

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**EFEITO DA SILANIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE VIDRO OCAS E DO  
PROCESSAMENTO NO DESEMPENHO DE COMPOSTOS HÍBRIDOS  
DE BORRACHA NATURAL**

LUCAS HEINEMANN

Dissertação para obtenção do título de mestre em engenharia.

Porto Alegre

2019

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE MICROESFERAS DE VIDRO OCAS E  
DO PROCESSAMENTO NO DESEMPENHO DE COMPOSTOS DE BASE NR**

LUCAS HEINEMANN

Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos de avaliação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

Esta dissertação foi julgada adequada como parte do cronograma da defesa de dissertação de mestrado, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

---

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Banca Examinadora:

---

Dr<sup>a</sup>. Cristiane Miotto Becker

(Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros – SENAI)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly Antonia Maldaner Jacobi

(Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – UFRGS)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosmary Nichele Brandalise

(Universidade de Caxias do Sul – UCS)

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Sandro Campos Amico, por todo empenho, dedicação, sabedoria e compreensão.

A todos os amigos e colegas do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros pela colaboração, incentivo e auxílio para desenvolvimento deste trabalho.

À Karin Janete Stein Brito, Marco Antônio Menezes Bandeira (“Bandeira”), Guilherme Scheid Hartmann e Rodrigo José Benatti pelas discussões, colaboração e apoio técnico.

À Eng. PhD. Josiane Dantas Viana Barbosa do SENAI-CIMATEC pela disponibilização das microesferas IM16K. Ao Eng. Bruno Alencar da Midland Química do Brasil Ltda pela disponibilização das microesferas VS5500. Ao diretor executivo na Quisvi Química, Sr. Lucas Leonardo, pela disponibilização do organossilano Si69.

À minha esposa Jalila Stahl Böhm Heinemann, pela paciência, compreensão e incentivo constante nessa busca pelo desenvolvimento profissional. Também ao meu sogro Lindolfo Böhm, sogra Elear Stahl Böhm e cunhada Juliara Böhm pela amizade, carinho e incentivo.

Em especial aos meus pais, Carmo Heinemann e Maria Reckziegel Heinemann, e ao meu irmão Matheus Heinemann, pelo apoio incondicional e pela inspiração que sempre deram pelo exemplo.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Dedico esta dissertação aos meus queridos pais, Carmo e Maria,  
ao meu irmão Matheus e minha esposa Jalila.

## PUBLICAÇÕES

- “Evaluación del desempeño de microesferas de vidrio huecas aplicadas en compuestos elastoméricos”, L. Heinemann, K.J.S. Brito, S.C. Amico, SLT Caucho, v.31, pp.4-11, 2019.

## RESUMO

A redução de densidade de peças técnicas elastoméricas é um tema que vem ganhando cada vez mais importância no setor industrial. Neste contexto, sabe-se que determinadas cargas, tradicionalmente empregadas em compostos de borracha, possibilitam redução de custo, porém, em contrapartida, aumentam significativamente a densidade do material. Microesferas de vidro ocas (MEVOs) são apresentadas como uma alternativa para a redução de densidade em materiais termoplásticos, porém os impactos de sua aplicação em materiais elastoméricos ainda são pouco conhecidos. O presente estudo tem por objetivo avaliar a aplicação de MEVOs em um composto de borracha híbrido de base cis-1,3-poliisopreno denominado borracha natural (NR), usualmente aplicado na produção de coxins automotivos para carros de passeio e peças técnicas de borracha, com o objetivo de reduzir a densidade do material. O estudo foi realizado comparando uma formulação de composto de borracha em sua forma tradicional (sem MEVOs) com duas formulações híbridas modificadas com MEVOs (VS5500 ou IM16K). Organossilano Si69 foi utilizado por adição direta durante o processamento (adição *in situ*) ou utilizado no pré-tratamento da superfície das MEVOs. A produção dos compostos foi realizada por dois métodos distintos, utilizado um reômetro de torque com uma câmara de mistura Haake (misturador fechado) ou um misturador tipo cilindro (misturador aberto). Para avaliação do impacto da aplicação das MEVOs nos compostos de borracha, foram realizados ensaios em corpos de prova para determinação das propriedades reológicas, físicas, mecânicas e dinâmicas. Nos compostos preparados em misturador fechado, houve uma alta incidência de quebra das MEVOs, não atingindo a redução de densidade esperada, o que pode ser contornado nos compostos preparados em misturador aberto. Em ambas as condições de preparação, as propriedades de dureza, módulos sob tração até deformações de 300% e alongamento na ruptura se mantiveram próximos aos valores de referência. Tensão de ruptura sob tração e resistência ao rasgo foram significativamente reduzidos. Propriedades reológicas e dinâmicas também foram impactadas de forma significativa. Por último, o uso de organossilano Si69 no pré-tratamento das microesferas se mostrou mais eficiente que quando aplicado *in situ*.

Palavras-chave: Elastômero; microesferas de vidro ocas; peças técnicas; redução de densidade; propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

*The reduction in density of elastomeric technical parts is receiving increasing importance from the industrial sector. In this context, it is known that determined fillers traditionally used in rubber compounds allow cost reduction, although they significantly increase density of the material. Hollow glass microspheres (MEVOs) are an alternative for the reduction in density of thermoplastic materials, but the impact of their application on elastomeric materials is little known. The present study aims at evaluating the effect of the addition of MEVOs to cis-1,3-polyisoprene (natural rubber) hybrid based rubber compounds usually applied in the production of automotive cushions for passenger cars and technical elastomeric parts. The study was carried out by comparing a traditional rubber compound formulation (without MEVO) with two hybrids formulations modified with MEVO (VS5500 or IM16K). Si69 organosilane was either added during processing (in situ addition) or used for the surface pretreatment of MEVO. Preparation of the compounds was performed by two methods, using a torque rheometer with a mixing chamber Haake (closed mixer) or a cylinder mixer (open mixer). To evaluate the impact of the application of MEVOs on the rubber compounds, rheological, physical, mechanical and dynamic tests were carried out. In the compounds prepared in a closed mixer, a great incidence of MEVOs breakage was observed, with a detrimental effect on the expected density reduction, but this was overcome with the use of the open mixer to prepare the compounds. In both preparation conditions, the properties of hardness, tensile moduli at deformations up to 300% and elongation at rupture were close to the reference values, whereas tensile and tear strengths were significantly reduced. Rheological and dynamic properties were also significantly impacted. Lastly, the Si69 organosilane pretreatment of microspheres was more efficient than when applied in situ.*

*Keywords: Elastomer; hollow glass microspheres; technical parts; density reduction; mechanical properties.*



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b> .....	<b>VI</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1 Peças técnicas de elastômeros .....	4
3.2 Formulação de compostos elastoméricos com NR .....	6
3.3 Reticulação de compostos elastoméricos com enxofre.....	10
3.4 Silanização de cargas em compostos elastoméricos de base borracha natural .....	13
3.5 Processamento de compostos de borracha .....	16
3.6 Polímeros e elastômeros com microesferas de vidro ocas .....	20
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
4.1 Materiais .....	24
4.2 Pré-tratamento de microesferas de vidro ocas.....	24
4.3 Formulação dos compostos de borracha .....	25
4.4 Processamento dos compostos de borracha .....	26
4.4.1 Processamento em misturador fechado.....	26
4.4.2 Processamento em misturador aberto .....	27
4.5 Propriedades de cura .....	28
4.6 Propriedades físico-mecânicas e análise em microscópio eletrônico de varredura .....	28

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
5.1	Densidade e taxa de sobrevivência de microesferas de vidro ocas .....	32
5.2	Propriedades reológicas .....	34
5.3	Efeito da adição de microesferas de vidro ocas nas propriedades mecânicas.....	36
5.4	Influência da adição de microesferas de vidro ocas IM16K nas propriedades dinâmicas .....	43
5.5	Análise morfológica .....	46
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de componentes elastoméricos utilizados em automóveis [18].	5
Figura 2 - Rede formada durante a reação de vulcanização. Adaptado de [34].	11
Figura 3 - Influência da temperatura de vulcanização na densidade de reticulação de um composto elastomérico NR/BR. Adaptado de [33].	12
Figura 4 - Densidade de reticulação nas propriedades de vulcanizados. Adaptado de [37].	12
Figura 5 - Estrutura química do organossilano Si69 [40].	14
Figura 6 - Representação da reação de acoplamento (silanização) entre NR e carga. Adaptado de [28].	14
Figura 7 – Indicação do processo de floculação observado na curva reométrica. Adaptado de [47].	16
Figura 8 - Comportamento do composto elastomérico durante o processamento em misturador aberto: (a) sem MEVO, (b) com MEVO [3].	18
Figura 9 - Misturador fechado (Banbury): (a) Representação construtiva [50] e (b) Comportamento do composto elastomérico durante o processamento [48].	19
Figura 10 – Micrografia obtida por MEV apresentando níveis de adesão de MEVOs à matriz polimérica. MEVO sem tratamento (a), MEVO com tratamento (b) [3].	23
Figura 11 – Densidade dos compostos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.	32
Figura 12 - Percentual estimado de quebra de microesferas com a produção dos compostos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.	34
Figura 13 – Curvas reométricas obtidas para os compostos elastoméricos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.	36
Figura 14 – Durezas obtidas para os compostos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador fechado.	38
Figura 15 - Curvas medianas de resistência à tração obtidas para os compostos elastoméricos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.	39
Figura 16 - Curvas medianas de resistência ao rasgo obtidas para os compostos elastoméricos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.	41
Figura 17 – Resistência à compressão dos compostos selecionados.	42
Figura 18 - Propriedades dinâmicas dos compostos selecionados: (a) Módulo Dinâmico; (b)	

Módulo de Armazenamento; (c) Módulo de Perda; (d) Tan Delta.....	44
Figura 19 - Propriedades dinâmicas dos compostos selecionados: (a) Delta; (b) Transmissibilidade; (c) Amortecimento; (d) Histerese.....	45
Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto NRA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	47
Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto NRA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	47
Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 1IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	47
Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 1IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	48
Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 1IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	48
Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 1IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	48
Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 2IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	49
Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 2IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	49
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 2IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	49
Figura 29 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 2IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	50
Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 1VMF. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes de formulação.....	24
Tabela 2 – Propriedades das MEVOs .....	24
Tabela 3 - Identificação das formulações desenvolvidas em misturador fechado .....	25
Tabela 4 - Identificação das formulações desenvolvidas em misturador aberto .....	25
Tabela 5 - Formulações dos compostos elastoméricos (em phr).....	26
Tabela 6 - Condições de vulcanização .....	28
Tabela 7 - Propriedades de cura dos compostos elastoméricos produzidos em misturador fechado .....	35
Tabela 8 - Propriedades de cura dos compostos elastoméricos produzidos em misturador aberto.....	35
Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos produzidos em misturador fechado .....	37
Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos produzidos em misturador aberto .....	37
Tabela 11 – Resultados de resistência à compressão dos compostos selecionados .....	42

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Ad	amplitude de deslocamento
BS	<i>British Standard</i>
C	amortecimento
CDP	corpo de prova
cpm	ciclos por minuto
Delta	ângulo de fase
DIN	<i>Deutsches Institut Für Normung</i>
E*	módulo dinâmico
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
Fm	força média
h <sub>0</sub>	altura inicial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LVDT	<i>linear variable differential transformer</i>
m	massa
MEV	microscópio eletrônico de varredura
MEVOs	Microesferas de vidro ocas
MH	torque máximo
ML	torque mínimo
NBR	1,3 – butadieno – acrilonitrila, borracha nitrílica
NR	cis-1,3–poliisopreno, borracha natural
phr	<i>parts per hundred parts of rubber</i>
RPA	<i>Rubber Process Analyser</i>
rpm	rotações por minuto
SEI	detector de sinal de elétrons secundários (MEV)
SiO <sub>2</sub>	óxido de zinco
SMR	<i>Standard Malasyan Rubber</i>
SS	<i>spot size</i>
t <sub>50</sub> / t <sub>90</sub>	tempo em 50% do torque máximo / tempo ótimo de cura
TESPT	Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea
Tr	transmissibilidade
t <sub>s1</sub> / t <sub>s10</sub>	tempos de segurança em 1% e 10% do torque máximo
UV	ultravioleta
W	velocidade angular
WD	distância de trabalho

## 1 INTRODUÇÃO

Uma tendência observada nos setores industriais é a busca constante pelo desenvolvimento e aplicação de materiais mais leves buscando a redução de densidade. Esta mudança é claramente percebida diante da constante procura de alternativas e de substituição de materiais metálicos por materiais poliméricos, compósitos, dentre outros. Uma tendência na pesquisa para modificação de materiais refere-se à redução de densidade. Novas aplicações combinando tecnologias para redução de densidade estão sendo realizadas uma vez que estão em evidência questões relativas à sustentabilidade, produção de CO<sub>2</sub> e impostos sobre carbono, redução de consumo de combustível e redução de liberação de gases de efeito estufa para o meio ambiente [1,2].

Dentre as alternativas existentes para modificação de materiais, encontra-se uma ampla variedade de cargas que podem ser incorporadas, reduzindo o uso de matéria-prima, que por vezes é de alto custo. Em contrapartida, as cargas usualmente aplicadas com este objetivo possuem densidade maior que a do material base, aumentando por consequência a massa do produto, o que é em geral indesejável. As microesferas de vidro ocas, desenvolvidas e patenteada pela 3M [2], se apresentam como uma alternativa de carga funcional com principal objetivo de gerar reduções significativas na densidade dos produtos, justificando sua aplicação em peças poliméricas em setores industriais como transporte, aeroespacial, eletrônica, esportes e lazer. Dados sobre redução de densidade e aumento na autonomia, indicam redução de 1 a 2% no consumo de combustível para cada 45 kg de redução de massa do veículo. Assim, a economia de combustível e redução de CO<sub>2</sub> liberado durante a vida útil de um veículo pode ser significativa, especialmente em se tratando de veículos de grande porte, menos econômicos, tais como aeronaves maiores, que são utilizados quase que de forma ininterrupta [3,4].

As microesferas de vidro ocas (MEVOs), normalmente com diâmetro inferior a 200 µm, são formadas por uma casca com composição química à base de dióxido de silício e carbonato de cálcio e preenchidas com gás inerte [5]. Apresentam características peculiares dos pontos de vista físico (forma esférica, baixa densidade, dureza e resistência à compressão) e químico (material inerte, não reage com a maioria dos outros materiais) [6]. Além da capacidade de reduzir a densidade, também se destacam influências significativas em resistência à compressão [7], estabilidade dimensional, isolamento térmico [8] e característica dielétrica [9].

Apesar dos avanços nos estudos considerando a aplicação de microesferas de vidro ocas, verifica-se uma carência de estudos voltados para a aplicação deste tipo de

carga em elastômeros, buscando minimizar os efeitos de perda de resistência mecânica. Melhorias em propriedades mecânicas podem ser obtidas quando há uma forte ligação interfacial entre as microesferas de vidro ocas e a matriz polimérica ou elastomérica [5]. Entretanto, pouca compatibilidade é esperada entre a microesfera de vidro oca, uma partícula inorgânica estável com composição química à base de dióxido de silício e carbonato de cálcio, e uma matriz elastomérica, um material orgânico apolar na maioria das vezes. Uma melhor compatibilidade entre o material orgânico e a partícula inorgânica pode ser obtida a partir do tratamento da partícula com organossilanos. Este processo já é amplamente utilizado na indústria de pneus, onde é feita a compatibilização de cargas do tipo sílica por meio da modificação superficial da partícula ou adicionando o organossilano durante a etapa de mistura [10,11,12].

Com o avanço no desenvolvimento de aditivos organossilanos, as microesferas de vidro ocas poderiam ser uma alternativa não só como carga funcional, para redução de densidade de peças técnicas, mas também como carga reforçante em composições elastoméricas. No entanto, é necessário identificar formas de pré-tratamentos das microesferas de vidro ocas com organossilano ou aplicação deste na etapa de processamento e produção do composto elastomérico de forma a potencializar o desempenho mecânico e dinâmico da borracha vulcanizada.



## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação consiste em avaliar a influência da adição de dois modelos de MEVOs em um composto elastomérico híbrido de base borracha natural (NR) contendo carga tipo negro de fumo (NF), aplicando dois métodos de processamento, utilizando organossilano diretamente na etapa de processamento ou na modificação de superfície das MEVOs, determinando o impacto sobre suas propriedades.

