodagem de pneus automotivos (aderência no molhado, resistência ao rolamento e a abrasão). Os compostos com OEST e OEPX apresentaram menor tempo de cura (t_{90}) que o com ONAF, o que reduz o tempo de fabricação de pneus com aumento de produtividade. Se observou maiores temperatura e torque final para as misturas com os óleos OEST e OEPX, sendo estes mais termoestáveis que o ONAF. O composto E-SBR/BR/OEST com óleo de soja modificado apresentou morfologia e dispersão da sílica mais homogêneas. Ambos os óleos de soja OEST e OEPX apresentam potencial para uso como plastificantes, uma vez que comparativamente ao ONAF, estes apresentaram propriedades similares ou superiores as apresentadas pelo composto com o óleo petroquímico. O uso de ambos os óleos de soja atende à crescente demanda por processos e produtos mais sustentáveis, por serem de fonte renovável, não aromáticos, biodegradáveis, e, portanto, menos poluentes.

Palavras-chave: plastificante, óleo de soja, sílica, banda de rodagem de pneu verde, propriedades dinâmicas

ABSTRACT

The main application of elastomeric compounds based on poly (butadiene-co-styrene) (SBR) and poly (butadiene) (BR) is in the manufacture of tires in the automotive sector. The non-biodegradable petrochemical origin of most raw materials gives rubber-based products a negative image, due to the volume of tires discarded in the environment. Thus, raw materials from renewable sources, less or not harmful to living beings and to the environment, have been investigated to replace the current ones, ensuring similar final properties. In this work, two chemically modified soybean oils, one esterified (OEST) and another esterified-epoxidized (OEPX), were investigated with the aim of replacing naphthenic oil (ONAF) from petrochemical origin, used as a plasticizer in green tire tread rubber compositions. A reference formulation based on the E-SBR (produced in emulsion) and BR elastomers, precipitated silica as reinforcing filler, silane as coupling agent and other ingredients were used, varying only the type of plasticizer. The non-vulcanized elastomeric compounds were evaluated for processing, rheological behavior and curing characteristics, and after curing they were evaluated for morphology and main physical-mechanical and dynamic properties. The compounds dynamic properties were correlated with the main performance requirements of automotive tire tread (wet grip, rolling resistance and wear). The compounds with oils OEST and OEPX showed shorter curing times (t_{90}) than those with ONAF, which in practice leads to a reduction in the tire tread manufacturing time and an increase in productivity. They also showed higher temperature and torque at the end of the mixing process, the soybean oils being more thermostable than ONAF. The compound E-SBR/BR/OEST presented more homogeneous morphology and silica dispersion in the elastomeric matrix. Both OEST and OEPX soybean oils have potential for use as plasticizers, since compared to ONAF, the elastomeric compounds showed similar or superior properties to those presented by the compound with petrochemical oil. The use of both soybean oils meets the growing demand for more sustainable processes and products, as they are renewable, non-aromatic, biodegradable, and therefore less polluting.

Keywords: plasticizer, soybean oil, silica, green tire tread, dynamic properties

1. INTRODUÇÃO

Elastômeros são empregados industrialmente em diversas aplicações, sendo em maior volume utilizados em compostos para fabricação de pneus para o setor automotivo. A grande maioria dos compostos elastoméricos utiliza matérias-primas de origem petroquímica, não biodegradáveis. A não biodegradabilidade dos artefatos de borracha após descarte confere uma imagem negativa aos mesmos devido a poluição ambiental. Nos últimos anos, visando minimizar os problemas advindos do descarte de artefatos de borracha tem-se buscado utilizar novos insumos em compostos elastoméricos que sejam menos ou não nocivos ao meio ambiente e seres vivos. O conceito de sustentabilidade de produtos e processos, tendo menor ou toxidade inexistente, tem sido utilizado como estímulo ao desenvolvimento de novas matérias primas e processos, e à competitividade.

Usualmente a boa processabilidade dos compostos elastoméricos ou de borracha é devido ao uso de óleos plastificantes na sua formulação, cuja função principal é facilitar o processamento e a incorporação de cargas. Os plastificantes comumente empregados pela indústria de transformação, na fabricação de compostos de borracha para diversas aplicações, são óleos derivados do petróleo altamente aromáticos. Óleos derivados do petróleo apresentam alto teor de compostos policíclicos aromáticos (ou PCAs), sendo estes de alta toxicidade, carcinogênicos e nocivos ao meio ambiente. Apesar da substituição de óleos com alto teor de PCAs por óleo mineral naftênico e/ou parafínico menos tóxicos, com menor teor de hidrocarbonetos aromáticos, ter ocorrido progressivamente, estes últimos ainda são igualmente derivados de fontes fósseis não renováveis. A Comunidade Europeia, a partir da diretiva nº 2005/69/EC, emenda 27 da diretiva 76/769/EEC [45], definiu que a partir de 2010 fabricantes de pneumáticos devem reduzir o uso de óleo com alto teor de PCAs. Para tal foi dado um período às empresas para adaptação dos produtos. Desta forma, o uso de novos insumos químicos oriundos de fontes renováveis ou sustentáveis são altamente desejáveis, sendo os óleos vegetais uma opção altamente viável.

Diferentes óleos vegetais têm sido utilizados como plastificantes em compostos elastoméricos, e dentre estes, o óleo de soja por ser uma matéria prima renovável e abundante. O óleo de soja a base de ácido linoleico (18 carbonos; 02 insaturações) modificado ou não tem sido investigado em diferentes aplicações como aditivo em compostos de borracha. Apesar da aplicação do óleo de soja em compostos de

borracha como plastificante para melhoria do processamento e propriedades finais, a influência da natureza química do óleo deve ser mais bem investigada em função de uma dada formulação e aplicação específica. Neste trabalho foi investigado uma formulação elastomérica referência, variando-se o tipo de óleo, para uso em compostos de borracha para fabricação da banda de rodagem de pneus, ditos ou chamados verdes (*green tires*). A banda de rodagem de um pneu verde é produzida a partir de um composto contendo dois elastômeros altamente insaturados, poli(butadieno) e poli(butadieno-co-estireno), sílica precipitada como carga de reforço, associada a um silano bifuncional como agente de acoplamento e demais aditivos, conforme formulação específica para tal. Tal escolha se deve ao fato de que o maior consumo de insumos para compostos de borracha está relacionado a fabricação de pneus, sendo a banda de rodagem parte crucial no bom desempenho do pneu e segurança do automóvel. A presente Tese visa contribuir no desenvolvimento de produtos mais sustentáveis, através do uso de plastificantes não aromáticos e de fonte renovável. Foram avaliados dois óleos de soja modificados, comparativamente ao óleo naftênico de origem petroquímica, o plastificante usualmente empregado em compostos de borracha para banda de rodagem de pneus verdes. Foi utilizada uma formulação referência para banda de rodagem de pneus, na qual variou-se unicamente o tipo de óleo, permanecendo os demais ingredientes e quantidades constantes. Os compostos de borracha foram avaliados quanto ao processamento e comportamento reológico, características de cura, morfologia e principais propriedades químicas, térmicas, físico-mecânicas e dinâmicas antes e após vulcanização. Os requisitos aderência no molhado, resistência ao rolamento e resistência ao desgaste por abrasão determinantes para aprovação do composto de borracha da banda de rodagem de pneus foram avaliados pela correlação com as propriedades dinâmicas ou viscoelásticas do composto após a cura do elastômero.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão aborda aspectos relativos a formulações e compostos elastoméricos empregados na produção de bandas de rodagem de pneus verdes (*green tires*), com destaque ao tipo de elastômero empregado, tipos de plastificantes, óleo de soja e derivados, sílica e processamento de compostos de borracha reforçados com sílica.

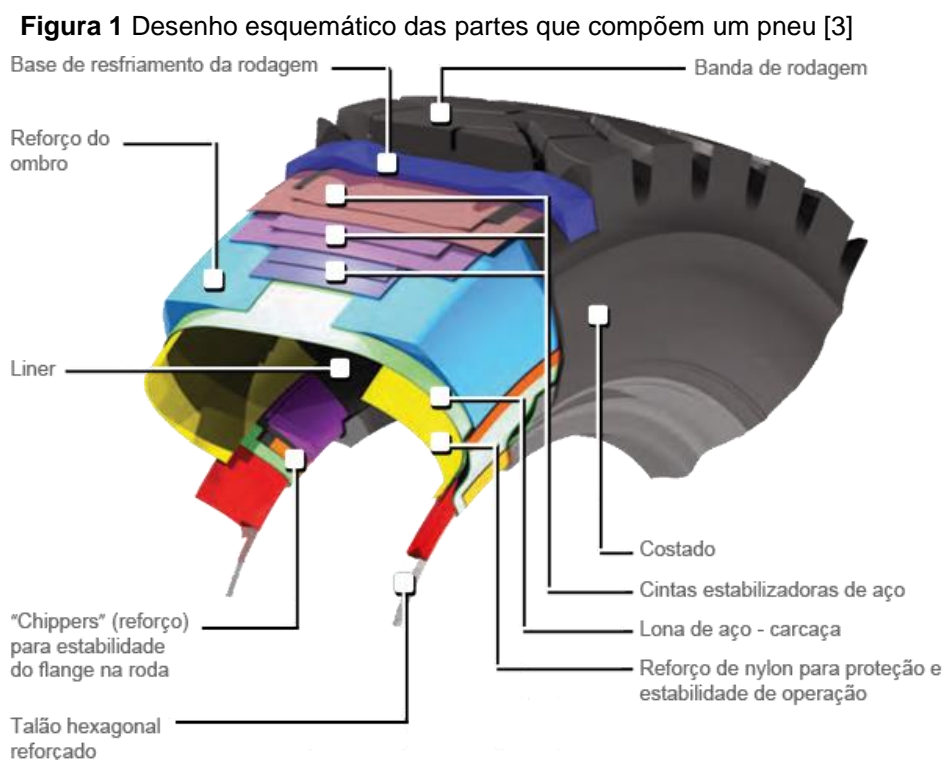
2.1 Compostos elastoméricos – Tecnologia do pneu “verde”

O elastômero em seu estado “puro” tem pouca aplicação tecnológica. Assim, a mistura de elastômeros ou polímeros com outras matérias-primas é que torna útil o composto elastomérico para a fabricação de grande variedade de produtos técnicos ou de consumo, em destaque os pneumáticos [1]. As propriedades básicas dos produtos de borracha são altamente dependentes do tipo de elastômero escolhido, especialmente quanto à resistência química e térmica. Entretanto, algumas propriedades, como as físico-mecânicas, podem ser modificadas pela incorporação de aditivos apropriados ao elastômero. Os aditivos permitem, por exemplo, melhorar a processabilidade, incrementar as propriedades e prolongar a vida útil dos produtos de borracha.

Em geral, os insumos ou aditivos de uma formulação podem ser divididos de acordo com a sua função, em polímeros, matéria prima base, ativadores, cargas, plastificantes, agentes de proteção, agentes de cura, aceleradores, auxiliares de processo, entre outros [1]. É importante ressaltar, contudo, que as propriedades de um composto elastomérico são definidas e estabilizadas ou melhoradas somente após a completa reação de cura do elastômero, ou vulcanização quando usado enxofre como agente de reticulação. Novas matérias-primas constantemente são desenvolvidas e disponibilizadas no mercado para uso em compostos elastoméricos, o que demanda por parte dos formuladores constante atualização do conhecimento sobre a função e impacto de cada componente nas condições de processamento, propriedades e custo do produto. Por exemplo, o uso de sílicas precipitadas como cargas de reforço, em substituição ao negro-de-fumo, e o uso do elastômero de poli(butadieno) epoxidado, para melhor interação polímero-carga em compostos para de pneus, foi relatado Braum e Jacobi [2].

As formulações de compostos de borracha para fabricação de pneus contêm várias matérias-primas (em torno de 12) de diferente natureza, usualmente chamadas

ingredientes. Para cada tipo e parte do pneu há um composto elastomérico específico, com propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas, que podem ser bastante distintas, porém adequadas para cada tipo de aplicação. A banda de rodagem é a seção do pneu que faz contato com o solo. Toda a transmissão de forças do pneu, sejam longitudinais ou transversais, para o solo se dá pelo atrito da zona de contato da banda de rodagem com o solo. A Figura 1 mostra um desenho esquemático das partes e componentes que compõem um pneu. A estruturação ou sustentação do pneu é dada pelos componentes de reforço (cintas e lonas de aço, tecido em fibra de náilon etc.), cujo conjunto é revestido pelo composto elastomérico. O design e propriedades da banda de rodagem são de fundamental importância para o bom desempenho do pneu e determina sua vida útil. O desgaste da banda de rodagem torna o pneu inservível, mas ainda passível de recuperação pelo processo de reforma ou recauchutagem.



A Tabela 1 contém formulações referência de compostos para bandas de rodagem de pneus verdes reportadas por Fernandes e colab. [4], Stuck e Terrill [5] e Harper e colab. [6]. Alguns dos insumos e quantidades (phr ou 100 partes de borracha) variam, no entanto o elastômero é majoritariamente poli(butadieno-co-estireno), obtido por processo em solução e estendido em óleo mineral (com 25 a 42 phr), e

poli(butadieno) com alto teor de *cis*-1,4-butadieno. Os compostos contêm de 60 a 90 phr de sílica e silano como agente de acoplamento.

Tabela 1 Formulações referência de compostos de bandas de rodagem de pneus verdes

Tipo de insumo	Ingrediente	Quantidades (phr)		
		Fernandes e colab. [4]	Stuck e Terrill [5]	Harper e colab. [6]
Polímeros (Elastômeros)	S-SBR	70	75	75
	BR alto <i>cis</i>	30	25	25
Cargas	Negro-de-fumo	7,0	10	10
	Sílica	90	60	60
Agente de acoplamento	Silano	7,2	4,8 ^a	4,8
Plastificante	Óleo mineral	37,4	33,1	33,1
Ativadores	ZnO	3,0	1,9	1,9
	Ácido esteárico	1,0	1,5	1,5
Auxiliares de processo	Cera microcristalina	2,0	2,0	2,0
	Auxiliar de fluxo	2,0 ^b	2,0 ^c	-
Agentes de proteção	Antiozonante	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante	2,0	0,5	0,5
Sistema de cura (Agente de cura e aceleradores)	Enxofre	2,0	1,5	1,5
	CBS ^d	-	1,3	1,3
	DPG ^e	2,0	1,5	1,5
	TBzTD ^f	1,3	0	-

a) Si-69 ; b) Aflux® 37 c) Struktol KK49; d) n-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida; e) n,n'-difenilguanidina; f) tetrabenzildissulfetotioram

O conceito de pneus “verdes” (*green tires*) foi introduzido na década de 1990 por Noordermeer [7], sendo caracterizado pela segurança de rodagem e eficiência energética. Com uma maior economia de combustível destes pneus em relação aos similares “não-verdes” [2]. O principal desafio do pneu verde é apresentar um bom equilíbrio entre resistência ao rolamento (*rolling resistance*) e aderência ao molhado (*wet grip*), sendo este um requisito de desempenho, que além do tipo da pista de rodagem, depende da qualidade do composto elastomérico e do desenho da banda de rodagem [8]. Um bom balanço entre estas propriedades impacta na durabilidade do pneu, economia de combustível (eficiência energética), conforto e segurança do veículo.

A principal diferença entre pneus verdes e pneus tradicionais está nos ingredientes da formulação do composto elastomérico, como o uso de sílica precipitada de alta dispersão em substituição ao negro-de-fumo, de agentes

compatibilizantes ou de acoplamento e elastômero de alto desempenho, como o poli(butadieno) com alto teor de butadieno *cis*-1,4.

2.1.1 Copolímero de butadieno e estireno (SBR)

Dentre os copolímeros de butadieno, o poli(butadieno-co-estireno) ou SBR é o elastômero sintético mais importante, mundialmente utilizado principalmente na fabricação de pneumáticos. O SBR é produzido por polimerização em emulsão via radicais livres, ou em solução via rota aniônica. O SBR obtido em emulsão é chamado de E-SBR, e o obtido por solução é denominado S-SBR. Devido às diferentes rotas de síntese, os elastômeros E-SBR e S-SBR apresentam características e propriedades distintas. Os elastômeros SBR diferenciam-se quanto ao teor de estireno (com até 50%), tendo maior aplicação o SBR com 23% de comonômero. O valor da transição vítrea (T_g) do SBR, resistência à tração e dureza aumentam com o teor de estireno, enquanto sua resistência à abrasão diminui com o aumento do comonômero, o que permite diferentes tipos de aplicação como em calçados (78% de SBR) e pneumáticos (14% de SBR) [9]. O peso molecular médio dos copolímeros obtidos por ambas as rotas de síntese é controlado pelo uso de agentes de terminação de cadeia, a fim de possibilitar o processamento do elastômero.

2.1.1.1 SBR obtido por polimerização em emulsão (E-SBR)

A Copolimerização de butadieno e estireno em emulsão é feita em meio aquoso contendo um emulsificante, o sistema iniciador e agentes de transferência e terminação de cadeias [10]. Os processos em emulsão usados industrialmente são ditos ser a quente (41 a 50 °C) e a frio (5 °C) tendo diferentes sistemas de iniciação, respectivamente, persulfato e sistema redox sal ferroso-hidroperóxido. Em ambos os processos, o copolímero produzido tem microestrutura aleatória e distribuição de peso molecular larga, o que facilita o processamento, pois as frações de baixo peso molecular atuam como auxiliares de processo [11]. O E-SBR produzido a quente apresenta maior número de ramificações do que o produzido a frio, o que aumenta a rigidez e entrelaçamentos no copolímero [12]. O E-SBR de menor viscosidade Mooney (30 a 60 unidades) apresenta maior facilidade de incorporação de cargas e óleos, e menor geração de calor durante a mistura, devido a maior distribuição de peso molecular. Há um menor encolhimento e maior velocidade de extrusão do composto elastomérico e extrudados com qualidade superior se comparado com um composto

de E-SBR com viscosidade Mooney maior. Este último, por outro lado, apresenta maior resistência natural ao escoamento, menor porosidade do vulcanizado e maior aceitação de cargas e óleos. É possível a adição de outros insumos químicos ao látex de SBR, como óleos extensores (geralmente óleo aromático ou naftênico [13]) e negro de fumo. A adição desses insumos no meio reacional ainda no reator de polimerização auxilia o processamento do elastômero. O copolímero é coagulado após incorporação dos insumos, lavado, desidratado, seco, embalado e empacotado [12].

2.1.1.2 SBR obtido por polimerização em solução (S-SBR)

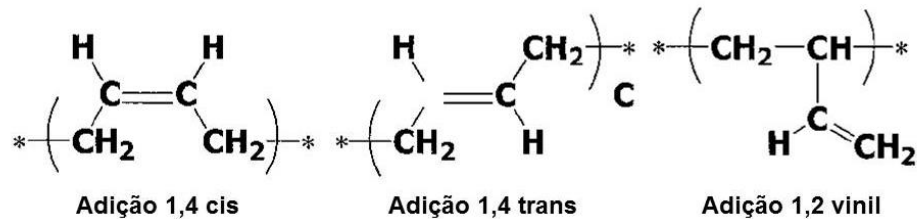
A polimerização do SBR em solução ocorre em meio reacional homogêneo em solvente inerte no qual comonômeros e iniciadores/ativadores são solúveis. O ativador é geralmente um alquil lítio e o mecanismo de polimerização é aniônico. O solvente pode ser polar ou apolar, dependendo da microestrutura desejada no copolímero. A polimerização em solução tem algumas vantagens em relação à emulsão, uma vez que facilita o controle da microestrutura e do peso molecular do copolímero, que apresenta distribuição do peso molecular mais estreita. Os compostos a base de S-SBR apresentam maior resistência ao rasgamento e melhor resistência à abrasão do que aqueles produzidos com E-SBR, além dos extrusados terem maior velocidade de cura e estabilidade dimensional. Heinrich e Vilgis [14] atribuíram o melhor desempenho de composto de S-SBR carregado com sílica, comparativamente ao de E-SBR, por não apresentar as ramificações presentes no copolímero de E-SBR. A estrutura ramificada do E-SBR dificulta o preenchimento dos nanoporos das partículas de sílica e ancoramento carga-polímero e, por conseguinte, as propriedades dinâmico-mecânicas.

2.1.2 Poli(butadieno) (BR)

O poli(butadieno) ou borracha butadiênica (BR) juntamente com o poli(*cis*-isopreno) ou borracha natural, e o SBR são os elastômeros mais utilizados na indústria de pneumáticos. O poli(butadieno), obtido por processo de polimerização em solução a frio via mecanismo aniônico, possui configuração molecular diferenciada por apresentar isomerismo frente a dupla ligação. Dependendo do modo de inserção do monômero butadieno no centro reativo de polimerização são gerados três tipos de configurações. As configurações *cis* e *trans* quando o mecanismo ocorre por adição 1,4, e a vinílica (vinil) quando este ocorre por adição 1,2 do monômero, conforme as

estruturas químicas isoméricas mostradas na Figura 2. Para aplicação em pneus de alto desempenho, como em pneus verdes, é utilizado BR com alto teor de unidades 1,4-*cis* devido às melhores propriedades apresentada por este polímero [15].

Figura 2 Estrutura química isoméricas do poli(butadieno) (adaptado de [15])



Poli(butadieno) alto *cis* é sintetizado via polimerização por coordenação com catalisadores Ziegler-Natta estereoespecífico, com teores de configurações 1,4-*cis* maior que 90%, o que possibilita obter macromoléculas com alta estéreo-regularidade. Estes catalisadores são a base de elementos de transição (titânio, cobalto, níquel ou neodímio) co-catalisados por um organoalumínio. Dentre estes, o catalisador de neodímio $[\text{Nd}(\text{OCOR})_3/\text{AlR}'_3/\text{Et}_2\text{Al}_3\text{Cl}_2]$ produz poli(butadieno) com teores 1,4-*cis* de 97% a 99%. Devido à alta estéreo-regularidade, o BR alto *cis* apresenta T_g entre -95 °C e -100 °C, baixíssima histerese e alta resiliência, além de alta resistência à tração e ao desgaste por abrasão, características interessantes para a banda de rodagem de pneus. [15]

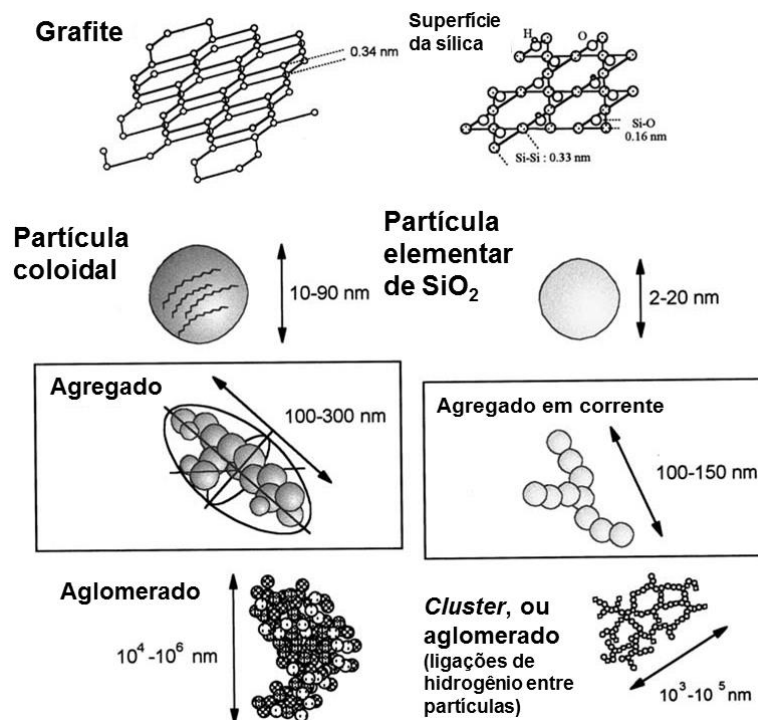
2.1.3 Sílica como carga de reforço

O uso de cargas de reforço em elastômeros, diferentemente daquele em materiais termoplásticos, induz, simultaneamente, aumento do módulo elástico e da deformação na ruptura, não interferindo na deformabilidade do material, de acordo com a literatura [16]. A sílica tal qual, diferentemente do negro-de-fumo, não atua propriamente como uma carga de reforço, uma vez que compostos elastoméricos com sílica apresentam propriedades mecânicas, como módulo e resistência à abrasão, inferiores. No entanto, pode atuar como carga de reforço se usada com um agente de acoplamento, conforme reportado por Wolff [17] em compostos elastoméricos com o silano bifuncional bis(trietóxisililpropiltetrasulfeto) (TESPT), e por Roland [18] com o emprego de sílicas precipitadas sob condições de mistura específicas em composições para pneus.

As sílicas precipitadas utilizadas como carga de reforço em elastômeros são preparadas através da fusão alcalina de areia e um sal alcalino, com posterior

precipitação pela ação de um ácido no silicato alcalino [16,19], e apresentam partículas na forma de agregados, semelhante ao negro-de-fumo, com aparência de fragmentos de sílica gel [20-23]. A Figura 3 ilustra figurativamente estruturas físicas hierárquicas e dimensões de partículas de sílica precipitada em comparação com aquelas de negro de fumo. A sílica se estrutura na forma de partículas primárias com tamanho de 10-45 nm, as quais formam aglomerados com dimensões de 1-40 μm , constituídos agregados de múltiplas partículas primárias ligadas por interação física com dimensões entre 100 e 500 nm [22]. Enquanto os aglomerados podem ser desmembrados em estruturas mais finas, os agregados não são desintegrados devido às fortes forças interatômicas entre partículas primárias [23,24].

Figura 3 Ilustração figurativa das estruturas hierárquicas e dimensões das partículas de sílica precipitada e negro de fumo (adaptado de [23])

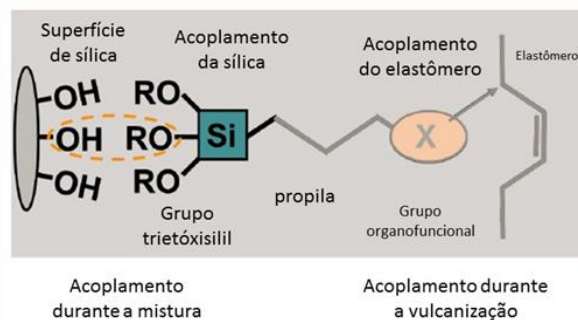


Durante o processo de mistura para preparação de compostos elastoméricos, os aglomerados de sílica são quebrados, devido ao alto cisalhamento, dando origem aos agregados, que são dispersos homogêneaemente na matriz elastomérica [25]. Entretanto, após a mistura, nas etapas seguintes, na estocagem, extrusão ou nos primeiros estágios de vulcanização, pode ocorrer re-aglomeração dos agregados, fenômeno conhecido como floculação da sílica [26]. O processo de floculação ocorre devido a interação sílica-sílica, causada pela alta concentração de grupos hidrofílicos (silanol) na superfície das partículas; a alta área superficial específica e grau de

silanização; a interação sílica-elastômero; e a mobilidade das partículas de sílica no elastômero, que são dependentes da viscosidade e da temperatura do composto elastomérico. O processo de floculação é um processo reversível [27], macroscopicamente observado por ensaios reológicos. A curva reométrica do composto elastomérico, obtida em analisador tipo RPA, revela um aumento no torque nos primeiros estágios da vulcanização, pela mobilidade das partículas de sílica e posterior aglomeração, devido à baixa viscosidade e não reticulação do elastômero de acordo com Stockelhuber e colab. [28], bem como Kim e colab. [29].

A hidrofiliçidade das partículas de sílica, além de promover a floculação, demanda utilização de um agente de acoplamento para atuar como carga de reforço em compostos elastoméricos, conforme constatado por Wolff [17]. O agente de acoplamento é um composto bifuncional, da classe dos silanos, capaz de reagir com ambos, com a superfície da sílica precipitada e o polímero. Um grupo funcional do silano é responsável pelo acoplamento ao grupo silanol da superfície da sílica hidrofílica, e outro grupo pela ligação à matriz polimérica hidrofóbica. Devido à discrepância entre as temperaturas de indução reacional, a reação de silanização, ocorre majoritariamente durante o processo de mistura, enquanto a reação de formação das ligações entre elastômero, silano e carga ocorre durante o processo de cura [30]. A Figura 4 apresenta figurativamente em destaque no primeiro plano o mecanismo atual postulado do acoplamento sílica-silano e ao fundo o da ligação sílica-silano-polímero, utilizando o silano bis(trietoxissililpropil)tetrassulfureto (TESPT). De acordo com Dierkes [19], a reação de silanização ocorre em várias etapas, sendo estas, a de difusão das moléculas do silano em direção aos sítios ativos ou hidroxilas na superfície da sílica; adsorção das moléculas do silano na superfície da sílica; hidrólise dos grupos etóxi do agente de acoplamento silano; e da reação dos grupos etóxi com os grupos silanóis da sílica (reação primária).

Figura 4 Esquema figurativo do acoplamento sílica-silano com TESPT (adaptado de [31])



E a reação de hidrólise dos grupos etoxi com as moléculas adjacentes de silano (reação secundária). Em estudo recente Blume e colab. [31] propuseram um novo mecanismo para a reação de silanização (primária e secundária), com destaque para a descoberta de que os silanos reagem exclusivamente com os grupos Si-OH isolados e geminais da superfície da sílica.

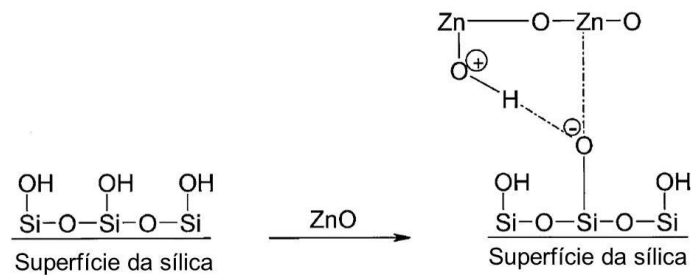
2.1.4 Processamento de compostos elastoméricos com sílica

O processamento em misturadores internos/fechados de compostos contendo o negro de fumo como carga é mais facilmente conduzido do que de compostos envolvendo sílica como carga de reforço. No processo de mistura impõem-se certas condições decorrentes da necessidade não só de se ter uma boa mistura e dispersão das cargas, como também de condições para ocorrer a silanização [19]. A boa dispersão das cargas e alta conversão da reação de silanização avançam em sentidos opostos. Enquanto a primeira ocorre pela força de cisalhamento, gerando calor e aumento de temperatura, a silanização é afetada pelo aumento da temperatura, visto que os silanos usualmente utilizados possuem enxofre, havendo o risco de pré-vulcanização do elastômero.