Os objetivos específicos dessa dissertação são:

- a) Avaliar a influência do processamento por misturador aberto e misturador fechado na integridade das MEVOs;
- b) Determinar o impacto nas propriedades reológicas, físicas, mecânicas e dinâmicas dos compostos elastoméricos híbridos produzidos com MEVOs em teores de 10% e 20% em volume;
- c) Analisar a influência nas propriedades reológicas, físicas, mecânicas e dinâmicas dos compostos elastoméricos híbridos produzidos com MEVOs sem modificação e adição de organossilano durante o processamento (*in situ*);
- d) Analisar a influência nas propriedades reológicas, físicas, mecânicas e dinâmicas dos compostos elastoméricos híbridos produzidos com MEVOs modificados com organossilano.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Peças técnicas de elastômeros**

Os compostos elastoméricos vulcanizados, assim como metais, fibras, plásticos, dentre outros, estão atualmente entre os principais materiais utilizados na indústria, sendo aplicados em uma vasta gama de produtos, desde a fabricação de pneumáticos a produtos industriais. Os elastômeros, em específico, são classificados em grupos de acordo com seus tipos, propriedades e aplicações, como pode ser consultado em normas técnicas como ASTM D2000, SFS 3551 e SIS 162602. A borracha vulcanizada se distingue principalmente por seu balanço de propriedades relacionando resistência e elasticidade, além de ser resistente à degradação e possuir grande capacidade de recuperação após ser submetida a grandes deformações [13]. A borracha vulcanizada é basicamente um elastômero termofixo de cadeia longa, onde no estado não vulcanizado o deslocamento entre as cadeias é possível, apresentando majoritariamente comportamento plástico. Após o processo de vulcanização (estado curado), uma rede tridimensional de ligações cruzadas (reticulação) é criada impedindo o deslizamento dos segmentos da cadeia. Na condição reticulada, o material passa a apresentar comportamento elástico e adquire propriedades mecânicas diretamente relacionadas à densidade de reticulação obtida com a vulcanização. A elasticidade obtida pelos elastômeros na condição reticulada caracteriza-se pela capacidade do material recuperar sua condição inicial após ser submetido a tensões ou deformações, sem perda significativa de forma ou dimensões [3,14].

Diferentes propriedades são observadas dependendo da formulação aplicada na produção do composto, sendo estas decorrentes não só da escolha da borracha base, mas também de aditivos, cargas, plastificantes e agentes de cura utilizados. Propriedades como dureza, resistência à tração, resiliência, resistência à compressão, propriedades dinâmicas e rigidez são diretamente afetadas pelo tipo e densidade de reticulação no composto elastomérico.

Dentre as peças técnicas de borracha aplicadas nos diversos setores industriais, as produzidas com borracha natural são aplicadas onde não se necessitam de propriedades especiais como resistência a óleo, resistência a altas temperaturas ou resistência ao intemperismo, porém apresentam uma combinação de resistência mecânica, propriedades dinâmicas, resistência à abrasão, resistência ao rasgo, processabilidade e baixo custo [15,16]. Isto garante à borracha natural uma posição de destaque comparado aos demais elastômeros existentes, podendo ser utilizada de forma parcial ou total em formulações [17].

As peças técnicas de borracha são usualmente projetadas com base em requisitos de desempenho, especificações técnicas de clientes e qualidade. Modificações são aceitáveis em termos de composição da borracha, desde que o desempenho permaneça dentro dos limites especificados em projeto, buscando maior durabilidade, qualidade, otimizações de design e competitividade comercial. Esta competitividade é de grande relevância para o sucesso do produto no mercado, ainda mais se este for desenvolvido com valor tecnológico agregado, tornando-se um diferencial perante os concorrentes. Isto incentiva pesquisas buscando o desenvolvimento e inovação destes materiais, possibilitando a aplicação de novos ingredientes de formulação que permitam a otimização de alguma propriedade ou característica da peça técnica de borracha [16]. Na Figura 1 são apresentados exemplos de componentes elastoméricos utilizados na indústria automotiva.

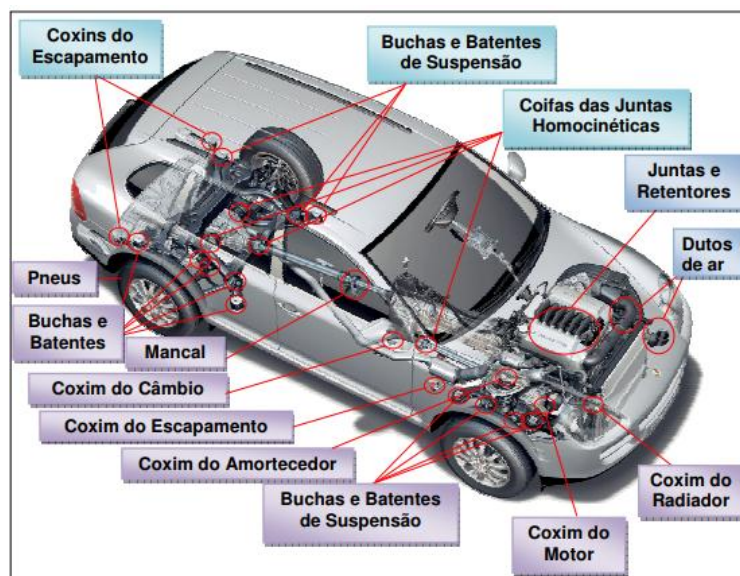


Figura 1 - Exemplos de componentes elastoméricos utilizados em automóveis [18].

A performance da maioria dos produtos de borracha está relacionada a sua propriedade dinâmica, que são de grande importância quando tem-se em vista a aplicação destes componentes sob esforços dinâmicos, i.e. deformações cíclicas de baixa amplitude comparado à capacidade de alongamento na ruptura que possuem. Além da propriedade de recuperação, também são conhecidas as propriedades de isolamento de vibrações e amortecimento nos compostos de borracha, sendo assim de grande importância na aplicação de elementos de ligação entre estruturas minimizando a transferência de vibrações e a geração de ruído e desconforto para usuários [19]. Para confirmação dos requisitos de desempenho e validação de possíveis alternativas tecnológicas de modificação de material ou design, faz-se uso de ensaios e testes para prever modos de falha, impacto sobre o desempenho do produto em aplicação e vida-útil do componente, garantindo características de durabilidade e confiabilidade dos componentes elastoméricos.

### 3.2 Formulação de compostos elastoméricos com NR

Uma formulação de borracha consiste em combinar borrachas e ingredientes para obter propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias para a aplicação desejada. Cada componente utilizado na mistura é denominado ingrediente e possui uma finalidade na formulação, gerando impacto direto nas propriedades, processabilidade e custo do composto. Na formulação, os ingredientes são apresentados na unidade phr (partes por cem partes da matriz polimérica de borracha). A escolha da borracha base se faz em função do tipo de aplicação da peça técnica, uma vez que cada elastômero apresenta características físicas e químicas específicas [3,13,20]. Os principais objetivos em estabelecer uma formulação são assegurar ao produto final as propriedades necessárias para que se satisfaçam as exigências de uso, alcançar as características essenciais para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis e obter processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível [13].

Para a produção do composto, os ingredientes devem ser misturados em equipamentos denominados misturadores, podendo ser abertos (cilindro) ou fechados (câmara de mistura), respeitando a ordem de adição, tempo de mistura e temperatura característica de cada ingrediente. A vulcanização é a mais importante reação em compostos elastoméricos, pois é quando ocorre o processo de reticulação e são formadas as ligações cruzadas, propiciando o aumento da resistência mecânica e resiliência do composto. Vários tipos de sistemas de cura podem ser aplicados conforme o tipo de elastômero, sendo no caso de vulcanização aplicado o sistema de cura por enxofre e aceleradores [21,20]. Os principais ingredientes de formulação estão brevemente apresentados a seguir.

#### a) Borracha natural:

A borracha natural (NR) é insaturada, de elevada massa molar e elevada viscosidade, obtida da coagulação do látex da árvore *Hevea Brasiliensis* (seringueira). Estão presentes em sua composição proteínas, cinzas, substâncias resinosas contendo umidade. No mercado estão disponíveis diversos tipos de borrachas naturais, sendo as variações entre elas decorrentes dos métodos de obtenção e preparação, impactando diretamente nas características de processamento e propriedades. Quimicamente, trata-se de um hidrocarboneto de fórmula  $(C_6H_8)_n$  com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em aproximadamente  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  e constituída de unidades estruturais cis-1,3-poliisopreno. Sofre o fenômeno de cristalização induzida, quando as cadeias poliméricas são submetidas a altas deformações, elevando a resistência à tração, ao rasgo e à abrasão. Possui alta resiliência,

sendo adequada para aplicações que necessitem de boa resistência à fadiga, baixo desenvolvimento de calor e aplicações dinâmicas como em pneus e coxins. Como desvantagens, pode-se citar a baixa resistência a temperaturas elevadas e ao contato com solventes e óleos minerais. Como sua viscosidade é relativamente elevada, para que seja processada de forma adequada é necessário submetê-la à mastigação preliminar e/ou utilizar peptizantes.

Os compostos de base NR são usualmente vulcanizados com enxofre e os processos de vulcanização realizados em temperaturas de até 160°C. Sua aplicação é voltada principalmente para pneus, peças técnicas, bicos de mamadeira, chupetas, solados, adesivos e artigos esportivos, farmacêuticos e hospitalares [15,21,22]. As principais classificações utilizadas para borrachas naturais são GEB (borracha granulada escura brasileira), STR (borracha tailandesa especificada tecnicamente), SMR (borracha malasiana especificada tecnicamente) e RSS (borracha de folha fumada) [23]

#### **b) Cargas:**

As cargas utilizadas em elastômeros são normalmente adicionadas em quantidades relativamente altas por razões técnicas ou econômicas, como indicado na norma ISO 1382. A aplicação de cargas altera a viscosidade do composto de borracha e acarretar aumento significativo de resistência mecânica, principalmente para cargas com diâmetro de partícula inferior a 1 µm e com grande área superficial específica, que favorece a interação com a matriz elastomérica. As cargas influenciam também na processabilidade do composto e no custo da formulação.

As cargas podem ser divididas em três tipos: Grupo 1 composto pelas cargas reforçantes ou ativas; Grupo 2 composto pelas cargas semi-reforçantes; Grupo 3 composto pelas cargas não reforçantes ou inertes. Cargas reforçantes ou ativas, por exemplo negros de fumo e sílicas, beneficiam consideravelmente as propriedades mecânicas do material, já as cargas não reforçantes ou inertes são normalmente de baixo custo e podem comprometer as propriedades mecânicas do composto vulcanizado.

Os principais fatores que impactam na capacidade de reforço de uma carga são a quantidade, o tamanho da partícula, a área superficial específica, sua estrutura e a atividade química superficial [24,25]. Os dois tipos de cargas mais efetivos para borrachas são o negro de fumo e a sílica, ambas consideradas como cargas reforçantes. Outras características importantes para uma carga é sua estrutura morfológica e química, e a capacidade de reforço é favorecida quando há afinidade entre a carga e a matriz elastomérica [20,22,26].

- **Negro de fumo:** Trata-se da carga mais comumente utilizada na indústria da borracha. É constituído essencialmente por carbono elementar e sua estrutura é formada por arranjos de partículas aproximadamente esféricas, com diâmetros variando entre 10 e 90 nm, unidas na forma de agregados. Quatro formas de agregados são conhecidas, sendo elas: esferoidal, elipsoidal, linear e ramificada. A forma do agregado influencia diretamente sua capacidade de reforço. Pela ASTM, os negros de fumo são classificados utilizando quatro dígitos, Nxyz, sendo “N” relacionado a normal, ou seja, que não haverá influência da carga na reação de vulcanização, “x” em relação ao tamanho de partícula e “yz” relacionada a estrutura do agregado, onde quanto maior for este valor, maior será a complexidade do agregado e maior será a capacidade de reforço [27]. A união de vários agregados forma uma estrutura maior conhecida como aglomerado. Aglomerados podem ser quebrados pelas forças cisalhantes durante o processo de mistura, já os agregados não, pois é a menor unidade dispersível do negro de fumo [28]. A compatibilidade química do negro de fumo com a matriz elastomérica ocorre durante o processamento por ação do cisalhamento, promovendo além do reforço a ação como pigmento, podendo este fator ser considerado um limitante quando há algum requisito de cor, pois apresenta cor preta;
- **Sílica:** Trata-se de uma importante carga de reforço principalmente devido ao pequeno tamanho de partícula. Possui estrutura similar a do negro de fumo partindo de uma partícula elementar esférica, estruturada na forma de agregados e aglomerados. Por apresentar forte interação carga-carga, decorrente das ligações de hidrogênio, tem forte tendência a formar aglomerados e adsorver materiais polares em sua superfície [27]. A presença de grupos silanóis na superfície da sílica reduz o grau de reforço em comparação ao negro de fumo em compostos elastoméricos apolares, assim, normalmente são necessários tratamentos de superfície utilizando organossilanos para compatibilização química de ligação entre carga e matriz, ou ainda pode-se adicionar o silano diretamente no processo de mistura do composto. Por tratar-se de uma carga branca, é usualmente aplicada em compostos cujo requisito de cor é uma exigência, pois permite que o composto apresente como base uma cor clara [11].

**c) Agentes de vulcanização:**

Os agentes de vulcanização, também conhecidos como agentes de cura, são responsáveis por promover o processo de reticulação que consiste na formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas da borracha. Para a vulcanização de compostos de base

NR, emprega-se tradicionalmente o enxofre em teores variando de 1,0 a 3,0 phr [13,29].

**d) Auxiliares de processo:**

Auxiliares de processo são aditivos utilizados com objetivo de reduzir a viscosidade do composto elastomérico e possibilitar uma produção com baixo consumo de energia. Estes aditivos são encontrados comercialmente na forma de peptizantes químicos e de agentes de escoamento ou de fluxo [20]. O peptizante é um auxiliar de processo cuja função é auxiliar na quebra das macromoléculas do elastômero durante a etapa inicial de processamento, com a finalidade de reduzir a viscosidade e favorecer a incorporação dos demais ingredientes. É empregado principalmente nas misturas com borracha natural (NR) e seu teor recomendado varia de 0,1 a 0,5 phr [13]. Já o agente de escoamento ou de fluxo, tem como função reduzir a viscosidade do composto, melhorando escoamento/fluxo, promovendo o deslizamento entre o composto e a superfície metálica do equipamento de mistura. O teor recomendado varia de 2 a 3 phr [29,30,31].

**e) Aceleradores:**

Aceleradores são substâncias que são utilizadas nas formulações de compostos de borracha com o objetivo de aumentar a velocidade de vulcanização e, conseqüentemente, diminuir o tempo necessário para atingir o índice de cura desejado. Um dos aceleradores mais utilizados é o CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida), devido ao fato de não produzir nitrosaminas e elevar de forma significativa a velocidade de cura com segurança [11,20,29,30].

**f) Plastificantes:**

Os plastificantes são aplicados com a finalidade de melhorar a processabilidade do composto de borracha, reduzindo a viscosidade, permitindo uma melhor incorporação e dispersão de ingredientes sólidos e cargas, além de reduzir o desenvolvimento de calor durante o processo de mistura. Seu uso pode influenciar diretamente nas propriedades mecânicas reduzindo a dureza, aumentando o alongamento e melhorando o desempenho a baixa temperatura, além de possuir ação sobre a temperatura de transição vítrea do material. São ingredientes que não atuam quimicamente na borracha, mas podem modificar suas características tanto na condição não vulcanizada quanto vulcanizada [29,20,30].

#### **g) Ativadores:**

Os ativadores são substâncias utilizadas em formulações de compostos de borracha com o objetivo de aumentar a eficiência de sistemas de cura por enxofre, ampliando o efeito dos aceleradores e aumentando a eficiência na formação de ligações cruzadas. Os ativadores tradicionalmente utilizados são óxido de zinco e ácido esteárico [20]. Na aplicação combinada desses ativadores, forma-se estearato de zinco, que é solúvel no sistema e disponibiliza íons de zinco livres que irão reagir com os aceleradores, contribuindo diretamente para o processo de reticulação e redução do tempo de processo [29,32].

#### **h) Agentes de proteção:**

Os agentes de proteção são adicionados ao composto de borracha buscando minimizar os efeitos de degradação causados pelo oxigênio e o ozônio, que reagem com o elastômero alterando sua estrutura e causando a quebra de ligações cruzadas acelerando o envelhecimento [20,29]. A presença de ozônio, mesmo em pequena quantidade, age diretamente na quebra das ligações duplas carbono-carbono, resultando no fendilhamento da borracha. Parafenilenodiaminas (PPD) são aditivos eficientes na redução da ação do ozônio. Já o oxigênio pode reagir com o elastômero causando a quebra de cadeias e de ligações cruzadas, sendo acelerado pelo calor e exposição à irradiação UV. Os ingredientes antidegradantes podem ser físicos, na forma de ceras, que possuem a capacidade de migrar para a superfície e formar uma barreira física de proteção contra o oxigênio e o ozônio, e químicos, que reagem com os agentes agressores impedindo sua ação sobre o composto de borracha. Em compostos com sistema de cura por enxofre, a taxa de oxidação é proporcional ao teor de enxofre na formulação [20].

### **3.3 Reticulação de compostos elastoméricos com enxofre**

A reticulação é um processo onde a estrutura química do composto elastomérico é modificada, e as cadeias poliméricas passam a estar ligadas entre si em vários pontos ao longo da cadeia por ligações cruzadas (*crosslinks*), formando uma rede tridimensional que impede o deslizamento entre as macromoléculas e confere ao material as propriedades elásticas. Tal propriedade confere ao material a capacidade de sofrer esforços mecânicos que, quando dentro de limites elásticos de resistência, permitem que o material retorne a forma original. Na Figura 2 é ilustrado o mecanismo de formação da rede elastomérica tridimensional através do processo de reticulação com o agente de cura enxofre, também denominado de vulcanização [29,33,34].