A temperatura do ciclo de mistura para compostos elastoméricos com sílica e silano, conforme Dierkes [19], está no intervalo de 145 -155 °C, a fim de alcançar boa silanização e evitar a pré-cura do elastômero. O limite inferior do intervalo de temperatura de processamento para silanização (145 °C) é decorrente do rendimento da reação, visto que a cinética é favorecida pela temperatura. Já o limite superior (155 °C) delimita a ocorrência de acoplamento carga-silano-elastômero, devido à presença de átomos de enxofre, e desfavorece a ocorrência de *scorch* ou pré-cura. No processo de mistura, de preparação de compostos contendo sílica como carga de reforço, ainda há a interferência de outros ingredientes da formulação na reação de silanização. O efeito da adição simultânea de silano e óxido de zinco foi reportado por Reuvekamp e colab. [20], que relataram maior tendência de pré-cura do elastômero, devido a formação de um composto intermediário entre ambos cuja estrutura química é mostrada na Figura 5. Para evitar a pré-cura do elastômero, o ativador óxido metálico deve ser adicionado na etapa final do processo de mistura. Para cada 1 g de silano que reage com sílica é gerado aproximadamente 0,5 g de etanol pela condensação dos grupos silanol e etóxi [19]. Assim, a remoção de etanol do meio deve ser feita em misturas de compostos com alto teor de sílica, uma vez que o álcool provoca

deslizamento da mistura ou massa no interior da câmara do misturador interno, o que prejudica a dispersão da sílica. A eliminação do etanol gerado desloca o equilíbrio químico e favorece o processo de silanização. Para um bom processamento dos compostos elastoméricos é aconselhável usar fator de enchimento da câmara de mistura de 60 a 70%.

Figura 5 Estrutura química do intermediário formado entre sílica e óxido de zinco (Adaptado de (20))



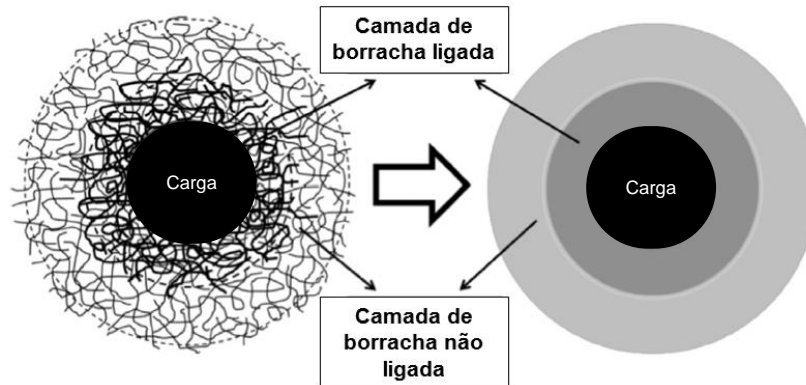
2.2 Interação carga-polímero e carga-carga

O reforço de elastômeros com cargas está associado a duas principais contribuições independente e dependente do nível de deformação da matriz elastomérica. Independem da deformação, a densidade de reticulação, o efeito hidrodinâmico e a interação carga-polímero. Por outro lado, a interação carga-carga depende da deformação [32, 33]. A reticulação das cadeias conecta macromoléculas adjacentes através de ligações químicas, o que aumenta o peso molecular e, portanto, as propriedades mecânicas em geral. O efeito hidrodinâmico é função do tipo, estrutura e concentração de carga no composto elastomérico. A interação carga-polímero, caracterizada pelo teor de borracha ligada, e a interação carga-carga pelo efeito Payne são fenômenos de superfície avaliados, respectivamente, pela extração em solvente apropriado e pela análise dinâmico-mecânica por RPA do composto elastomérico.

O teor de borracha ligada compreende a camada de elastômero associada a partícula de carga, conforme desenho esquemático de uma partícula envolta pelo elastômero apresentado na Figura 6. Na camada de borracha ligada, o módulo e a viscosidade do polímero aumentam drasticamente, diminuindo conforme se afasta da partícula de carga, até atingir o valor relativo ao da matriz [34]. Sabe-se que a borracha ligada é formada durante o processo de mistura enquanto há dispersão das cargas e o teor aumenta em função do tempo de mistura, da temperatura e do tempo de estocagem do composto elastomérico [35]. Por envolver uma zona de íntimo contato

entre o polímero e a carga, o teor de borracha ligada é determinado a fim de se avaliar o efeito de reforço da carga em elastômeros.

Figura 6 Desenho esquemático de partícula de sílica recoberta por elastômero (Adaptado de [34])

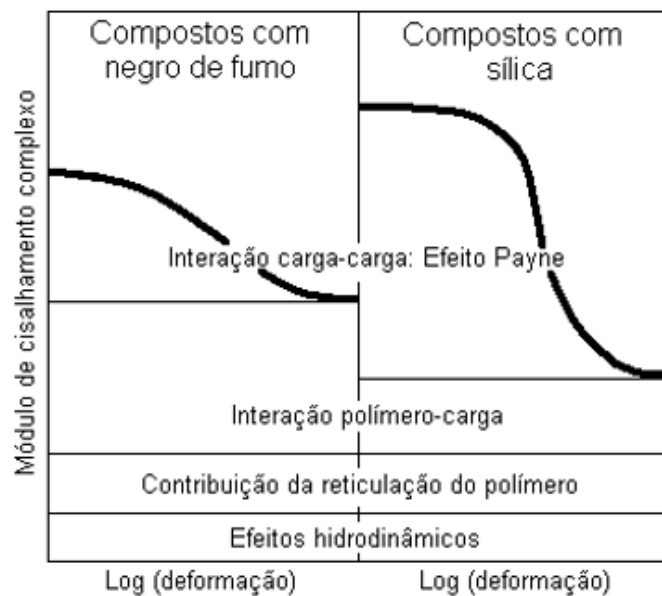


A fração de borracha ligada em composições não vulcanizadas é insolúvel quando submetida a extração com solventes orgânicos, como o tolueno. O que é devido à baixa mobilidade das cadeias do elastômero, fisicamente adsorvidas, na superfície da carga e, no caso da sílica, ligadas quimicamente através do silano (TESPT). O resíduo obtido após a extração, contendo a carga mais a fração de borracha ligada (gel elastômero-carga), permite a determinação da quantidade de elastômero insolúvel. Desta forma, o teor de borracha ligada à carga, expresso em termos do percentual da massa de borracha insolúvel em relação à massa de elastômero, conforme Gheller e colab. [90]. O teor de borracha ligada determinado para uma dada amostra é dependente das condições do processo de mistura e da técnica de análise adotada, com significado somente para estudos comparativos efetuados sob condições controladas, de acordo com Braum e Jacobi [2].

A interação carga-carga é geralmente caracterizada pelo efeito Payne, ou seja, pela queda do módulo elástico (G') a baixas deformações, sob frequência e temperatura constantes. O efeito Payne é utilizado como uma medida da formação de redes de cargas tridimensionais, que se forma pela agregação das partículas de cargas dispersas na matriz elastomérica, principalmente resultante da interação carga-carga [36]. A quebra das redes de cargas, proposta por Payne em 1962 como um comportamento não-linear, provoca o decréscimo no módulo elástico (G') com o aumento da amplitude da deformação. A diferença entre o G' a uma baixa e alta deformação ($\Delta G'$) permite avaliar a intensidade da interação carga-carga [37,38]. Os fatores contribuintes para o valor do módulo de cisalhamento complexo (G^*) que são

dependentes (efeito Payne) e independentes do nível de deformação dinâmica para compostos elastoméricos reforçados com negro de fumo ou sílica, estão identificados graficamente na curva de módulo de ambos apresentada na Figura 7. Pode-se observar que as principais contribuições da carga para o valor do módulo de cisalhamento complexo (G^*) originam-se do somatório dos efeitos hidrodinâmicos da carga, das interações polímero-carga e carga-carga (efeito Payne) [19].

Figura 7 Curvas de módulo de cisalhamento complexo (G^*) e fatores contribuintes em compostos elastoméricos com negro de fumo ou sílica (Adaptado de [19])



2.3 Plastificantes

Plastificantes, ou também denominados lubrificantes, são aditivos ou ingredientes utilizados pela indústria da borracha com funcionalidades bem específicas. Conforme Sovtić e colab. [39], as razões pelas quais se adiciona plastificantes em compostos elastoméricos são facilidade de processamento do composto não vulcanizado; aumento da fluidez com redução da energia necessária para a mistura dos ingredientes e conformação do composto não vulcanizado; melhoria de propriedades específicas no produto final, tais como flexibilidade a baixas temperaturas, resistência ao rasgo, ajuste da dureza, etc.; redução de custo por possibilitar a adição de maior teor de carga com redução da quantidade de polímero por volume para igual dureza do produto final.

Os plastificantes são utilizados no processo de produção dos elastômeros, ou como auxiliar de processamento na preparação e transformação do composto

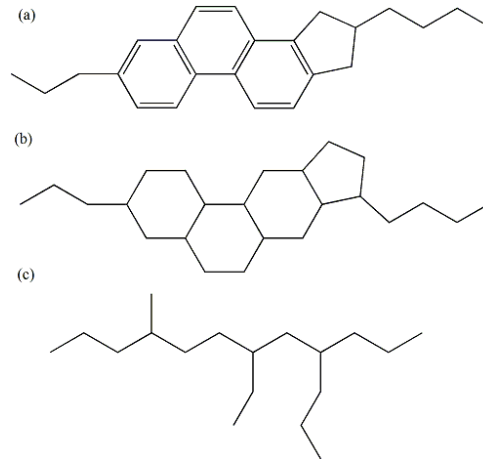
elastomérico. Os utilizados na obtenção dos elastômeros são chamados de óleos extensores e os empregados no processamento são chamados de óleos de processo. Esses últimos reduzem as forças intermoleculares, por agirem como lubrificantes entre as macromoléculas dos elastômeros, contribuindo para a redução da viscosidade do composto, auxiliando na dispersão e incorporação das cargas durante o processo de mistura. Já os óleos extensores permitem a lubrificação intermolecular, sendo comumente adicionados no final do processo de polimerização de alguns tipos de elastômeros [9]. Estes elastômeros geralmente possuem elevado peso molecular e, por conseguinte, altíssima viscosidade, o que dificulta os processos de mistura e conformação. Os óleos plastificantes podem ser classificados, ainda, de acordo com a fonte/origem dos quais foram produzidos, dentre outras classificações, como minerais, sintéticos e vegetais.

2.3.1 Plastificantes de origem mineral

Os óleos derivados da destilação fracionada do petróleo são os mais usados na indústria da borracha, devido à similaridade química com a maioria dos elastômeros e baixo custo. De acordo com a estrutura química, os óleos de origem mineral são divididos em aromático, naftênico e parafínico, conforme mostrado de forma simplificada na Figura 8. O óleo aromático contém na estrutura química anel aromático e ligações duplas alternadas, sendo estas responsáveis pela boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros de cadeia insaturada. O óleo naftênico possui estrutura cíclica e saturada, apresentando boa resistência a baixas temperaturas e poder de solvência maior do que o óleo aromático. O óleo parafínico é constituído basicamente por hidrocarbonetos alifáticos, com estrutura molecular linear ou ramificada. São compostos estáveis e com boa estabilidade a altas temperaturas, contudo, apresentam baixa solvência e são de difícil incorporação no composto elastomérico [40,41]. O óleo aromático possui alto teor de compostos policíclicos aromáticos, ou PCAs, os quais são identificados como cancerígenos e tóxicos e nocivos ao meio ambiente pela contaminação de meios aquáticos [42,43]. O extrato aromático destilado tratado (TDAE) contém baixo teor de PCAs, e é muito usado na indústria de pneumáticos [44]. Conforme a diretiva nº 2005/69/EC, emenda 27 da diretiva 76/769/EEC [45], a Comunidade Europeia definiu que a partir de 2010 fabricantes de pneumáticos devem reduzir o uso de óleos com alto teor de PCAs, e estabeleceu um

período para adaptação de produtos com plastificantes sem ou com baixo teor de PCAs [46].

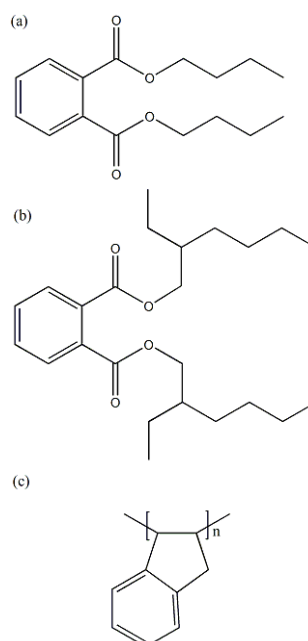
Figura 8 Estrutura química simplificada dos óleos aromático (a), naftênico (b) e parafínico (c)



2.3.2 Plastificantes sintéticos

A Figura 9 apresenta a estrutura química dos principais plastificantes sintéticos. Os ftalatos representam 80% dos plastificantes utilizados industrialmente [47], sendo os ésteres do ácido ortoftálico, ftalato de dibutila (a) e o ftalato de di-isooctila (b), os mais conhecidos. O poli(indeno) ou resina cumarona (c) é um exemplo de plastificante polimérico de baixo peso molecular, geralmente utilizado em composições de tintas e adesivos [47].

Figura 9 Estrutura química simplificada dos plastificantes sintéticos ftalato de dibutila (DBP) (a), ftalato de di-isooctila (DIOP) (b), e resina cumarona (c)



2.3.3 Plastificantes de origem vegetal

Os plastificantes de origem vegetal são basicamente óleos vegetais, extraídos de sementes e plantas, sendo, portanto, de fonte renovável [48-51]. Os óleos vegetais são misturas de ésteres carboxílicos ou triglicerídeos (triésteres de glicerol), provenientes da esterificação do glicerol com ácidos graxos de cadeia longa conforme estrutura química mostrada na Figura 10. Os óleos vegetais se diferenciam pela composição majoritária de ácidos graxos com variação do número de carbonos (8 a 18 C) e até 3 insaturações ou ligações duplas por cadeia [52]. As propriedades químicas e térmicas dos óleos estão intimamente ligadas à sua origem, dependendo do tipo do solo, da época da colheita e condições climáticas. A composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais está discriminada na Tabela 2, e a preponderância na grande maioria dos óleos é de ácidos graxos insaturados. Os óleos vegetais, comparativamente aos outros tipos de plastificantes, na maioria são atóxicos e biodegradáveis, tem menor custo de produção e processamento, e menor geração de resíduos [48].

Figura 10 Estrutura química simplificada dos óleos vegetais. (Adaptado de [44])

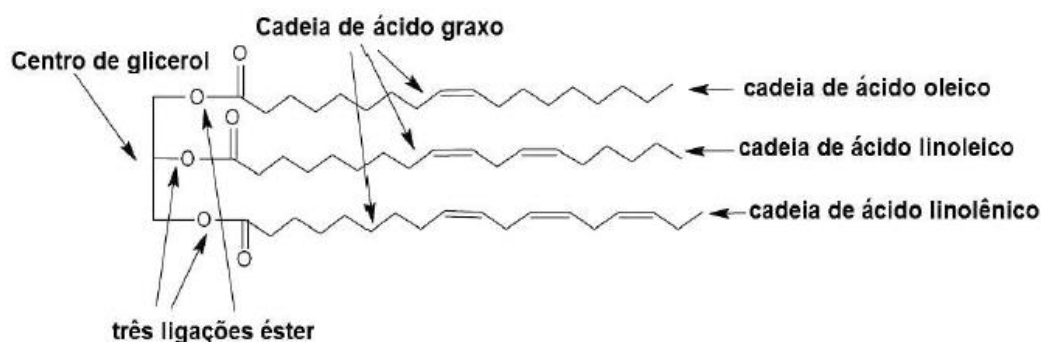


Tabela 2 Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais [51].

Ácido carboxílico*	Nome usual	[#C: #INS]**	Tipo de Óleo			
			Canola	Milho	Linhaça	Soja
Hexadecanóico	Palmítico	16:0	4,1	10,9	5,5	11,0
Octadecanóico	Esteárico	18:0	1,8	2,0	3,5	4,0
9-octadecanóico	Oleico	18:1	60,9	25,4	19,1	23,4
<i>cis-cis</i> -9,12-octadecadienóico	Linoleico	18:2	21,0	59,6	15,3	53,3
<i>cis-cis-cis</i> -9,12,15-octadecatrienóico	Linolênico	18:3	8,8	1,2	56,6	7,8

* nomenclatura IUPAC; ** número de átomos de carbono: número de insaturações

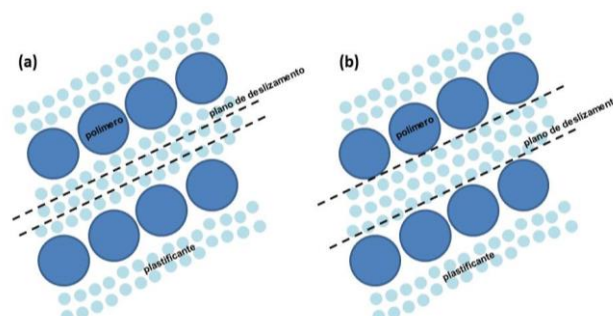
2.3.4 Mecanismos de ação dos plastificantes

Os plastificantes, de forma geral, apresentam baixo peso molecular, e reduzem a interação intermolecular entre cadeias poliméricas pela diminuição da intensidade das forças de interação (ligações de hidrogênio; forças de Van der Waals; etc.). O plastificante é homoganeamente disperso em polímeros amorfos e na fração amorfa de polímeros semicristalinos, ou seja, na fração de volume livre ou espaço intermolecular [53]. O plastificante afeta a organização tridimensional do polímero com redução da barreira de energia necessária ao movimento molecular. A relação da diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento da mobilidade de cadeias em temperaturas inferiores da usual pela presença de um plastificante, pode ser interpretada qualitativamente pelas teorias da lubricidade e do gel, e quantitativamente pela teoria do volume livre [53].

2.3.4.1 Teoria da lubricidade

A teoria da lubricidade, conforme proposto por Kirkpatrick, Clark e Houwink [47], leva em consideração a ação solvatante e lubrificante do plastificante. Segundo esta teoria, parte da molécula do plastificante interage quimicamente de forma mais ou menos intensa com o polímero atuando como solvente, e parte não interage se colocando entre as moléculas atuando como lubrificante [47]. A Figura 11 mostra de forma figurativa o mecanismo de plastificação do elastômero pelo plastificante (a) e o deslizamento de planos polímero-plastificante (b) alternados e alinhados quando sob a atuação de força externa.

Figura 11 Representação figurativa do mecanismo de plastificação segundo a teoria da lubricidade. Antes (a) e após (b) deslizamento (Adaptado de [53])



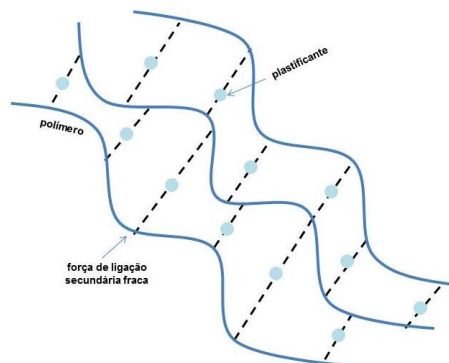
Ao se difundir entre as macromoléculas do elastômero, o plastificante reduz a fricção intermolecular, possibilitando o deslizamento de umas sobre as outras. O plano deslizante situa-se entre dois planos de cadeias solvatadas pela similaridade química

entre polímero e plastificante (alto poder de solvatação). O plano de deslizamento na interface entre os dois planos de cadeias é formado por segmentos livres do plastificante com menor poder de solvatação, devido a maior mobilidade favorece lubrificação e deslizamento [53].

2.3.4.2 Teoria do gel

Teoria desenvolvida por Aiken [47], paralelamente à teoria da lubricidade, ao avaliar o efeito de diferentes plastificantes na fluência de PVC plastificado. A teoria do gel foi aprimorada por Doolittle [54,55] e confirmada e revista por Stickney e colab. [56] e Alfrey e colab. [57] ao estudarem polímeros plastificados como elastômeros e o PVC. Essa teoria se aplica melhor para polímeros termoplásticos não reticulados, como o PVC plastificado. A teoria considera que há estrutura tridimensional polímero-plastificante e um equilíbrio de solvatação-dessolvatação das moléculas do plastificante, e de agregação-desagregação das cadeias poliméricas, o que permite ao plastificante difundir pela massa polimérica [53]. Essa difusão quebra o contato entre as cadeias poliméricas ou polímero-polímero temporariamente, o que causa o efeito de plastificação [47]. O mecanismo de plastificação de polímeros por compostos de baixa massa molar, segundo a teoria do gel, está esquematizado de forma figurativa na Figura 12.

Figura 12 Representação figurativa do mecanismo de plastificação segundo a teoria do gel. (Adaptado de [53])



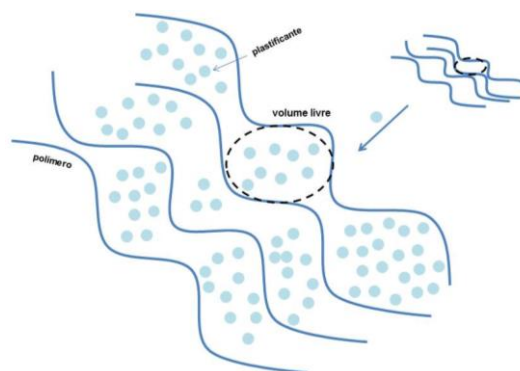
As moléculas de plastificante anulam ou enfraquecem as forças intermoleculares dipolo induzido do polímero pela diminuição da densidade de sítios de interação. Enquanto a teoria da lubricidade assume que a rigidez dos polímeros está na fricção interna das macromoléculas, e o plastificante atua como lubrificante por penetração entre as camadas ou planos formados pelos polímeros, a teoria do gel supõe que a

rigidez surge dos pontos de interação polímero-polímero e o plastificante causa uma redução do número destes sítios.

2.3.4.3 Teoria do volume livre

A teoria do volume livre está baseada em diferentes propriedades dos polímeros, como volume específico, coeficiente de expansão térmica e viscosidade em função da variação destas com a temperatura. Postulada por Fox e Flory [58] com base nos estudos de Williams, Landel e Ferry [59], e avaliada em sistemas poliméricos plastificados por Seans e Darby [60]. A teoria do volume livre é a teoria mais adequada para se avaliar e entender o efeito da plastificação, visto que relaciona propriedades mensuráveis dos polímeros e variáveis como peso molecular, teor de grupos terminais etc. A representação figurativa da dispersão das moléculas de plastificante no volume livre do elastômero é mostrada na Figura 13. A teoria do volume livre dita que a inserção de plastificantes com temperatura de transição vítrea (T_g) menor do que a do polímero causa um decréscimo na T_g do sistema (ou polímero) uma vez que este causa um aumento do volume livre o que favorece a mobilidade de segmentos da cadeia polimérica, da mesma forma que o aumento da temperatura causa no sistema. A teoria do volume livre explica com sucesso a diminuição da T_g em sistemas plastificados, contudo não considera a diminuição de outras propriedades, como viscosidade e módulo elástico, também associados à plastificação.

Figura 13 Representação figurativa do mecanismo de plastificação segundo a teoria do volume livre (Adaptado de [60])

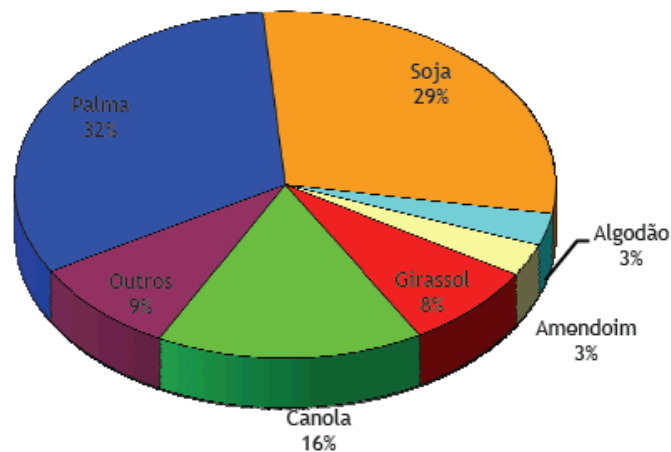


2.4 Óleo de soja

A escolha do óleo de soja como plastificante verde deve-se em parte por este ser o segundo óleo mais produzido entre os óleos vegetais [61], de fonte renovável por cultivo e colheita de sementes, com disponibilidade para atender a demanda das

indústrias pneumáticas. Por outro lado, é preferencialmente o óleo citado na literatura de patentes (item 2.42) que visa o uso industrial, e para melhor afinidade entre o óleo de soja e a matriz elastomérica reforçada com sílica pode ser modificado, uma vez que também pode interagir com a sílica. A Figura 14 mostra um gráfico em forma de pizza que relaciona o percentual de consumo dos óleos de origem vegetal nos anos de 2010 a 2011, a partir de dados da USDA (*United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service*), sendo o de maior consumo o óleo de Palma, o qual é proveniente da castanha da Palma, o qual para sua extração é feito o corte da árvore. Os outros óleos vegetais compreendem os de oliva, de coco etc. O óleo de soja em relação aos demais apresenta menor custo, sendo predominante utilizado no setor alimentício.

Figura 14 Consumo Mundial de Óleos Vegetais em 2010/11 [61]



O óleo de soja é extraído da semente da soja (*Glycine hispida*), por prensagem dos grãos em altas pressões, a frio ou a quente, ou por extração com solventes, sendo um produto de origem vegetal biodegradável. A composição majoritária do óleo de soja é de ácidos graxos saturados contendo 16 e 18 carbonos com insaturação ou não, sendo os principais o ácido palmítico (16C; 0=), esteárico (18C; 0=), o oleico (18C; 1=), linoleico (18C; 2=) e linolênico (18C; 3=). As moléculas dos ácidos carboxílicos saturados e dos isômeros geométricos *trans* dos ácidos insaturados, conectados entre si pela molécula do glicerol (triglicerídeos), estão apresentadas na Figura 15. Aproximadamente 14% do óleo de soja produzido é utilizado para fins não alimentícios, como na produção de sabão, ácidos graxos, lubrificantes ou revestimentos. Além da fração triglicerídica (94%), o óleo de soja contém fosfolipídios (4%), esteróis e tocoferóis (0,4%), hidrocarbonetos (0,4%), ácidos graxos livres (1%) e traços de óxidos [47], conforme composição especificada na Tabela 3.

Figura 15 Representação da estrutura química dos principais ácidos graxos do óleo de soja, ácido palmítico (a), esteárico (b), oleico (c), linoleico (d), e linolênico (e)

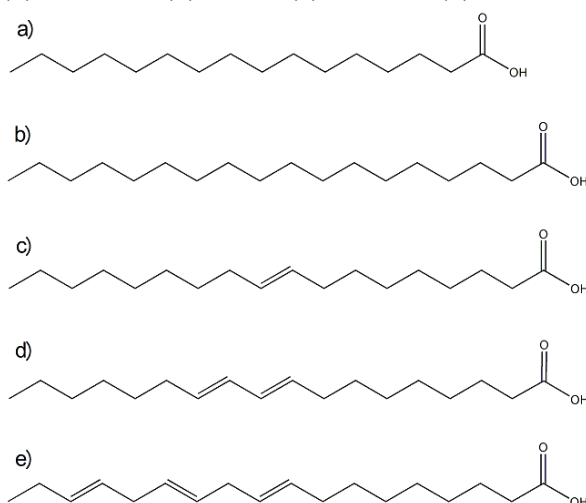


Tabela 3 Composição do óleo de soja

Componente	Quantidade, %
Triglicerídeos	94
Fosfolipídeos	4
Esteróis e tocoferóis	0,4
Hidrocarbonetos	0,4
Ácidos graxos livres	1
Óxidos	traços

Os esteróis e tocoferóis atuam como antioxidantes naturais do óleo de soja, uma vez que doam hidrogênios fenólicos aos radicais livres gerados pela oxidação dos lipídios [62-64]. O efeito antioxidante do óleo de soja em composto de borracha natural em comparação com aquele com óleo mineral foi observado por Zanchet e colab. [65], devido a maior estabilidade térmica do óleo vegetal. O tipo de força de interação intermolecular dos óleos vegetais (dipolo-dipolo) é mais forte do que a de óleos minerais (Van der Waals), e portanto, é outro fator importante para a maior estabilidade térmica de compostos de SBR plastificados com óleo de soja em comparação com aquele com óleo naftênico, como observado por Li [66].

2.4.1 Modificação química do óleo de soja

A principal modificação química do óleo de soja envolve a clivagem do ácido graxo do triglicerídeo, ou uma reação de transesterificação [67]. A reação de transesterificação de óleos vegetais produz biodiesel, envolvendo a reação de ésteres de glicerol com um álcool, via catálise básica, ácida ou utilizando troca iônica [68]. A

Figura 16 mostra um esquema geral da reação de transesterificação com metanol e formação de glicerol e ésteres metílicos de ácidos graxos. A transesterificação com metanol é devido a disponibilidade e baixo custo deste reagente, via catálise básica com hidróxidos de metais alcalinos (KOH) [69]. A Figura 17 mostra as estruturas químicas dos ésteres metílicos dos ácidos graxos saturados (palmítico e esteárico) e insaturados (oleico, linoleico e linolênico), na forma livre. Os ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados possuem centros reativos (grupo éster e a dupla ligação) sujeitos a sofrer transformação química. A insaturação, presente nos oleato, linoleato e linoleniato de metila é passível de sofrer facilmente epoxidação. Compostos epoxidados são largamente utilizados na síntese industrial de reagentes e intermediários, devido à alta reatividade do anel epóxi [70].