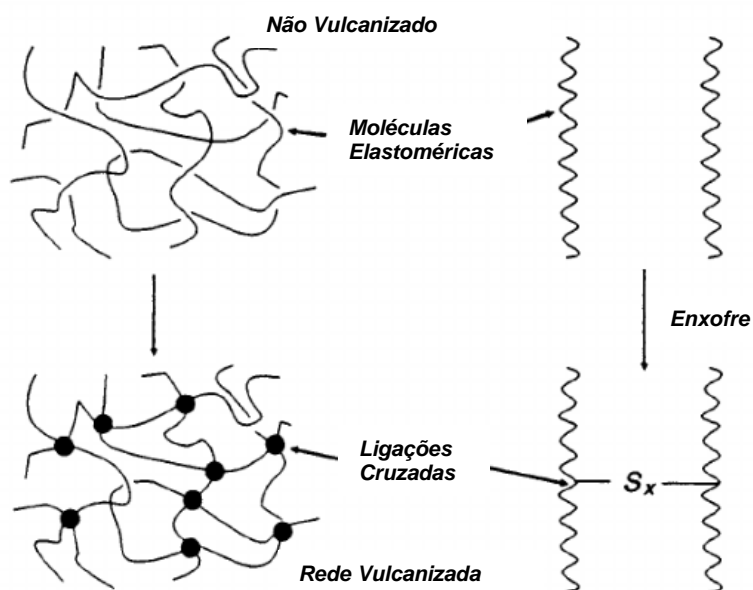


Figura 2 - Rede formada durante a reação de vulcanização. Adaptado de [34].

Para que a vulcanização ocorra de forma correta, a formulação do composto elastomérico deve incluir agentes de vulcanização, aceleradores e ativadores em teores adequados. Dentre os diversos tipos de agentes de vulcanização destaca-se o enxofre, utilizado como agente de cura em compostos elastoméricos insaturados, principalmente por sua versatilidade quando se trata de misturas envolvendo borracha natural e cargas como negro de fumo, sendo o principal responsável pela formação de ligações cruzadas classificadas como mono-, di- ou polissulfídicas na cadeia molecular. As monossulfídicas ( $-C-S-C-$ ) ocorrem quando um átomo de enxofre liga duas cadeias elastoméricas através de duas unidades de isopreno, as dissulfídicas ( $-C-S_2-C-$ ) quando dois átomos de enxofre ligam duas cadeias elastoméricas através de duas unidades de isopreno e as polissulfídicas ( $-C-S_x-C-$ ) ocorrem quando mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeias elastoméricas através de duas unidades de isopreno. A energia dessas ligações é de 285 kJ/mol, 267 kJ/mol e inferior a 267 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

O processo de vulcanização se dá quando o composto é submetido a altas temperaturas, sendo sua velocidade e eficiência de reação dependentes da temperatura e da razão adequada entre as quantidades de enxofre e sistema de aceleração. Os sistemas de reticulação podem ser classificados em convencional, semi-eficiente e eficiente [33], para uma razão entre aceleradores e enxofre entre 0,1 e 0,6, entre 0,7 e 2,5, e entre 2,5 e 12,0, respectivamente.

Contudo, é necessário um tempo para que a reação se complete, que pode ser determinado para temperaturas específicas por meio da análise da curva reométrica. Tempos superiores ao ideal para vulcanização podem gerar reversão do elastômero, efeito

que se refere à redução da densidade de reticulação devido à degradação do material, como ilustra a Figura 3 [33,35,36,37], neste caso exemplificando um composto elastomérico constituído por uma mistura de NR/BR.

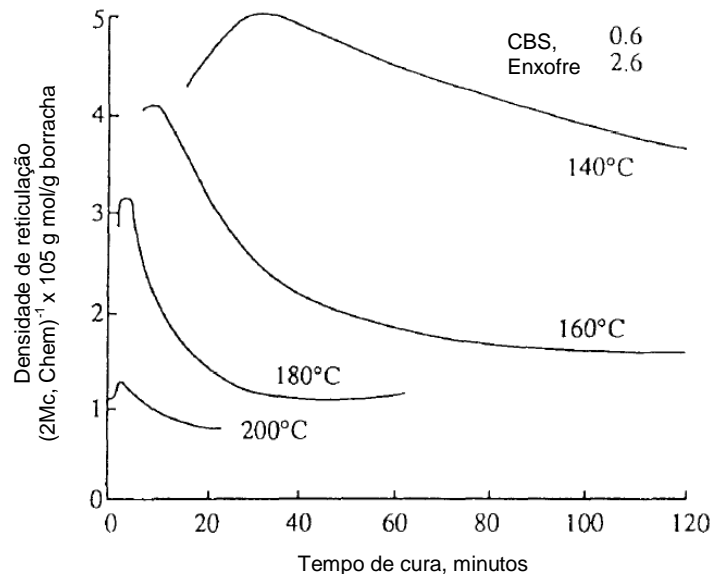


Figura 3 - Influencia da temperatura de vulcanização na densidade de reticulação de um composto elastomérico NR/BR. Adaptado de [33].

Grande parte das propriedades dos elastômeros são afetadas pelo aumento da quantidade de reticulações formadas (densidade de reticulação) durante o processo de vulcanização, sendo também influenciada pelo tipo de estrutura do reticulado, natureza do polímero, tipo e quantidade de carga adicionada, dentre outros [11]. Na Figura 4 são apresentados alguns efeitos da densidade de reticulação nas propriedades de elastômeros vulcanizados [29,38].

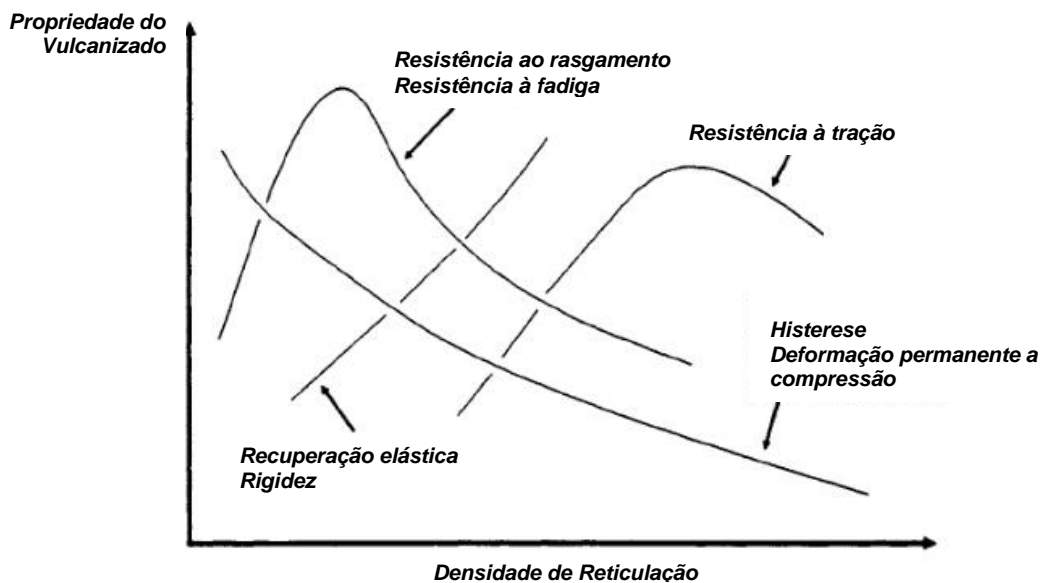


Figura 4 - Densidade de reticulação nas propriedades de vulcanizados. Adaptado de [37].

### 3.4 Silanização de cargas em compostos elastoméricos de base borracha natural

A aplicação direta de sílica precipitada e microesferas de vidro ocas em compostos de borracha, usualmente não levam a propriedades dinâmico-mecânicas satisfatórias devido à incompatibilidade entre as fases orgânica (matriz elastomérica) e inorgânica (carga - sílica e microesfera de vidro ocas). Cargas de base química formada por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) são polares e compostos elastoméricos de base borracha natural (NR) são apolares, portanto, incompatíveis, assim ligações na forma de ligações de hidrogênio, por contato direto entre carga e elastômero são facilmente desfeitas pela aplicação de cargas ou deformações. Considerando que tanto a sílica quanto a microesfera de vidro oca possuem composição basicamente formada por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), ambas apresentam grupos hidroxilas na superfície das partículas [39].

Buscando uma melhor interação elastômero-carga, duas abordagens se fazem possíveis, sendo elas: Modificação da composição elastomérica ou modificação da superfície da carga, que é considerada mais efetiva. A modificação da superfície da sílica pode ser realizada por adsorção física, que consiste na adsorção de substâncias químicas através de interações do tipo dispersiva polar, ácido-base e ligações de hidrogênio, podendo ser realizada com glicóis, glicerol, trietanolamina, aminas secundárias e aceleradores difenilguanidina (DPG) e di-*o*-totuilguanidina (DOPG), porém apresenta o inconveniente de estes agentes serem extraídos por solventes ou evaporados em altas temperaturas. Já para os compostos de alto teor de sílica, a modificação química da superfície é uma das alternativas mais utilizadas, fazendo uso de agentes monofuncionais (que atuam somente na carga) e bifuncionais (que atuam na carga e na matriz elastomérica). Apesar da modificação da sílica por agentes monofuncionais favorecer uma melhor dispersão e produção de materiais com baixa histerese, a baixa interação entre carga e matriz elastomérica resulta em módulos baixos e propriedades mecânicas insatisfatórias [11].

A modificação química da superfície da carga através do uso de agentes de acoplamento bifuncionais promove ligações químicas entre a superfície da carga e a matriz elastomérica, aumentando sua interação. Dentre os diversos agentes de acoplamento existentes, os mais importantes aplicados para sílica são os organossilanos bifuncionais com a fórmula química geral  $X_3-mRmSi(CH_2)_nY$ , onde X representa o grupo hidrolisável e Y representa o grupo funcional capaz de reagir diretamente com o elastômero, ancorando a cadeia polimérica à partícula de sílica. Os agentes de acoplamento de maior efetividade e comumente utilizados na indústria são os organossilanos mercaptopropiltrimetoxi, bis(trietoxisililpropil)disulfeto (TESTPD) e bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT), também conhecido e comercializado como Si69 [40]. A escolha do agente de acoplamento depende

do tipo de borracha e do sistema de cura escolhidos na formulação, sendo o TESPT (Si69) o mais utilizado em compostos de borracha natural e sistema de cura com enxofre. Na Figura 5 é apresentada a estrutura química do Si69 [41,42].

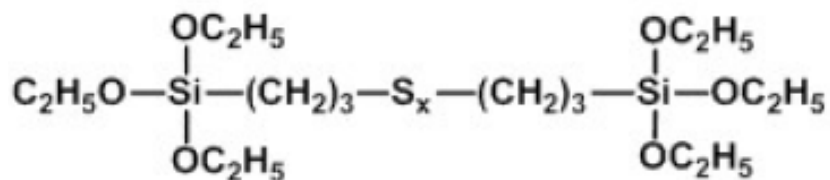


Figura 5 - Estrutura química do organossilano Si69 [41].

Os organossilanos são compostos orgânicos que possuem sua composição à base de silício, além de dois grupamentos ativos: um organofuncional que permite a união com a matriz orgânica e outro hidrolisável que reage com a matriz inorgânica [30,43]. A aplicação do Si69 pode ser realizada como pré-tratamento da carga ou *in situ*, quando o agente de acoplamento é adicionado ao composto elastomérico durante o processamento no misturador. Durante o processamento do composto e a vulcanização, o grupo organofuncional composto por enxofre é quebrado pela ação do calor e/ou ação do sistema de aceleração e reage com as cadeias do elastômero formando ligações covalentes mono-, di- ou polisulfídicas [10,39]. Na Figura 6 é demonstrado como ocorre o acoplamento entre a matriz elastomérica e a carga através da reação de silanização [11].

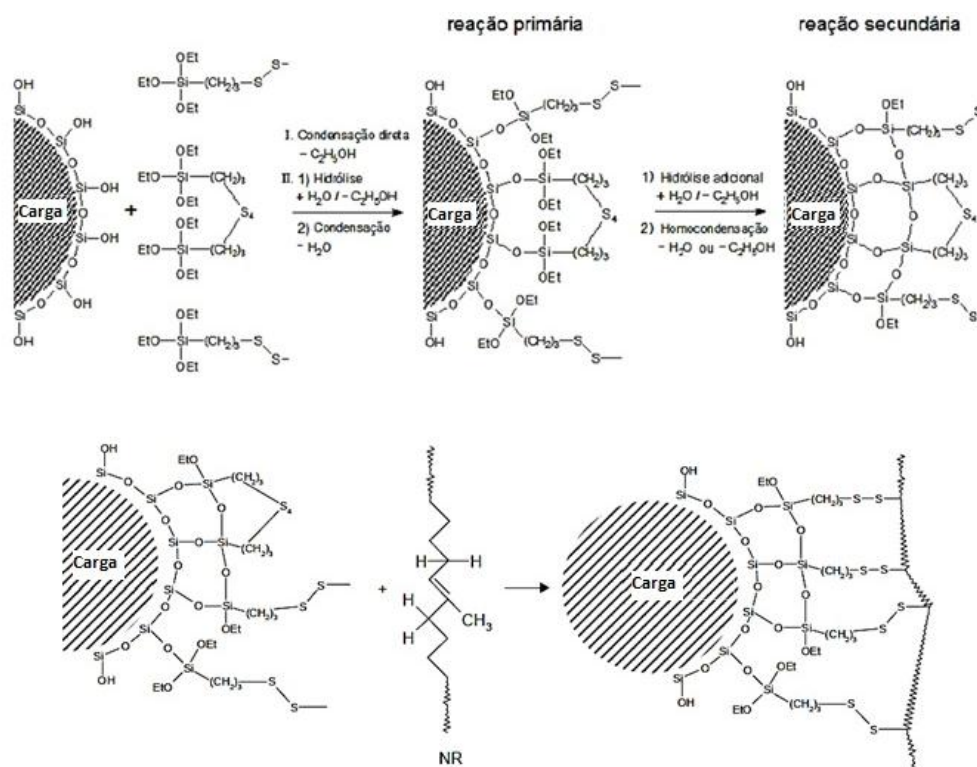


Figura 6 - Representação da reação de acoplamento (silanização) entre NR e carga.

Adaptado de [28].

A formação destas ligações covalentes entre a carga e o elastômero leva ao aumento da resistência à tração e do módulo em tração, redução na deformação permanente, aumento da resistência à abrasão e otimização das propriedades dinâmicas. Estas modificações ocorrem em função da intensidade da ligação e da imobilização gerada nos segmentos elastoméricos próximos à carga. Após ação do organossilano, a mobilidade de segmentos do elastômero próximo à interface com a carga é menor que na matriz elastomérica, gerando três regiões de mobilidade molecular, uma constituída pela matriz elastomérica com grande mobilidade, a segunda com menor mobilidade e próxima à periferia da carga e a terceira região, em contato com a carga, onde a mobilidade molecular é extremamente baixa (imobilizada) [12]. Pode-se assumir que o módulo da camada imobilizada é elevado e decresce gradualmente à medida que se afasta da superfície da carga, sendo que o tamanho da camada imobilizada é diretamente proporcional à intensidade de interação carga-matriz e à área superficial da carga. Assim sendo, a atividade superficial, a energia superficial e o tamanho das partículas da carga são fatores que influenciam diretamente nas propriedades finais do composto elastomérico [11,39].

Na aplicação do Si69 *in situ*, este é adicionado durante a etapa de processamento e mistura do composto. Por ação da temperatura ocorre difusão e adsorção das moléculas de organossilano para a superfície ativa da sílica, hidrólise dos grupos etoxi do agente de acoplamento, reação dos grupos etoxi com os grupos silanóis da sílica (reação primária) e reação de hidrólise dos grupos etoxi com as moléculas adjacentes do organossilano (reação secundária) [28].

Métodos de pré-tratamento utilizando sistemas sílica-organossilano têm sido estudados em matrizes elastoméricas [44,45]. A eficiência no pré-tratamento da superfície de sílica com organossilano TESPT (Si69), para aplicação em compostos elastoméricos, foi avaliada para diferentes temperaturas. O processo de tratamento consiste em diluir 1000 mL de etanol em 30 mL de água deionizada e ajustar o pH da solução para 4,5 com ácido acético. Foi adicionado o organossilano TESPT na solução e mantida em homogeneização por 10 h. Sílica foi então adicionada à solução na proporção de 100 partes para 8 partes de TESPT e a solução foi dividida e mantida em agitação por 48 h em diferentes temperaturas [46]. Após, a sílica foi submetida à secagem em uma estufa à vácuo. Identificou-se pelas análises de propriedades mecânicas que na temperatura de 50 °C a eficiência de modificação foi 62,2% maior que para outras temperaturas [47].

Durante o processo de mistura, cargas polares de base SiO<sub>2</sub> como a sílica apresentam energia superficial elevada devido à elevada concentração de grupos silanóis (-Si-O-H-) em sua superfície, que geram uma forte interação carga-carga e levam à floculação, um fenômeno físico reversível e indesejado de reaglomeração das cargas. A

floculação pode ser identificada pela análise da região inicial da curva reométrica (ASTM D5289-17), como demonstra a Figura 7, e seu efeito pode ser minimizado pelo uso de agentes de acoplamento do tipo organossilanos, que reduzem o número de grupos silanóis livres, melhorando a dispersão das cargas [11,27,48].

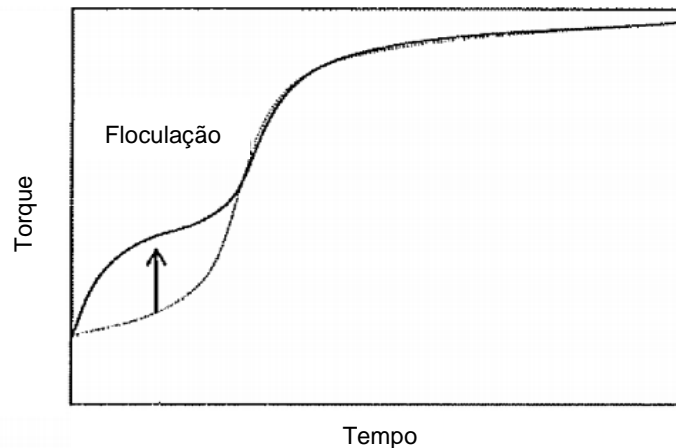


Figura 7 – Indicação do processo de floculação observado na curva reométrica. Adaptado de [48].

### 3.5 Processamento de compostos de borracha

Para a produção de um composto elastomérico, a mistura de diversos ingredientes deve ser realizada, fazendo-se uso de diversas técnicas de processamento, cada uma impactando diferentemente nas características finais do composto. Tais impactos podem ser físicos ou através de reações químicas, oriundos do tipo de técnica de mistura aplicada, condições de processo e etapas de processo e ordem de adição de ingredientes [29,39]. Os processos de mistura são complexos e dependem de inúmeros fatores [27]. Durante o processamento, as ligações são formadas enquanto os ingredientes são dispersos na matriz elastomérica, ocorrendo rapidamente nos primeiros minutos de mistura e aumentando com o tempo de processamento, principalmente pela ação do calor gerado pelo intenso cisalhamento. Com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da mobilidade dos segmentos elastoméricos e da taxa de difusão das cadeias poliméricas, possibilitando que migrem para posições mais favoráveis para adsorção físico-química [17,39].

A ordem de adição dos ingredientes é outro fator crítico na produção do composto de borracha, no entanto, a sequência de mistura continua sendo uma arte, baseada na conveniência operacional, processabilidade e propriedades finais do composto elastomérico curado, buscando a melhor interação e dispersão entre os ingredientes e viabilizando as reações químicas previstas para o composto. Quando agentes de acoplamento são utilizados (organossilanos), a forma de adição depende, dentre outras variáveis, da

viabilidade econômica do pré-tratamento e da capacidade do equipamento em eliminar o álcool formado durante o processo de silanização [39]. O processo de silanização é positivamente influenciado pela ação de temperatura [49].

Dentre as diversas formas de processamento existentes para a produção dos compostos elastoméricos, destacam-se os processos industriais tradicionais na indústria de elastômeros, em misturador aberto (equipamento tipo cilindro) e em misturador fechado (equipamento tipo Banbury) [50]. O tipo e parâmetros de processo aplicados na produção do composto elastomérico são de grande importância para a correta incorporação das microesferas de vidro ocas e mínima incidência de quebras, proporcionando máxima redução de volume, sendo necessário evitar altas pressões de trabalho e altas forças de cisalhamento. Também se deve evitar a adição das microesferas de vidro ocas em conjunto com outros ingredientes de alta dureza, tais como cargas, fibras, óxidos, etc. [3].

O misturador aberto é um equipamento basicamente composto por dois cilindros apoiados por mancais e alinhados entre si. Possuem sentido de rotação co-rotantes, com controle velocidade independente e sistema de afastamento regulável entre os cilindros. Sua temperatura é controlada usualmente com água ou óleo por um sistema de recirculação no interior dos cilindros [50,51]. Este equipamento caracteriza-se por trabalhar com baixas temperaturas e tensões de cisalhamento. Não é recomendado para misturas com adição direta do organossilano, pois não alcança temperaturas entre 145 °C e 155 °C, necessário para a reação de silanização.

A Figura 8a apresenta o comportamento do composto elastomérico durante o processo de mistura em um misturador aberto [49]. Neste, manter a integridade das microesferas de vidro ocas durante o processo de incorporação é um dos pontos críticos, para isto, recomenda-se manter o afastamento entre rolos mínimo de 5 a 10 vezes em relação ao diâmetro da partícula (Figura 8b), minimizando desta forma a quebra. Outros fatores como viscosidade do elastômero, massa molar, teor de ingredientes metálicos, tensão de cisalhamento entre rolos, temperatura de processo, sequência de adição e reações químicas também podem influenciar a incorporação dessas microesferas e produção do composto elastomérico. Devido à baixa densidade das microesferas de vidro ocas e ao grande volume de adição, é recomendada a adição em estágios buscando maior eficiência de incorporação [3].

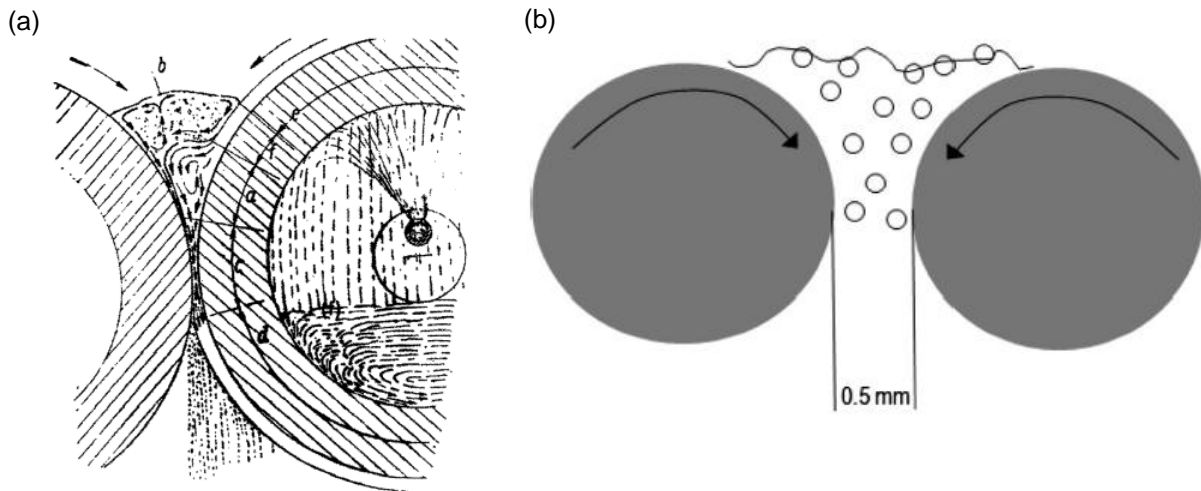


Figura 8 - Comportamento do composto elastomérico durante o processamento em misturador aberto: (a) sem MEVO, (b) com MEVO [3]

O misturador fechado é um equipamento que se caracteriza por permitir o processamento de compostos de borracha com altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento, condições consideradas positivas para processamento que envolva silanização. Também permite monitoramento e controle das condições de mistura de temperatura, torque e pressão interna da câmara. Este equipamento possui forma construtiva mais complexa que o misturador aberto e o processo de mistura ocorre em uma câmara de mistura por ação de dois rotores co-rotantes. O processo de alimentação dos ingredientes é realizado através de um funil e a pressão do sistema é aplicada através de um pilão localizado na parte superior do equipamento. A velocidade de rotação dos rotores pode ser controlada e a câmara pode ter a temperatura variada por resistências elétricas. Sua capacidade de processamento é limitada pelo volume útil da câmara e o fator de enchimento aplicado, usualmente entre 60% e 70%. Sua forma construtiva pode ser visualizada na Figura 9a e na Figura 9b é demonstrado o comportamento do composto elastomérico durante o processo de mistura. A região apresentada pela Figura 9b é de alto cisalhamento e de grande importância para uma mistura eficiente e boa dispersão dos ingredientes. As taxas de cisalhamento durante o processamento são dependentes do tipo de rotor aplicado [3,49,51].

Outros fatores que influenciam no processamento com silanização são ordem de adição dos ingredientes, controle de temperatura e tempo de silanização, tipo de rotor, fator de enchimento da câmara de mistura, injeção de ar na câmara de mistura, sistema de escape de gases e a posição do pilão. A faixa de temperatura indicada para reação de silanização com TESPT (SI69) é entre 140 °C e 155 °C. A temperatura de 145 °C é considerada moderada para a reação de silanização e a temperatura de 155 °C é bastante elevada e a reação pode ocorrer de forma bastante rápida, com tempo inferior a 1 min. Já



temperaturas superiores a 160 °C podem levar o composto à pré-vulcanização. A formação de etanol durante o processo de mistura reduz a eficiência e a taxa de reação de silanização, uma vez que o etanol é adsorvido pelo silanóis da sílica reduzindo a ação do organossilano sobre a sílica, além de condensar na parede da câmara de mistura, causando o deslizamento do composto resultando em mistura e resfriamento menos eficazes. O uso de sistema de escape de gases, de injeção de ar e um baixo fator de enchimento na câmara de mistura (abaixo de 0,7) são de grande importância para evaporação do etanol formado no processo de silanização [28].

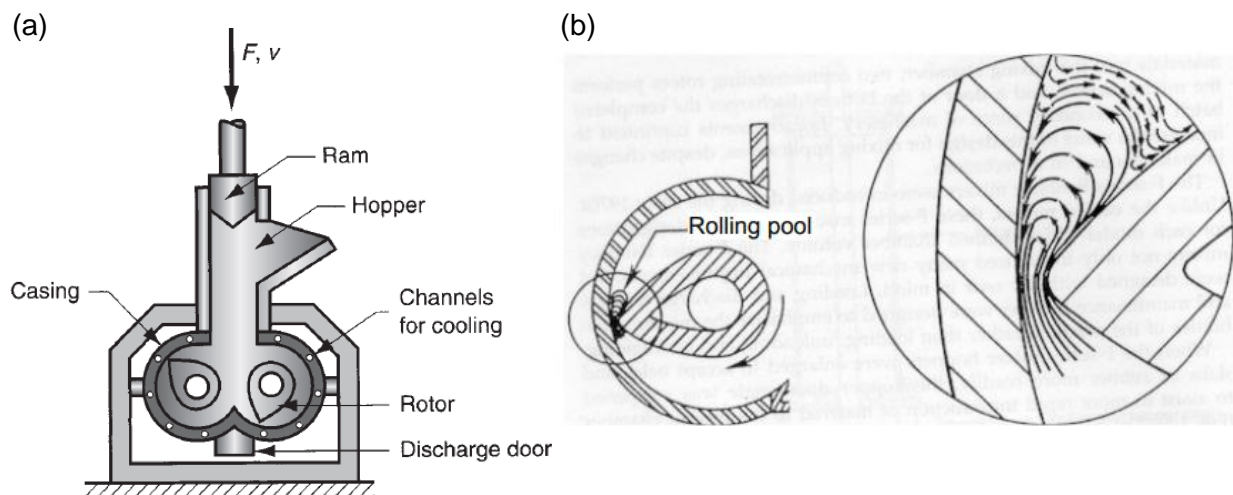


Figura 9 - Misturador fechado (Banbury): (a) Representação construtiva [51] e (b) Comportamento do composto elastomérico durante o processamento [49].

O uso de misturadores fechados é preferível na produção de compostos elastoméricos com ingredientes de baixa densidade como, por exemplo, microesferas de vidro ocas, evitando perdas de carga por suspensão no momento de sua adição, minimizando contato direto com a pele do operador ou por inalação. Quando se usa cargas de baixa densidade em altos teores de adição recomenda-se que a ordem de adição seja polímero, óleos e aditivos, buscando o preenchimento da câmara de mistura para que se tenha uma ação mais efetiva do cisalhamento, evitando problemas de distribuição e homogeneização no composto elastomérico. A escolha do tipo de rotor é um fator importante para reduzir o percentual de quebra das microesferas de vidro ocas. Os principais rotores para misturadores fechados são dos tipos sigma, Banbury (tangencial), cam e roller, apresentados na ordem crescente de tensões de cisalhamento geradas no processamento. Quando estão previstas altas tensões de cisalhamento, é recomendado o uso de microesferas de vidro ocas de maior resistência à compressão hidrostática, minimizando a incidência de quebras durante o processamento [3].

### 3.6 Polímeros e elastômeros com microesferas de vidro ocas

O sucesso da incorporação de microesferas de vidro ocas em compostos poliméricos e elastoméricos pode ser evidenciado pela redução da densidade do material resultante. No caso de quebra das microesferas, a redução de densidade será inferior à esperada. Em formulações complexas como compostos elastoméricos, a incorporação de novos materiais podem gerar reações inesperadas. Por exemplo, as microesferas de vidro ocas podem ter pH alto, entre 9,5 e 10, e podem influenciar o balanço químico da formulação, podendo ser necessários aditivos complementares para correção. Após a modificação, recomenda-se a análise do composto quanto às propriedades de cura e possíveis variações no seu comportamento decorrentes da modificação da formulação [3].

No setor de pneumáticos, existem patentes voltadas para a aplicação de microesferas de vidro em pneus com potencial de redução de densidade, alterações de propriedades físicas e otimização de formulação [3]. A patente US 7406990, registrada pela Goodyear, propõe o uso de microesferas de vidro ocas com densidade de 0,60 g/cm<sup>3</sup> com resistência à compressão isostática de 18 kPSI na parede lateral de pneu com o objetivo de redução de densidade [52]. A patente US US2009255613, registrada pela Goodyear, fornece um composto de banda de rodagem no qual são usadas microesferas de vidro ocas de alta resistência com agente de acoplamento tipo organossilano, possibilitando melhor desempenho, resistência ao desgaste e redução de densidade de 2 a 5% [53].

A patente KR20120021903, registrada pela Kolon Industries Co. Ltd, apresenta dados comparativos de desempenho entre compostos elastoméricos para solados de sapatos com e sem aplicação de microesferas de vidro ocas com objetivo de redução de densidade [54]. A patente WO201404455A1, registrada pela 3M Innovative Properties Company, apresenta uma composição de *masterbatch*, método de uso e composição de blendas elastoméricas com aplicação de microesferas de vidro, possibilitando até 6% de redução de densidade em solados de sapato, com boa retenção de propriedades físicas como resistência à abrasão e ao rasgo [55].

A patente 6096804, registrada pela Tyco Electronics UK Ltd., apresenta a aplicação de microesferas de vidro ocas em composições poliméricas de baixa densidade para isolamento de cabos elétricos de flutuação submarinos [56]. As microesferas de vidro ocas foram aplicadas em uma matriz elastomérica de silicone, obtendo-se melhora nas propriedades de isolamento térmico e propriedades mecânicas de resistência à tração e à compressão [57,58]. E a avaliação de compostos elastoméricos com matriz de silicone e diferentes teores de microesferas de vidro ocas quebradas mostrou um aumento da resistência à tração, redução da dureza Shore A e aumento da condutividade elétrica [59].

Microesferas de vidro ocas foram utilizadas nas condições sem e com pré-tratamento com organossilano, adicionadas em uma matriz elastomérica de silicone em teores de massa de até 9%, sendo avaliados os impactos sobre as propriedades mecânicas de resistência à tração, isolamento térmico e dinâmico-mecânicas. Os resultados de resistência à tração indicaram que a adição de microesferas leva ao aumento na rigidez do material e redução da capacidade de alongamento. Na análise dinâmico-mecânica, foi identificado que a adição de microesferas leva ao aumento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em decorrência do aumento da força de ligação entre matriz e microesfera, o que limita a deformação da fase elastomérica [60]. Métodos de tratamento de superfície foram avaliados considerando três formas distintas de preparação, avaliando a superfície das microesferas modificadas fazendo uso das análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), buscando identificar métodos de tratamento menos tóxicos [61].

Sistemas híbridos foram avaliados incorporando diferentes teores e proporções de microesferas ocas de sílica, cerâmica e vidro em uma matriz de silicone e avaliando o impacto nas propriedades de isolamento térmico e nas propriedades físico-mecânicas. Para os compostos com microesferas, foi observada a redução da densidade e aumento na dureza. Na resistência à tração foi identificada uma forte dependência entre a resistência da matriz, compatibilidade entre a matriz e partícula, além da forma e dispersão das partículas. Foi observada uma queda na resistência à compressão para os compostos com adição de microesferas de vidro e sílica, e aumento para os compostos com adição das microesferas cerâmicas, onde as duas primeiras apresentam menor resistência em comparação com a última. Isto indica que em compressão, a resistência do composto é diretamente impactada pela resistência da microesfera, ocorrendo o aumento caso as microesferas suportem as cargas e tensões geradas pelo esforço [62].

Foram realizados estudos sobre as formas de incorporação de microesferas de vidro ocas em compostos elastoméricos em misturadores aberto e fechado mostrando que o tipo e condições de processo influenciam na taxa de sobrevivência de microesferas de vidro, também sendo identificado que a adição de microesferas gera uma redução das propriedades de alongamento e resistência e aumento do módulo em tração [3]. A aplicação de microesferas de vidro ocas em compostos de borracha nitrílica (NBR) também permitiu otimizar as propriedades de barreira de gases [63] e foi identificado que sua modificação superficial com organossilano causa impactos significativos nas propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste [64].