Figura 16 Esquema geral da reação de transesterificação de triglicerídeo com metanol (R_1 , R_2 e R_3 = cadeia hidrocarbônica) (Adaptado de [68])

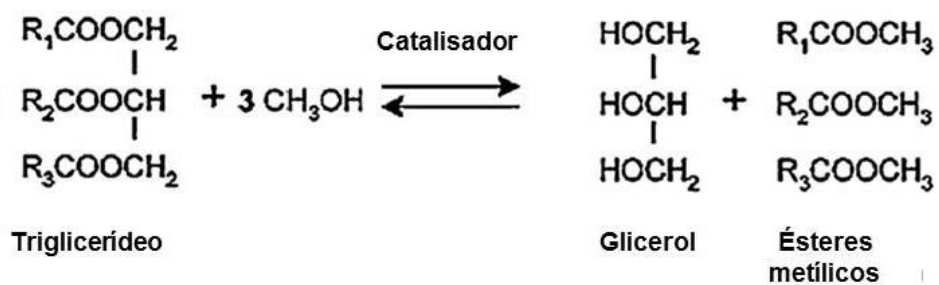
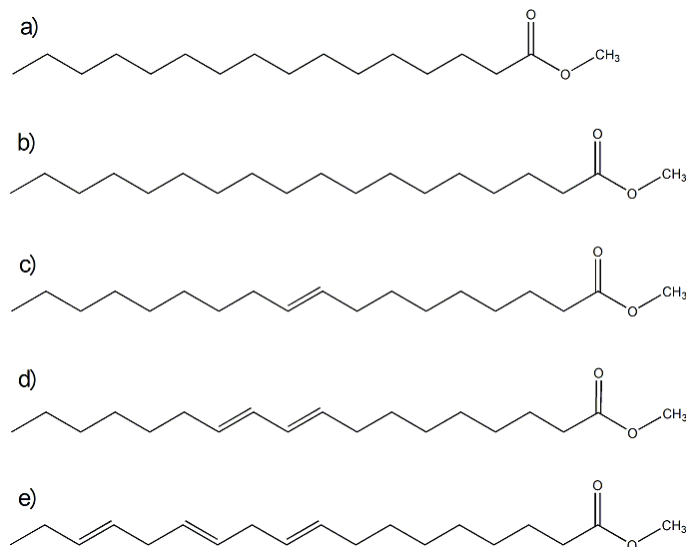


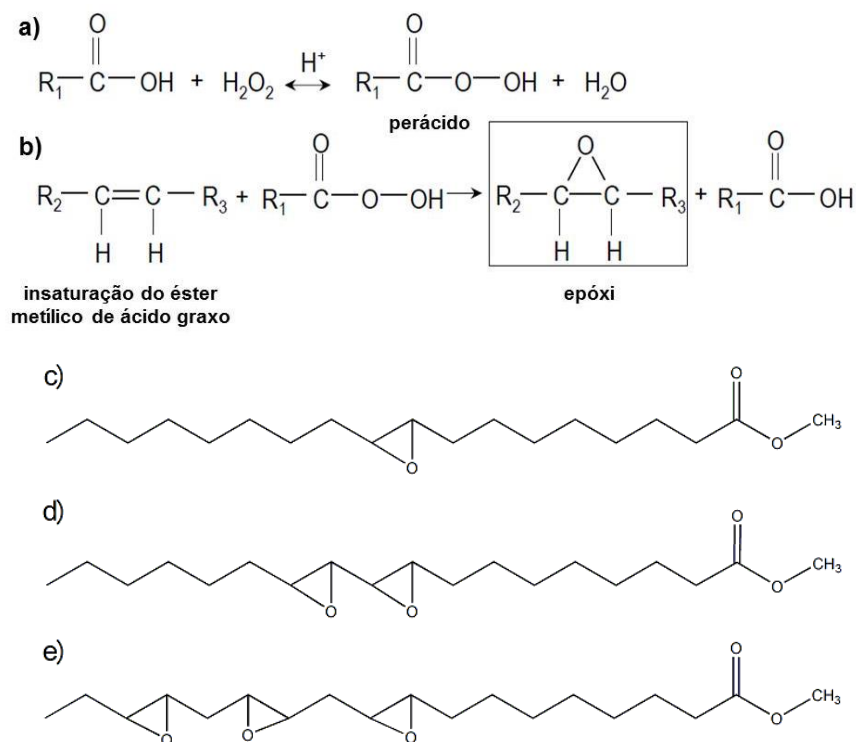
Figura 17 Estrutura química dos ésteres metílicos do óleo de soja, palmitato (a) estearato (b), oleato (c) linoleato (d) e linoleniato de metila (e)



A rota de epoxidação mais utilizada para modificação de óleos vegetais envolve o uso de ácidos carboxílicos, catalisada por ácidos minerais ou enzimas [71]. A reação

de epoxidação compreende duas etapas, a reação do ácido carboxílico com peróxido de hidrogênio e formação do perácido (ácido que contém o grupo peróxido), e epoxidação da insaturação com formação do óleo vegetal epoxidado e ácido carboxílico [72]. Cabe salientar que os ésteres metílicos de ácidos graxos saturados palmítico e esteárico, proveniente de óleo de soja, não sofrem epoxidação. O esquema geral da epoxidação de óleo de soja e a estrutura química dos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 Esquema geral da epoxidação de ácido carboxílico via catálise ácida. Formação do perácido (a); reação com ácido graxo insaturado (b); estrutura química dos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado 9,10-oxo-oleato de metila (c), 9,10-11,12-dioxo-linoleato de metila (d), e 9,10-12,13-15,16-trioxo-linoleniato de metila (e) (R_1 , R_2 e R_3 = cadeias hidrocarbônicas) [72]



2.4.2 Uso de óleo vegetal como plastificante em elastômeros

O uso dos óleos vegetais como plastificantes foi anteriormente investigado especialmente em polímeros termoplásticos e resinas termorrígidas, como por exemplo, resinas alquídicas, resinas epóxi, resinas poliuretânicas, acrilatos, acrilamidas, maleatos, cinamatos, poliésteres e poliamidas [73]. Em elastômeros, o uso de óleos vegetais tem sido investigado como plastificante, e em alguns casos como óleo extensor, em substituição aos óleos tradicionalmente usados de origem petroquímica. Dentre os óleos vegetais, o óleo de soja tem sido o mais avaliado em compostos elastoméricos, por ser o óleo de fonte renovável com maior volume de

produção. A Tabela 4 relata alguns trabalhos sobre compostos elastoméricos com óleo vegetal, reportados na literatura, com relação ao tipo de elastômero e carga de reforço, óleo vegetal e sua função.

Tabela 4 Compostos elastoméricos com óleo vegetais*

Elastômero	Carga de reforço	Óleo vegetal		Observação	[Ref.]
		Tipo	Função		
Trabalhos científicos					
NR (Borracha natural)	Negro de fumo	Soja	Plastificante	↓ dureza ↓ reticulação ↓ resistência a tração e abrasão	[43]
S-SBR:NR:BR (40:25:35)	Negro de fumo	Árvores de <i>Neem</i> e <i>kurunji</i>		= resistência a tração ↑ resistência à abrasão	[42]
SBR	Negro de fumo	Rícino Pinhão manso		↓ tempo ótimo de cura ↑ taxa de cura = resistência a tração e abrasão	74
S-SBR	Negro de fumo	Colza transesterificado com metanol		↓ S disponível por reagir com este ↓ módulo e dureza ↑ alongamento na ruptura Aplicável em baixas temperaturas	75
S-SBR	Sílica	Soja epoxidado (avaliação da ordem de adição)		Adição na última etapa: ↑ dispersão da sílica ↑ grau de silanização ↓ interação carga-carga Banda de rodagem de pneu	81
Patentes					
E-SBR:BR (70:30)	Sílica	1) Soja comum 2) Soja epoxidado	Óleo extensor e plastificante	↓ tempo ótimo de cura para 1) e ↑ para 2) ↑ alongamento na ruptura ↓ módulo ↑ resistência ao rasgo ↓ resistência à abrasão Banda de rodagem de pneu	76
S-SBR:BR (80:20)	Negro de fumo e sílica	Soja comum e Soja modificado em laboratório (↑ teor oleico)	Óleo extensor	↓ Histerese para o composto com óleo de soja modificado	78
SBR	Negro de fumo ou sílica	Girassol esterificado	Plastificante	= propriedades em geral Para uso em pneus	77
S-SBR:BR (70:30)	Sílica	Soja		↑ resistência ao rasgo ↑ alongamento na ruptura Banda de rodagem de pneu	79
NR:SBR (50:50) NR epox:SBR (30:70)	Sílica	Soja		= resistência ao rolamento = desgaste por abrasão = tração no molhado	80

*Compostos avaliados comparativamente a óleos minerais (naftênico e aromático)

Os compostos elastoméricos com óleo vegetal foram desenvolvidos e avaliados comparativamente em relação a um composto referência com óleo mineral, usualmente empregados na indústria da borracha. Dasgupta e colab. [43] avaliaram o desempenho de óleo de soja em compostos de borracha natural com negro-de-fumo.

O composto contendo óleo de soja apresentou resultados de resistência à tração e à abrasão inferiores ao composto com óleo naftênico (8 phr), bem como menor dureza e menor densidade de reticulação. Também avaliaram a substituição do óleo aromático por óleos de das árvores de *neem* e de *kurunji* (15 phr) [42], em compostos de S-SBR, borracha natural e poli(butadieno) (40:25:35) com negro-de-fumo como carga de reforço. Os compostos contendo ambos os óleos vegetais apresentaram melhor resistência à abrasão e valores de resistência à tração similares ao composto plastificado com óleo aromático. Pechurai e colab. [74] avaliaram óleo de rícino, composto majoritariamente por ácido ricinoleico (ácido 12-hidróxi-9-*cis*-octadecenóico), e de pinhão-manso, composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados em compostos de SBR reforçados com negro-de-fumo, com até 9 phr de óleo, em comparação com óleo aromático. Foi observado uma diminuição do tempo ótimo de cura dos compostos de borracha com os óleos vegetais em relação ao óleo aromático, e um aumento da taxa de cura. Por outro lado, houve um aumento na resistência à abrasão e resistência à tração similar.

Cataldo e colab. [75] estudaram compostos de S-SBR reforçados com negro-de-fumo e óleo de colza transesterificado (18 phr) com metanol, verificaram que o biodiesel reagiu com o sistema de cura com redução do enxofre disponível para formação de ligações cruzadas intermoleculares. Em consequência, foi observado uma diminuição do módulo elástico, menor dureza e maior alongamento na ruptura do composto aditivado com óleo de colza em comparação com o óleo aromático. Contudo, propuseram o uso o óleo de colza transesterificado como plastificante para fabricação de pneus para uso em temperaturas negativas, devido ao menor módulo necessário para boa aderência na neve ou gelo.

Várias patentes depositadas reportam o uso de óleos vegetais naturais/comuns ou modificados em compostos elastoméricos, em substituição a óleos minerais. Moutinho e colab. [76] avaliaram a aplicação de óleo de soja comum e epoxidado como óleo extensor e plastificante em compostos a base dos elastômeros ESBR:BR (70:30), reforçados com sílica para fins de comparação com óleo naftênico. Foi observado uma diminuição do tempo ótimo de cura para o composto com óleo de soja comum, e um aumento deste para o composto com o óleo de soja epoxidado. O alongamento na ruptura de ambos os compostos com óleo de soja foi superior ao com óleo naftênico, refletindo em menor módulo a 300% e maior resistência ao

rasgamento. Entretanto, resistência à abrasão de ambos os compostos com óleo de soja foi inferior à do composto com óleo naftênico.

Bastioli e colab. [77], em estudo de compostos a base de SBR reforçados com sílica ou negro de fumo, avaliaram o uso de diferentes óleos vegetais modificados por esterificação, dentre eles o óleo de girassol, como plastificantes. As propriedades dos compostos com óleo vegetal esterificado e com óleo aromático tratado foram comparáveis, sendo possível o uso destes derivados de óleo vegetal em compostos de borracha para pneus. Papakonstantopoulos e colab. [78], modificaram o óleo de soja em laboratório e obtiveram um óleo de soja modificado com alta concentração de ácido oleico, ou seja, um óleo com baixo teor de ácidos graxos insaturados. Avaliaram em compostos a base de S-SBR estendido em óleo de soja comum e com o modificado em laboratório, e observaram uma redução significativa na histerese dos compostos com o óleo de soja modificado. Sandstrom e colab. [79] avaliaram o uso de óleo de soja em compostos de S-SBR:BR com sílica como carga de reforço para uso em banda de rodagem de pneumáticos. Em comparação com um composto com óleo mineral, foi verificado um aumento significativo da resistência ao rasgamento do composto com óleo de soja, atribuído ao maior alongamento do composto devido as características do óleo vegetal. Hattori e colab. [80] avaliaram o uso de óleo de soja como plastificante em composições de borracha natural e borracha natural epoxidada com SBR com sílica, para uso na produção de pneumáticos. Os resultados observados foram promissores, uma vez que a substituição de óleo aromático por óleo de soja não comprometeu ou não houve depreciação das propriedades como resistência ao rolamento, resistência ao desgaste por abrasão e tração no molhado.

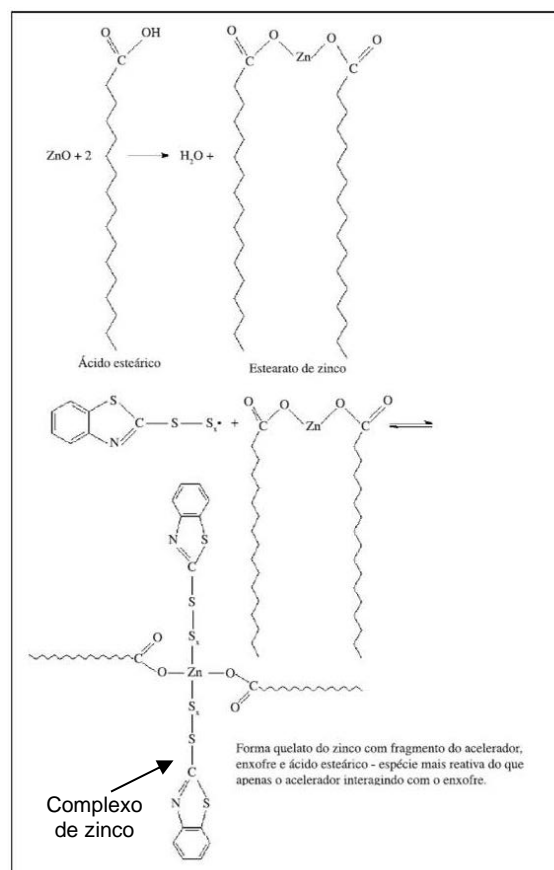
Espósito e colab. [81] avaliaram a incorporação de óleo de soja epoxidado em diferentes estágios da mistura de compostos de S-SBR carregados com sílica para bandas de rodagem. A adição do óleo epoxidado na última etapa de mistura resultou em melhor dispersão da sílica, maior grau de silanização e redução da interação carga-carga, quando comparada à adição em etapas anteriores. Foi suposto que deve existir uma competição entre os grupos epóxi do óleo e moléculas de silano pela reação com os grupos silanóis da superfície da sílica.

Além da aplicação como plastificantes, os óleos vegetais têm sido avaliados como ativadores do sistema de cura em compostos contendo enxofre. Chandrasekara e colab. [82] estudaram o efeito de diferentes óleos vegetais epoxidados na cinética de cura de compostos de borracha natural reforçados com negro-de-fumo. Foi

observado uma diminuição do tempo de cura (de 6 min para 5,2 min) do composto com o óleo de soja epoxidado sem ácido esteárico, o que mostrou o efeito do óleo de soja epoxidado como ativador, pela provável substituição das insaturações por grupos epóxi. Também observaram que o óleo de soja epoxidado apresentou maior tempo de *Scorch*, o que confere segurança ao processo de transformação do composto, em relação ao composto referência com óleo aromático. Tais observações relatadas foram comprovadas por Jayewardhana e colab. [83] e Kukreja e colab. [84], e justificadas em detalhes por Bezerra e colab. [85] e da Costa e colab. [86].

Bezerra e colab. [85] propuseram um mecanismo para a interação dos ácidos graxos constituintes do óleo vegetal com óxido de zinco. O composto formado por esses reage com o composto de enxofre do sistema de cura nos primeiros estágios da cura. A Figura 19 apresenta a estrutura química e o esquema reacional proposto na reação do quelato de zinco com o sistema de cura. Nos primeiros estágios da cura, haveria a formação do complexo quelato de zinco, entre o ácido esteárico e o óxido de zinco, e a interação deste com o composto intermediário formado entre o acelerador e enxofre.

Figura 19 Esquema reacional da formação do quelato de zinco, reação com o intermediário acelerador-enxofre e ácido esteárico [85]

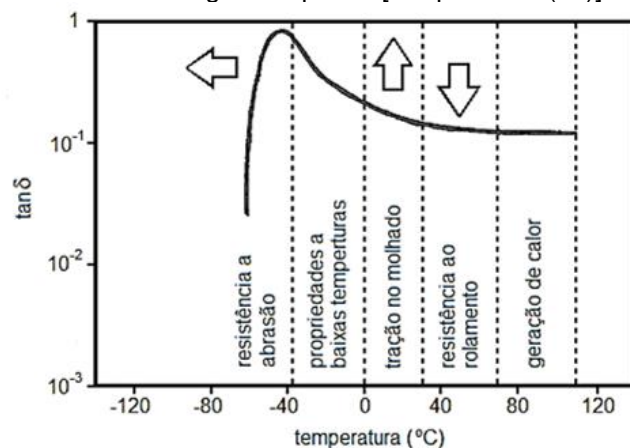


Foi observado por calorimetria (DSC) e por termogravimétrica (TGA) que tanto o ácido esteárico (usado como referência) como os óleos vegetais em análise eram capazes de atuar igualmente como ativadores. Os ácidos graxos presentes nos óleos, em conjunto com o óxido de zinco e os aceleradores, reagiram com produção do complexo ativo (quelato de zinco) e, conseqüentemente, formando o agente de vulcanização. Também concluíram que a presença dos ácidos graxos insaturados (linoleico e linolênico) de óleos vegetais (como o de soja) devido aos sítios ativos (ligações duplas) propiciam reações laterais como a de oxidação, o que causa instabilidade ao complexo de zinco.

2.5 Fator de perda e desempenho de banda de rodagem de pneus

A análise do comportamento viscoelástico de compostos elastoméricos é feita pela determinação das propriedades dinâmico-mecânicas, ou seja, pelos valores de módulo elástico ou de armazenamento (E') e módulo viscoso ou de perda (E'') e do fator de perda ($\tan \delta$) (= razão entre os módulos E''/E'), medidos sob deformação cíclica em função da temperatura. A análise da curva de $\tan \delta$ possibilita prever o comportamento viscoelástico do composto elastomérico [2]. O valor máximo do pico da curva $\tan \delta$ em faixa de temperatura específica corresponde a temperatura de transição vítrea (T_g) do composto elastomérico. Pela variação dos valores de $\tan \delta$ com a temperatura (Figura 20) [19] é possível inferir sobre o desempenho de um composto elastomérico para banda de rodagem de pneus. Pelos valores de $\tan \delta$ a 0 °C ($\tan \delta$ a 0 °C) e a 60 °C ($\tan \delta$ a 60 °C) do composto elastomérico, pode-se inferir, respectivamente, sobre os requisitos aderência ou tração no molhado e a resistência ao rolamento da banda de rodagem do pneu [88].

Figura 20 Curva $\tan \delta$ vs. temperatura e correspondente relação com o desempenho do composto de bandas de rodagem de pneus [Adaptado de (19)]



Os valores de $\tan \delta$ em temperaturas negativas refletem as propriedades requeridas para baixas temperaturas como resistência a abrasão, e em altas temperaturas como a capacidade do composto em gerar de calor. A previsão da resistência ao rolamento e da aderência no molhado é de extrema importância para a aplicação de um composto elastomérico em banda de rodagem de pneus. Essa previsão é possível pela aplicação do princípio da superposição temperatura-frequência, levando em consideração a alta frequência da frenagem do pneu na faixa de 10^4 - 10^6 Hz à temperatura ambiente (relação com aderência no molhado) e a baixa frequência do movimento do pneu como um todo na faixa de 10^2 – 10^4 Hz e temperatura de 50-80 °C (relação com resistência ao rolamento) [33, 87]. Portanto, sob o ponto de vista das propriedades viscoelásticas, quanto maior o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 0 °C, melhor será a aderência no molhado, o que confere maior segurança ao rodar em pista molhada. Por outro lado, quanto menor o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 60 °C, menor será a resistência ao rolamento, o que resulta em menor consumo de combustível [19, 88]. Conforme descrito na literatura, para uma redução de 10% na resistência ao rolamento do pneu pode-se esperar uma economia de 1-2% no consumo de combustível do veículo [89]. De forma análoga, admite-se que o desgaste da banda de rodagem está associado a movimentos de frequências elevadas que ocorrem durante as frenagens, o que permite correlacionar o valor da T_g e a resistência à abrasão [19, 2].

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a substituição completa do óleo plastificante de origem petroquímica por um óleo de origem vegetal em um composto elastomérico reforçado com sílica, utilizado na fabricação de bandas de rodagem de pneus verdes. Para tal, dois óleos de soja quimicamente modificados foram avaliados comparativamente ao um óleo naftênico comercial usualmente utilizado.

Objetivos Específicos

- Identificar principais diferenças físico-químicas entre os óleos;
- Avaliar a influência dos óleos de soja modificados no processo de mistura dos compostos elastoméricos;
- Avaliar as características de cura dos compostos elastoméricos e a morfologia destes compostos vulcanizados em função do tipo de óleo de soja modificado;
- Verificar a interação carga-polímero e carga-carga dos compostos elastoméricos em função do tipo de óleo;
- Correlacionar as propriedades dinâmico mecânicas com os requisitos de desempenho de bandas de rodagem de pneus de automóvel.

4. EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os materiais utilizados, procedimentos experimentais e os métodos de caracterização dos óleos avaliados, das composições e/ou dos compostos elastoméricos.

4.1 Materiais

- Poli(butadieno-co-estireno) (E-SBR) Buna SE 1502 (*Arlanxeo*), teor de estireno de 23,5%, densidade 0,94 g.cm⁻³, não estendido em óleo e viscosidade Mooney de 51 MU.
- Poli(butadieno) (BR) Buna CB 24 (*Arlanxeo*), teor de *cis* 1,4 maior que 96%, densidade 0,91 g.cm⁻³ e viscosidade Mooney de 44 MU.
- Sílica Zeosil Premium 200MP (*Solvay*), área superficial BET de 208,2 m².g⁻¹, área superficial CTAB de 197,5 m².g⁻¹ e pH de 6,53.
- Silano Si 69 - tetrasulfeto de tri(etóxisililpropila) (TESPT) (*Strukto*), concentração de enxofre de 22%.
- Óleo de soja quimicamente modificado (*SGS Polímeros*), acidez de 1,68 mg KOH.g⁻¹ e densidade específica 0,9154 g.cm⁻³ a 25 °C, identificado como óleo OEST.
- Óleo de soja quimicamente modificado (*Nexoleum*), acidez de 0,71 mg KOH.g⁻¹, densidade específica 0,955 g.cm⁻³ a 25 °C e índice oxirânico de 6,62% (m/m), identificado como óleo OEPX.
- Óleo naftênico (*quantiQ*), com acidez de 0,02 mg KOH.g⁻¹ e densidade de 0,872 g.cm⁻³ a 25 °C, identificado como óleo ONAF.
- Negro-de-fumo N339 (*Cabot*).
- Ácido esteárico (*Cya Rubber*).
- N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD) (*Cya Rubber*).
- 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ) (*Cya Rubber*).
- Óxido de zinco, 99,99% ativo (*Cya Rubber*).
- Master de N,N'-difetilguanidina (DPG) em SBR (80 %, m/m) (*Cya Rubber*).
- Master de N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) em SBR (80 %, m/m), teor de enxofre de 18,96% (*Cya Rubber*).
- Master de enxofre em SBR (80 %, m/m) (*Cya Rubber*).

4.2 Formulação e preparação dos compostos elastoméricos

Para a realização do estudo foram desenvolvidas três formulações variando-se unicamente o tipo de óleo plastificante, óleo naftênico (ONAF); óleo de soja esterificado (OEST) e soja esterificado e epoxidado (OEPX), conforme a

Tabela 5. Foi utilizada uma formulação referência, definida com base nas formulações apresentadas na revisão bibliográfica (Tabela 1), com teor de óleo plastificante de 30 phr. Apesar da literatura reportar o uso de elastômero S-SBR estendido em óleo, neste trabalho foi utilizado o elastômero E-SBR por não conter óleo extensor, já que o estudo comparativo com o óleo naftênico visa a substituição integral deste em compostos elastoméricos para bandas de rodagem de pneus de automóveis de passeio. Os compostos elastoméricos com óleo plastificante (E-SBR/BR/PLAST), ou seja, com o óleo naftênico, óleo de soja esterificado ou com o óleo de soja esterificado e epoxidado foram identificados, respectivamente, como E-SBR/BR/ONAF, E-SBR/BR/OEST e E-SBR/BR/OEPX. O composto E-SBR/BR/ONAF com óleo naftênico foi utilizado como referência neste estudo investigativo.

Tabela 5 Formulações dos compostos elastoméricos E-SBR/BR/PLAST

Tipo Ingrediente	Insumo	(%)	Quantidades, phr		
			E-SBR/BR/ONAF	E-SBR/BR/OEST	E-SBR/BR/OEPX
Elastômeros	E-SBR	29,25	70,0	70,0	70,0
	BR alto <i>cis</i>	12,54	30,0	30,0	30,0
Ativadores	Óxido de zinco	1,25	3,00	3,00	3,00
	Ácido esteárico	0,42	1,00	1,00	1,00
Cargas	Sílica	33,43	80,0	80,0	80,0
	Negro-de-fumo	2,92	7,00	7,00	7,00
Agente de acoplamento	TESPT	3,00	7,20	7,20	7,20
Plastificantes	ONAF		30,0	0,00	0,00
	OEST	12,54	0,00	30,0	0,00
	OEPX		0,00	0,00	30,0
Agentes de proteção	TMQ	0,84	2,00	2,00	2,00
	6PPD	0,84	2,00	2,00	2,00
Agente de cura	Enxofre	1,04	2,50	2,50	2,50
Aceleradores	CBS	0,89	2,12	2,12	2,12
	DPG	1,04	2,50	2,50	2,50
Total		100,00	239,32	239,32	239,32

Para verificar a influência do tipo de óleo em algumas propriedades dos compostos elastoméricos desenvolvidos (p.e. distância intercadeias, temperatura de

transição vítrea, $Tan \delta$ a 0 °C e $Tan \delta$ a 60 °C) foi preparado um composto elastomérico livre de óleo e carga, denominada E-SBR/BR goma pura, mantendo igual concentração (phr) para os demais ingredientes (elastômeros, agentes de proteção, aceleradores e agente de cura).

Os compostos elastoméricos foram preparados utilizando-se uma câmara de mistura Haake PolyLab 02 RheoDrive 7 (*Thermo Scientific*) com rotores tangenciais e fator de enchimento de 62% e um misturador aberto de 2,5 litros (COPÉ). O processo de mistura dos insumos foi efetuado em três etapas conforme a ordem de adição dos ingredientes e procedimento descrito na Tabela 6, definidos tendo como referência Dierkes [19]. As duas primeiras etapas foram realizadas na câmara de mistura, e a terceira etapa no misturador aberto para incorporação do enxofre, homogeneização e laminação do composto. Na primeira etapa foram adicionados os polímeros, a carga (sílica), o plastificante e o pigmento (negro de fumo) na ordem, quantidades e tempo estabelecidos com base em avaliação preliminar efetuada no laboratório. Na segunda etapa, após descarga da mistura e limpeza da câmara, o pré-composto foi reintroduzido na câmara e efetuada a adição subsequente dos ativadores e agentes de proteção.

Tabela 6 Ordem de adição dos ingredientes no processo de mistura

Etapas de mistura	Adição	Tempo (min)	Ingredientes	Velocidade (rpm)	Temperatura (°C)
Etapa 1	i	0,5	Polímeros		80
	ii	1,0	1/3 sílica + TESPT		
	iii	1,5	1/3 sílica	70	
	iv	2,0	1/3 sílica + 1/2 plastificante		
	v	(a)	NF + 1/2 plastificante	90	145 - 160
	vi	0,5	(b)	70	
	vii		Descarga		
Etapa 2	i	0,5	Composto da etapa 1	70	80
	ii	(c)	ácido esteárico + 6PPD + TMQ	90	145 - 160
	iii	1,5	ZnO		
	iv		Descarga		
Etapa 3^(d)	i	5	S + DPG + CBS	1:1,4 ^(e)	60

(a) 3 min entre 145 °C e T<160 °C; (b) Pistão levantado para volatilização do etanol; (c) 2 min entre 145 °C e T<160 °C; (d) Em misturador aberto; (e) Razão de fricção

O critério de controle para adição dos ingredientes na câmara de mistura foi o tempo necessário para estabilização do torque, conforme observado na avaliação preliminar efetuada no laboratório. O intervalo de tempo para resfriamento da câmara de mistura entre cada etapa foi de 40 min. Na terceira etapa no misturador aberto foi

adicionado o sistema de cura (enxofre+DPG+CBS) e concluída a homogeneização do composto. O composto foi retirado do misturador aberto na forma de manta com cerca de 3 mm de espessura e posteriormente armazenado sob refrigeração para melhor conservação.

4.3 Vulcanização dos compostos elastoméricos

Amostras dos compostos, previamente homogeneizadas e laminadas no misturador aberto, foram vulcanizadas a 160 °C em prensa hidráulica FKL 650, sob compressão, em tempo e pressão definidos conforme o molde e espessura do corpo de prova a ser moldado. Para placas de 2 mm, o tempo de vulcanização foi o igual ao t_{90} acrescido de 20% e a pressão foi de 100 kgf/cm² e, para corpos de prova de maior espessura (ensaio de abrasão e deformação permanente), o tempo de vulcanização foi o igual ao t_{90} acrescido de 50% e a pressão de 30 kgf/cm². Todos os corpos de prova foram condicionados a temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5% até serem ensaiados.

4.4 Caracterização dos óleos plastificantes

Os óleos plastificantes (PLAST) foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e viscosidade Brookfield.

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos com o espectrômetro Spectrum One (*Perkin Elmer*) no modo transmissão e janela de KBr, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ na faixa espectral de 4000 a 650 cm⁻¹.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA dos óleos foi feita no equipamento TA Q500 (*TA Instruments*) na faixa de temperatura ambiente até 900 °C, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e 25 a 35 mg de amostra em cadinho de platina, sob atmosfera de nitrogênio (razão de fluxo de 90 ml/min na amostra e 10 ml/min na balança).

4.4.3 Viscosidade Brookfield

A determinação da viscosidade Brookfield dos óleos, óleo naftênico, identificado como ONAF, óleo de soja esterificado, identificado como OEST e o óleo de soja esterificado e epoxidado, identificado como OPEX, foi realizada em viscosímetro digital,

da marca Brookfield, modelo DV-II+, spindle 1, com rotação de 100 rpm. A temperatura das amostras no final do teste era de 23 ± 1 °C.