Espumas poliméricas sintéticas para aplicação em núcleo de estruturas sanduíches foram avaliadas quanto à incorporação de microesferas de vidro ocas com capacidades

distintas de resistência à compressão hidrostática e sem ou com pré-tratamento com organossilano. Foram realizadas avaliações de compressão uniaxial e flexão em 3 pontos, e os resultados indicam que a incorporação de microesferas de vidro ocas aumentam de forma significativa as propriedades de resistência mecânica, em especial para as microesferas pré-tratadas, indicando um efeito relevante da interface microesfera/matriz polimérica no comportamento mecânico do material [65]. Estudos relacionados às análises de falha por microscopia foram realizados em corpos de prova de espuma sintética de estruturas sadúiche submetidas a esforços de compressão. Nestas análises, realizadas em diversos pontos de corpos de prova, foram observadas diferenças consideráveis, indicando variações de tensões e modos de falha localizados. Como característica geral, foi possível estabelecer que a presença de detritos oriundos de quebras de microesferas ocas na superfície da fratura confirma falha no modo de compressão, enquanto a ausência de detritos indica falha em condições de carga do tipo tração ou cisalhamento [66].

Em polímeros de poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram realizados estudos incorporando três tipos de microesferas de vidro ocas de diferentes densidade (baixa, média e alta), sendo a microesfera IM30K enquadrada como de alta densidade, em diferentes teores e aplicadas na forma não tratada e tratada. Apenas nos compostos com adição da microesfera IM30K foi observada uma redução na densidade indicando que a densidade da microesfera é determinante para a densidade final do composto. Também foi observada a influência inversamente proporcional entre o teor de microesferas não tratadas nos compostos e a resistência à flexão, sendo esta redução atenuada quando da aplicação das microesferas tratadas [4].

Modelos para simulação numérica de matrizes de resina epóxi com microesferas de vidro ocas foram desenvolvidos com o objetivo de prever a distribuição de tensões internas e avaliar o modo de falha no material compósito. Foi observado que as tensões sofridas pelas microesferas são maiores que as tensões desenvolvidas pela matriz, indicando que as microesferas são responsáveis por suportar grande parte da carga aplicada. As tensões máximas observadas na matriz estão localizadas nas regiões de contato acima e abaixo das microesferas, sendo estes também os locais de contato onde se observam pontos de origem de micro-trincas. Nas microesferas a região de maior tensão está localizada na linha periférica perpendicular à direção de aplicação da carga de compressão. No material compósito, a fração formada pelas microesferas é a mais rígida e a carga máxima admitida pelo corpo de prova é determinada pela fratura das microesferas. Foi determinado que o aumento do teor de microesferas leva a um aumento no módulo de Young, porém a deformação crítica é reduzida, correspondente ao pico tensão em compressão, indicando um aumento de rigidez e fragilidade do material. Na análise dos modos de falha, verificou-se

que teores menores de microesferas levam a falhas por propagação de trincas no sentido longitudinal da carga compressiva, já para altos teores de microesferas, devido sua proximidade dentro da matriz polimérica, observa-se a propagação de trincas no sentido diagonal da carga compressiva [67].

Análises utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram aplicadas para avaliação do tamanho de partícula, distribuição, morfologia e integridade das microesferas dispersas em matriz polimérica. Avaliando a superfície das microesferas na Figura 10, foi possível verificar a capacidade de adesão das microesferas na matriz polimérica, permitindo confirmar a eficiência de tratamentos superficiais. O aspecto superficial de microesferas não tratadas é liso e não é identificado contato na interface com a matriz polimérica. Já as microesferas tratadas apresentam superfície rugosa e a matriz polimérica encontra-se aderida à microesfera [3].

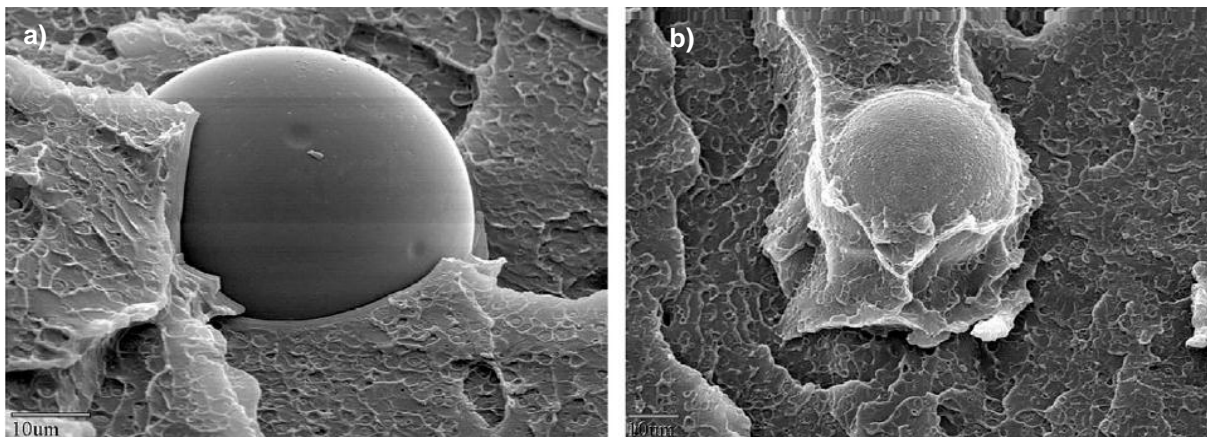


Figura 10 – Micrografia obtida por MEV apresentando níveis de adesão de MEVOs à matriz polimérica. MEVO sem tratamento (a), MEVO com tratamento (b) [3].

Na região de contato entre microesferas tratadas e a matriz polimérica com forte interação, foi constatada a existência de uma interface onde as moléculas poliméricas estão aderidas à superfície das partículas, apresentando propriedades físicas e elétricas diferenciadas. O impacto da interface nas propriedades do material compósito resultante é proporcional à fração volumétrica, tendo-se frações volumétricas altas para cargas de menor dimensão, e proporcional a intensidade da interação carga-polímero [68]. Estudos foram realizados adicionando diferentes teores de MEVOs em poli(butileno succinato) (PBS) e avaliando seus efeitos sobre as propriedades físicas, mecânicas e reológicas. Os resultados indicaram uma redução significativa na densidade do material compósito resultante, proporcional ao teor adicionado de MEVOs. Nas propriedades reológicas, a adição de MEVOs levou ao aumento do módulo de armazenamento ( $G'$ ), indicando um aumento da rigidez. A adição de MEVOs levou a uma redução da resistência à tração e ao aumento da rigidez representada pelo módulo de elasticidade [69].

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste estudo, foram utilizados os ingredientes de formulação listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Componentes de formulação

Tipo	Descrição	Fornecedor
Elastômero	Borracha natural NR SMR-L	Mafer Borracha
Auxiliar de processo	Peptizante PEPT 86 Auxiliar de processo Aflux 16	Quisvi Química Rhein Chemie
Sistema de ativação	Ativador Ácido esteárico Ativador Óxido de zinco	SGS Votorantin Metais S.A.
Agentes de proteção	Cera Parafínica Prozone Antiozonante 6PPD Antioxidante TMQ	Proquitec Arlanxeo Willing Chem
Agente de vulcanização	Enxofre Duplamente Ventilado	Basile Química
Acelerador	Sulfenamida CBS	Willing Chem
Carga	Negro de fumo N 550 MEVO VS5500 MEVO IM16K	Columbian Chemicals 3M Advanced Materials 3M Advanced Materials
Agente de acoplamento	Bis(trietoxissililpropil)tetrassulfeto Si69	Evonik

Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades dos dois modelos de MEVOs escolhidos para este estudo, indicando suas principais diferenças.

Tabela 2 – Propriedades das MEVOs

Propriedade	VS5500	IM16K
Resistência à compressão, PSI	5.000	16.000
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,38	0,46
Tamanho de partícula, µm	≈40	≈20

### 4.2 Pré-tratamento de microesferas de vidro ocas

A superfície de parte das microesferas de vidro ocas VS5500 e IM16K foi modificada por meio de pré-tratamento com organossilano Si69 considerando as seguintes etapas:

- Secagem das microesferas de vidro ocas em estufa convencional, com circulação forçada de ar, na temperatura de 200 °C por 4 h;
- Preparação de solução contendo 1000 mL de etanol, 30 mL de água deionizada e 10 g de organossilano Si69, com ajuste de pH para 4,5 com ácido acético e homogeneização por agitação a 170 rpm na temperatura de 50 °C durante 2 h;

- c) Adição 100 g de microesferas de vidro ocas secas na solução homogeneizada e agitação a 200 rpm na temperatura de 50 °C por 48 h;
- d) Filtragem e secagem das microesferas de vidro ocas modificadas em estufa convencional, com circulação forçada de ar, na temperatura de 200 °C por 4 h.

### 4.3 Formulação dos compostos de borracha

A formulação de referência utilizada para os compostos elastoméricos avaliadas neste estudo é baseada em uma formulação típica para produção de componentes automotivos, com a base de borracha natural, com boa resistência mecânica e à fadiga. Na Tabela 3 e Tabela 4 são apresentadas as identificações e características de cada formulação desenvolvida para processamento em misturador fechado e aberto, respectivamente.

Tabela 3 - Identificação das formulações desenvolvidas em misturador fechado

Identificação	Características da formulação
NRF	Composto de referência produzido em misturador fechado
1VF	Composto produzido em misturador fechado com substituição de 10% em volume de MEVO VS5500
1VSF	Composto produzido em misturador fechado com adição de organossilano Si69 <i>in situ</i> e substituição de 10% em volume de MEVO VS5500
1VMF	Composto produzido em misturador fechado com substituição de 10% em volume de MEVO VS5500 modificadas
1IF	Composto produzido em misturador fechado com substituição de 10% em volume de MEVO IM16K
1ISF	Composto produzido em misturador fechado com adição de organossilano Si69 <i>in situ</i> e substituição de 10% em volume de MEVO IM16K
1IMF	Composto produzido em misturador fechado com substituição de 10% em volume de MEVO IM16K modificadas

Tabela 4 - Identificação das formulações desenvolvidas em misturador aberto

Identificação	Características da formulação
NRA	Composto de referência produzido em misturador aberto
1VA	Composto produzido em misturador aberto com substituição de 10% em volume de MEVO VS5500
1VSA	Composto produzido em misturador aberto com adição de organossilano Si69 <i>in situ</i> e substituição de 10% em volume de MEVO VS5500
1VMA	Composto produzido em misturador aberto com substituição de 10% em volume de MEVO VS5500 modificadas
1IA	Composto produzido em misturador aberto com substituição de 10% em volume de MEVO IM16K
1ISA	Composto produzido em misturador aberto com adição de organossilano Si69 <i>in situ</i> e substituição de 10% em volume de MEVO IM16K
1IMA	Composto produzido em misturador aberto com substituição de 10% em volume de MEVO IM16K modificadas
2IA	Composto produzido em misturador aberto com substituição de 20% em volume de MEVO IM16K
2IMA	Composto produzido em misturador aberto com substituição de 20% em volume de MEVO IM16K modificadas

Na Tabela 5 são apresentadas as formulações dos compostos elastoméricos estudadas, considerando a formulação de referência e a adição das MEVOs nas diferentes condições propostas.

Tabela 5 - Formulações dos compostos elastoméricos (em phr)

Ingrediente	NRF e NRA	1VF e 1VA	1VSF e 1VSA	1VMF e 1VMA	1IF e 1IA	1ISF e 1ISA	1IMF e 1IMA	2IA	2IMA
NR SMR-L					100,0*				
PEPT 86					0,3*				
Ácido esteárico					1,0*				
Óxido de zinco					5,0*				
Aflux 16					2,0*				
Cera Parafínica					2,0*				
6PPD					2,0*				
TMQ					1,0*				
N 550					30,0*				
Enxofre					2,0*				
CBS					1,5*				
VS5500	-	5,8	5,8	-	-	-	-	-	-
VS5500 Mod	-	-	-	5,8	-	-	-	-	-
IM16K	-	-	-	-	6,95	6,95	-	13,9	-
IM16K Mod	-	-	-	-	-	-	6,95	-	13,9
Si69	-	-	0,46	-	-	0,56	-	-	-
Total	146,80	152,60	153,06	152,60	153,75	154,31	153,75	160,70	160,70

\*Todas as formulações contém.

#### 4.4 Processamento dos compostos de borracha

A borracha natural sólida comercial na forma polimerizada, sofre beneficiamento por mastigação com o objetivo de aplicar esforços de cisalhamento e ocasionar a quebra física e química, reduzindo a rigidez do elastômero e facilitando as etapas posteriores de processamento e mistura.

Nesta etapa, o uso de peptizantes contribui na prevenção de reações entre as ligações moleculares quebradas no elastômero. O processamento dos compostos de borracha foi realizado em duas condições, em misturador fechado ou em misturador aberto, descritos separadamente a seguir.

##### 4.4.1 Processamento em misturador fechado

O processamento em misturador fechado foi realizado em uma câmara de mistura tipo Banbury da marca HAAKE, modelo Rheomix 3000, equipado com rotores tangenciais. A câmara possui volume livre de 379 cm<sup>3</sup> e foi aplicado um fator de enchimento de 70%. O equipamento foi programado para uma velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm e uma temperatura inicial da câmara de 95 °C. A sequência de adição dos ingredientes foi



realizada conforme segue:

- a) Elastômero e peptizante;
- b) Sistema de ativação e agentes de proteção;
- c) MEVO e agente de acoplamento;
- d) Negro de fumo;
- e) Auxiliar de processo.

Após estabilização do torque, aumentou-se a velocidade de rotação dos rotores para 90 rpm até atingir a temperatura de 145 °C, sendo esta mantida por 4 min, não ultrapassando 155 °C.

Os aceleradores foram adicionados em etapa posterior, em misturador aberto, marca Copé, programado para uma razão de rotação de 1:1,4 (velocidade do cilindro dianteiro de 18 rpm e velocidade do cilindro traseiro de 25,2 rpm) e temperatura inicial de processamento de 50 °C. Este procedimento é usual quando o processamento em misturador fechado atinge altas temperaturas. A aceleração do composto em misturador aberto, em temperatura inferior a 70 °C, previne a pré-vulcanização do composto durante a etapa de processamento.

#### **4.4.2 Processamento em misturador aberto**

O processamento em misturador aberto foi realizado em um equipamento do tipo cilindro, marca Copé. Para o processamento, o equipamento foi programado para uma razão de rotação de 1:1,4 (velocidade do cilindro dianteiro de 18 rpm e velocidade do cilindro traseiro de 25,2 rpm) e temperatura inicial de processamento de 50 °C. Para minimizar as taxas de cisalhamento sobre as microesferas, estas foram adicionadas como último ingrediente da sequência de adição e as condições de processamento do equipamento modificadas para uma razão de rotação de 1,0 (velocidade do cilindro dianteiro em 18 rpm e velocidade do cilindro traseiro em 18 rpm) e afastamento entre cilindros de 1,0 mm. A sequência de adição dos ingredientes foi:

- a) Elastômero e peptizante;
- b) Sistema de ativação e agentes de proteção;
- c) Negro de fumo;
- d) Auxiliar de processo;
- e) Acelerador;
- f) Agente de vulcanização;
- g) Redução da razão de rotação para 1:1 e afastamento entre cilindros de 1,0 mm;
- h) Adição das MEVOs e agente de acoplamento.

#### 4.5 Propriedades de cura

As propriedades de cura foram determinadas conforme a norma ASTM D5289-17 em um equipamento RPA (*Rubber Process Analyser*), fabricante Alpha Technologies, modelo RPA 2000 [29], na temperatura de 140 °C, amplitude de oscilação de  $\pm 0,5^\circ$ , frequência de 100 cpm e tempo de análise de 30 min.

Os compostos produzidos foram vulcanizados por compressão, em prensas hidráulicas com controle de temperatura nos platôs, segundo a norma ASTM D3182-16. O tempo de vulcanização foi definido conforme o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), determinado através das propriedades de cura (4.5), e tempo adicional conforme a geometria da peça vulcanizada. Na Tabela 6 são apresentadas as condições de vulcanização aplicadas para cada geometria de peça utilizada.

Tabela 6 - Condições de vulcanização

Peça	Dimensões	Tempo	Temperatura	Pressão específica
Placa	150 x 150 x (2 $\pm$ 0,2) mm	$t_{90}+2$ min	140 °C	110 kgf/cm <sup>2</sup>
Cilindro	$\varnothing(19\pm 0,2) \times (24\pm 1)$ mm	$t_{90}+5$ min		

#### 4.6 Propriedades físico-mecânicas e análise em microscópio eletrônico de varredura

As propriedades físicas e mecânicas dos compostos foram determinadas conforme detalhado a seguir:

- a) **Densidade:** A densidade dos compostos de borracha vulcanizados foi determinada conforme a norma ASTM D297-15 pelo método hidrostático. As medições foram realizadas na temperatura de (23 $\pm$ 2) °C e umidade relativa de (50 $\pm$ 5)%.
- b) **Dureza Shore A:** A dureza dos compostos na condição vulcanizada foi determinada em um durômetro digital tipo Shore A conforme a norma ASTM D2240-15<sup>e1</sup>. As medições foram realizadas à temperatura de (23 $\pm$ 2) °C, umidade relativa de (50 $\pm$ 5)%, com auxílio de suporte, em corpos de prova empilhados em 3 camadas e tempo de leitura de 1 s.
- c) **Resistência à Tração:** Os ensaios de resistência à tração foram realizados conforme a norma ASTM D412-16 em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, modelo DL 2000, equipada com célula de carga com capacidade de 1 kN e extensômetro para medições de grandes deformações. Corpos de prova Tipo C foram vazados de placas vulcanizadas utilizando uma faca de corte calibrada, no sentido longitudinal ao sentido de laminação do composto. O ensaio foi realizado à temperatura de (23 $\pm$ 2) °C, umidade relativa de (50 $\pm$ 5)% e a uma velocidade de 500 mm/min.