4.5 Caracterização dos compostos elastoméricos não vulcanizados

4.5.1 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney dos compostos foi determinada conforme norma ASTM1646:2019a, em viscosímetro Mooney Alpha MV 2000 (*Alpha Technologies*) com rotor plano do tipo grande (*large*), sob velocidade de 2 rpm a 100°C, pré-aquecimento de 1 min durante 4 min. O corpo de prova foi retirado do composto elastomérico não vulcanizado, após laminação e pré-condicionamento a 23 ± 2 °C por no mínimo 30 min, sendo envolto em filme de poliamida para isolar da cavidade de ensaio.

4.5.2 Propriedades de cura

As características de cura ou vulcanização dos compostos elastoméricos não vulcanizados foram avaliadas conforme norma ASTM D 5289 (2012), em um analisador tipo RPA (*Rubber Process Analyzer*) 2000 (*Alpha Technologies*). A análise foi realizada a 160 °C utilizando frequência de 100 ciclos/min e arco de $+0,5^\circ$ durante 30 min. Os parâmetros de cura foram determinados a partir de dados obtidos das curvas de torque *versus* tempo, sendo estes, o torque máximo (MH), torque mínimo (ML), tempo de pré-vulcanização ou *scorch* (t_{s1}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). Os dados das curvas reométricas torque *versus* tempo foram derivados com relação ao tempo para avaliação da cinética de cura.

4.6 Teor de borracha ligada

O ensaio avalia a possível interação entre a matriz elastomérica e a carga distribuída na mesma, e por conseguinte se há efeito do tipo de óleo nesta interação. O teor de borracha ligada ou "*bound rubber*" (%BdR) é determinado a partir de compostos elastoméricos não vulcanizados, pela extração em solvente apropriado e posterior análise termogravimétrica da fração insolúvel [90]. Amostras dos compostos E-SBR/BR/PLAST não vulcanizadas foram submetidas à extração Soxhlet em tolueno (em triplicata), na temperatura de refluxo, por 60 h. Decorrido este tempo, a fração insolúvel das composições (carga mais a fração de borracha ligada a esta) foi seca em estufa por 24 h. A seguir, a fração insolúvel foi analisada por termogravimetria (TGA) da temperatura ambiente até 750 °C, sob taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e

atmosfera inerte de N₂. O teor de borracha ligada (%BdR) à carga é calculado levando-se em conta a quantidade de carga, em phr, a perda de massa (Δm) entre 250 e 700 °C e o resíduo a 700 °C, conforme a Equação 1. O resultado expresso é a média de 3 determinações e o desvio padrão.

$$\%BdR = \frac{\text{phr carga} \cdot \Delta m}{\text{resíduo}} \quad [\text{Equação 1}]$$

4.7 Caracterização dos compostos elastoméricos vulcanizados

Os compostos elastoméricos vulcanizados foram avaliados segundo as propriedades térmicas, físicas, mecânicas e dinâmicas.

4.7.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos compostos vulcanizados foi realizada no equipamento TA Q500 (*TA Instruments*) sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Na faixa de temperatura de 25 °C a 850 °C foi utilizado atmosfera de nitrogênio (razão de fluxo de 90 ml/min na amostra e 10 ml/min na balança), e após até 950 °C atmosfera oxidante. Foram utilizados de 10 a 12 mg de amostra em cadinho de platina.

4.7.2 Inchamento em tolueno

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 297 (2015), item 19, em tolueno a 23 ± 2 °C por 72 h, ao abrigo da luz. Os corpos de prova (em triplicata) com dimensão aproximada de 1 cm² x 2 mm foram previamente submersos em acetona por 8 h para remoção do óleo contido, secagem e posterior medida ou determinação da massa inicial destes (m_i). Após o tempo de imersão em tolueno, os corpos de prova inchados foram retirados, secos superficialmente com papel para remoção do tolueno adsorvido ou livre na superfície, e pesados para determinação da massa final após inchamento (m_f). Este procedimento foi realizado no menor tempo possível para evitar perda do solvente absorvido. O percentual de inchamento (Q) do composto elastomérico vulcanizado em tolueno foi efetuado conforme a Equação 2, e o resultado foi expresso em percentual, como a média das 3 determinações com o respectivo desvio padrão.

$$Q = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \cdot 100 \quad [\text{Equação 2}]$$

Sendo, Q é o inchamento percentual em massa da borracha no solvente; m_i é a massa inicial do corpo de prova não inchado; e m_f é a massa final do corpo de prova após inchamento em solvente (em g).

4.7.3 Densidade

A densidade dos compostos vulcanizados foi determinada pelo método de Arquimedes ou Hidrostático conforme norma ASTM D297 (2015), item 16.3, utilizando água como solvente. As medidas foram efetuadas em balança digital de precisão (0,0001 g). Foram ensaiados corpos de prova com aproximadamente 1,5 g de massa, e o resultado ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) expresso foi a média de 5 determinações com o respectivo desvio padrão.

4.7.4 Dureza Shore A

A dureza dos compostos vulcanizados foi determinada conforme norma ASTM D2240 (2015), em durômetro digital tipo Shore A (Bareiss), série 64662, instrumentado com um suporte. Foi utilizado corpo de prova maciço com espessura de aproximadamente 12 mm, e o tempo de leitura foi de 1s. O resultado expresso foi a média de 5 determinações e respectivo desvio padrão.

4.7.5 Resistência ao desgaste à abrasão

A resistência ao desgaste por abrasão dos compostos vulcanizados foi determinada conforme norma ISO 4649:2010 – método A, em um abrasímetro da marca Maqtest. Foi utilizado corpo de prova com diâmetro e espessura iguais a $16 \pm 0,2$ mm e 6 mm, respectivamente. A trajetória de fricção foi 40 m sobre lixa de referência, e a força aplicada foi de 10 N. Para quantificar a perda de massa (m_r) foi utilizada balança digital de precisão (0,0001 g), e a resistência à abrasão foi calculada segundo a Equação 3. O volume (ΔV) de massa perdida (mm^3) foi expresso como a média de 5 determinações e respectivo desvio padrão.

$$\Delta V = \frac{\Delta m_r \times \rho_t}{\Delta m_t \times \rho_r} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo Δm_r e Δm_t , respectivamente, a perda de massa do material de referência e da amostra, e ρ_r e ρ_t , respectivamente, a densidade do material de referência e da amostra previamente medidas na determinação da densidade.

4.7.6 Resistência à tração

A resistência à tração dos compostos vulcanizados foi determinada conforme norma ASTM D412 (2015a), em máquina universal de ensaio da marca EMIC (Instron). Foi utilizado corpo de prova do tipo C (gravata) com espessura de aproximadamente

2 mm e comprimento útil de 25 mm (afastamento do extensômetro). A velocidade de afastamento das garras foi de $500 \pm 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foi reportado os valores de módulos a 100% e 300% de deformação e de alongamento e tensão na ruptura. O resultado expresso foi a média de 5 determinações com o respectivo desvio padrão.

4.7.7 Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento dos compostos vulcanizados foi determinada conforme norma ASTM D624 - 00 (2012), em máquina universal de ensaio da marca EMIC (Instron). Foi utilizado corpo de prova do tipo C (sem entalhe), com espessura de aproximadamente 2 mm. A velocidade de afastamento das garras foi de $500 \pm 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, e o resultado expresso foi a média de 5 determinações com o respectivo desvio padrão.

4.7.8 Deformação permanente à compressão (DPC)

A deformação permanente à compressão dos compostos vulcanizados foi determinada conforme a norma ASTM D395 (2018) – método B. Foram analisados corpos de prova com diâmetro de $29 \pm 0,5 \text{ mm}$ e espessura de $12,5 \pm 0,5 \text{ mm}$, submetidos a 25% de compressão por 22 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa com circulação de ar forçada. A medida da espessura residual dos corpos de prova foi tomada após 30 min da retirada da compressão, sob condições controladas de temperatura ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($50 \pm 5\%$). O resultado expresso foi a média de 3 determinações com o respectivo desvio padrão.

4.7.9 Determinação da interação carga-carga

A interação carga-carga nos compostos foi verificada pela avaliação do efeito Payne, determinado através da queda do módulo elástico ou de armazenamento (G') em função do aumento da amplitude de deformação de cisalhamento [90]. O ensaio do material foi feito em reômetro RPA (*Rubber Process Analyzer*) 2000 (Alpha Technologies). Amostras das composições foram inicialmente vulcanizadas a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ no próprio equipamento, antes de se aplicar qualquer deformação em tempo equivalente ao respectivo t_{90} . Em seguida, a temperatura foi reduzida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras mantidas nesta temperatura por 5 min, para então serem submetidas a varredura de deformação 0,3 - 28% com frequência de 0,1 Hz. A partir da curva do módulo elástico (G') versus deformação (% deformação) foi determinado a diferença do

valor do módulo elástico no intervalo da varredura avaliado ($\Delta G'$). O resultado expresso foi a média de 3 determinações com o respectivo desvio padrão.

4.7.10 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O comportamento viscoelástico dos compostos vulcanizados foi avaliado conforme norma ASTM D4065 (2012) e ASTM D5992 (2018) em analisador dinâmico-mecânico (DMA) 25/50 da Metravib, no modo de tração. O ensaio foi realizado na faixa de temperatura de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com frequência de 10 Hz, deformação dinâmica de 0,089%, e pré-carga de 0,1 N. Foi utilizado corpo de prova (em triplicata) no formato de barra com dimensões (C x L x A) igual a $35 \times 6 \times 2\text{ mm}$ ($L_0 = 15\text{ mm}$). O resultado expresso foi a média de 3 determinações com o respectivo desvio padrão. Foram determinados o módulo elástico ou de armazenamento (E'), módulo viscoso ou de perda (E'') e correspondente fator de perda ($\tan \delta$) dos compostos. Pela intensidade do fator de perda ($\tan \delta$) em faixas de temperatura específicas foram determinados a temperatura de transição vítrea (T_g) (máximo da curva $\tan \delta$) e os valores da $\tan \delta$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tan \delta$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tan \delta$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para avaliação da influência do óleo nas propriedades dinâmico mecânicas dos compostos, a amostra E-SBR/BR goma pura foi avaliada sob igual condições, tendo-se em conta que E' e E'' e o correspondente valor de $\tan \delta$ dependem do nível de mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas [19,2].

4.7.11 Microscopia eletrônica de varredura

A Morfologia dos compostos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio Jeol modelo JSM 6010LA, modo SEI, com tensão de 15 kV, WD 10 mm e magnificações de 5000x. Adicionalmente, foi feita análise de MEV e espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) para confirmar e mapear a distribuição da sílica na superfície de corte das amostras dos compostos elastoméricos vulcanizados. As amostras analisadas na forma de lamínulas com espessura de 300 nm foram obtidas por cortes dos compostos em ultracriomicrotomo EM UC7 (equipado com câmara M80) (Leica) com faca de vidro em temperatura de $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$. As lamínulas foram posteriormente recobertas com uma fina camada de ouro em equipamento Denton Vacuum Desk V para a análise de MEV.

4.7.12 Microscopia de força atômica

A avaliação da morfologia da superfície de corte e a dispersão dos aditivos nos compostos foi efetuada por microscopia de força atômica (AFM) em equipamento AFM Park Systems modelo XE7, modo não-contato PPP-NCHR. As condições da análise na temperatura ambiente foram frequência de ressonância de 330 kHz, força constante de 42 N/m, taxa de varredura de 0,7 Hz, *set point* de 9000 e 12000, e a sensibilidade do detector estabelecida entre 1,0 e 1,5. As imagens foram obtidas com magnificação de 10 μm . As amostras analisadas (lamínulas de 300 nm) foram preparadas conforme descrito no item 4.7.11.

4.7.13 Análise de difração de raios-X

A análise de difração de raios-X dos compostos foi feita em um difratômetro XRD 600 (Shimadzu) com radiação de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em modo reflexão com filtro de níquel, 40 kV, 30 mA, velocidade de varredura de $0,5^\circ\text{min}^{-1}$, passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 5 s. Foi utilizado corpo de prova no formato de barra com dimensões (C x L x A) igual a 35 x 6 x 2 mm.

A distância média intercadeias (R), expressa em \AA , foi calculada segundo a Equação 4 [91].

$$R = \frac{5}{8} \left(\frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente na amostra, proveniente da fonte de Cu, e θ é o ângulo de incidência da onda na amostra, em graus.

4.7.14 Análise estatística

Análise de variância ANOVA com 95% de confiança e teste Tukey foram utilizados a fim de determinar a significância na variação dos valores de $\tan \delta$.

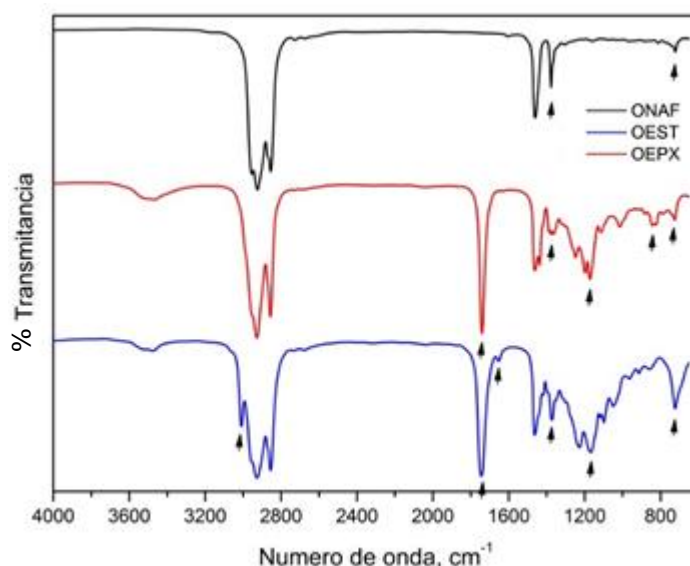
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho teve como foco o uso de óleos sustentáveis em compostos elastoméricos, reforçados com elevado teor de sílica precipitada de alta dispersão, para uso na fabricação de bandas de rodagem de pneus, nos chamados pneus verdes de alto desempenho. Os resultados estão discutidos com relação às características físico-químicas de óleos de soja modificados, comparativamente ao óleo naftênico usualmente empregado; quanto à influência destes no processamento dos compostos e na reação de reticulação das cadeias ou cura; quanto às propriedades físicas e mecânicas, morfologia, interação carga-polímero e carga-carga dos compostos desenvolvidos; e correlação entre propriedades dinâmicas com os principais requisitos de compostos para bandas de rodagem de pneus de automóveis.

5.1 Propriedades físico-químicas e térmicas dos óleos plastificantes

A Figura 21 mostra os espectros de FTIR dos óleos naftênico (ONAF), de soja esterificado (OEST) e de soja esterificado e epoxidado (OEPX). Todos os óleos apresentam estrutura essencialmente hidrocarbônica e, portanto, apresentam bandas de absorção na região de 2800 a 2900 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico da ligação C–H e estiramento simétrico dos grupamentos $-\text{HC}(\text{CH}_3)-$ e $-\text{HC}(\text{CH}_2)-$.

Figura 21 Espectro de FTIR dos óleos ONAF, OEST e OEPX



Os três óleos também apresentam bandas de absorção em 1377 cm^{-1} e 722 cm^{-1} referentes, respectivamente, à deformação angular simétrica do grupo $-(\text{CH}_3)$ e à deformação fora do plano da ligação C=C na configuração *cis*, conforme também

relatado por Setyaningrum e colab. [92]. Ambos os óleos de soja OEST e OEPX apresentam bandas de absorção do estiramento da ligação éster (-C-O-) ao redor de 1170 cm^{-1} , e do estiramento da carbonila (-C=O) ao redor de 1700 cm^{-1} , característica de ésteres de ácidos graxos. A principal diferença química entre o óleo naftênico e os de soja reside no fato dos últimos possuírem ligações duplas e grupos polares. Enquanto se verifica no espectro do óleo de soja OEST bandas de absorção características de estiramento das ligações *cis*-(C=C) e *cis*-(=C-H), respectivamente, em 1654 cm^{-1} e 3009 cm^{-1} , no espectro do óleo de soja OEPX se observa banda de absorção de estiramento da ligação (C-O-C) em 843 cm^{-1} . Assim, a principal diferença química entre os óleos de soja modificados é a presença de grupos oxirânicos, gerados na reação de epoxidação, pela conversão de ligações duplas dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico em grupos epóxi, conforme relatado por Jebrane e colab. [93]. Pela análise de FTIR pode-se concluir que os óleos de soja modificados são polares, ao passo que o óleo naftênico, de origem petroquímica, é apolar.

O índice de acidez indica o grau de oxidação de um óleo, e quanto menor, menor o teor de ácido graxo livre. Assim, pode se observar que enquanto o óleo ONAF ($0,02\text{ mg KOH.g}^{-1}$) praticamente não é oxidado, os óleos de soja são oxidados, tendo o óleo OEST ($1,68\text{ mg KOH.g}^{-1}$) maior grau de oxidação que o óleo OEPX ($0,71\text{ mg KOH.g}^{-1}$). O óleo OEPX além de possuir menos ácidos graxos livres que o óleo OEST, apresenta grupos oxirânico, tendo grau de epoxidação igual a 6,6% (m/m) segundo dados do fabricante, o que altera quimicamente a natureza do óleo. A Tabela 7 apresenta dados das propriedades físicas e os números de onda das bandas de absorção obtidos no FTIR dos principais grupos químicos dos óleos estudados, para melhor evidência de diferenças entre estes.

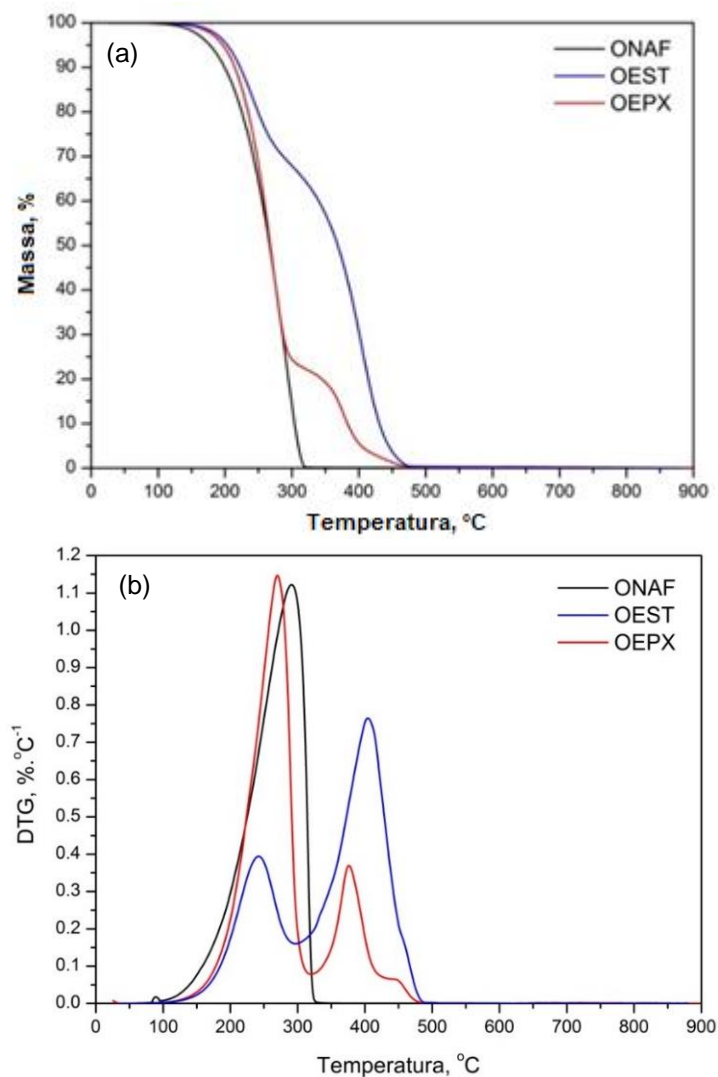
A Figura 22 apresenta as curvas de perda de massa (TG) (a) e derivada (DTG) (b) do óleo naftênico (ONAF), de soja esterificado (OEST) e de soja esterificado e epoxidado (OEPX) na faixa de temperatura de 25 °C a 500 °C . Todos os óleos apresentam boa estabilidade térmica até 170 °C , uma vez que não há perda de massa significativa abaixo desta temperatura, no entanto a liberação de voláteis (baixa massa molar) é mais acentuada no óleo naftênico (vide curva derivada). O óleo naftênico apresenta um evento de perda de massa com taxa de degradação máxima em 291 °C (Figura 22b), que corresponde à cisão e oxidação total ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) das moléculas. Os óleos de soja modificados apresentam dois eventos de perda de massa, sendo o segundo em temperatura superior àquela do ONAF.

Tabela 7 Propriedades físicas e número de onda das absorções características dos óleos ONAF, OEST e OEPX

	ONAF	OEST	OEPX
Viscosidade Brookfield, cP (23 ±1 °C)	68	58	59
Densidade, g.cm⁻³ (25 °C)	0,872	0,915	0,955
Grau de epoxidação, % em peso	-	-	6,62 ^(*)
Absorção	Número de onda, cm ⁻¹		
δ-cis-CH=CH-	722	723	725
v-C-O-C	-	-	843
v-C-O	-	1167	1171
δ_s-CH(CH₃)	1377	1378	1378
cis-v-C=C	-	1654	-
v-C=O	-	1744	1741
v-C-H(CH₃) e v-C-H(CH)	2800 - 2900	2800 - 2900	2800 - 2900
cis-v=C-H	-	3009	-

(*) Conforme certificado de análise do fabricante

Figura 22 Curvas de perda de massa (TG) (a) e derivada (DTG) (b) dos óleos ONAF, OEST e OEPX



O primeiro evento está relacionado à decomposição da fração de ácidos graxos insaturados e epoxidados e a perda de massa é menos pronunciada para o óleo OEST (31,6%) a 242 °C, do que para o óleo OEPX (77,7%) a 270 °C. O segundo evento está associado à fração de ácidos graxos saturados e a degradação máxima de perda de massa para o óleo OEST (68,4%) ocorre a 404 °C e para o óleo OEPX (22,3%) ocorre a 370 °C. A temperatura máxima do segundo evento menor (370°C) para o óleo OEPX pode ser atribuída a fragilidade térmica do anel epóxi, que já oxidado induz mais facilmente a degradação total das moléculas. A maior estabilidade dos óleos de soja pode ser atribuída à presença de antioxidantes naturais e às forças de interação intermoleculares mais fortes (dipolo-dipolo) em comparação ao naftênico (essencialmente, Van der Waals) de acordo com a literatura [63].

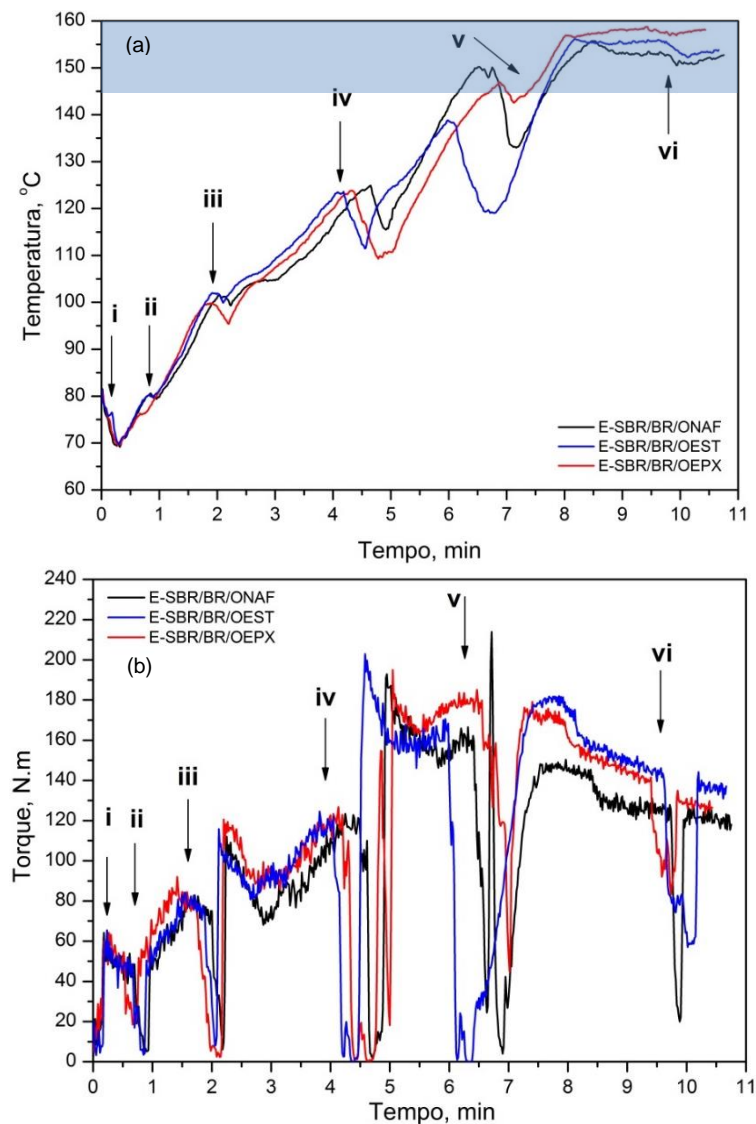
5.2 Influência do tipo de óleo no processo de mistura

A influência do óleo no processo de mistura foi observada pela análise dos parâmetros de processamento durante a preparação dos compostos elastoméricos no reômetro de torque Haake. Para garantir a possibilidade de comparação, foram mantidos a mesma ordem de adição dos ingredientes, mesmo tempo de processamento das adições sucessivas, e o mesmo intervalo de temperatura para silanização (145 °C a 160 °C). Experimento preliminar efetuado na preparação dos compostos evidenciaram que a falta de padronização do procedimento de mistura, ou seja, ordem de adição, tempo, velocidade dos rotores e temperatura não garante uma mistura adequada dos ingredientes, bem como a reação de silanização.

A Figura 23 mostra, respectivamente as curvas de temperatura (a) e do torque (b) com relação ao tempo desenvolvidas durante a Etapa 1 da preparação dos compostos E-SBR/BR/ PLAST na câmara de mistura Haake. As setas indicam as sucessivas adições dos ingredientes conforme reportado na Tabela 6 **Erro! Fonte de referência não encontrada..** O tempo entre cada adição foi o necessário para estabilização do torque. A temperatura inicial das misturas é de 80 °C para facilitar o amolecimento ou plastificação dos elastômeros. O aumento da temperatura (Figura 23a) é devido ao cisalhamento gerado na deformação da mistura plastificada e ingredientes, ocorrendo uma queda desta a cada abertura da câmara de mistura e adição de ingrediente com menor temperatura (25 °C). Se observa um aumento mais pronunciado na temperatura nas etapas de adição da sílica precipitada (ii, iii e iv), devido ao maior cisalhamento gerado no meio pelas partículas sólidas. A adição dos elastômeros na câmara de

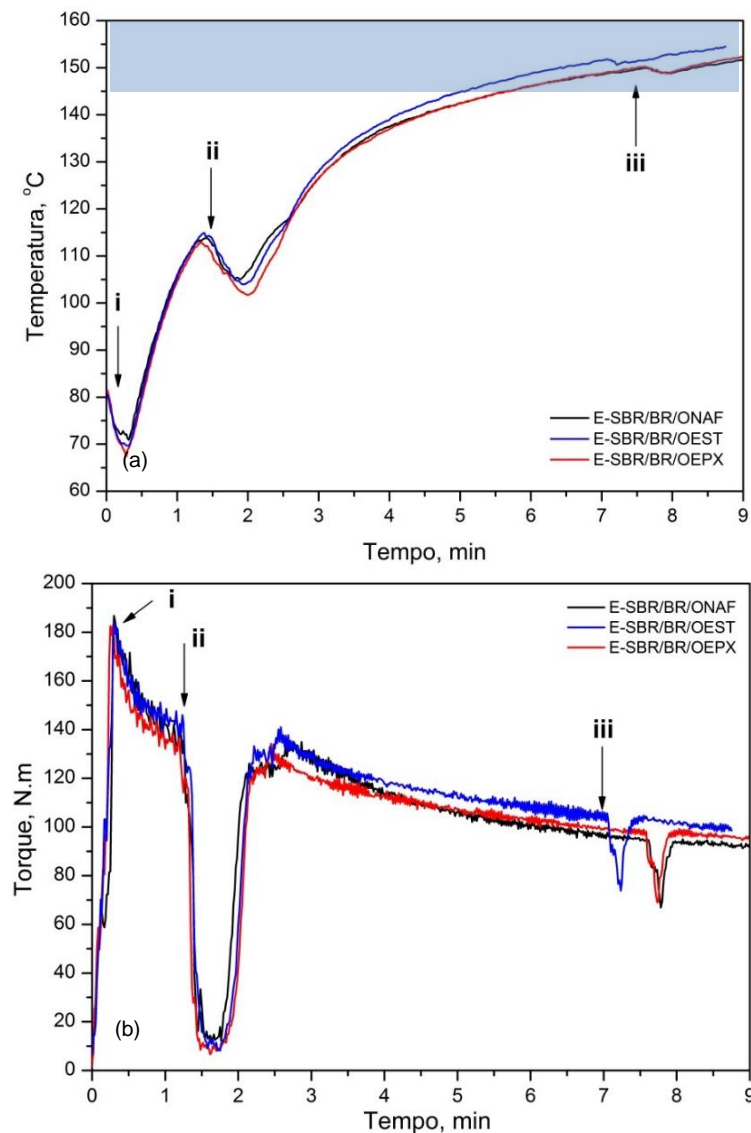
mistura ocasiona um aumento do torque (Figura 23b, etapa i) pela redução do tamanho dos grumos, e consequente maior superfície de contato, e aumento da viscosidade dos elastômeros, conforme já relatado por Kondo [94] para compostos de borracha não vulcanizado. A adição da sílica precipitada de alta dispersão, principalmente em altos teores ou grande quantidade, ocasiona aumento no torque, devido a incorporação de material particulado na câmara de mistura acomodação da sílica, compressão e deformação da mistura entre rotores e a parede interna, o que gera um maior cisalhamento, conforme literatura [95]. Nas etapas (iv) e (v) feito a adição do óleo plastificante que causa uma queda do torque devido a maior plastificação da mistura e, consequente diminuição do cisalhamento. A reação de silanização entre silano-sílica ocorre 145 °C e 160 °C, e a mistura foi mantida nesta janela de temperatura sob velocidade de 70 rpm durante 3 min (etapa vi) para todos os compostos em preparação.