- d) Resistência ao Rasgo: Os ensaios de resistência ao rasgo foram realizados conforme a norma ASTM D624-00(2012) em uma máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL 2000, equipada com célula de carga de 1 kN. Os corpos de prova foram vazados de placas vulcanizadas utilizando uma faca de corte calibrada, com sentido longitudinal paralelo ao sentido de laminação do composto, e geometria Tipo C conforme a norma ASTM D624-00(2012). O ensaio foi realizado à temperatura de  $(23\pm 2)$  °C, umidade relativa de  $(50\pm 5)\%$  e a uma velocidade de 500 mm/min.
- e) Resistência à Compressão: Ensaios de compressão foram realizados segundo a norma ASTM D575-91(2018) em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 23-30, equipada com platôs planos e célula de carga de 30 kN. Os corpos de prova foram vulcanizados no formato cilíndrico com dimensões de  $\varnothing(17,8\pm 0,1)$  e altura de  $(25\pm 0,15)$  mm. O ensaio foi realizado à temperatura de  $(23\pm 2)$  °C, umidade relativa de  $(50\pm 5)\%$ , e com velocidade de 12 mm/min, sendo os corpos de prova submetidos a 3 ciclos de compressão com deformação de 30%. A deformação foi calculada em relação à altura inicial ( $h_0$ ) dos corpos de prova.
- f) Taxa de integridade das microesferas: Foi determinada pelo percentual de quebra das microesferas decorrente do processo de mistura e vulcanização foi calculado através da Equação 1 [3].

$$\% \text{ Volume MEVO Quebradas} = \frac{(\rho_{MEVO}) \times (\rho_2 - \rho_1) \times 100}{W_{f-MEVO} \times \rho_1 \times \rho_2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:  $\rho_{MEVO}$  = densidade da MEVO, em g/cm<sup>3</sup>;  $\rho_1$  = densidade teórica do composto com MEVO sem quebras, em g/cm<sup>3</sup>;  $\rho_2$  = densidade real do composto com MEVO, em g/cm<sup>3</sup>;  $W_{f-MEVO}$  = fração de massa de MEVO no composto.

- g) Propriedades Dinâmicas: A análise de propriedades dinâmicas foi realizada à temperatura de  $(23\pm 2)$  °C, seguindo as recomendações apresentadas na norma ASTM D5992-96(2018). Foi utilizada uma máquina para ensaios dinâmicos marca MTS, modelo 831.50, equipada com platôs de compressão, célula de carga com capacidade de 1 kN e sistema de medição LVDT. Os corpos de prova testados foram vulcanizados no formato cilíndrico com dimensões  $\varnothing(17,8\pm 0,1)$  e altura de  $(25\pm 0,15)$  mm. As análises foram realizadas no modo de varredura na faixa de frequência de 20 – 200 Hz. Em motores de quatro tempos, com quatro cilindros, a faixa de frequência é de 20 – 200 Hz considerando a faixa de rotações de 600 – 6000 rpm, usual de carros de passeio [70]. Para simular o processo de vibração nessa faixa de frequência, aplicou-se o tipo de onda senoidal e uma amplitude de deslocamento ( $A_d$ ) de  $\pm 0,1$  mm [71]. A força média ( $F_m$ ) foi definida pela tensão necessária para aplicação de 25% de deformação no 3º ciclo do ensaio de

compressão da amostra [39,72,73].

As propriedades resultantes da análise dinâmica são expressas em termos de:

- Módulo de armazenamento ( $E'$ ): Propriedade do material que corresponde à componente elástica do sistema viscoelástico, responsável pela conversão da energia aplicada para a deformação em energia potencial elástica. É a componente do sistema viscoelástico que se encontra em fase com a aplicação da vibração;
- Módulo de perda ( $E''$ ): Propriedade do material que corresponde à componente viscosa do sistema viscoelástico, responsável pela conversão da energia aplicada para a deformação em calor. É a componente do sistema viscoelástico que se encontra fora de fase com a aplicação da vibração;
- Delta ( $\delta$ ): Propriedade também conhecida como Ângulo de Perda ou Ângulo de Fase, representa o ângulo de defasagem entre a deformação imposta e a tensão resultante medida. Esta defasagem se dá devido ao comportamento viscoelástico do elastômero.
- Módulo dinâmico ( $E^*$ ): Propriedade do material que relaciona o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo de perda ( $E''$ ).
- Tan Delta: Propriedade também conhecida como Fator de Perda ou *Loss Factor*, representa a razão matemática entre  $E''$  e  $E'$ , como mostra a Equação 2:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Equação 2}$$

- Coeficiente de amortecimento (C): Propriedade do material relacionada à conversão de energia mecânica em calor quando submetido a uma deformação. No caso de elastômeros, esta propriedade está relacionada à histerese e ao comportamento viscoelástico, e é representada pela Equação 3:

$$C = \frac{K^* \cdot \sin \delta}{W} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: C = coeficiente de amortecimento, em N.s/mm;  $K^*$  = rigidez complexa, em N/mm;  $\delta$  = ângulo de fase, em graus; w = velocidade angular, em rad/s.

- Transmissibilidade (Tr): Representa a razão de transferência de vibração do corpo de prova ou artefato [74] e é calculada a partir da Equação 4:

$$Tr = \sqrt{\frac{C^2 \cdot w^2 + K'^2}{(K' - m \cdot w^2)^2 + C^2 \cdot w^2}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: Tr = transmissibilidade, adimensional; w = velocidade angular, em rad/s; C = coeficiente de amortecimento, em N.s/mm;  $K'$  = rigidez de armazenamento, em N/mm; m = massa aplicada sobre o corpo de prova, em kg.

- Histerese: Perda de energia sofrida pelo elastômero quando submetido à deformação cíclica. É representada pela elipse de histerese, onde a área da elipse corresponde à conversão de energia mecânica em calor.

Para avaliação da integridade, interação e dispersão entre as MEVOs e a matriz elastomérica, foi avaliada a morfologia da superfície em duas condições, sendo elas na região de fratura dos corpos de prova de tração e na região de fratura criogênica, por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL, modelo JSM-6010LA. A análise foi realizada aplicando uma diferença de potencial de 15 kV, distância de trabalho (WD) de 12 mm, *spot size* (SS) de 30 e detector de sinal de elétrons secundários (SEI). As ampliações aplicadas foram entre 100 e 1000 vezes.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Densidade e taxa de sobrevivência de microesferas de vidro ocas

Como característica principal em avaliada, buscou-se uma redução da densidade dos compostos elastoméricos produzidos em decorrência da adição de microesferas de vidro ocas durante a etapa de processamento. Para tanto, foi pretendido alcançar uma alta taxa de integridade das microesferas ao final das etapas de processamento e vulcanização. Na Figura 11 são comparadas as densidades dos compostos de referência e dos compostos com adição de MEVO produzidos em misturador fechado (a) e aberto (b). A linha tracejada indica a redução teórica de densidade esperada considerando a aplicação das MEVOs.

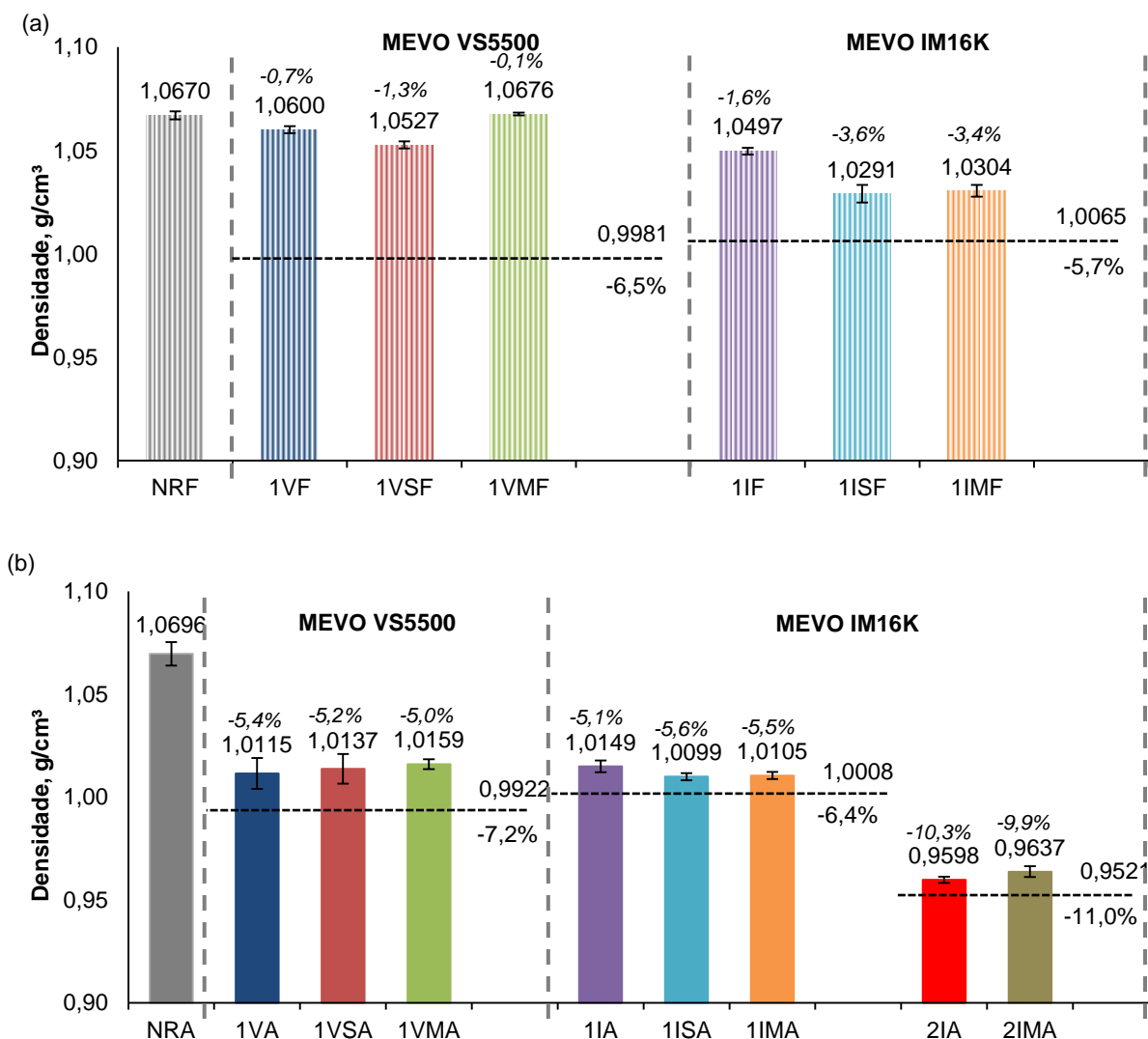


Figura 11 – Densidade dos compostos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.

Da mesma forma que observado por Bayram *et al.* [4] e Zhao *et al.* [62], a adição de microesferas ocas reduz a densidade do material, porém a partir dos resultados obtidos, foi identificada uma influência direta do modo de processamento nos resultados. Mesmo aplicando as recomendações de sequência de processamento destacados por Amos [3], que sugere a adição das MEVOs de forma gradual, sem a presença de outros ingredientes rígidos, buscando reduzir os danos sobre as MEVOs, os resultados de densidade dos compostos produzidos em misturador fechado indicam uma alta incidência de quebras de microesferas em decorrência de altas pressões e tensões de cisalhamento na câmara de mistura entre as paredes da câmara e os rotores tangenciais.

A taxa de integridade para a microesfera de vidro oca VS5500, cuja resistência hidrostática é de 5.500 PSI, é menor que para a microesfera de vidro oca IM16K, cuja resistência hidrostática é de 16.000 PSI. Já os resultados de densidade obtidos para os compostos produzidos em misturador aberto indicam uma quebra de microesferas comparativamente menor, tanto para os compostos produzidos com a VS5500 como para a IM16K, possivelmente em decorrência das menores pressões de processamento e taxas de cisalhamento aplicadas por este modelo de misturador.

Na Figura 12 são apresentados os resultados estimados de quebra de microesferas após a produção dos compostos em (a) misturador fechado e (b) misturador aberto. O percentual de quebra de microesferas decorrente do processo de mistura e vulcanização foi calculado através da Equação 1.

Optou-se por não dar sequência aos testes com processamento em misturador fechado, pois este se mostrou inadequado para o processamento dos compostos com microesferas de vidro ocas com tensões de resistência hidrostática de até 16.000 PSI.

Para os compostos produzidos em misturador aberto, os compostos com IM16K apresentaram maior taxa de sobrevivência que com VS5500, mostrando que as pressões e tensões de cisalhamento ainda são excessivas até para microesferas de vidro ocas com tensões de resistência hidrostática de 16.000 PSI. Estes resultados levaram a realização de experimentos com teores maiores de MEVO, da ordem de 20% de substituição, somente para a microesfera de vidro oca IM16K.

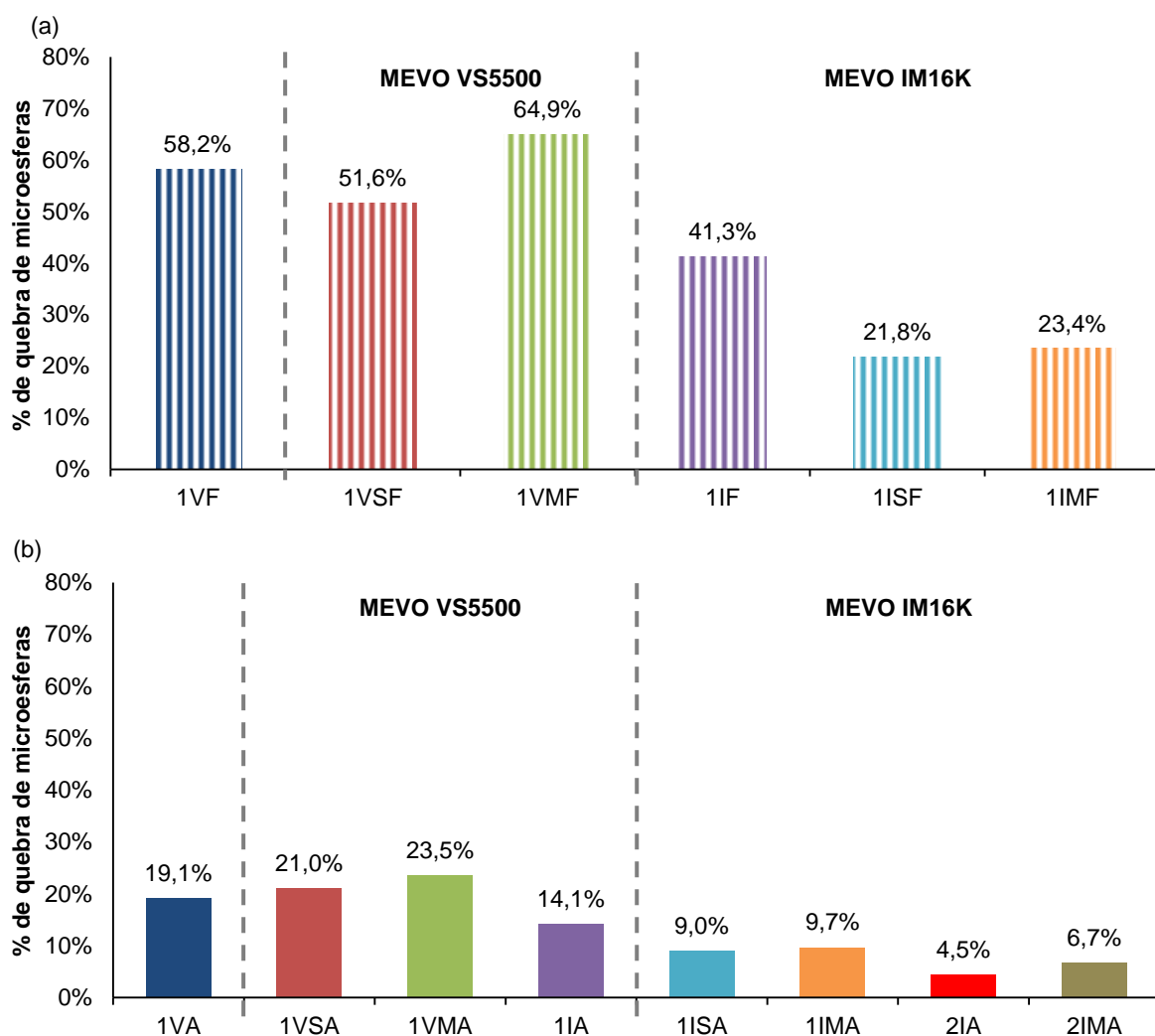


Figura 12 - Percentual estimado de quebra de microesferas com a produção dos compostos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.