Figura 23 Variação da temperatura (a) e torque (b) vs. tempo na Etapa 1 da preparação dos compostos (faixa em azul = janela de temperatura da silanização)



O composto E-SBR/BR/OEST apresentou maior torque ao final do processo de mistura da Etapa 1, seguida da E-SBR/BR/OEPX e, E-SBR/BR/ONAF. O maior torque observado para os compostos com óleo de soja modificado pode ser atribuído a uma menor plastificação, devido a menor compatibilidade óleo-elastômero e maior afinidade com a sílica pela presença de grupos polares reativos. No composto E-SBR/BR/ONAF com óleo naftênico há um maior plastificação do elastômero pela maior afinidade entre ambos, o que causa uma diminuição da viscosidade, conforme a teoria da lubricidade [47]. Os agentes de proteção 6PPD e TMQ e os ativadores óxido de zinco e ácido esteárico foram adicionados na mistura numa segunda etapa (Etapa 2), cujas curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo se encontram na Figura 24.

Figura 24 Variação da temperatura (a) e torque (b) vs. tempo na Etapa 2 da preparação dos compostos (faixa azul = janela de temperatura de silanização)



A mistura obtida na Etapa 1, foi novamente adicionada (i) na câmara de mistura Haake (limpa) a 80 °C e 70 rpm, seguida da adição (ii) do ácido esteárico, 6PPD e TMQ a 90 rpm, que fundem acima de 100 °C, ocasionando uma queda da temperatura e torque. O ZnO foi adicionado (iii) após 2 min da mistura ter alcançado a temperatura de silanização (145-160 °C), e o processamento foi mantida por mais 1,5 min, e após descarregado. Foi observado para o composto E-SBR/BR/OEST valores de temperatura e torque levemente superior no final da preparação da segunda etapa, enquanto nos compostos E-SBR/BR/ONAF e E-SBR/BR/OEPX estes foram similares. Os valores de temperatura e torque maiores para o composto E-SBR/BR/OEST reflete uma maior viscosidade do referido composto (mistura), o que pode demandar maior esforço e consumo de energia em outras etapas de conformação, tornando mais oneroso o processamento posterior. A incorporação do sistema de cura (DPG, CBS e enxofre) no composto obtido na segunda etapa, foi efetuada numa terceira etapa (Etapa 3), em misturador aberto, com controle da temperatura (60 °C) para evitar a cura dos elastômeros. Nesta terceira etapa foi concluída a homogeneização do composto. O composto foi retirado do misturador aberto na forma de manta com cerca de 3 mm de espessura. Após esta laminação final, todos os compostos foram armazenados sob temperatura e umidade controladas.

5.3 Avaliação dos compostos não-vulcanizados por TGA

A Figura 25 apresenta as curvas de perda de massa (TG) (a) e derivada (DTG) (b) dos compostos elastoméricos não-vulcanizados. Todos os compostos apresentaram basicamente dois eventos de perda de massa, e um terceiro a 850 °C relativo à oxidação do negro de fumo, devido a troca de atmosfera de ar para oxigênio. A Tabela 8 contém os valores de temperatura na qual a degradação é máxima, e o respectivo percentual de perda de massa dos eventos térmicos, bem como o resíduo a 900 °C, comparativamente aos valores observados para os respectivos óleos puros. Se observa uma diferenciação nas curvas principalmente no primeiro evento relativo à evaporação de voláteis e degradação de ingredientes de baixa massa molar, bem como do óleo plastificante que degrada igualmente através de duas perdas de massa. O segundo evento está relacionado principalmente à degradação dos elastômeros ao redor de 450°C, e a fração remanescente do óleo plastificante, uma vez que os valores de variação de massa do composto e óleo mantém relação entre si (Tab. 8). Para o composto E-SBR/BR/ONAF, a variação de massa no segundo evento a 454 °C foi de

46,4% e refere basicamente a degradação dos elastômeros E-SBR e BR, cujo teor na formulação é de 42%.

Figura 25 Curvas de perda de massa (TG) (a) e derivada (DTG) (b) dos compostos E-SBR/BR/PLAST não vulcanizados (Em detalhe o intervalo de 200 a 400 °C)

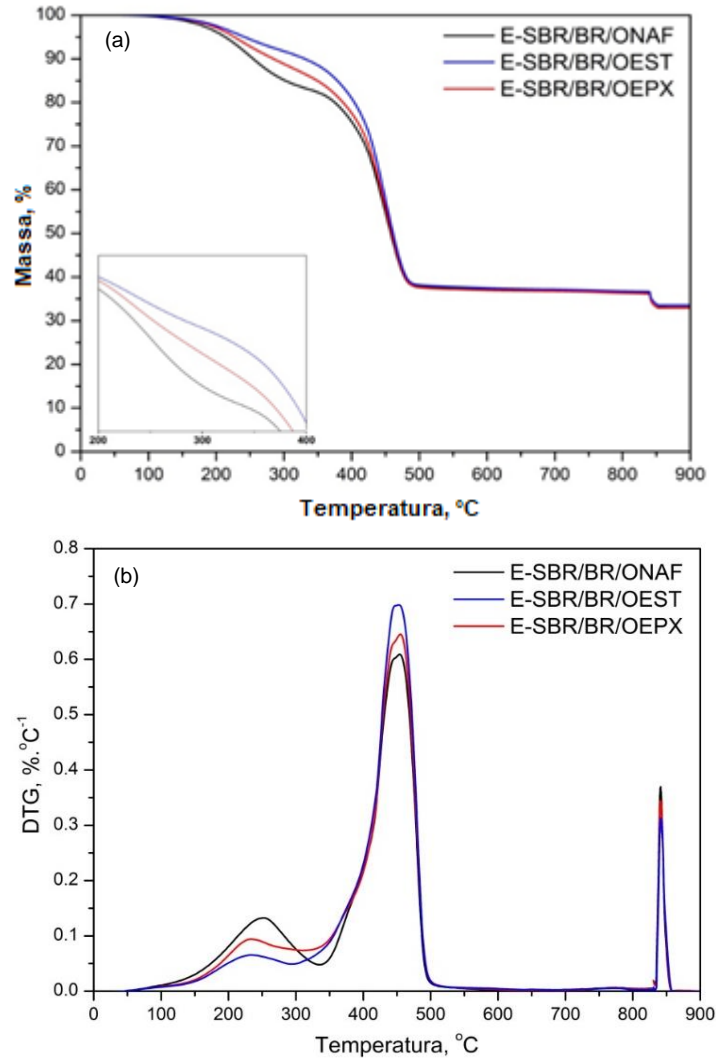


Tabela 8 Temperatura de decomposição máxima ($T_{d,max}$), percentual de variação de massa (%m) e resíduo a 900 °C dos óleos e compostos E-SBR/BR/PLAST

	$T_{d,max1}$ (°C)	%m ₁ (%)	$T_{d,max2}$ (°C)	%m ₂ (%)	$T_{d,max3}$ (°C)	%m ₃ (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Resíduo (%)
Óleo ONAF	291	100	-	-	-	-	177	199	-
E-SBR/BR/ONAF	251	16,9	454	46,4	841	3,6	213	256	33,1
Óleo OEST	242	31,6	404	68,4	-	-	203	223	-
E-SBR/BR/OEST	234	7,9	453	55,3	842	3,2	241	331	33,6
Óleo OEPX	270	77,7	376	22,3	-	-	197	214	-
E-SBR/BR/OEPX	233	12,0	455	51,7	841	3,4	226	285	33,9

Como o óleo ONAF degradou na sua totalidade em um único evento em temperatura inferior a 330 °C, a diferença a mais no percentual de variação de massa é possivelmente devido a degradação de outros ingredientes não poliméricos da formulação, tais como ativadores e aceleradores que possuem decomposição térmica inferior a 450 °C. O percentual de variação de massa dos compostos E-SBR/BR/OEPX e E-SBR/BR/OEST no segundo evento foram superiores, respectivamente, 51,7% e 55,3% e refletem a degradação dos elastômeros e a segunda fração do óleo de soja modificado que degrada acima de 350 °C, além da degradação dos outros ingredientes da formulação. A variação de massa de 5% e 10% nos compostos ocorreram de 30 a 70 graus acima daquelas observadas para os óleos, o que mostra uma boa dispersão, homogeneização e interação destes com os demais ingredientes.

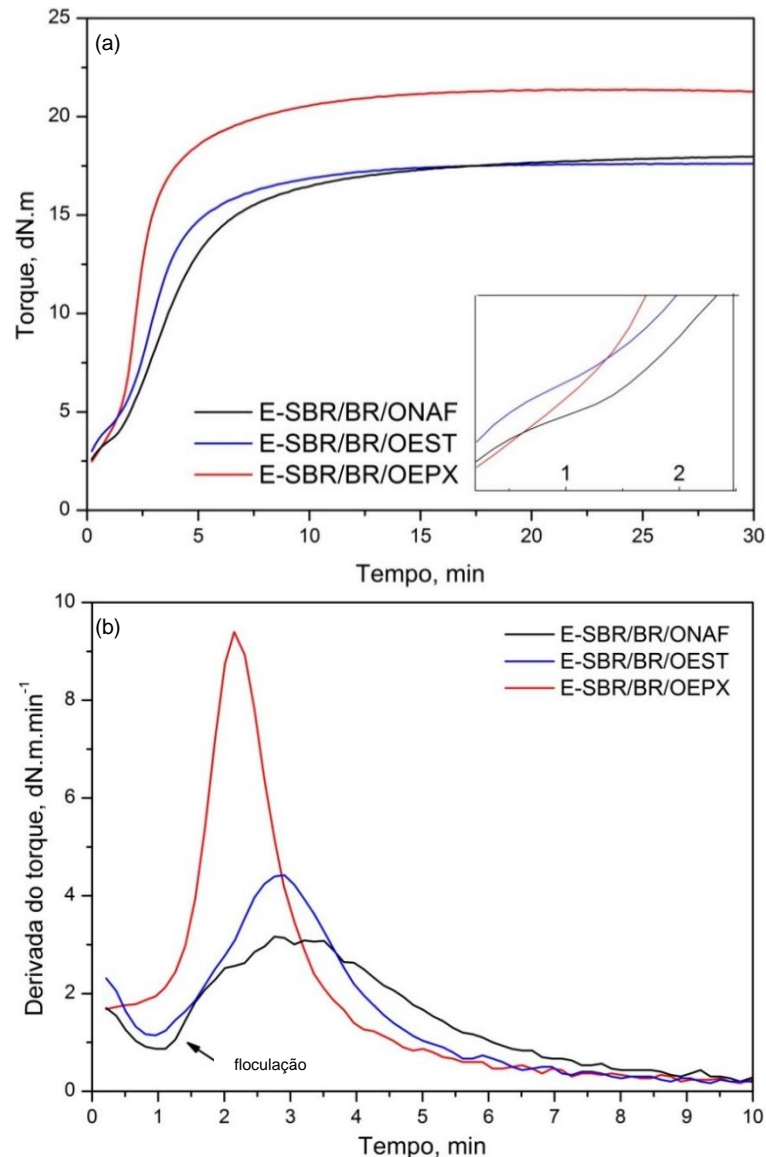
Acima de 500 °C as curvas são coincidentes uma vez que os compostos contêm os componentes inorgânicos e negro de fumo em igual quantidade. O terceiro evento de perda de massa 840 °C é devido a oxidação total ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) em atmosfera de ar sintético do negro de fumo (NF) ou carbono mineral e variou de 3,6% a 3,2% conforme a amostra. O teor de NF adicionado na formulação das composições foi de 2,92%, assim o maior valor diferenciado para os compostos pode ser atribuído a carbonização do óleo durante a sua degradação, uma vez que no composto estes não estão em estado puro e passam ter interação química com os demais componentes. A natureza química de compostos com anéis aromáticos, como o naftênico (ONAF), ou cíclicos, como um epóxi (OEPX), facilita a conjugação e carbonos pela clivagem de segmentos de cadeias hidrocarbônicas, conforme, também relatado por Adibie e colab. [96] para composto de SBR. O resíduo de 33,5% ($\pm 0,4$) está de acordo com o percentual dos ingredientes inorgânicos (sílica e ZnO) da formulação (Tab. 5) estáveis termicamente até 900 °C.

5.4 Propriedades reológicas e de cura dos compostos E-SBR/BR/PLAST

A Figura 26 mostra as curvas de torque (a) e derivada (b) a 160 °C dos compostos E-SBR/BR/PLAST. No detalhe da curva torque vs. tempo (Figura 26a) se verifica um maior torque no início da vulcanização dos compostos E-SBR/BR/OEST e E-SBR/BR/ONAF que leva a um mínimo correspondente na curva derivada (Figura 26b, vide seta), o que indica uma alteração no torque inicial que pode ser devido a ocorrência de floculação. Pela curva torque vs. do tempo se observa que o composto E-SBR/BR/OEPX apresenta cinética de cura mais rápida, visto que a inclinação da curva

é mais acentuada. O tempo ($t_{\text{máx. deriv}}$) relativo ao ápice da curva derivada (Figura 26b) é menor e igual a 2,14 min (E-SBR/BR/OEST = 2,87 min \cong E-SBR/BR/ONAF = 2,85 min).

Figura 26 Curvas de torque (a) e derivada (b) vs. do tempo dos compostos E-SBR/BR/PLAST (Em detalhe tempo inicial da reação de cura)



O fenômeno da floculação ocorre quando há aglomeração de partículas de sílica em função da baixa viscosidade do composto em temperatura mais altas (160 °C) pela ausência de estrutura tridimensional reticulada. Como o aumento do torque não é expressivo, tal fenômeno pode ser observado na curva derivada. A não observação de mínimo para o composto E-SBR/BR/OEPX indica ausência de floculação, devido interação preferencial entre grupos epóxi do óleo e silanol da sílica, conforme relatado por Kim e colab. [29] para composto de SBR epoxidado com sílica.

A Tabela 9 contém os valores de viscosidade Mooney, o tempo de pré-cura ou de pré-vulcanização (t_{s1}), torque mínimo (ML), torque máximo (MH) e o tempo ótimo de cura ou de vulcanização (t_{90}) dos compostos E-SBR/BR/PLAST não vulcanizados, e o percentual de inchamento em solvente do composto vulcanizado. O torque mínimo reflete a viscosidade do composto não vulcanizado na temperatura de cura, enquanto o torque máximo reflete a grandeza do módulo elástico do composto vulcanizado.

Tabela 9 Valores de viscosidade Mooney a 100 °C e parâmetros de cura a 160 °C dos compostos E-SBR/BR/PLAST e percentual de inchamento em tolueno

	Composto E-SBR/BR/ONAF	Composto E-SBR/BR/OEST	Composto E-SBR/BR/OEPX
Viscosidade Mooney, (MML 1+4)	67	77	66
t_{s1} , (min)	1,00	0,71	0,77
ML (S_{\min}), (dN.m)	2,5	2,9	2,5
MH (S_{\max}), (dN.m)	18,0	17,6	21,4
ΔM (MH-ML), (dN.m)	15,5	14,7	18,9
t_{90} , (min)	9,9	7,3	6,6
$t_{\max. deriv.}$, (min)	2,8	2,9	2,1
Inchamento, %	191 \pm 1	215 \pm 1	183 \pm 1

A viscosidade Mooney reflete a grandeza da massa molar média dos elastômeros e permite avaliar a qualidade e adequabilidade do composto aos processos de transformação [97, 98]. O composto E-SBR/BR/OEST apresentou o maior valor de torque mínimo (2,9 dN.m) e maior viscosidade Mooney (77 MML). Segundo Veiga e colab. [99], valores de viscosidades Mooney entre 65 e 80 MML 1 + 4 (100°C) são os recomendados para compostos elastoméricos de bandas de rodagem de pneus. Assim, os compostos E-SBR/BR com óleo de soja apresentam valores de viscosidade dentro da faixa recomendada para uso na produção de bandas de rodagem de pneus.

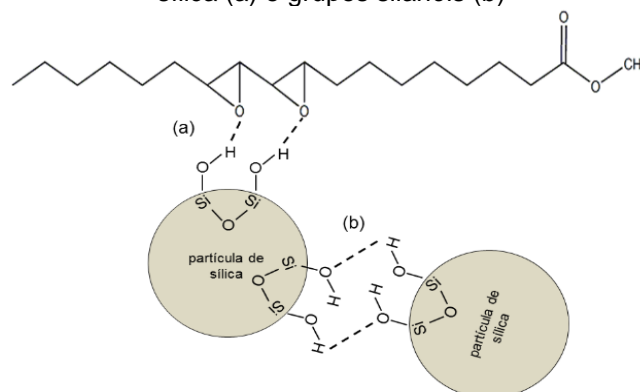
O tempo de pré-vulcanização indica o grau de segurança de processo, e todos os compostos E-SBR/BR com óleo de soja apresentaram tempo inferior ao composto referência com óleo naftênico, como já relatado por Moutinho e colab. [76] em estudo com E-SBR:BR (70:30) reforçado com sílica com óleo de soja versus óleo naftênico, O composto E-SBR/BR/OEPX apresentou o menor tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) a 160 °C e igual a 6,60 min, em cujo tempo se atinge 90% do torque máximo. O composto E-SBR/BR/OEST apresentou t_{90} de 7,3 min, intermediário ao dos compostos E-SBR/BR/OEPX (6,6 min) e E-SBR/BR/ONAF (9,9 min). O composto E-SBR/BR/OEPX apresentou maiores valores de torque máximo (21,4 dN.m) e diferença entre os torques máximo e mínimo ($\Delta M = MH-ML$) (18,9 dN.m), enquanto o composto E-SBR/BR/OEST

apresentou menores os valores. A diferença entre os torques ΔM , pode ser relacionada com a densidade de ligações cruzadas e inversamente com o inchamento em solvente dos compostos [98]. O composto E-SBR/BR/OEPX apresentou o menor percentual de inchamento (183 ± 1) em relação aos demais compostos E-SBR/BR/ONAF (191 ± 1) e E-SBR/BR/OEST (215 ± 1). Considerando que os compostos têm igual formulação com exceção do tipo de óleo plastificante, o menor inchamento do composto E-SBR/BR/OEPX permite inferir que este tenha maior densidade de reticulação de acordo com Nunes [100], também corroborado pelos maiores valores de MH e ΔM .

A cinética de cura mais favorável do composto E-SBR/BR/OEPX pode ser atribuída a maior eficiência dos agentes de cura na reticulação das cadeias poliméricas. Grupos epóxi do óleo podem interagir com os grupos hidroxilas (silanol) da superfície da sílica, conforme já relatado em estudo com SBR epoxidado com sílica por Kim e colab. [29]. Esta interação diminui a adsorção e reação dos grupos epóxi e hidroxila com os aceleradores, o que garante a disponibilidade de mais moléculas de acelerador para a reação de cura. A

Figura 27 ilustra figurativamente o tipo de interação química possível por ligações de hidrogênio entre grupos epóxi do óleo EOPX e silanóis da superfície da sílica (a); e entre grupos silanóis de partículas de sílica adjacentes (b), que leva ao processo de floculação. No caso do óleo de soja somente esterificado OEST, por possuir moléculas insaturadas, essas podem interagir com sistema de cura e diminuir a efetividade da reação de cura, comparativamente ao óleo OEPX.

Figura 27 Esquema ilustrativo da interação química entre grupos epóxi do EOPX e silanol da sílica (a) e grupos silanóis (b)

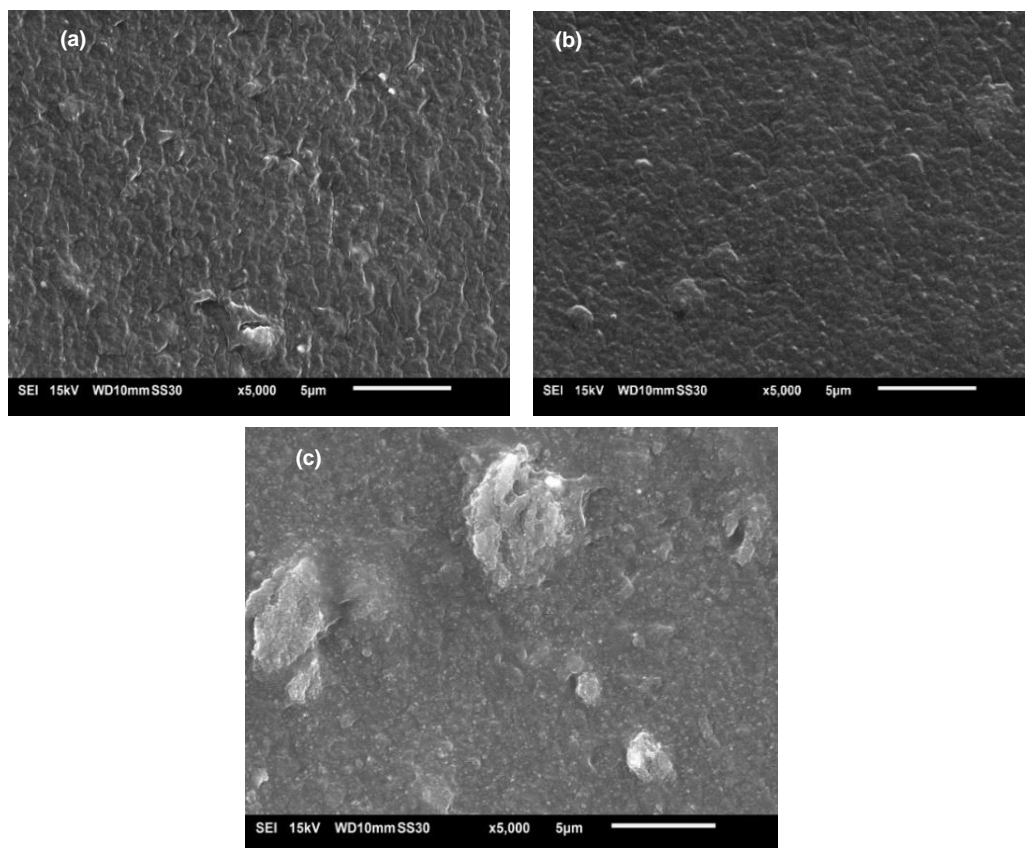


5.5 Morfologia dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados

A Figura 28 apresenta micrografias de MEV da superfície de corte de amostras criomicrotomadas dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-

SBR/BR/OEPX (c) vulcanizados. Se observa nas imagens de MEV que houve variação na morfologia dos compostos em função do óleo plastificante. Apesar da boa dispersão das partículas de sílica na matriz elastomérica E-SBR/BR, pelo uso do agente de acoplamento (TESPT) e alta taxa de cisalhamento imposta ao processo de mistura [101], se observa diferentes níveis de aglomeração das partículas de sílica. As amostras E-SBR/BR/ONAF e E-SBR/BR/OEST apresentam nível de dispersão da sílica similar, enquanto na amostra E-SBR/BR/OEPX se observa aglomerados de sílica relativamente grandes. Estes aglomerados podem ser resultado da interação preferencial dos grupamentos silanol da sílica com os grupos epóxi do óleo OEPX em detrimento da reação com o agente de acoplamento para formação da ligação sílica-silano (Si-O-TESPT).

Figura 28 Micrografia de MEV da superfície de corte dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c)



A silanização da sílica é desejável para que haja interação da carga polar com matriz polimérica apolar (sílica-silano-elastômero). Conforme a literatura [102], em composições elastoméricas a dispersão da carga é influenciada pela competição das forças atrativas entre partículas da carga (como ligações de hidrogênio) e interação entre carga e matriz polimérica. Assim, devido a essa competição, uma boa dispersão

das cargas somente é alcançada quando as interações carga-carga (sílica-sílica) são mais fracas do que as interações carga-polímero. Aglomerados de partículas de sílica também podem resultar em condições de cisalhamento insuficiente para ruptura das forças de interação carga-carga e dispersão homogênea das partículas.

As Figuras 29 a 31 mostram, respectivamente, imagens de MEV-EDS dos compostos vulcanizados E-SBR/BR/ONAF, E-SBR/BR/OEST e E-SBR/BR/OEPX, bem como a respectiva imagem de MEV (a). As imagens nas cores vermelha, verde e amarela correspondem, respectivamente, aos elementos químicos Carbono (C), Oxigênio (O) e Silício (Si). A coloração homogênea nas imagens indica haver uma dispersão relativamente homogênea dos elementos na superfície de corte das amostras, com certas regiões com tonalidade escura. Os compostos SBR/BR/ONAF e SBR/BR/OEST apresentaram superfícies com morfologia mais homogêneas e similares. Por outro lado, no composto SBR/BR/OEPX devido a interação entre grupos epóxi e silanol, a silanização da sílica é menor e se observa aglomerados de sílica. A não introdução de grupos orgânicos (silanos) nas partículas de sílica desfavorece a interação carga-polímero e dispersão da sílica na matriz elastomérica apolar.

Figura 29 Micrografias de MEV (a) e de MEV-EDS (b: C; c: O; d: Si) do composto E-SBR/BR/ONAF

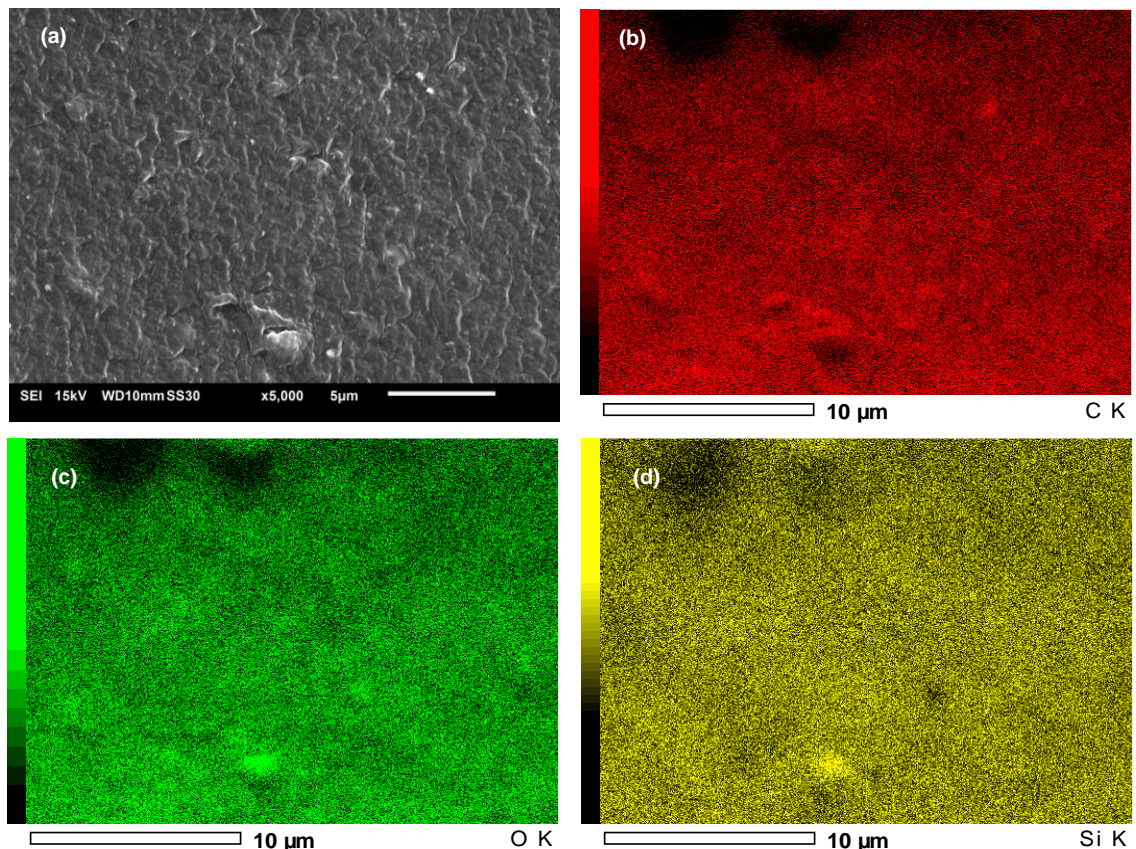


Figura 30 Micrografias de MEV (a) e MEV-EDS (b: C; c: O; d: Si) do composto E-SBR/BR/OEST

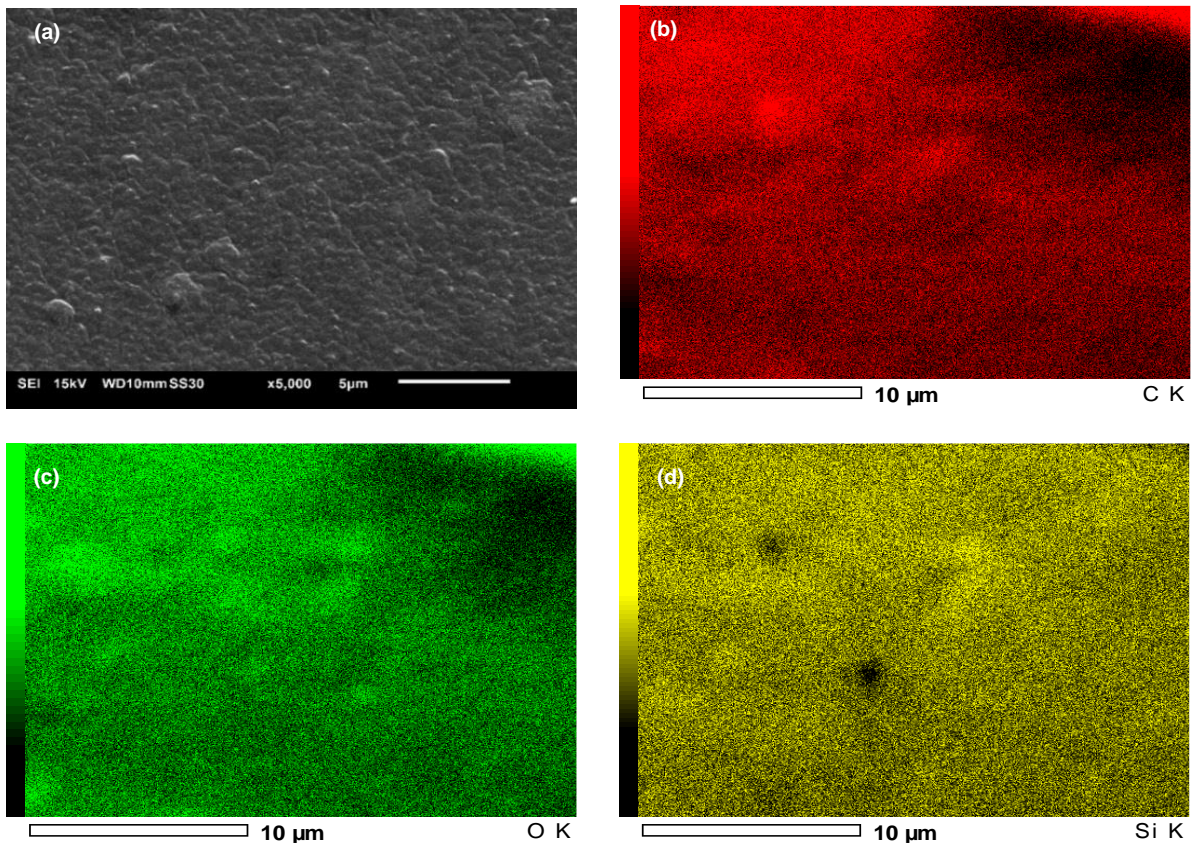
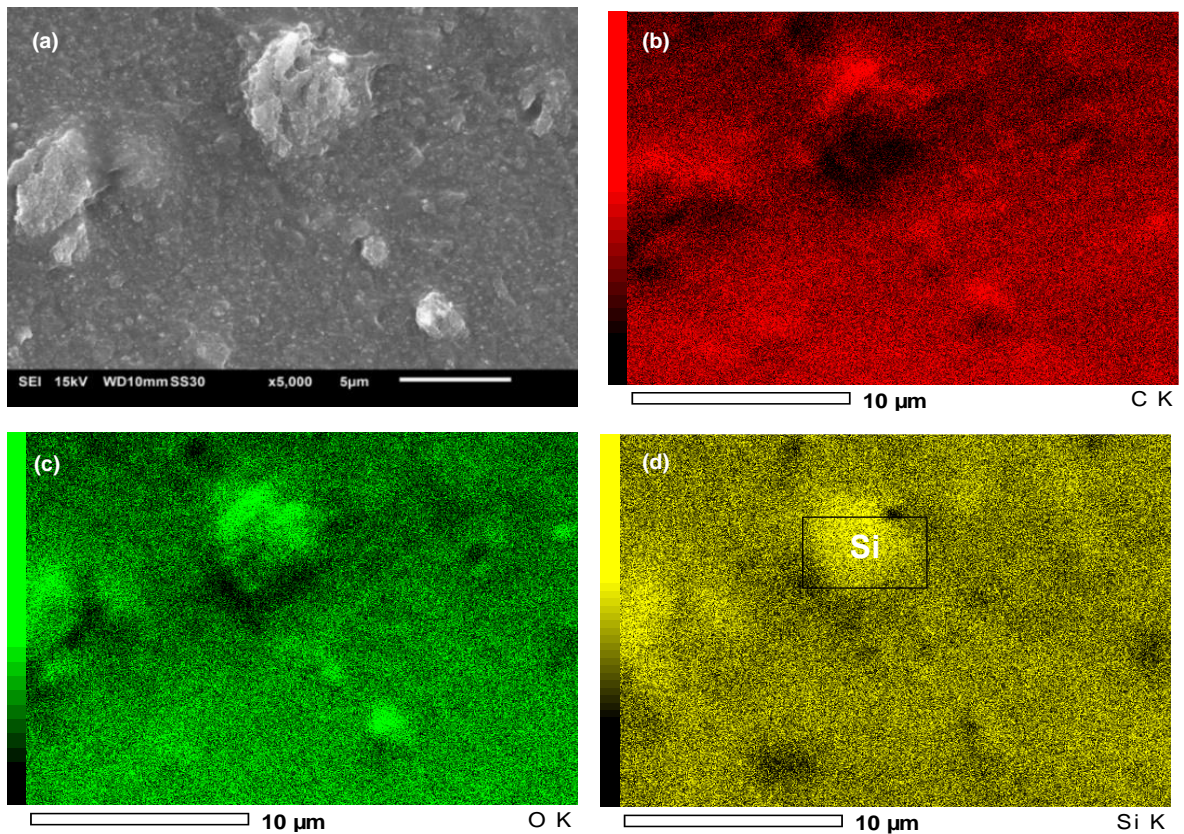


Figura 31 Micrografias de MEV (a) e MEV-EDS (b: C; c: O; d: Si) do composto E-SBR/BR/OEPX



No composto E-SBR/BR/OEPX com o óleo de soja esterificado-epoxidado, nas imagens de MEV-EDS (Figura 31) relativas ao oxigênio (c) e a sílica (d) se observa regiões com coloração mais claras devido a concentração de oxigênio e silício, regiões estas que correspondem aos aglomerados de partículas de sílica.

A Tabela 10 apresenta o percentual em massa dos elementos químicos carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si), determinados na superfície de corte de amostra dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados. Observa-se que não há diferença quantitativa nos valores percentual o que reflete a homogeneidade da coloração das imagens de MEV-EDS, e, portanto, a dispersão dos elementos carbono, oxigênio e silício na superfície analisada. A ocorrência de aglomerados no composto E-SBR/BR/OEPX, os quais podem estar em número desprezível na amostra como um todo, não interfere na quantidade dos elementos analisados, mostrando que há equivalência destes nos três compostos elastoméricos. A dispersão da sílica nas composições elastoméricas também foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM), no modo não contato, pela qual pode-se detectar simultaneamente imagens de fase. Pela análise de AFM é possível obter informações sobre a variação da rigidez de uma superfície, em função dos elementos que a compõe, pela relação direta com a densidade do material e a altura correspondente à topografia, de acordo com Bastos e colab. [103].

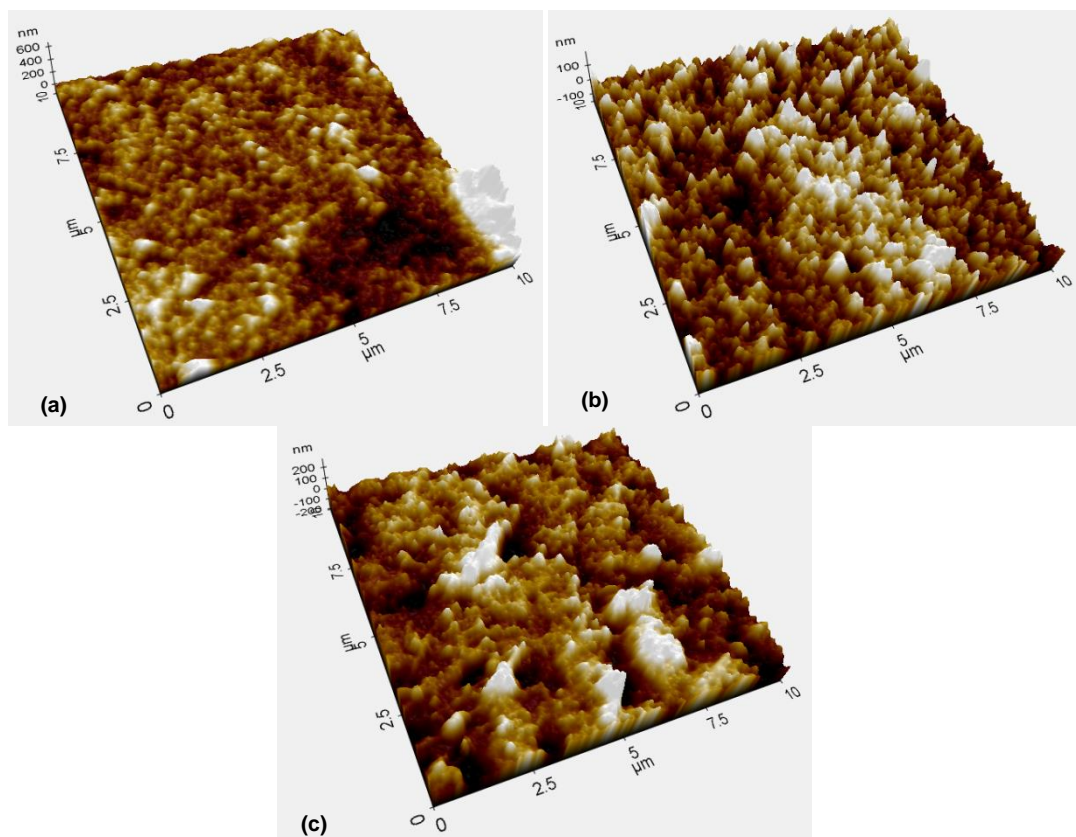
Tabela 10 Percentual dos elementos químicos C, O e Si nos compostos E-SBR/BR/PLAST

Elemento químico (% massa)	Composto	Composto	Composto
	E-SBR/BR/ONAF	E-SBR/BR/OEST	E-SBR/BR/OEPX
C	57,9	56,9	56,4
O	20,8	22,9	22,2
Si	21,3	20,2	21,3
Total	100,0	100,0	100,0

A Figura 32 apresenta as micrografias de AFM em topografia 3D dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c) vulcanizados, obtidas a partir da superfície de corte de amostras criomicrotomadas. Observa-se que há mais similaridade entre as imagens topográficas dos compostos E-SBR/BR/ONAF (Fig. 32a) e E-SBR/BR/OEST (Fig. 32b), com regiões em coloração branca em tamanho semelhantes, no entanto mais concentrada no composto com óleo de soja esterificado. Por outro lado, a imagem topográfica do composto E-SBR/BR/OEPX (Figura 32c) apresenta regiões em coloração branca maiores que os demais, o que sugere a

presença de aglomerados de sílica maiores. Tal aglomeração diferenciada das partículas de sílica pode ser devido à natureza química do óleo de soja esterificado-epoxidado, que apresenta maior afinidade pelos grupos silanol da sílica, como já mencionado anteriormente e observado nas imagens de MEV (Figura 31). Apesar de ser observada a existência de aglomerados, as imagens de AFM de uma forma geral evidenciam uma boa dispersão das partículas de sílica em regiões da matriz elastomérica em todos os compostos.

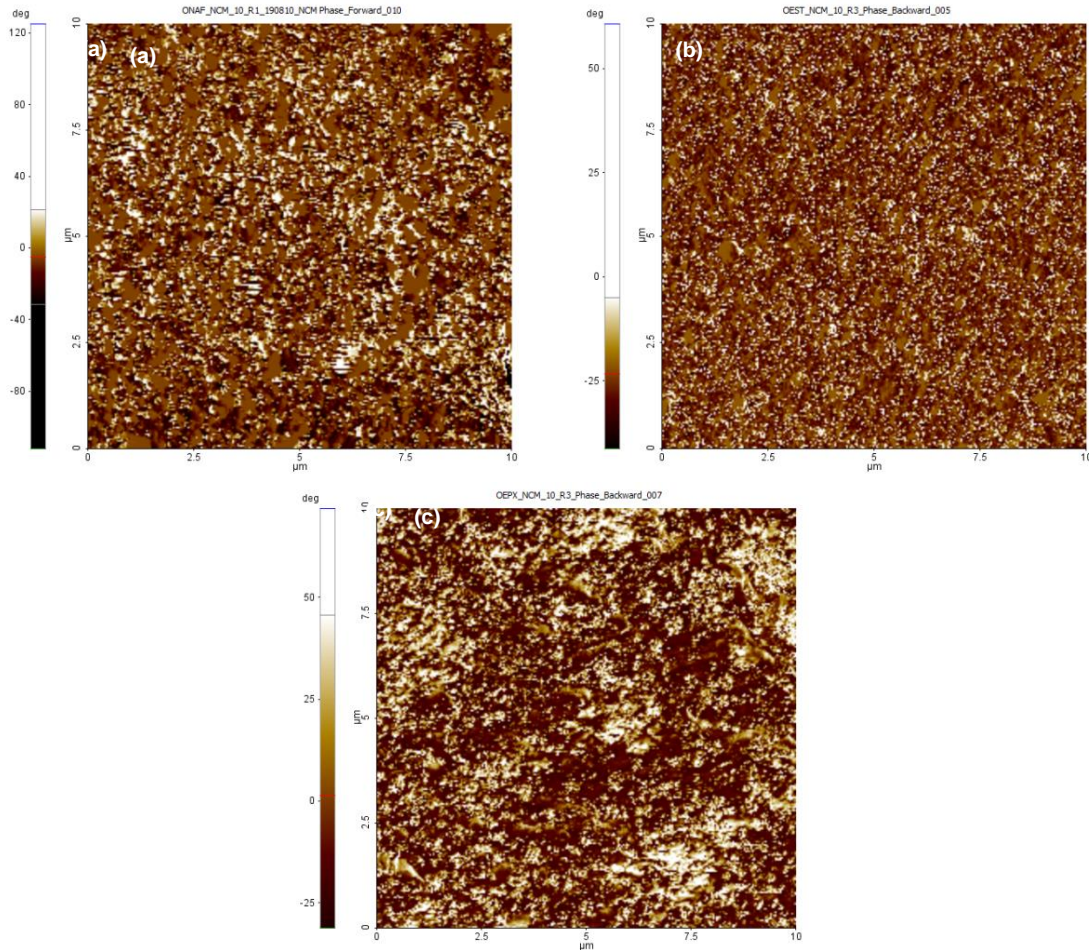
Figura 32 Micrografia de AFM topográfica (3D) dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c)



A Figura 33 apresenta as imagens de AFM no modo fase dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST (b) e E-SBR/BR/OEPX (c) com quantificação da fase relativa à sílica. Observa-se que há uma menor quantidade de fase clara e uma distribuição mais homogênea desta nas imagens dos compostos com óleo ONAF (Fig. 33a) e OEST (Fig.33b). No entanto na imagem do composto com óleo OEPX (Fig. 33c), a fase mais clara está mais evidenciada do que nas demais composições, o que corrobora a presença de aglomerados de sílica no composto E-SBR/BR/OEPX. A fase escura corresponde ao material componente mais dúctil e a fase clara ao material componente mais rígido, conforme já relatado em trabalhos que reportaram o uso de

imagens com contraste de fase para relacionar os componentes de um sistema heterogêneo [104,105].

Figura 33 Imagem de AFM no modo fase dos compostos E-SBR/BR/ONAF (a), E-SBR/BR/OEST(b) e E-SBR/BR/OEPX (c)



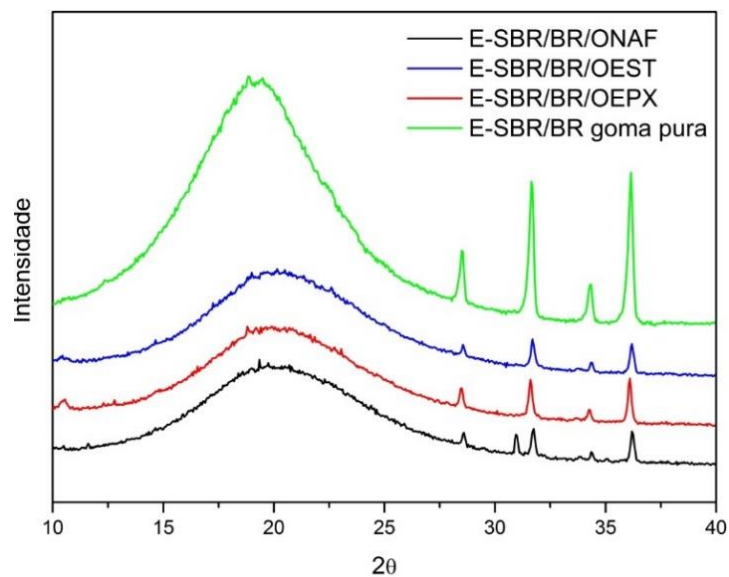
Como a sílica, em formato esférico, é sólida e rígida está relacionada a fração clara e o elastômero por ser flexível ou um material dúctil está relacionado com a fração escura nas imagens de AFM. Com relação ao composto referência E-SBR/BR/ONAF (Fig. 33a), o composto E-SBR/BR/OEST (Fig. 33b) apresenta a fase clara mais finamente distribuída no composto, bem como o contraste entre as fases clara-escura é menor, indicando maior homogeneidade. Esse menor contraste, também foi observado por Robertson e colab. [106] em compostos de SBR com sílica e silano, que relacionaram a uma melhor dispersão da carga na matriz elastomérica. Neste contexto, pode-se considerar que o óleo de soja esterificado OEST deve ter exercido um efeito sinérgico junto ao agente de acoplamento na dispersão das partículas de sílica e interação desta com a matriz E-SBR/BR. No composto E-SBR/BR/OEPX (Fig.33c), a fase clara mais extensa mostra formação de aglomerados de sílica, que pode ser devido a maior

afinidade do óleo de soja esterificado-epoxidado OEPX com a sílica. A maior afinidade sílica-OEPX contribui pela formação preferencial de aglutinados de partículas de sílica, em detrimento a interação sílica-agente de acoplamento que possibilita a interação e dispersão da sílica (carga polar) na matriz elastomérica E-SBR/BR (apolar).

5.6 Influência do óleo na distância intercadeias dos compostos elastoméricos E-SBR/BR/PLAST

A distância média entre as macromoléculas elastoméricas por difração de RX foi calculada a partir do difratograma dos compostos mostrados na Figura 34. Para fins comparativos, foi determinada a distância intercadeias (R) da amostra E-SBR/BR goma pura (sem carga e óleo, com somente agentes de proteção, aceleradores e agente de cura) para avaliar o efeito lubrificante dos óleos. A partir do valor obtido para a amostra E-SBR/BR goma pura pode-se inferir se o óleo tem efeito de lubrificante interno, quando $R_{\text{composto}} > R_{\text{goma pura}}$, ou efeito de lubrificante externo, se $R_{\text{composto}} \leq R_{\text{goma pura}}$ [91].

Figura 34 Difratograma de raios-X dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura



Todos os compostos apresentaram no difratograma um pico intenso em valores de 2θ entre 10° e 30° , característico de estrutura não organizada de materiais amorfos, ou da fração amorfa de materiais semicristalinos. Segundo Halasa e colab. [107] esse pico, dito pico amorfo, resulta das ligações químicas sucessivas que mantêm os átomos juntos, as quais oscilam em torno de um valor médio e representam uma distribuição média da distância entre as cadeias poliméricas. O máximo do pico em 2θ , relativo à fração amorfa ou a matriz elastomérica E-SBR/BR, na amostra goma pura e compostos E-SBR/BR/ONAF, E-SBR/BR/OEST, e E-SBR/BR/OEPX foram, respectivamente,

18,85°, e 19,35°, 20,15°, e 19,9°. Para um composto de SBR com montmorilonita, reportado Bala e colab. [108], o máximo do pico amorfo em 2θ ocorreu entre 10° e 30°, e o relativo à difração pelo óxido de zinco, único componente cristalino no composto, ocorreu em 2θ iguais a 31°, 34° e 36°.

A distância intercadeias (R) (em Angstroms) (Eq. 4, pg.58) para a amostra E-SBR/BR goma pura e para os compostos E-SBR/BR/ONAF, E-SBR/BR/OEST, e E-SBR/BR/OEPX foram, respectivamente, 5,88, 5,73, 5,50, e 5,57. Os compostos E-SBR/BR/OEST apresentaram valores de R inferiores ao da amostra E-SBR/BR goma pura (R = 5,88) sem óleo, o que mostra que tanto o óleo ONAF como os de soja OEST e OEPX atuam como lubrificante externo às macromoléculas elastoméricas. Como lubrificante externo, o óleo favorece o processamento dos compostos pela diminuição da aderência do composto plastificado no equipamento de mistura e moldagem. O efeito do óleo como lubrificante externo, em conjunto com o valor da temperatura de transição vítrea (T_g), que para os compostos E-SBR/BR/OEST e E-SBR/BR/OEPX foi inferior cerca de 10 graus ao da amostra E-SBR/BR goma pura, permitem que os óleos de soja OEST e OEPX, a exemplo do naftênico ONAF possam ser classificados como óleos plastificantes. Agentes lubrificantes diminuem a viscosidade do composto, mas não o valor da T_g . Por outro lado, os plastificantes têm ambas as funções, já que diminuem forças intermoleculares o que aumenta a mobilidade molecular e causa uma diminuição da T_g do elastômero.

5.7 Comportamento mecânico e propriedades físicas dos compostos elastoméricos E-SBR/BR/PLAST

A Figura 35 mostra as curvas de tensão versus deformação dos compostos E-SBR/BR/PLAST e os valores de tensão e alongamento na ruptura e módulos a 100% e 300% se encontram na Tabela 11. A resistência à tração dos compostos depende das características dos elastômeros (peso molecular, distribuição de peso molecular e configuração isomérica), da carga (tipo, quantidade e estado de dispersão) e da estrutura tridimensional da rede após reticulação das cadeias. Todas as curvas apresentaram perfil típico de materiais elastoméricos como alta deformação a baixa tensões O perfil das curvas é semelhante e estas são coincidentes no intervalo de deformação abaixo de 200%, portanto, com valores de módulo a 100% similares (com média de 2,34 MPa). Apesar dos compostos apresentarem resistência a tração levemente diferenciada em deformações superiores, em função do tipo de óleo plastificante, apresentam tensão de ruptura da ordem de 17 a 20 MPa, na sequência,

E-SBR/BR/ONAF < E-SBR/BR/OEST < E-SBR/BR/OEPX. O valor de tensão de ruptura (19,7 MPa) levemente superior no composto E-SBR/BR/OEPX é corroborado pela maior densidade de reticulação, avaliada pelo menor % de inchamento do composto em tolueno (Tab. 9). Uma maior tensão de ruptura em função da densidade de reticulação foi, também, reportado por Kok e colab. [109] para borracha natural, SBR e EPDM.

Figura 35 Tensão vs. deformação dos compostos E-SBR/BR/PLAST (*pto ruptura)

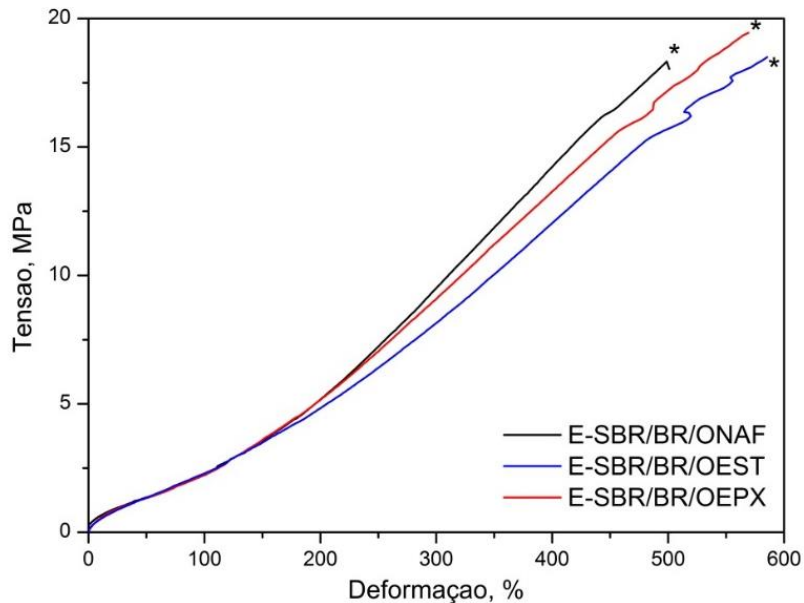


Tabela 11 Tensão e alongamento na ruptura e módulos a 100% e 300% dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados

Composto	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)
E-SBR/BR/ONAF	16,6 ± 2,4	444 ± 49	2,45 ± 0,40	9,89 ± 1,17
E-SBR/BR/OEST	19,4 ± 1,2	585 ± 60	2,35 ± 0,37	8,49 ± 0,78
E-SBR/BR/OEPX	19,7 ± 0,5	559 ± 21	2,23 ± 0,05	9,29 ± 0,14

Moutinho e colab. [76] relataram para compostos E-SBR/BR (70/30), com óleo naftênico, de soja, e soja epoxidado, com 70 phr de sílica e sistema de cura convencional, valor similar de tensão de ruptura (20 MPa) e alongamento na ruptura de 600, 660 e 760%, respectivamente em relação aos óleos. O composto E-SBR/BR/OEST apresentou o menor valor de módulo a 300% (8,5 ± 0,78) e, a maior deformação na ruptura (585 ± 60). A pequena variação nos valores das propriedades de tensão-deformação sugere que o óleo naftênico poderá ser substituído pelos de soja

sem que haja perda significativa das propriedades dos compostos com relação ao de referência E-SBR/BR/ONAF.

A Tabela 12 apresenta os valores das propriedades físicas (densidade, dureza, abrasão, resistência ao rasgamento e DPC) dos compostos E-SBR/BR/PLAST. A densidade de um composto elastomérico está diretamente associada à densidade individual dos ingredientes da formulação. Os compostos E-SBR/BR/PLAST apresentaram praticamente a mesma densidade ($1,197 \pm 0,012 \text{ g.cm}^{-3}$), independentemente do tipo de óleo, cujas densidades são da mesma ordem de grandeza ($0,914 \pm 0,042 \text{ g.cm}^{-3}$), uma vez que foram preparados com igual formulação.

Tabela 12 Propriedades física dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados

Composto	Densidade (g.cm^{-3})	Dureza (Shore A)	Perda relativa de volume (Abrasão) (mm^3)	Resistência ao rasgamento (N.mm^{-1})	Deformação permanente à compressão (%)
E-SBR/BR/ONAF	$1,184 \pm 0,002$	$62,5 \pm 0,1$	$104,8 \pm 3,6$	$42,2 \pm 0,4$	$35,0 \pm 0,70$
E-SBR/BR/OEST	$1,199 \pm 0,000$	$62,8 \pm 0,7$	$86,1 \pm 1,5$	$55,5 \pm 3,8$	$40,7 \pm 1,23$
E-SBR/BR/OEPX	$1,208 \pm 0,004$	$63,7 \pm 0,4$	$99,8 \pm 1,0$	$52,8 \pm 3,4$	$30,9 \pm 0,44$

A variação nos valores de densidade dos compostos variou conforme a densidade dos óleos. Ou seja, o valor superior observado para o composto E-SBR/BR/OEPX ($1,208 \text{ g.cm}^{-3}$) se deve à maior densidade do óleo de soja esterificado-epoxidado ($0,955 \text{ g.cm}^{-3}$), e o menor valor de densidade do composto com óleo naftênico ($1,184 \text{ g.cm}^{-3}$) à menor densidade deste óleo ($0,872 \text{ g.cm}^{-3}$). Compostos de borracha com a menor densidade possível são sempre desejáveis, uma vez que uma banda de rodagem com baixa densidade possibilita a produção de pneus mais leves. Visto que os pneus são responsáveis por 20% do consumo de combustível em carros de passeio, pneus mais leves garantem menor consumo de combustível, segundo a Goodyear Corp. [110].

A dureza de um composto vulcanizado, mecanicamente um sólido elástico, está associada à resistência a deformação na superfície por um indentador, ou ao valor do módulo elástico a baixas deformações, correspondente ao módulo de Young, de acordo com Vergnaud e Rosca [111]. Os valores de dureza dos compostos E-SBR/BR/PLAST foram praticamente os mesmos, em torno de 63 Shore A, em consonância com os valores de densidade, resistência e deformação na ruptura, na ordem de grandeza E-SBR/BR/ONAF < E-SBR/BR/OEST < E-SBR/BR/OEPX. Por outro lado, Moutinho e colab. [76], para compostos de E-SBR em óleo/BR (70:30) carregados com sílica

(70 phr) e três diferentes óleos, relataram valores de dureza de mesma ordem e variação oposta a observada neste trabalho, ou seja, composto com ONAF (65 Shore A) > composto com óleo de soja comum (62 Shore A) > composto com óleo de soja epoxidado (61 Shore A). Tal fato pode ser devido ao elastômero E-SBR ser estendido no óleo ONAF (inserido no látex no processo de síntese), enquanto o E-SBR usado neste trabalho não é estendido em nenhum óleo, sendo todo óleo adicionado na preparação dos compostos.

A resistência ao desgaste por abrasão é uma propriedade extremamente relevante em compostos elastoméricos para uso em banda de rodagem de pneus, já que esta faz o contato do automóvel com o solo e é responsável pelo movimento e tracionamento do veículo. De acordo com Grosch [112], o pneu ou mais propriamente a banda de rodagem deve apresentar concomitantemente alta fricção (maior tração) e desgaste mínimo para maior durabilidade ou vida útil do pneu. O composto da banda de rodagem deve igualmente apresentar resistência à remoção de partículas microscópicas da superfície por fratura e a decomposição mecânico-química do elastômero [113], ambas avaliadas pela perda relativa de volume do composto vulcanizado. Com relação a estas características, o composto E-SBR/BR/OEST apresentou melhor desempenho quanto ao desgaste por abrasão, com perda relativa de volume de $86,1 \pm 1,5 \text{ mm}^3$, inferior aos demais em torno de 15% a 22%. Como os valores de dureza dos compostos foram semelhantes, a melhor resistência ao desgaste por abrasão do composto E-SBR/BR/OEST é significativa e é resultado de um menor módulo a 300%, maior alongamento na ruptura, e menor valor de T_g (vide Fig. 20), como já observado por Braum e Jacobi [2] para compostos elastoméricos com baixos valores de T_g .

Os compostos E-SBR/BR/OEST ($55,5 \pm 3,8 \text{ N.mm}^{-1}$) e E-SBR/BR/OEPX ($52,8 \pm 3,4 \text{ N.mm}^{-1}$) com óleo de soja apresentaram resistência ao rasgamento maior que composto E-SBR/BR/ONAF ($42,2 \pm 0,4 \text{ N.mm}^{-1}$), devido ao maior alongamento na ruptura. O alongamento reflete a força necessária para causar o rasgo, e ambos os óleos de soja favoreceram a deformação do composto, possivelmente por ser hidrocarboneto de cadeia alifática. Moutinho e colab. [76] observaram valor de resistência ao rasgamento similar para composto E-SBR/BR (70:30), com E-SBR estendido em óleo naftênico e 70 phr de sílica, plastificado com óleo de soja epoxidado (50 N.mm^{-1}) em relação plastificado com óleo naftênico (35 N.mm^{-1}) adicionados (11,3 phr) durante a preparação do composto.