## 5.2 Propriedades reológicas

Os resultados das propriedades de cura determinados por RPA para os compostos produzidos em misturador fechado e aberto, são apresentados na Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente, e as curvas de variação do torque em função do tempo destes compostos são apresentadas na Figura 13. Para os compostos produzidos em misturador fechado e com adição de MEVOs, há uma redução na viscosidade representada na curva reométrica pelo torque mínimo ( $M_L$ ), e um pequeno aumento no torque máximo ( $M_H$ ) e nos tempos de processo ( $t_{s1}$  e  $t_{s10}$ ) e tempo ótimo cura ( $t_{90}$ ) em relação ao composto de referência (NRF). A velocidade de cura, representada pela taxa de incremento do torque em  $t_{50}$ , apresentou aumento pouco significativo em relação ao composto de referência (NRF), não afetando significativamente o comportamento de cura dos compostos.



Os resultados estão coerentes com o observado por Li *et al.* [69] para compostos produzidos em misturador aberto, onde verificou-se um aumento significativo do torque mínimo ( $M_L$ ) indicando um aumento na viscosidade do material proporcional ao teor de adição das MEVOs em comparação com o composto de referência (NRA). Este comportamento também foi identificado para torque máximo ( $M_H$ ) e  $\Delta$  torque ( $M_H - M_L$ ). Não foi observada uma influência significativa nos resultados de toque mínimo ( $M_L$ ), torque máximo ( $M_H$ ) e  $\Delta$  torque ( $M_H - M_L$ ), entre os compostos com aplicação de organossilano ou microesferas de vidro ocas modificadas.

Tabela 7 - Propriedades de cura dos compostos elastoméricos produzidos em misturador fechado

Propriedade	NRF	1VF	1VSF	1VMF	1IF	1ISF	1IMF
Torque mínimo (ML), dN.m	0,8	0,7	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
Torque máximo (MH), dN.m	13,8	15,0	15,6	15,3	14,6	14,9	15,3
Delta Torque (MH-ML), dN.m	13,0	14,3	15,1	14,8	14,0	14,4	14,8
Tempo de segurança I ( $t_{s1}$ ), min	5,5	6,0	6,6	8,0	7,6	6,7	7,4
Tempo de segurança II ( $t_{s10}$ ), min	5,7	6,2	7,0	8,4	7,8	7,0	7,7
Tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), min	11,1	11,1	12,4	13,9	13,0	11,8	12,5
Taxa de incremento do torque em $t_{50}$ , dNm/min	3,1	3,4	3,4	3,4	3,4	3,7	3,8

Tabela 8 - Propriedades de cura dos compostos elastoméricos produzidos em misturador aberto

Propriedade	NRA	1VA	1VSA	1VMA	1IA	1ISA	1IMA	2IA	2IMA
Torque mínimo (ML), dN.m	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5
Torque máximo (MH), dN.m	13,1	15,6	15,7	15,7	15,9	15,7	16,1	18,5	19,7
Delta Torque (MH-ML), dN.m	12,8	15,3	15,4	15,4	15,6	15,3	15,6	18,0	19,2
Tempo de segurança I ( $t_{s1}$ ), min	6,2	6,1	6,1	6,0	5,1	5,4	5,7	5,5	5,7
Tempo de segurança II ( $t_{s10}$ ), min	6,4	6,3	6,3	6,2	5,3	5,6	5,9	5,8	6,1
Tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), min	12,1	11,3	11,5	11,0	10,4	10,1	10,5	9,8	10,5
Taxa de incremento do torque em $t_{50}$ , dNm/min	2,7	3,5	3,4	3,6	3,6	4,2	4,1	5,2	5,2

Entre o composto de referência (NRA) e os compostos com MEVOs, foram identificadas pequenas reduções nos tempos de seguranças  $t_{s1}$  e  $t_{s10}$  e nos tempos ótimos de cura ( $t_{90}$ ). Isto pode estar relacionado ao maior tempo de processamento dos compostos com microesfera de vidro, que leva a uma maior história térmica destes compostos, que faz com que eles tenham uma maior tendência a serem materiais mais acelerados. Já a velocidade de cura, representada pela taxa de incremento do torque em  $t_{50}$ , apresentou um aumento significativo para os compostos com microesferas de vidro ocas em relação ao composto de referência, indicando uma possível influência da silanização, intensificando a ação do sistema de vulcanização. Pelo aumento da velocidade de cura, é compreensível a redução do tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ). Diante disto, considera-se como benéfico que o tempo

de segurança ( $t_{s1}$ ) tenha se mantido com certo grau de estabilidade, não impactando diretamente no processo produtivo.

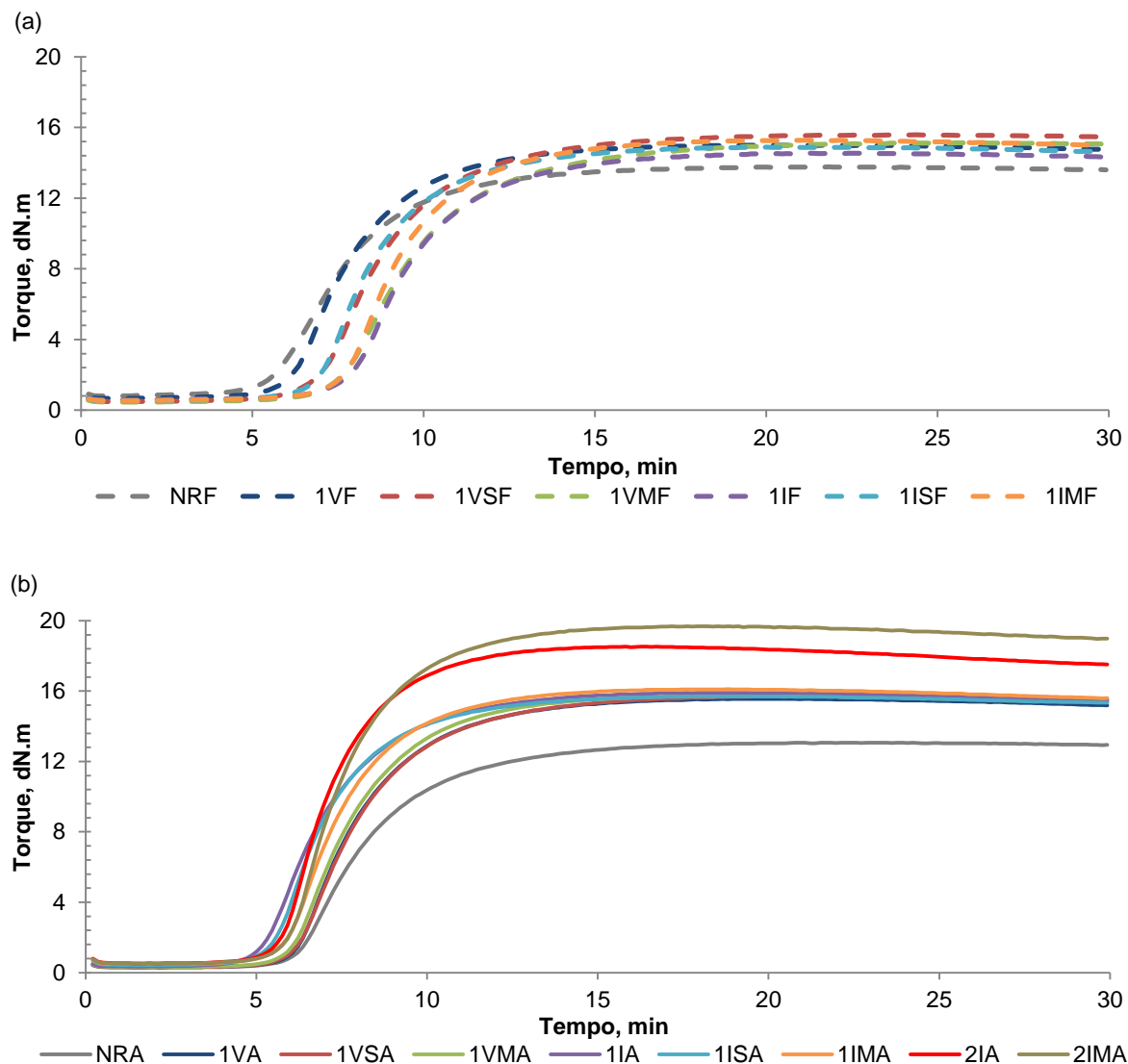


Figura 13 – Curvas reométricas obtidas para os compostos elastoméricos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.

### 5.3 Efeito da adição de microesferas de vidro ocas nas propriedades mecânicas

Os resultados de dureza Shore A (ASTM D2240), propriedades em tração (ASTM D412-C) e resistência ao rasgo (ASTM D624-C), determinadas para os compostos produzidos em misturador fechado e aberto, são apresentados na Tabela 9 e Tabela 10 respectivamente. Os resultados de dureza são apresentados separadamente na Figura 14, para os compostos produzidos em misturador fechado e misturador aberto, e as linhas de referência indicam os limites superior e inferior de variação em relação à linha base definida considerando  $(60 \pm 5)$  Shore A.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos produzidos em misturador fechado

Propriedade	NRF	1VF	1VSF	1VMF	1IF	1ISF	1IMF
Dureza, Shore A							
Mediana	56,0	57,6	58,5	59,8	58,2	59,0	58,8
Desvio padrão	0,16	0,30	0,31	0,29	0,26	0,41	0,50
Módulo 50%, MPa							
Mediana	1,48	1,58	1,65	1,83	1,38	1,49	1,57
Desvio padrão	0,10	0,02	0,061	0,23	0,051	0,036	0,016
Módulo 100%, MPa							
Mediana	2,69	2,67	2,67	3,37	2,34	2,47	3,00
Desvio padrão	0,22	0,025	0,16	0,42	0,085	0,080	0,048
Módulo 200%, MPa							
Mediana	6,76	6,33	6,76	8,57	6,07	6,37	6,62
Desvio padrão	0,63	0,035	0,42	0,99	0,20	0,22	0,18
Módulo 300%, MPa							
Mediana	12,7	11,7	12,5	16,1	11,7	12,2	12,5
Desvio padrão	1,3	0,059	0,79	2,0	0,56	0,45	0,37
Tensão na ruptura, MPa							
Mediana	29,8	24,8	23,7	22,2	23,9	23,6	23,0
Desvio padrão	1,8	0,81	1,3	1,4	0,96	0,86	0,70
Alongamento na ruptura, %							
Mediana	484	470	454	366	458	450	441
Desvio padrão	12	11	33	20	15	17	10
Resistência ao rasgo, N/mm							
Mediana	69,3	59,0	56,9	50,6	53,6	44,2	48,1
Desvio padrão	2,5	4,1	1,7	1,1	3,6	2,3	3,8

Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos produzidos em misturador aberto

Propriedade	NRA	1VA	1VSA	1VMA	1IA	1ISA	1IMA	2IA	2IMA
Dureza, Shore A									
Mediana	56,9	60,1	60,6	60,2	58,8	57,8	59,1	59,9	56,2
Desvio padrão	0,28	0,62	0,56	0,33	0,33	0,23	0,46	0,49	0,60
Módulo 50%, MPa									
Mediana	1,64	1,39	1,64	1,94	1,27	1,36	1,67	1,10	1,95
Desvio padrão	0,04	0,04	0,02	0,05	0,04	0,04	0,15	0,05	0,08
Módulo 100%, MPa									
Mediana	3,00	2,44	2,71	3,48	2,15	2,21	3,14	1,97	3,10
Desvio padrão	0,052	0,16	0,078	0,052	0,020	0,083	0,14	0,017	0,13
Módulo 200%, MPa									
Mediana	7,07	5,77	6,10	6,46	5,58	5,72	6,50	5,25	5,64
Desvio padrão	0,066	0,45	0,30	0,25	0,13	0,22	0,35	0,053	0,33
Módulo 300%, MPa									
Mediana	13,1	10,7	11,1	11,4	10,9	11,0	12,4	10,3	10,6
Desvio padrão	0,09	0,87	0,65	0,60	0,35	0,42	0,74	0,094	0,61
Tensão na ruptura, MPa									
Mediana	22,8	20,2	19,1	20,2	21,7	21,8	22,4	17,0	15,6
Desvio padrão	3,7	0,35	0,33	0,21	1,1	0,56	1,9	0,47	1,2
Alongamento na ruptura, %									
Mediana	420	447	420	433	451	453	431	407	373
Desvio padrão	43	20	14	17	19	17	28	7,3	17
Resistência ao rasgo, N/mm									
Mediana	64,8	42,9	51,1	53,8	41,1	39,4	45,5	33,4	40,3
Desvio padrão	4,9	1,8	3,7	3,3	1,8	2,6	3,2	1,8	1,7

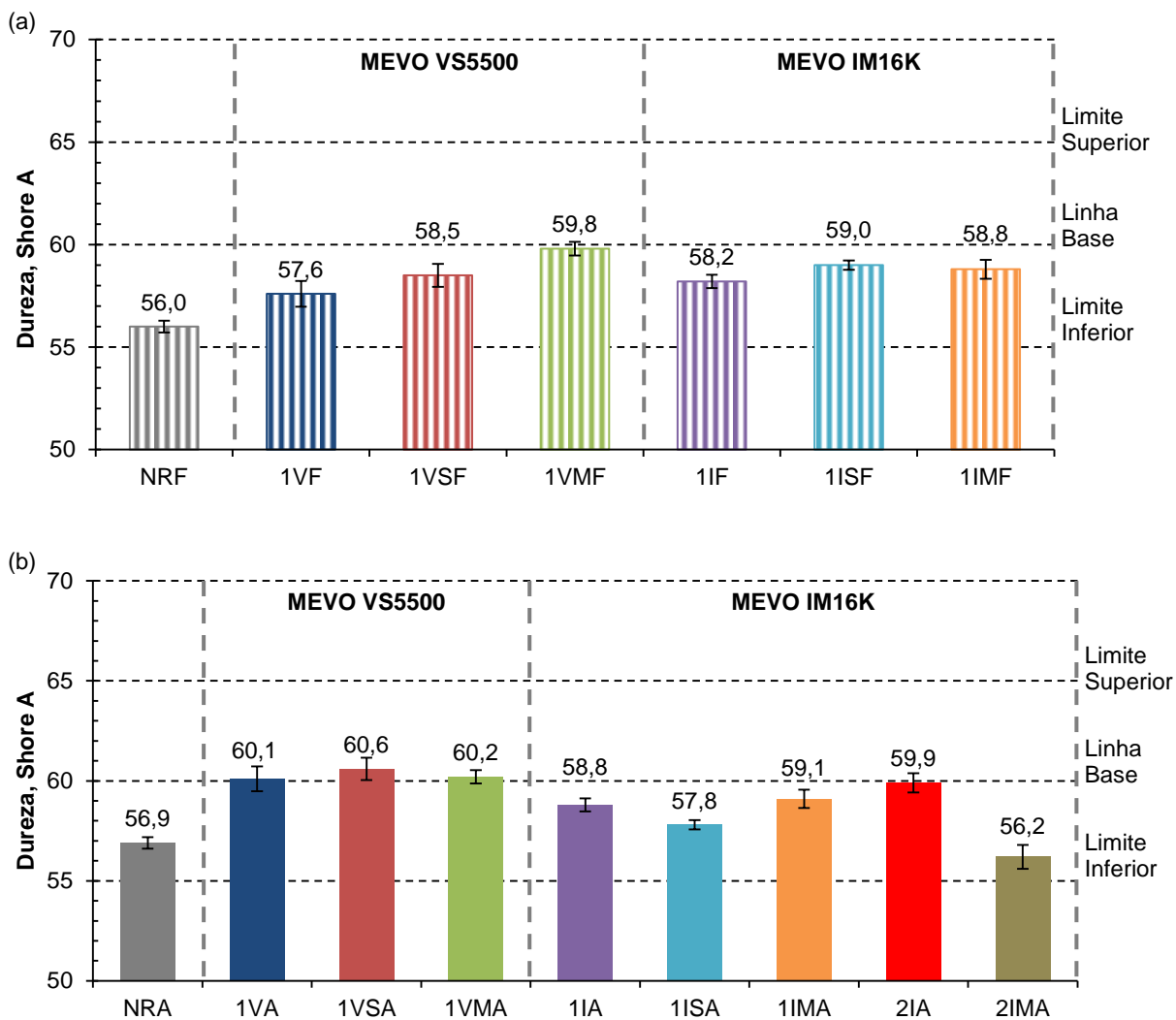


Figura 14 – Durezas obtidas para os compostos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.

Conforme observações realizadas por Hu [59], notou-se que com exceção do composto 2IMA, que os compostos com MEVOS apresentam um aumento de dureza em relação aos compostos de referência (NRF e NRA), o que pode ser explicado pela maior rigidez das esferas de vidro em relação à matriz polimérica, tipo de elastômero e de organossilano utilizados. O aumento de dureza foi observado inclusive para os compostos 1VSF e 1VMF, cujos percentuais de quebra de MEVOs foram superiores a 50%. De forma geral, os aumentos observados foram inferiores a 4 pontos de dureza Shore A, indicando uma ação significativa das MEVOs e do organossilano sobre a rigidez do material em compressão, conforme observado por Huang [67]. Os aumentos de dureza identificados para todos os compostos permaneceram dentro dos limites especificados com base na norma ASTM D2000-18, atentando-se ao fato de que as durezas obtidas para os compostos elastoméricos de referência (NRF e NRA) estiveram entre 56 e 57 Shore A, próximas ao limite inferior estabelecido como requisito.