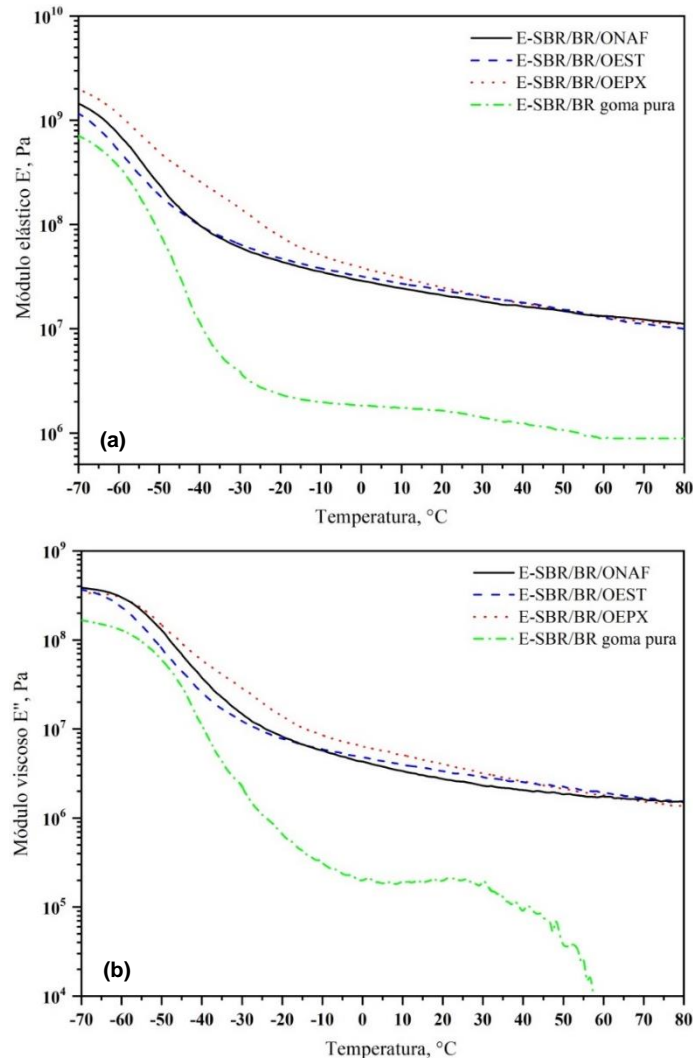
A deformação permanente à compressão (DPC) mede a habilidade de um composto vulcanizado em recuperar a deformação após remoção de uma força compressiva, a qual depende da resposta viscoelástica do material. De acordo com Kok e colab. [109] e Nasir e Teh [114], o elastômero se comporta concomitantemente como líquido de alta viscosidade e sólido elástico Hookeano. Quando reticulado a componente elástica é acentuada e o fluxo viscoso impedido, facilitando a recuperação elástica após uma dada deformação. Assim, quanto maior a densidade de reticulação menor a DPC, ou quanto menor a DPC maior é a resposta elástica, e menor é o escoamento permanente do material, conforme Mihara [115] e Ostad-movahed e colab.[116]. O composto E-SBR/BR/OEPX com óleo de soja esterificado-epoxidado apresentou menor DPC a 70 °C (30,9%), e o com óleo esterificado E-SBR/BR/OEST (40,7%) apresentou maior DPC, comparativamente ao composto E-SBR/BR/ONAF com óleo naftênico que apresentou um valor médio (35%). A menor DPC do composto E-SBR/BR/OEPX é corroborada pelo seu menor % de inchamento em tolueno (183%) que reflete uma maior densidade de reticulação, e, portanto, melhor resposta elástica. Por outro lado, de acordo com Morrell e colab. [117], a principal causa da deformação permanente em ensaios à alta temperatura é a reticulação oxidativa do elastômero, que leva ao envelhecimento do composto. Além da densidade de reticulação, o teor de borracha ligada (ver item 5.9), conforme Yasin e colab. [118], também influencia a DPC, e quanto maior este teor, menor a DPC.

5.8 Propriedades dinâmicas e desempenho da banda de rodagem

A Figura 36 mostra curvas de módulo elástico E' (a) e viscoso E'' (b) dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados versus a temperatura, no intervalo de temperatura de -70 °C e 0 °C), analisados por DMA. Para fins comparativo, a amostra E-SBR/BR goma pura, livre de óleo e sílica (carga reforçante), foi igualmente analisada por DMA para permitir avaliar o possível efeito do óleo plastificante na T_g da mistura elastomérica. Somente o composto E-SBR/BR/OEPX, com óleo de soja esterificado-epoxidado, apresentou valores de E' e E'' levemente superior ao composto referência E-SBR/BR/ONAF, com óleo naftênico. Se observa que há um efeito sinérgico do óleo de soja e a sílica na determinação do módulo elástico do composto, principalmente na região de transição vítrea (- 70° a -10 °C). O aumento dos valores de E' ou da rigidez pode ser associado a maior densidade de reticulação e, portanto, ao menor inchamento do composto E-SBR/BR/OEPX em tolueno. A queda significativa dos módulos E' (10^9

para 3×10^7) e E'' (3×10^8 para 6×10^6) na região da transição vítrea se deve a flexibilização dos segmentos de cadeia, ou perda da rigidez vítrea dos compostos.

Figura 36 Módulo elástico (E') (a) e viscoso(E'') (b) vs. temperatura dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura

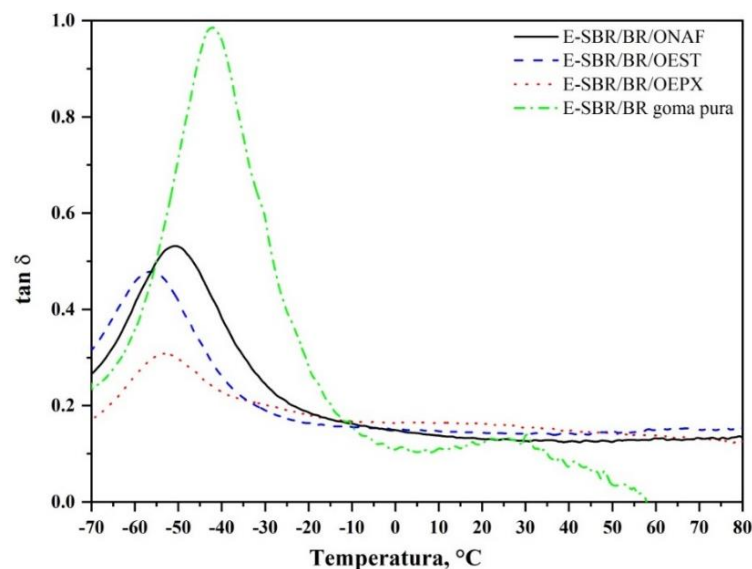


Os maiores valores dos módulos E' e E'' dos compostos E-SBR/BR/PLAST, em relação a amostra E-SBR/BR goma pura, livre de carga e óleo plastificante, em temperaturas acima da região transição vítrea, se deve a presença da sílica (33% ou 70 phr), razão pela qual a carga de reforço é um dos ingredientes fundamentais na formulação de compostos elastoméricos. Houve um aumento de 10 vezes no módulo elástico (10^6 Pa para 3 a 1×10^7 Pa) em temperaturas acima da região de transição vítrea. A carga restringe o movimento dos segmentos macromoleculares pela diminuição do volume livre intermolecular, o que diminui a dissipação de energia do sistema e aumenta a resposta elástica do material, pelo aumento concomitante de ambos os módulos E' e E'' . A dissipação de energia pela componente viscosa do

composto elastomérico com carga de reforço, sob deformação dinâmica, ocorre majoritariamente pela quebra e reconstrução da rede de cargas, como já observado por George e colab.[119], uma vez que em temperaturas acima da região de transição vítrea (-10° a 80°C) não há variação significativa dos módulos E' e E'' . Tal fato se visualiza melhor ao comparar o perfil das curvas E'' (Fig.36b) dos compostos reforçados e da E-SBR/BR goma pura, livre de sílica, que apresenta queda significativa do módulo E'' a partir de 30°C . O módulo elástico, assim como o viscoso teve menor variação no composto E-SBR/BR/OEPX em relação aos compostos com OEST e ONAF, o que sugere a formação de uma rede de carga maior. Conforme visto nas imagens microscópicas, o composto E-SBR/BR/OEPX apresentou morfologia diferente dos demais. Como o tipo de plastificante é a única variável da formulação, tais observações sugerem que a natureza química do óleo de soja esterificado-epoxidado seja fator determinante para a ocorrência de uma maior interação entre grupos epóxi do óleo e grupos silanol da sílica.

A Figura 37 mostra as curvas de $\tan \delta$ (E''/E') versus temperatura dos compostos E-SBR/BR/PLAST. Independente do composto, a faixa de temperatura de transição vítrea é a mesma ($T_i < -70^{\circ}\text{C}$ a -10°C), uma vez que está relacionada ao tipo de elastômero ou mistura de elastômeros E-SBR/BR, no caso, uma mistura homogênea. Em temperaturas abaixo e acima da região de transição vítrea, a $\tan \delta$ assume valores baixos uma vez que o módulo viscoso é inferior ao módulo elástico, e na região da T_g , ocorre uma inversão destes valores pela maior queda do módulo elástico, e menor queda proporcional da componente viscosa.

Figura 37 $\tan \delta$ vs. temperatura dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura



A altura do pico da $\tan \delta$ está associada à histerese do composto, ou seja, com o balanço entre o módulo viscoso E'' e o elástico E' . Segundo reportado por Warasitthinon e Robertson [120], em compostos elastoméricos, vários fatores contribuem para a altura e posição do pico da $\tan \delta$ na região de transição vítrea, como a microestrutura da cadeia polimérica, a proporção de polímeros numa mistura, a densidade de reticulação, o plastificante, o tipo e teor de cargas, e o agente de acoplamento. Com relação a amostra E-SBR/BR goma pura, livre de carga e plastificante, a diminuição da área do pico nos compostos E-SBR/BR/PLAST é devido a carga, e o deslocamento do máximo do pico para temperaturas inferiores é devido ao plastificante. Nos compostos E-SBR/BR/PLAST há uma diminuição do volume livre devido a carga adicionada, o que restringe o grau de liberdade ou movimento dos segmentos macromoleculares e consequentemente a dissipação de energia (histerese), como já relatado por George e colab. [119]. O composto E-SBR/BR/OEPX apresentou a menor área do pico por apresentar maiores valores de E' do que os demais.

Os óleos de soja OEST e OEPX foram mais efetivos que o naftênico ONAF no deslocamento do máximo do pico, relacionado com a T_g da mistura elastomérica E-SBR/BR, para temperaturas inferiores nos compostos E-SBR/BR/PLAST, devido ao maior efeito destes como plastificante. O plastificante facilita a mobilidade de segmentos de cadeia em temperaturas inferiores pelo aumento do volume livre ou diminuição da densidade das forças intra- e intermoleculares. O menor valor de $\tan \delta$ (E''/E') nos compostos com óleo de soja modificado na região de transição vítrea, se deve ao maior valor de E' do composto com óleo OEPX, e ao menor valor de E'' do composto com óleo OEST, que pode ser devido à densidade de reticulação diferenciada causada pelo tipo de óleo na cura do elastômero. A existência de uma correlação entre o perfil e altura do pico da $\tan \delta$ e a densidade de reticulação foi relatada em outros estudos, como os de Bandzierz e colab. [121] e de Park e colab. [122].

A Tabela 13 contém os valores da transição vítrea (T_g) e da $\tan \delta$ a 0 °C e a 60 °C dos compostos E-SBR/BR/PLAST e amostra E-SBR/BR goma pura. A T_g dos compostos com o óleo de soja OEST e OEPX ocorreu, respectivamente, em 14 °C e 11 °C abaixo daquela da amostra E-SBR/BR goma pura (- 42 °C), e 6° e 3 ° C abaixo da T_g do composto com óleo naftênico ONAF. Essa redução no valor da T_g dos compostos com os óleos de soja OEST e OEPX mostra que estes atuam como plastificante na mistura elastomérica E-SBR/BR. Tal decréscimo no valor da T_g também foi relatado por Zanchet

e colab. [65] para compostos de borracha natural com teores superior a 10 phr de óleo de soja. A diminuição da T_g é atribuída à redução da energia coesiva entre as cadeias elastoméricas pelo plastificante que reduz a interação intermolecular de acordo com a teoria do volume livre em sistemas plastificados. O menor valor da T_g do composto E-SBR/BR/OEST está de acordo com a sua maior resistência ao desgaste por abrasão, correlação esta geralmente aceita, conforme reportado por Dierks [19].

Tabela 13 Valores de T_g e $\tan \delta$ a 0 e 60 °C dos compostos E-SBR/BR/PLAST e E-SBR/BR goma pura

Amostra	T_g (°C)	$\tan \delta$ a 0 °C	$\tan \delta$ a 60 °C
E-SBR/BR goma pura	-42 ± 2,3	-	-
E-SBR/BR/ONAF	-50 ± 0,6	0,149	0,131
E-SBR/BR/OEST	-56 ± 0,6	0,148	0,146
E-SBR/BR/OEPX	-53 ± 1,8	0,164	0,139

Os valores de $\tan \delta$ a 0 °C e a 60 °C foram utilizados para avaliação indireta, respectivamente, da aderência no molhado ou tração no molhado (*wet grip*) e da resistência ao rolamento (*rolling resistance*) dos compostos com óleo de soja modificado em comparação ao composto E-SBR/BR/ONAF. Como a formulação referência típica de banda de rodagem de pneus verdes (*green tires*) com óleo naftênico foi usada para todos os compostos, a avaliação a partir dos valores de $\tan \delta$ permite verificar o potencial de uso dos compostos investigados com óleo de soja para banda de rodagem de pneus verdes. Os valores de $\tan \delta$ a 0 °C e 60 °C obtidos pela análise de DMA permite avaliar o comportamento viscoelástico dos compostos e fazer uma correlação destes valores com os requisitos de aderência no molhado e resistência ao rolamento pela superposição temperatura-frequência. A alta frequência da frenagem do pneu, relacionada com a aderência no molhado, é da ordem de 10^4 - 10^6 Hz a temperatura ambiente, e a baixa frequência do movimento de rolagem do pneu, relacionado com a resistência ao rolamento, é da ordem de 10^2 - 10^4 Hz, em temperatura na faixa de 50-80 °C [2,120,123]. Quanto maior o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 0 °C, melhor será a aderência no molhado, resultando em maior segurança ao rodar em pista molhada. Por outro lado, quanto menor o valor de $\tan \delta$ na temperatura de 60 °C, menor será a resistência ao rolamento, o que favorece um menor consumo de combustível [19,124].

O composto E-SBR/BR/OEPX apresentou valor de $\tan \delta$ a 0 °C igual a 0,164 (teste ANOVA/P-valor = 0,000767), cerca de 10% maior que o valor do composto

referência E-SBR/BR/ONAF (0,149), o que indica que uma banda de rodagem com este composto apresenta uma melhora na aderência no molhado e maior segurança ao rodar em pista molhada. Por outro lado, apresentou valor de $\tan \delta$ a 60 °C igual a 0,139 (teste ANOVA/P-valor = 0,022302), cerca de 6% maior que o valor do composto referência E-SBR/BR/ONAF (0,131). Este maior valor a 60 °C indica que uma banda de rodagem com o composto E-SBR/BR/OEPX tem uma resistência ao rolamento maior, o que leva a um maior consumo de combustível.

O composto E-SBR/BR/OEST apresentou valor de $\tan \delta$ a 0 °C (0,148) praticamente igual ao do composto referência E-SBR/BR/ONAF (0,149), o que indica que ambos proporcionam bandas de rodagem apresentam igual desempenho quanto a aderência no molhado e, portanto, na segurança de rodagem em pista molhada. Por outro lado, apresentou valor de $\tan \delta$ a 60 °C (0,146), cerca de 11,5 % e 5 % maior que os valores, respectivamente, do composto referência E-SBR/BR/ONAF (0,131) e do composto E-SBR/BR/OEPX (0,139). Tais diferenças indicam, comparativamente aos outros dois, uma maior resistência ao rolamento da banda de rodagem e consequente aumento no consumo de combustível.

5.9 Influência do óleo na interação carga-polímero e carga-carga

O reforço do elastômero pela carga está associado a duas principais contribuições dependente e independente da deformação relacionados, respectivamente, à interação carga-carga, e à interação carga-polímero, densidade de reticulação e efeito hidrodinâmico da carga, conforme relatado por Fröhlich e colab. [124] e Sarwaki e colab. [125] para compostos elastoméricos reforçados com sílica. A reticulação liga quimicamente segmentos adjacentes, o que aumenta o peso molecular e, portanto, propriedades mecânicas em geral. As interações carga-carga e carga-polímero são fenômenos de superfície. A intensidade da interação carga-carga é avaliada a partir de curvas do módulo elástico (G') pelo efeito Payne, através da análise dinâmico-mecânica das amostras por RPA, e a interação carga-polímero é avaliada a partir do teor de borracha ligada determinado pela extração em solvente apropriado.

A Figura 38 mostra as curvas de módulo elástico (G') pelo logaritmo da deformação ($\% \epsilon$) dos compostos E-SBR/BR/PLAST obtidas por RPA. Observa-se que as curvas diferem entre si com relação a taxa de decaimento do valor do módulo G' com o aumento da deformação, com convergência a um dado valor para deformações acima de 100%. O composto E-SBR/BR/OEPX apresenta maior valores de módulo G'

(3,65 a 0,5 MPa) no intervalo de até 30 % de deformação, seguido pelos compostos E-SBR/BR/ONAF (2,9 a 0,4 MPa) e SBR/BR/OEST (2,5 a 0,25 MPa). A Tabela 14 apresenta o valor dos módulos G' a 1% e G' a 20% de deformação dos compostos E-SBR/BR/PLAST vulcanizados, e a diferença entre estes ($\Delta G'_{1-20\%} = G'_{1\%} - G'_{20\%}$), denominada efeito Payne, bem como o teor de borracha ligada à carga dos compostos não vulcanizados.

Figura 38. Módulo elástico G' vs. deformação dos compostos E-SBR/BR/PLAST (RPA)

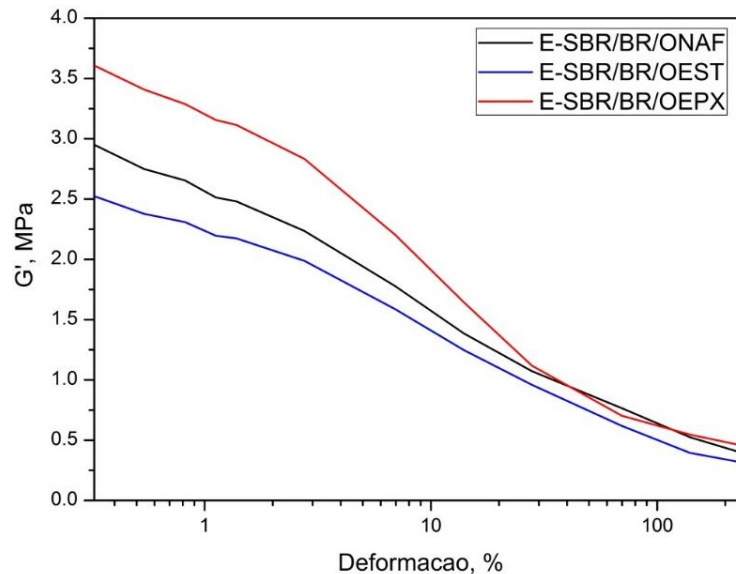


Tabela 14 Módulo G' a 1 e 20%, $\Delta G'_{1-20\%}$ e teor de borracha ligada dos compostos E-SBR/BR/PLAST

Composto	$G'_{1\%}$ (MPa)	$G'_{20\%}$ (MPa)	Efeito Payne ($\Delta G'_{1-20\%}$) (MPa)	Teor de borracha ligada (%)
E-SBR/BR/ONAF	3,024	1,072	1,95 ± 0,07	53,0 ± 0,6
E-SBR/BR/OEST	2,577	0,959	1,62 ± 0,06	50,1 ± 1,2
E-SBR/BR/OEPX	3,680	1,118	2,56 ± 0,01	38,1 ± 0,2

O efeito Payne mais pronunciado ocorreu no composto E-SBR/BR/OEPX (2,56 MPa), com óleo de soja esterificado-epoxidado, seguido pelos compostos E-SBR/BR/ONAF (1,95 MPa) com óleo naftênico, e E-SBR/BR/OEST (1,62 MPa) com óleo de soja esterificado. O maior efeito Payne do composto E-SBR/BR/OEPX pode ser devido a maior afinidade do óleo OEPX pela sílica, que resulta numa rede formada pela aglomeração das partículas de sílica na matriz elastomérica, e, portanto, maior interação carga-carga. Correlacionando-se os resultados da interação carga-carga e a morfologia observada para os compostos verifica-se que estes são convergentes, já que para o composto E-SBR/BR/OEPX apresentou morfologia menos homogênea e

maior quantidade de aglomerados de sílica, visto pelo maior contraste de fases (Fig. 33c).

O teor de borracha ligada permite inferir com relação à interação carga-polímero, e por consequência o efeito de reforço da carga na matriz elastomérica. O teor de borracha ligada foi menor nos compostos com óleo de soja modificados, sendo iguais a 38,1% e 50,1%, respectivamente, para os compostos E-SBR/BR/OEPX e E-SBR/BR/OEST, e igual a 53% para o composto referência E-SBR/BR/ONAF, com óleo naftênico. O teor de borracha ligada do composto E-SBR/BR/OEST (50%) ficou próximo ao teor do composto referência E-SBR/BR/ONAF (53%), pode ser devido a um efeito sinérgico do óleo OEST, junto com o agente de acoplamento na reação de silanização da sílica, resultando positivamente na dispersão das partículas de sílica e na interação da referida carga com a matriz E-SBR/BR. A melhor dispersão da sílica na matriz elastomérica apolar é dada pelo silano que atua como agente de acoplamento. Por exemplo, em composto de elastômero polar como a borracha nitrílica (NBR), carregado com sílica e silano, o teor de borracha ligada pode alcançar teor de até 95% de borracha ligada, conforme Yasin e colab. [118]. De uma forma geral, o teor de borracha ligada nos compostos está coerente com o nível de dispersão da carga inorgânica polar (sílica) na matriz orgânica apolar (E-SBR/BR), observado pela análise morfológica dos compostos. Aglomerados de partículas de sílica diminuem a área superficial específica da carga, o que decresce a interação desta com o polímero, e justifica o menor teor de borracha ligada no composto E-SBR/BR/OEPX (38%), que apresentou mais e maiores aglomerados de sílica dentre todos os compostos. O composto E-SBR/BR/OEPX apresentou concomitantemente menor teor de borracha ligada (38%) e o maior efeito Payne (2,56) ou interação carga-carga, comportamento coerente com o relatado por Gheller e colab. [126], que quanto maior a interação entre agregados, menores são as interações desejáveis carga-polímero.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os óleos apresentam estrutura essencialmente de hidrocarboneto, sendo a presença de ligações duplas e tipo de grupos polares a principal diferença química entre os óleos de soja e o óleo naftênico. A presença de grupos epóxi no óleo de soja esterificado-epoxidado OEPX, o torna quimicamente diferente do óleo de soja esterificado OEST, que contém grupos éster e ligações duplas, ambos alifáticos, frente ao óleo naftênico aromático, sendo os dois primeiros polares, e o último apolar. Ambos os óleos de soja modificados são termicamente estáveis até 170 °C, assim como o óleo naftênico, sendo, portanto, adequados as condições de processamento de compostos de borracha para pneus.

Num composto elastomérico carregado existe dois tipos de interação, carga-polímero e carga-carga. A natureza química e a polaridade dos óleos de soja modificados influenciam ambos os tipos de interação da sílica na matriz elastomérica E-SBR/BR. A presença de grupos epóxi e maior polaridade do óleo de soja OEPX leva a uma interação preferencial com a superfície polar da sílica em detrimento com as moléculas de elastômeros, com formação de aglomerados de sílica maiores. Estes aglomerados apresentam menor área superficial específica, o que piora a interação carga-polímero na matriz E-SBR/BR. Por outro lado, o óleo de soja OEST com o agente de acoplamento atuam de forma sinérgica na reação de silanização da sílica, resultando em interação carga-polímero maior e carga-carga menor, compatível com o observado para o composto referência com óleo ONAF apolar.

No processamento dos compostos E-SBR/BR/OEPX e E-SBR/BR/OEST foi observado valores de torque e temperatura final similares ou levemente superior ao do composto E-SBR/BR/ONAF com óleo naftênico. Sob mesmas condições, ambos os óleos de soja atuaram como lubrificante externo diminuindo a aderência da composição nos componentes e parede da câmara de mistura. Por outro lado, também foi observado uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) dos compostos com óleo de soja modificado em relação ao composto com óleo naftênico, sendo ambas significativamente menores que a T_g da goma pura E-SBR/BR, o que mostra que ambos os óleos de soja modificado atuaram como plastificantes interno ou verdadeiro. Quanto a vulcanização dos compostos com óleo de soja modificado verificou-se que ambos os óleos atuaram como ativadores na reação de cura, com redução do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e aumento da densidade de reticulação em comparação com o composto referência com óleo naftênico. Tanto a ativação como a maior densidade de

reticulação são vantagens importantes em termos de produtividade e reforço dos compostos elastoméricos.

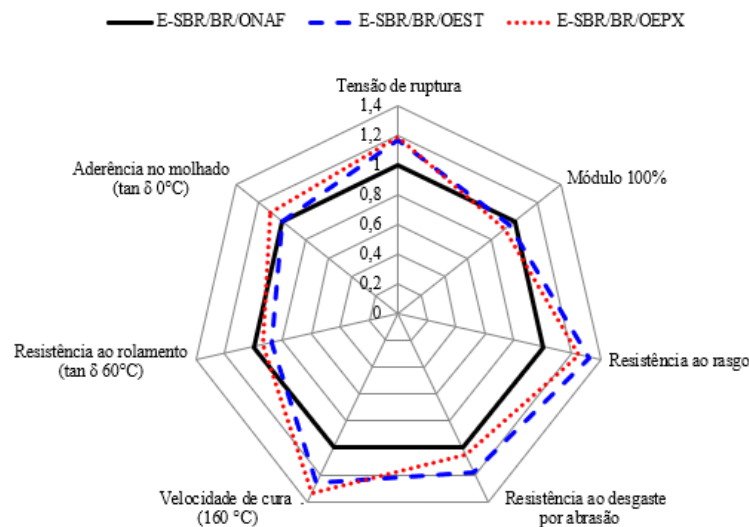
A morfologia dos compostos com o óleo de soja modificado de uma forma geral mostrou-se homogênea quanto a dispersão da sílica, com ocorrência de aglomerados de partículas maiores no composto com óleo OEPX. No entanto, apesar de não se observar decréscimo nos valores das propriedades mecânicas em geral dos compostos com óleo de soja modificado, em relação ao composto com óleo naftênico, os compostos E-SBR/BR/OEST e E-SBR/BR/OEPX apresentaram resistência ao rasgamento e ao desgaste por abrasão significativamente superior àquelas do composto E-SBR/BR/ONAF.

A magnitude das propriedades dinâmico mecânicas ($\tan \delta$ a 0 °C e 60 °C) dos compostos com óleo de soja modificado indica que uma banda de rodagem de pneu com esses apresentará aderência no molhado similar ou maior do que uma banda com composto com óleo naftênico. Em termos de segurança, pneus com banda de rodagem com os óleos de soja modificado terão igual ou melhor desempenho ao rodar em pista molhada. Já quanto a resistência ao rolamento, essa será 5% superior para pneus com banda de rodagem com o composto E-SBR/BR/OEPX, e 11,5% superior para com o composto E-SBR/BR/OEST, em relação a pneus com banda de rodagem com o composto referência E-SBR/BR/ONAF, e, portanto, o consumo de combustível, será, respectivamente superior.

O gráfico radar na Figura 39 correlaciona as principais propriedades dos compostos com óleo de soja, comparativamente àquelas do composto referência com óleo naftênico. O valor das propriedades do composto E-SBR/BR/ONAF com óleo naftênico representa 100% (traço preto), e quanto mais superior ou coincidente for o valor da propriedade dos compostos com óleo de soja em relação ao vértice do heptágono, melhor será o composto SBR/BR/OEPX e SBR/BR/OEST. Verifica-se que os compostos com óleo de soja modificados apresentam propriedades físico-mecânicas (tensão na ruptura, resistência ao rasgamento e ao desgaste por abrasão) superiores ou iguais às do composto com óleo naftênico, com exceção do módulo 100% que é cerca de 8% inferior ao do composto E-SBR/BR/ONAF ($2,45 \pm 0,4$ MPa). Tal diferença no valor do módulo poderá ser aceitável ou não. Ambos os compostos com óleo de soja apresentam maior velocidade de cura (menor t_{90}) o que representa vantagem em termos de produtividade. Com relação as propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos correlacionadas ao desempenho de bandas de rodagem de

pneus, aquela com o composto E-SBR/BR/OEPX (traço vermelho), com óleo de soja esterificado-epoxidado, apresentará melhor aderência no molhado ($\tan \delta$ a 0°C) e resistência ao rolamento ($\tan \delta$ a 60°C) pior que uma banda com o composto referência E-SBR/BR/ONAF, com óleo naftênico. Por sua vez, uma banda de rodagem com composto E-SBR/BR/OEST (traço azul), com óleo de soja esterificado, apresentará aderência no molhado similar e resistência ao rolamento pior àquela com o composto referência E-SBR/BR/ONAF.

Figura 39 Gráfico radar das principais propriedades dos compostos E-SBR/BR/PLAST com os óleos ONAF (preto), OEST (azul) e OEPX (vermelho)



Pela análise das propriedades no gráfico radar, a previsão para pneus ditos verdes com banda de rodagem a base do composto E-SBR/BR/OEPX é que tenham melhor desempenho em termos de segurança ao rodar em pista molhada, e maior consumo de combustível em comparação com pneus com banda de rodagem com o composto referência E-SBR/BR/ONAF. Para pneus verdes com banda de rodagem a base do composto E-SBR/BR/OEST a previsão quanto a segurança ao rodar em pista molhada é que tenham desempenho similar e o consumo de combustível seja maior que àqueles com banda de rodagem com o composto E-SBR/BR/ONAF. Apesar da pequena desvantagem da resistência ao rolamento de pneus com banda de rodagem com os compostos com óleo de soja modificado, há um excelente balanço das demais propriedades dos compostos E-SBR/BR/PLAST, reforçados com sílica, o que mostra que não há deterioração destas, sendo possível a aplicação destes óleos em compostos de banda de rodagem de pneus verdes.

7. CONCLUSÕES

- ✓ Verificou-se que é possível substituir completamente o óleo naftênico (ONAF) de origem petroquímica, comercialmente utilizado como plastificante, pelos óleos de soja modificados (esterificado, OEST ou esterificado-epoxidado, OEPX) avaliados neste trabalho, em composto para banda de rodagem de pneus verdes.
- ✓ Os óleos de soja modificados são igualmente estáveis, como o óleo naftênico, até 170 °C sob condições usuais de processamento de compostos de borracha para bandas de rodagem de pneus.
- ✓ Ambos os óleos de soja modificados (polares) atuam tanto como lubrificante externo no processamento dos compostos, bem como plastificantes verdadeiros, já que diminuem a temperatura de transição vítrea (T_g) em relação a T_g da mistura elastomérica E-SBR/BR e do composto com óleo naftênico (apolar), não apresentando efeito deletério nas propriedades dos compostos elastoméricos (E-SBR/BR/OEPX e E-SBR/BR/OEST).
- ✓ A dispersão da sílica nos compostos em geral homogênea, teve diferenciação quanto a quantidade e tamanho de aglomerados, com ocorrência de aglomerados maiores no composto com óleo de soja esterificado-epoxidado (E-SBR/BR/OEPX), observando-se tanto para este como para o composto com óleo de soja esterificado (E-SBR/BR/OEST) propriedades mecânicas similares e resistência ao rasgamento e ao desgaste por abrasão significativamente superior em relação ao composto referência com óleo naftênico (E-SBR/BR/ONAF).
- ✓ A natureza química ou polaridade dos óleos de soja modificados causa mudança nas interações carga-polímero e carga-carga, observando-se menor interação carga-polímero e maior interação carga-carga no composto E-SBR/BR/OEPX, igual nível de interação carga-polímero e menor interação carga-carga no composto E-SBR/BR/OEST, em relação ao composto com óleo naftênico (E-SBR/BR/ONAF).
- ✓ Quanto ao desempenho da banda de rodagem de pneus com os compostos com óleo de soja modificado, a partir do comportamento viscoelástico ($\tan \delta$ a 0 °C e a 60 °C) destes se observa que a aderência do pneu em piso molhado será maior ou similar aquele com banda de rodagem com o composto referência (E-SBR/BR/ONAF), e, portanto, terão segurança maior ou similar ao rodar em pista molhada. Quanto a resistência ao rolamento, esta será maior em ambos os compostos com óleo de soja modificado o que indica um maior consumo de combustível. No entanto, esta desvantagem em relação ao consumo de combustível

pode ser compensada pela maior durabilidade da banda de rodagem do pneu devido ao menor desgaste por abrasão. O composto com óleo de soja esterificado (E-SBR/BR/OEST) apresenta, ainda, potencial para uso em bandas de rodagem de pneus de inverno por apresentar uma T_g suficiente baixa para tal.

- ✓ Diante dos resultados positivos pode-se afirmar que ambos os óleos de soja modificados têm potencial para uso como plastificantes em compostos elastoméricos para bandas de rodagem de pneus verdes para automóveis. Por serem óleos obtidos a partir de matéria prima de fonte renovável, e apresentarem a vantagem de maior velocidade de cura dos compostos, o que diminui o tempo de fabricação da banda de rodagem, estes conferem sustentabilidade e maior produtividade ao processo.

8. TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos sugeridos abaixo visam estender o estudo realizado nesta Tese de forma a ampliar os resultados e conclusões obtidos.

- ✓ Desenvolver compostos de E-SBR/BR reforçado com sílica com menor teor de ambos os óleos de soja modificados (OEST e OEPX) (p.e. 15 a 25 phr) a fim de otimizar os compostos, com relação a morfologia (eliminação de aglomerados de sílica), grau de exsudação de óleo e taxa de envelhecimento envolvendo superposição tempo-frequência.
- ✓ Avaliar compostos com ambos os óleos de soja modificados (OEST e OEPX) quanto a influência do grau de epoxidação do óleo de soja na dispersão da sílica na matriz polimérica, na interação carga-carga e carga-polímero, e nas propriedades dinâmicas.
- ✓ Avaliar compostos com ambos os óleos de soja modificados (OEST e OEPX) quanto ao efeito do tipo de óleo na densidade de reticulação (total, química e física) de compostos E-SBR/BR reforçados com sílica por medições reológicas (módulo de elasticidade) em analisador de processamento de borracha (RPA) e medições de relaxação por ¹H-RMN.

BIBLIOGRAFIA

- [1]ROCHA, E.C. Tecnologia de transformação dos elastômeros, Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI), 1ª Ed., 2003, p. 26.
- [2]BRAUM, M.V.; JACOBI, M.M. Silica Grafted with Exposed Liquid Polybutadienes: Its behavior as Filler for Tire Tread Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 90 (1), pp 173–194, 2017.
- [3]Tecnologia de produção. Goodyear. Disponível em <<https://caminhao.goodyear.com.br/pneus-fora-estrada/tecnologias/producao/>>.
- [4]FERNANDES, M.R.S.; DE SOUSA, A.M.F.; FURTADO, C.R.G. Rice husk ash as filler in tire tread compounds to improve rolling resistance. *Polímeros*, v. 27, pp. 55-61, 2017.
- [5]STUCK, B.; TERRILL, E. Sustainable processing oils in low RR tread compounds. *Rubber and plastics news*, 2010. Disponível em <<https://www.rubbernews.com/article/20100923/DATA/309239894/sustainable-processing-oils-in-low-rr-tread-compounds>>.
- [6]HARPER, M.; TARDIFF, J.; HAAKENSEN, D.; JOANDREA, M.; KNYCH, M. Tire tread performance modification utilizing polymeric additives. *SAE International Journal of Vehicle Dynamics, Stability, and NVH*, v. 1, pp. 179-189, 2017.
- [7]NOORDERMEER, J.W.M. Recent developments in rubber processing, leading to new applications such as the Green Tyre. *Macromolecular symposia*, v. 127, pp. 131-139, 1998.
- [8]LEI, W.; ZHOU, X.; RUSSELL, T.P.; HUA, K.; YANG, X.; QIAO, H.; WANG, W.; ZHANG, L. High performance bio-based elastomers: energy efficient and sustainable materials for tires. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, pp. 13058-13062, 2016.
- [9]ROCHA, T.C.J.; SOARES, B.G.; COUTINHO, F.M.B. Principais Copolímeros Elastoméricos à Base de Butadieno Utilizados na Indústria Automobilística. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 299-307, 2007.
- [10]Introdução a Polímeros. MANO, E.B.; MENDES, L.C. Editora Edgard Blucher Ltda., 1999, p. 55.

- [11] VIOLA, G.T.; SODDU, L.; ISIDORI, S.; TACCIOLI, A.; MAIS, F. Process for the preparation of SBR rubbers with an improved processability and a lower rolling resistance. US 2004 0006 187, 2004.
- [12] WANG, H.; CHAN, E.; BREGU, S.; REMPEL, G.L. Preparation of poly(styrene-co-butadiene) fine latex via a gemini surfactant-induced low-temperature initiation semibatch emulsion polymerization system. *Journal of Polymer Science – Part A Polymer Chemistry*, v. 54, pp. 1669-1678, 2016.
- [13] TSUTSUI, C.M. Avaliação Técnica de Substituição de Plastificante Aromático por Naftênico para Fabricação de Pneus de Caminhão. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2006, p. 34.
- [14] HEINRICH, G.; VILGIS, T.A. Why Silica Technology Needs S-SBR in High Performance Tires? *Raw Materials and Applications*, v. 1, pp. 1-8, 2008.
- [15] SONE, T. Industrial Synthetic Method of the Rubbers. 1. Butadiene rubber. *Nippon Gomu Kyokaishi*, v. 5, PP. 178-183, 2015.
- [16] Science and technology of rubber. MARK, J.E; ERMAN, B.; ELRICH, F.R. (Ed.). 3ª edição. Elsevier Academic Press, 2005, p. 367.
- [17] WOLFF, S. Reinforcing and vulcanization effects of silane si-69 in silica-filled compounds. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, v. 34, pp. 280–284, 1981.
- [18] ROLAND, R. Rubber compound and tires based on such compound. EP 0 501 227 A1. 1992.
- [19] Economic Mixing of Silica-Rubber Compounds. Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and physics of mixing. DIERKS, W.K. Tese de doutorado, University of Twente, 2005, p. 108.
- [20] REUVEKAMP, L.A.E.M.; DEBNATH, S.C.; TEM BRINKE, J.W.; VAN SWAAIJ, P.J.; NOORDERMEER, J.W.M. Effect of Zinc Oxide on the Reaction of TESPT Silane Coupling Agent with Silica and Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 76, pp. 34-49, 2004.
- [21] Reinforcement of Elastomers, ROLAND, C.M. Elsevier Inc., 2016, p. 2.
- [22] MIHARA, S.; DATTA, R.N.; NOORDERMEER, J.W.M. Flocculation in silica reinforced rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 82, pp. 524-540, 2009.

- [23]LEBLANC, J.L. Rubber-filler interactions, and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 627-687, 2002.
- [24]KAMALY, S.W.; TARLETON, A.; OZCAN-TASKIN, N.G. Dispersion of clusters of nanoscale silica particles using batch rotor-stators. *Advanced Powder Technology*, v. 28, pp. 2357-2365, 2017.
- [25]GUNDLACH, N.; HENTSCHKE, R.; KARIMI-VARZANEH, H.A. Filler flocculation in elastomer blends – an approach based on measured surface tensions and Monte Carlo simulation. *Soft Materials*, v. 39, pp. 1-14 , 2019.
- [26]KAEWSAKUL, W.; SAHAKARO, K.; DIERKS, W.K.; NOORDERMEER, J.W.M. Factors influencing the flocculation process in silica-reinforced natural rubber compounds. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 48, pp. 1-16, 2015.
- [27]STOCKELHUBER, K.W.; WIEßNER, S.; DAS, A.; HEINRICH, G., Filler Flocculation on Polymers – a Simplified Model Derived from Thermodynamics and Game Theory. *Soft Matter*, v. 13, pp. 3701-3709, 2017.
- [28]STOCKELHUBER, K.W.; DAS, A.; JURK, R.; HEINRICH, G. Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility adhesion and flocculation of filler particles in rubber. *Polymer*, v. 51, pp. 1954-1963, 2010.
- [29]KIM, K.; SEO, B.; LEE, J-Y.; CHOI, B.J.; KWAG, G-H.; PAIK, H.J.; KIM, W. Reduced filler flocculation in the silica-filled styrene-butadiene-glycidyl methacrylate terpolymer. *Composite Interfaces*, v. 22, pp. 137-149, 2015.
- [30]GOERL, U.; HUNSCHE, A.; MUELLER, A.; KOBAN, H.G. Investigations into the Silica/Silane Reaction System. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 70, pp. 608-623, 1997.
- [31]BLUME, A.; JIN, J.; MAHATABANI, A.; HE, X.; KIM, S.; ANDRZEJEWSKA, Z. New Structure Proposal for Silane Modified Silica. *International Technical Journal for Polymer - Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 520, may 2020.
- [32]GEORGE, K.M.; VARKEY, J.K.; GEORGE, B.; JOSEPH, S.; THOMAS, K.T.; MATHEW, N.M. Physical and Dynamic Mechanical Properties of Silica Filled Nitrile Rubber Modified with Epoxidized Natural Rubber. *Elastomere und Kunststoffe*, v. 10, pp. 544-549, 2006.
- [33]WARASITTHINON, N.; ROBERTSON, C.G. Interpretation of the $\tan\delta$ Peak Height for Particle-Filled Rubber and Polymer Nanocomposites with Relevance to Tire

- Tread Performance Balance. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 91, pp. 577-594, 2018.
- [34] BANDZIERZ, K.; REUVEKAMP, L.; DRYZEK, J.; DIERKES, W.; BLUME, A.; BIELINSKI, D. Influence of Network Structure on Glass Transition Temperature of Elastomers. *Materials*, v. 9, pp. 607-624, 2016.
- [35] NASIR, M.; TEH, G.K. The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber. *European Polymer Journal*, v. 24, pp. 733-736, 1988.
- [36] PAYNE, A.R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates: Part I. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, pp. 57-63, 1962.
- [37] PAYNE, A.R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates: Part II. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, pp. 368-372, 1962.
- [38] YANG, R.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Payne effect of silica-filled styrene-butadiene rubber. *Polymer*, v. 116, pp. 304-313, 2017.
- [39] SOVITĆ, N.; PREDRAG, K.S.; BERA, O.J.; PAVLIČEVIĆ, J.M.; GOVEDARICA, O.M.; JOVIČIĆ, M.C.; GOVEDARICA, D.D. A review of environmentally friendly rubber production using different vegetable oils. *Polymer Engineering and Science*, v. 60, pp. 1097-1117, 2020.
- [40] CHIOSSI, W. Óleo Naftênico Pesado e Borracha de Estireno-Butadieno (SBR) desenvolvidos para pneumáticas. *Borracha atual*, v. 65, pp. 54-57, 2012.
- [41] GARBIM, V. J. Plastificantes para compostos de borracha. *Borracha atual*, v. 61, pp. 14-29, 2011.
- [42] DASGUPTA, S.; AGRAWAL, S.L.; BANDYOPADHYAY, S.; CHAKRABORTY, S.; MUKHOPADHYAY, R.; MALKANI, R.K.; AMETA, S.C. Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. *Polymer Testing*, v. 28, pp. 251-263, 2009.
- [43] DASGUPTA, S.; AGRAWAL, S.L.; BANDYOPADHYAY, S.; CHAKRABORTY, S.; MUKHOPADHYAY, R.; MALKANI, R.K.; AMETA, S.C. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. *Polymer Testing*, v. 26, pp. 489-500, 2007.

- [44] SCARTON, C.T. Avaliação de óleo vegetal natural e epoxidado em composições elastoméricas para banda de rodagem. Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul. 2017, p. 21.
- [45] Diretriz 2005/69/EC do Parlamento e do Conselho Europeu (16/11/2005). Official Journal of the European Union L323, v. 18, pp 51, 2005.
- [46] GUJEL, A.A. Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis. Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul. 2012, p. 20.
- [47] Handbook of Plasticizers. HYPYCH, G. (Ed), 3ª edição, ChemTec Publishing, 2017.
- [48] MONTEAVARO, L.L.; DA SILVA, E.O.; COSTA, A.P.O.; SAMIOS, D.; GERBASE, A.E.; PETZHOLD, C.L. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 82(5), pp. 365-371, 2005.
- [49] PETCHKAEW, A., Implications of non-carcinogenic path-free extender oils in natural rubber-based tire compounds. Tese de Doutorado, University of Twente, 2015, p. 27.
- [50] DWECK, J.; SAMPAIO, M.S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, pp. 385-391, 2004.
- [51] SHARMA, V; KUNDU, P.P. Addition polymers from natural oils – A review. *Progress in Polymer Science*. v. 31, pp. 983–1008, 2006.
- [52] WOOL, R.P.S. Polymers and composite resins from plant oils in bio-based polymers and composites. *Elsevier Academic Press*, 2005: p. 56-113.
- [53] BOCQUÉ, M.; VOIRIN, C.; LAPINTE, V.; CAILLOL, S.; ROBIN, J-J. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 54, pp. 11-33, 2016.
- [54] DOOLITTLE, A.K. Mechanism of Solvent Action. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 36, pp. 239-244, 1944.
- [55] DOOLITTLE, A.K. Mechanism of Solvent Action. Influence of Molecular Size and Shape on Temperature Dependence of Solvent Ability. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 38, pp. 535-540, 1946.

- [56] STICKNEY, P.B.; CHEYNEY, L.E. Plasticizers for rubber and resins. *Journal of Polymer Science*, v. 3, pp. 231-245, 1948.
- [57] ALFREY, T.; WIEDERHORN, N.; STEIN, R.; TOBOLSKY, A. Some studies of plasticized polyvinyl chloride. *Journal of Colloid Science*, v. 4, pp. 211-227, 1948.
- [58] FOX, T.G.; FLORY, P.J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics*, v. 21, pp. 581-591, 1950.
- [59] WILLIAMS, M.L.; LANDEL, R.F.; FERRY, J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, pp. 3701-3707, 1955.
- [60] The Technology of Plasticizers. SEARS, K.; DARBY, J.R. John Wiley & Sons, 1972, p. 1174.
- [61] Disponível no site USDA <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>, acessado em 07/12/2020.
- [62] MEDINA JUÁREZ, L.A.; GÁMEZ-MEZA. Effect of Refining Process and Use of Natural Antioxidants on Soybean Oil, Soybean – Biochemistry, Chemistry and Physiology, Prof. Tzi-Bun Ng (Ed.), InTech, Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/soybean-biochemistry-chemistry-and-physiology/effect-of-refining-process-and-use-of-natural-antioxidants-on-soybean-oil>.
- [63] HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; SU, C; WANG, T.; WHITE, P.J. Soybean Oil, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fereidoon Shahidi (Ed.), John Wiley, 6ª edição, 2005, p. 28.
- [64] SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; CONCEIÇÃO, M.M.; PORTO, S.L.; TRINDADE, M.F.S.; SOUZA, A.G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V.J.; ARAÚJO, A.S. Thermoanalytical, Kinetic and Rheological Parameters of Commercial Edible Vegetable Oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, pp. 419-428, 2004.
- [65] ZANCHET, A.; GARCIA, P. S.; NUNES, R. C. R., CRESPO, J. S.; SCURACCHIO, C.H. Sustainable Natural Rubber Compounds: Naphthenic Oil Exchange for

- Another Alternative from Renewable Source. *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES)*, v. 5(12), pp.10-19, 2016.
- [66] LI, J. Modified Soybean Oil-Extended SBR Compounds and Vulcanizates. Dissertação de Mestrado, The Faculty of Akron, 2014, p. 33.
- [67] SHIKHALIEV, K.; STOLPOVSKAYA, N.; KRYSIN, M.; ZORINA, A.; LYAPUN, D.; ZUBKOV, F. Epoxidized Methyl Esters and Triglycerides of Vegetable Oils Unsaturated Fatty Acids as New Reagents for the Preparation of Emulsifiers Based on Glycerol and Its Oligomers. *Preprints*, v. 1, pp. 1-20, 2017.
- [68] LI, Y.; QIU, F.; YANG, D.; SUN, P.; LI, X. Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, pp. 134-140, 2012.
- [69] MARTINS, M.I.; PIRES, R.F.; ALVES, M.J.; HORI, C.E.; REIS, M.H.M.; CARDOSO, V.L. Transesterification of Soybean Oil for Biodiesel Production Using Hydrotalcite as Basic Catalyst. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, pp. 817-822, 2013.
- [70] ARANDA, C.; OLMEDO, A.; KIEBIST, J.; SCHEIBNER, K.; DEL RÍO, J.; MARTÍNEZ, A.T.; GUTIÉRREZ, A. Selective Epoxidation of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters by Fungal Peroxygenases. *ChemCatChem*, v. 10, pp. 3964-3968, 2018.
- [71] KALE, A.E.; GOSWAMI, D.G.; ZADE, P.S.; MANDAKE, M.B. Recent Advances in Epoxidation of Vegetable Oils. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, v. 4, pp. 171-175, 2017.
- [72] MEIER, M.A.R.; METZGER, J.O.; SCHUBERT, U.S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, v. 36, pp. 1788-1802, 2007.
- [73] GÜNER, F.S.; YAGCI, Y.; ERCIYES, A.T. Polymers from triglycerides oils. *Progress in Polymer Science*, v. 31, pp. 633-670, 2006.
- [74] PECHURAI, W.; CHIANGTA, W.; THARUEN, P. Effect of Vegetable Oils as Processing Aids in SBR Compounds. *Macromolecular Symposium*, v. 354, pp. 191-196, 2015.
- [75] CATALDO, F.; URSINI, O.; ANGELINI, G. Biodiesel as a Plasticizer of a SBR-Based Tire Tread Formulation. *ISRN Polymer Science*, v. 2013, pp. 1-9, 2013.

- [76] MOUTINHO, M.T.M.; DOS SANTOS, M.R.; HARDY, D. Oil extended functionalized styrene-butadiene copolymer. EP 2 986 647 B1. 2014.
- [77] BASTIOLI, C.; CAPUZZI, L.; MAGISTRALI, P.; GARCIA, S.G.; VIOLA, G.T.; SAVINI, G.; BACCHELLI, F. Vegetable oil derivatives as extender oils for elastomer compositions. EP 2 963 084 B1. 2011.
- [78] PAPAKONSTANTOPOULOS, G.J.; HAHN, B.R.; RODEWALD, S. Styrene/butadiene rubber extended with low unsaturated soybean oil and tire with component. US 2018/0148567 A1. 2018.
- [79] SANDSTROM, P.H.; RODEWALD, S.; RAMANATHAN, A. Tire with rubber tread containing combination of resin and vegetable oil, particularly soybean oil. US 2014/0135437 A1. 2014.
- [80] HATTORI, T.; SAKAKI, T.; ICHIKAWA, N.; WADA, T. Rubber composition and pneumatic tire using the same. US 2007/0123636 A1. 2007.
- [81] ESPÓSITO, L.H.; MARZOCCA, A.J. Silica-filled S-SBR with epoxidized soybean oil: Influence of the mixing process on rheological and mechanical properties of the compound. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, pp. 48504-48513, 2020.
- [82] CHANDRASEKARA, G.; MAHANAMA, M.K.; EDIRISINGHE, D.G.; KARUNANAYAKE, L. Epoxidized vegetable oils as processing aids and activators in carbon-black filled natural rubber compounds. *Journal of Natural Science Foundation of Sri Lanka*, v. 39, pp. 243-250, 2011.
- [83] JAYEWARDHANA, W.G.D.; PERERA, G.M.; EDIRISINGHE, D.G.; KARUNANAYAKE, L. Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon-black filled natural rubber. *Journal of Natural Science Foundation of Sri Lanka*, 37, v. 187-193, 2009.
- [84] KUKREJA, T.R.; CHAUHAN, R.C.; CHOE, S.; KUNDU, P.P. Effect of the Doses and Nature of Vegetable Oil on Carbon Black/Rubber Interactions: Studies on Castor Oil and Other Vegetable Oils. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, pp. 1574-1578, 2003.
- [85] BEZERRA, A.; SANTOS, A.C.S.; DA COSTA, H.M.; RAMOS, V.D. Efeito do Óleo de Linhaça e do Óleo de Amendoim sobre a Vulcanização da Borracha Natural

- (NR). Parte II: Modelo Detalhado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, pp. 493-500, 2013.
- [86] DA COSTA, H.M.; RAMOS, V.D.; CAMPBELL, B.C.; DE ANDRADE, M.C. Thermal analysis of the sulfur vulcanization. Part III: The role of linseed oil and peanut oil as activators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 129, pp. 755-766, 2017.
- [87] AKUTAGAWA, K. Technology for Reducing Tire Rolling Resistance. *Tribology Online*, v. 12, pp. 99-102, 2017.
- [88] WANG, M. J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 71, pp. 520-589, 1998.
- [89] GABRIEL, C.F.S.; GABINO, A.A.P.; DE SOUZA, A.M.F.; FURTADO, C.R.G.; NUNES, R.C.R. Tire tread rubber compounds with ternary system filler based on carbon black, sílica/metakaolin content on the final properties. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2019 v. 51(7-8) 712-726.
- [90] GHELLER, J.; ELLWANGER, M.V.; OLIVEIRA, V. Polymer-filler interactions in a tire compound reinforced with silica. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 48, pp. 217-226, 2016.
- [91] NIGAM, V.; SETUA, D.K.; MATHUR, G.N. Characterization of Liquid Carboxy Terminated Copolymer of Butadiene Acrylonitrile Modified Epoxy Resin. *Polymer Engineering and Science*, v. 39, pp. 1425-1432, 1999.
- [92] SETYANINGRUM, D.L.; RIYANTO, S.; ROHMAN, A. Analysis of corn and soybean oils in red fruit oil using FTIR spectroscopy in combination with partial least square. *International Food Research Journal*, v. 20, pp. 1977-1981, 2013.
- [93] JEBRANE, M.; CAI, S.; SANDSTROM, C.; TERZIEV, N. The reactivity of linseed and soybean oil with different epoxidation degree towards vinyl acetate and impact of the resulting copolymer on the wood durability. *Express Polymer Letters*, v. 11, pp. 383-395, 2017.
- [94] KONDO, H. Evaluation of rubber processing in unvulcanized rubber. *International Polymer Science and Technology*, v. 41, pp. 16-21, 2014.
- [95] The Science and Practice of Rubber Mixing. NAKAJIMA, N. (Ed.) 1ª edição. Rapra Technology Ltd. 2000, p. 340.

- [96] ADIBIE, C.A.; ABDULKAREEM, S.A.; PIENAAR, C.H.Z.; IYUKE, S.E.; VANDYK, L. Mechanism and kinetics of sulfonation of polystyrene-butadiene rubber with chlorosulfonic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 1600-1604.
- [97] KRAMER, O.; GOOD, W.R. Correlating Mooney viscosity to average molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, pp. 2677-2684, 1972.
- [98] SATTAYANURAK, S.; NOORDERMEER, J.W.M.; SAHAKARO, K.; KAEWSAKUL, W.; DIERKES, W.K.; BLUME, A. Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2019, pp. 1-8, 2019.
- [99] VEIGA, D.V.; ROSSIGNOL, T.M.; CRESPO, J.S.; CARLI, L.N. Tired tread compounds with reduce rolling resistance and improved wet grip. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, pp. 45334-45342, 2017
- [100] NUNES, R. C. R. Celulose regenerada em compósitos elastoméricos. Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ. Rio de Janeiro, 1989.
- [101] PEREZ, L.D.; LOPEZ, B.B. Thermal Characterization of SBR/NBR Blends Reinforced with a Mesoporous Silica. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, pp. 327-333, 2012.
- [102] SOWINSKA, A.; MACIEKEWSK, M.; GUO, L.; DEKEBECQ, E. Thermal Analysis and SEM Microscopy Applied to Studying the Efficiency of Ionic Liquid Immobilization on Solid Supports. *Materials (Basel)*, v. 12, pp. 1579-1599, 2019.
- [103] BASTOS DE SOUZA, F.D.; SCURACCHIO, C.H. The Use of Atomic Force Microscopy as an Important Technique to Analyze the Dispersion of Nanometric Fillers and Morphology in Nanocomposites and Polymer Blends Based on Elastomer. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, pp. 661-672, 2014.
- [104] JEON, I.H.; KIM, H.; KIM, S.G. Characterization of Rubber Micro-Morphology by Atomic Force Microscopy. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 76, pp. 1-11, 2003.
- [105] VANLANDINGHAM, M.R.; MCKNIGHT, S.H.; PALMESE, G.R.; ELINGS, J.R.; HUNAG, X.; BOGETTI, T.A.; EDULJEE, R.F.; GILLESPIE, J.W. Nanoscale

- Indentation of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscopy. *The Journal of Adhesion*, v. 64, pp. 31-59, 1997.
- [106] ROBERTSON, C.G.; LIN, C.J.; BOGOSLOVOV, R.B.; RACKAITIS, M.; SADHUKHAN, P.; QUINN, J.D.; ROLAND, C.M. Flocculation, Reinforcement, and Glass Transition Effects in Silica-Filled Styrene-Butadiene. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 84, pp. 507-519, 2011.
- [107] HALASA, A.F.; WATHEN, G.D.; HSU, W.L.; MATRANA, B.A.; MASSIE, J.M. Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, pp. 183-190, 1991.
- [108] BALA, P.; SAMANTARAY, B.K.; SRIVASTAVA, S.K.; NANDO, G.B. Organomodified Montmorillonite as Filler in Natural and Synthetic Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, pp. 3583-3592, 2004.
- [109] KOK, C.M.; YEE, V.H. The effects of crosslink density and crosslink type on the tensile and tear strengths of NR, SBR and EPDM gum vulcanizates. *European Polymer Journal*, v. 22, pp. 341-345, 1986.
- [110] Fuel Efficiency. Goodyear Corporate. Disponível em <https://www.goodyear.eu/corporate_emea/about-tires/eu-tire-label/what-the-label-tells-you/fuel-efficiency.jsp>.
- [111] Rubber Curing and Properties. VERGNAUD, J-M.; ROSCA, I-D. 1ª Edição. CRC Press – Taylor & Francis Group, 2009.
- [112] GROSCH, K.A. Rubber Abrasion and Tire Wear. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 81, pp. 470-505, 2008.
- [113] GENT, A.N.; PULFORD, C.T.R. Mechanism of Rubber Abrasion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, pp. 943-960, 1983.
- [114] NASIR, M.; TEH, G.K. The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber. *European Polymer Journal*, v. 24, pp. 733-736, 1988.
- [115] MIHARA, S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight Into the Time-and temperature-dependence of silica rubber interaction. Dissertação de Mestrado, University of Twente, 2009, p. 41.

- [116]OSTAD-MOVAHED, S.; ANSARIFAR, A.; MIRZAIE, F. Effect of various efficient vulcanization cure systems on the compression set of a nitrile rubber filled with different fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, pp. 1-10, 2014.
- [117]MORRELL, P.R.; PATEL, M.; SKINNER, A.R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. *Polymer Testing*, v. 22, pp. 651-656, 2003.
- [118]YASIN, K.A.; ANSARIFAR, A.; HAMEED, S.; WANG, L. A new method for crosslinking and reinforcing acrylonitrile-butadiene rubber using a silanized silica nanofiller. *Polymers Advanced Technologies*, v. 22, pp. 215-224, 2009.
- [119]GEORGE, K.M.; VARKEY, J.K.; GEORGE, B.; JOSEPH, S.; THOMAS, K.T.; MATHEW, N.M. Physical and Dynamic Mechanical Properties of Silica Filled Nitrile Rubber Modified with Epoxidized Natural Rubber. *Elastomer und Kunststoffe*, v. 10, pp. 544-549, 2006.
- [120]WARASITTHINON, N.; ROBERTSON, C.G. Interpretation of the $\tan\delta$ Peak Height for Particle-Filled Rubber and Polymer Nanocomposites with Relevance to Tire Tread Performance Balance. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 91, pp. 577-594, 2018.
- [121]BANDZIERZ, K.; REUVEKAMP, L.; DRYZEK, J.; DIERKES, W.; BLUME, A.; BIELINSKI, D. Influence of Network Structure on Glass Transition Temperature of Elastomers. *Materials*, v. 9, pp. 607-624, 2016.
- [122]PARK, J.; ESLICK, J.; YE, Q.; MISRA, A.; SPENCER, P. The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives. *Academy of Dental Materials*, v. 27, pp. 1086-1093, 2011.
- [123]AKUTAGAWA, K. Technology for Reducing Tire Rolling Resistance. *Tribology Online*, v. 12, pp. 99-102, 2017.
- [124]FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, pp. 449-460, 2005.
- [125]SARWAKI, S.S.; DIERKES, W.K.; NOORDERMEER, J.W.M. Filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber as visualized by TEM network visualization. 11th Fall Rubber Colloquium, 2014.

- [126] GHELLER, J.; BARROS, R.I.; JACOBI, M.M. Aspects of producing hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) nanocomposites by melt compounding processing. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 46, pp. 60-68, 2017