As curvas de comportamento mediano em tração representativas de cada composto produzido em misturador fechado e em misturador aberto, são apresentadas separadamente na Figura 15. Evidencia-se a influência da adição das MEVOs nas características em geral e a ação do organossilano contribuindo para uma maior força de ligação entre as MEVOs e a matriz elastomérica, possibilitando uma melhor retenção de propriedades a exemplo do que havia sido constatado por Park [55].

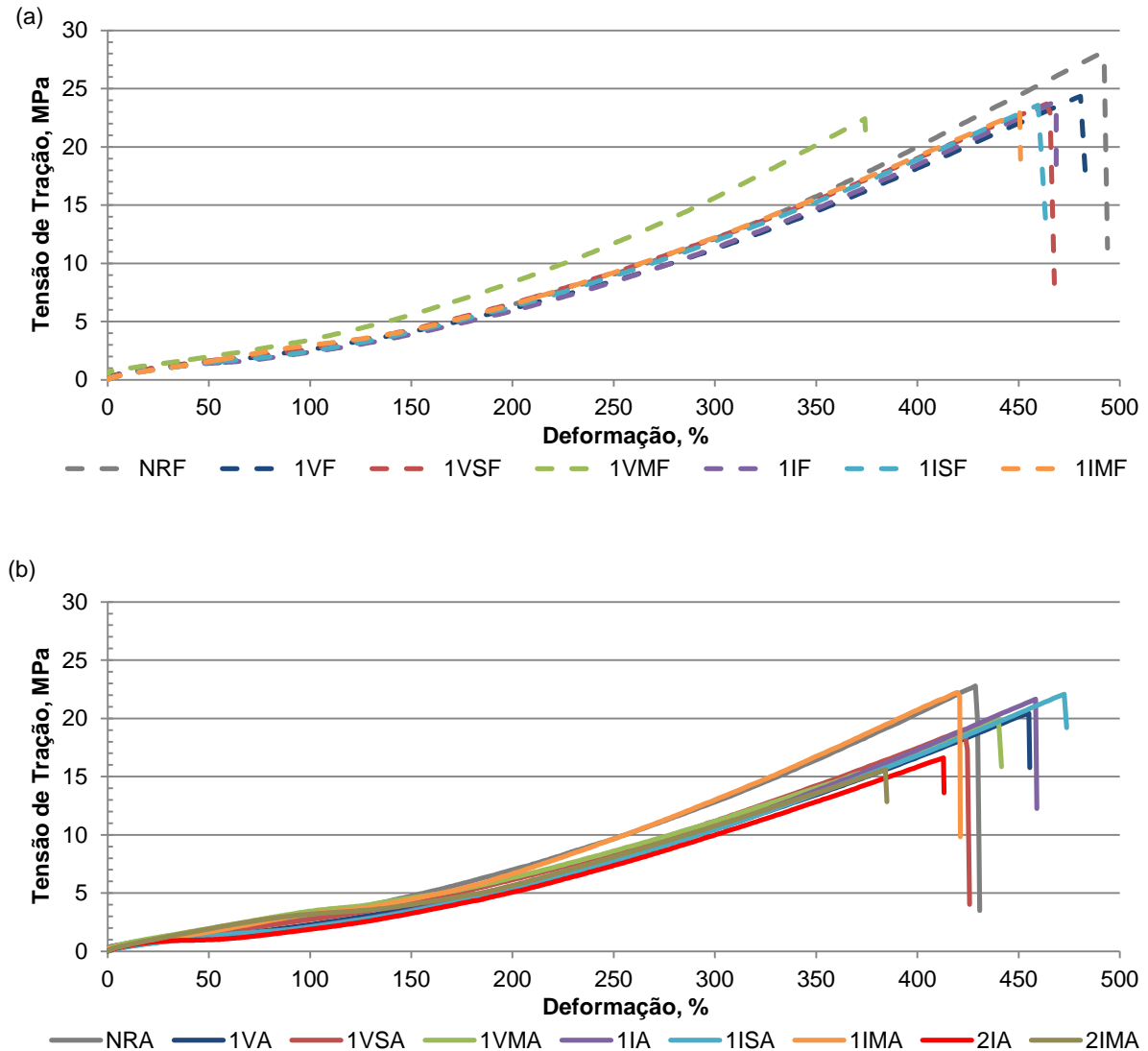


Figura 15 - Curvas medianas de resistência à tração obtidas para os compostos elastoméricos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.

Em relação ao uso do organossilano, a condição de pré-tratamento das microesferas modificando sua superfície gerou maior ganho em comparação com a adição do organossilano *in situ*. Uma das possíveis causas para a adição do organossilano *in situ* ter se mostrado menos eficiente, está no fato de que as microesferas de vidro ocas e o organossilano foram adicionados ao final do processamento em misturador aberto, em uma

condição de menor cisalhamento e temperatura, e o tempo de processamento pode não ter sido suficiente para a homogeneização do organossilano no composto, não permitindo a completa reação de silanização. Por outro lado, as microesferas modificadas por pré-tratamento apresentarem organossilano ligado à sua superfície, bastando o contato com o sistema de vulcanização do composto enxofre (agente de vulcanização) e alta temperatura a que o material foi exposto no momento de confecção das diferentes peças vulcanizadas para estabelecer a ligação com a matriz elastomérica. Para os compostos produzidos com adição de microesferas sem organossilano e sem pré-tratamento, houve queda na resistência à tração possivelmente em função da incompatibilidade entre a microesfera e a matriz elastomérica. Neste caso, as microesferas atuam como defeitos e agentes propagadores de falha, reduzindo a resistência do material.

Para os compostos com adição de 20% de microesferas de vidro, a influência do organossilano é ainda mais evidente, como pode ser visto para os módulos de 50% e 100%. Porém, aumentou-se também a quantidade de ligações covalentes ente microesferas e matriz elastomérica e, conseqüentemente, intensificou-se o efeito de imobilização de segmentos elastoméricos. Este efeito torna o material mais frágil, reduzindo a tensão e o alongamento na ruptura, conforme observado em estudos realizados por Amos [3], Li *et. al.* [69] e Chen *et. al.* [60].

As curvas obtidas no ensaio de resistência ao rasgo, representativas de cada composto produzido em misturador fechado e em misturador aberto, são separadamente apresentadas na Figura 16. Os resultados de resistência ao rasgo dos compostos produzidos em misturador aberto indicam uma influência direta da aplicação de microesferas de vidro ocas VS5500 e IM16K na fragilização do material, reduzindo significativamente a resistência e a capacidade de alongamento. No processamento em misturador aberto, os compostos com MEVOs VS5500 sem organossilano apresentaram queda significativa da resistência ao rasgo, que entretanto foi reduzida pela aplicação do silano (tanto por pré-tratamento como por adição *in situ*), indicando uma ação direta do organossilano na retenção desta propriedade. Assim como observado por Guo [64], a aplicação de organossilano no pré-tratamento das MEVOs IM16K impactou diretamente na resistência à tração e auxiliou na retenção da resistência ao rasgo.

Por ser uma propriedade bastante sensível à presença de falhas/defeitos, e considerando que as microesferas de vidro ocas podem se comportar como agentes de nucleação e propagação de falha, é compreensível a significativa redução da resistência ao rasgo. Cabe ressaltar que a ação do organossilano nas microesferas modificadas permitiu uma melhor ligação entre a superfície da microesfera e a matriz elastomérica, minimizando a redução da resistência ao rasgo.

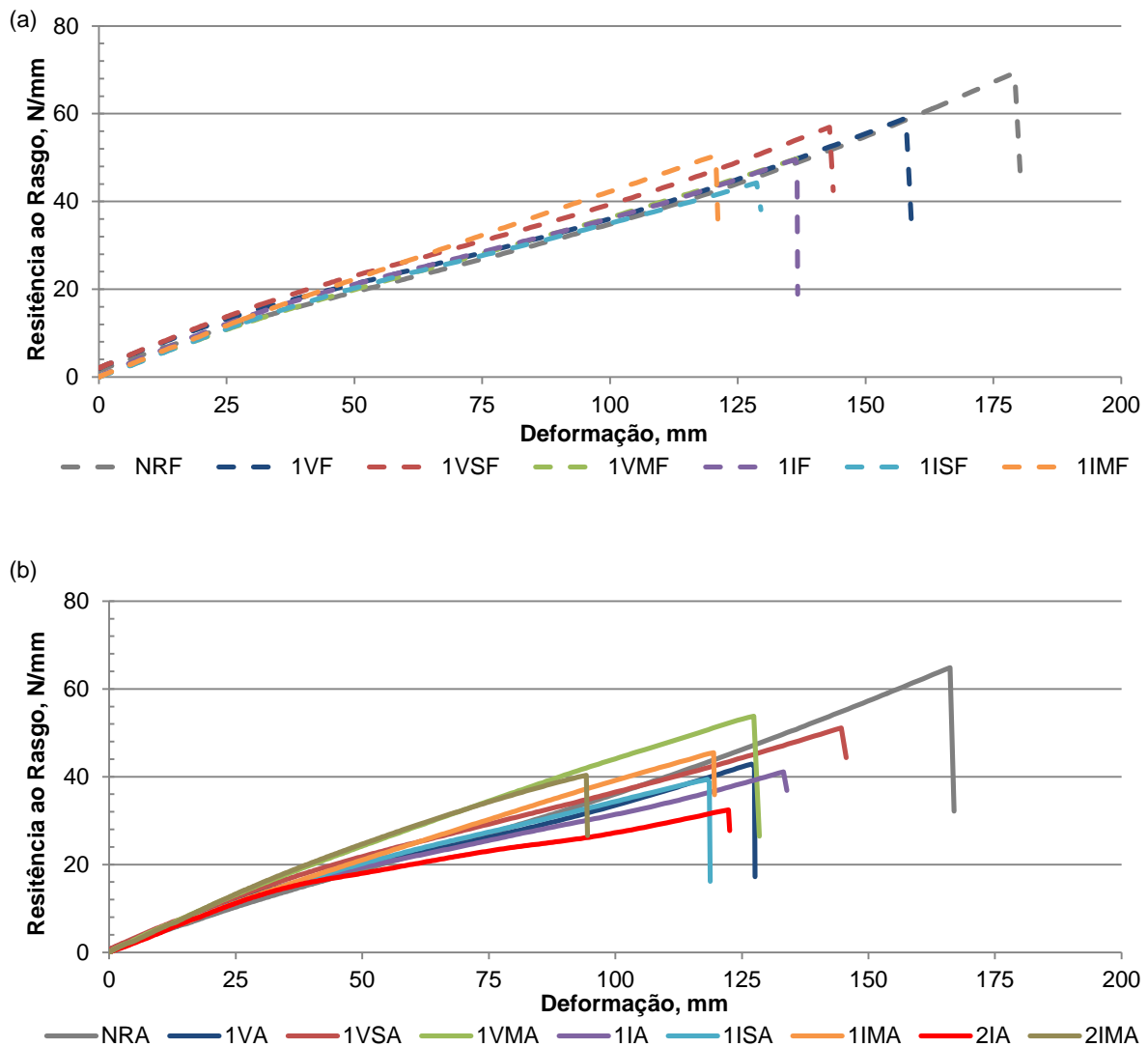


Figura 16 - Curvas medianas de resistência ao rasgo obtidas para os compostos elastoméricos produzidos em: (a) misturador fechado e (b) misturador aberto.

Uma avaliação global dos resultados obtidos até esta etapa indica um melhor desempenho para os compostos produzidos em misturador aberto com adição de microesferas de vidro ocas IM16K modificadas. Por este motivo, selecionou-se os compostos 1IMA e 2IMA para as análises de resistência à compressão e propriedades dinâmicas. Para possibilitar a comparação de desempenho, foram também analisados os compostos NRA, 1IA e 2IA.

Na Tabela 11 e na Figura 17 são apresentados os resultados de tensão de compressão para os compostos produzidos em misturador aberto com adição de microesferas de vidro ocas IM16K e IM16K modificadas. De forma similar à observada por Zhao *et. al.* [57] e Brown *et. al.* [58], verificou-se que a adição de microesferas de vidro IM16K acarretou no aumento da tensão de compressão, sendo este efeito intensificado para as microesferas IM16K modificadas. O aumento da tensão de compressão se deve

principalmente à influência da presença das microesferas de elevada rigidez na matriz elastomérica, que levam ao aumento da rigidez do composto. Pela ação do organossilano e imobilização dos segmentos elastoméricos nas camadas próximas às microesferas IM16K modificadas, o aumento de rigidez tornando-se ainda maior, como se pode observar para o composto 2IMA a 30% de deformação sob compressão. Koopman *et. al.* [65] também relatou efeitos de interface de ligação entre microesfera e matriz polimérica.

Tabela 11 – Resultados de resistência à compressão dos compostos selecionados

Propriedade	NRA	1IA	1IMA	2IA	2IMA
Tensão a 5% de deformação, kPa					
Média	126,3	163,5	167,1	171,2	208,7
Desvio padrão	4,2	1,2	1,9	3,0	6,1
Tensão a 10% de deformação, kPa					
Média	325,1	409,3	415,5	450,4	518,6
Desvio padrão	6,8	2,6	3,4	3,3	8,5
Tensão a 15% de deformação, kPa					
Média	545,0	678,4	689,9	743,2	854,3
Desvio padrão	9,9	5,9	4,0	3,2	11,6
Tensão a 20% de deformação, kPa					
Média	787,8	972,3	991,5	1055,2	1225,4
Desvio padrão	12,1	7,9	5,7	3,1	13,9
Tensão a 25% de deformação, kPa					
Média	1059,1	1302,4	1331,0	1403,9	1655,9
Desvio padrão	15,8	13,0	8,5	3,3	18,7
Tensão a 30% de deformação, kPa					
Média	1366,0	1651,6	1700,1	1767,3	2142,6
Desvio padrão	18,7	15,7	10,8	4,2	25,9

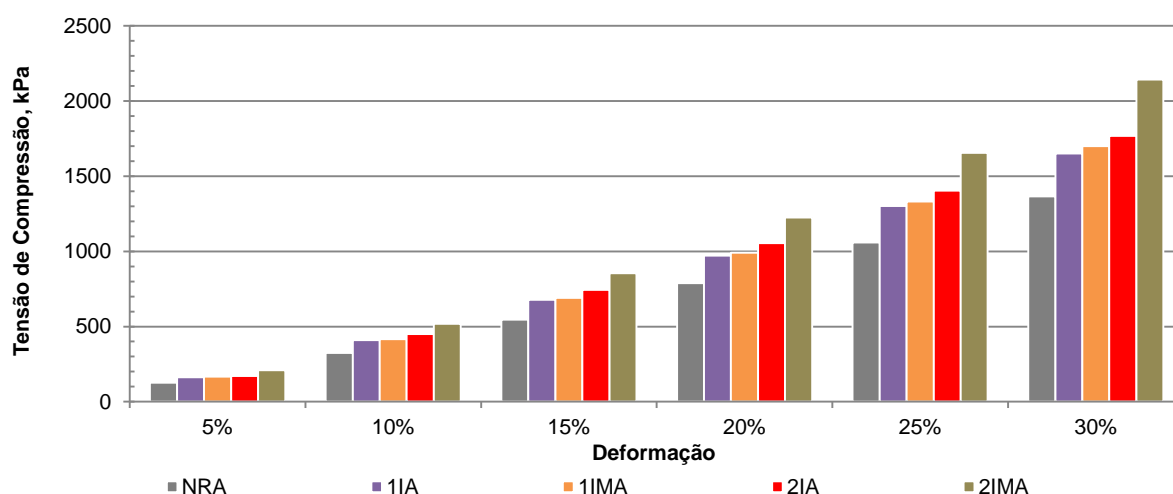


Figura 17 – Resistência à compressão dos compostos selecionados.



#### 5.4 Influência da adição de microesferas de vidro ocas IM16K nas propriedades dinâmicas

Os resultados de propriedades dinâmicas em função da frequência de vibração, simulando a aplicação dos compostos vulcanizados em automóveis e submetidos a altas frequências de vibração (entre 20 Hz e 200 Hz), são apresentados na Figura 18 e Figura 19. O comportamento observado para o módulo de armazenamento ( $E'$ ) está relacionado à componente elástica do material viscoelástico em compressão, sendo um indicativo de rigidez do material. Verifica-se uma correlação entre os resultados de  $E'$  e as tensões medidas para 25% de deformação em compressão (Figura 17), onde os compostos com microesferas de vidro ocas IM16K apresentaram considerável aumento de rigidez. Tal comportamento também foi relatado por Chen *et. al.* [60] e foi atribuído ao aumento da força de ligação entre matriz e microesfera, o que limita a deformação da fase elastomérica.

As propriedades de módulo de perda ( $E''$ ), coeficiente de amortecimento (C) e histerese estão relacionadas à componente viscosa do material viscoelástico em compressão, e indicam a capacidade do material converter a energia armazenada durante a compressão em calor. Com a aplicação de microesferas de vidro ocas IM16K, observou-se um aumento considerável nos valores de  $E''$ , C e histerese, diretamente proporcional ao teor de microesferas utilizado. O aumento nestas propriedades em comparação aos resultados do composto NRA indicam que ocorreu um aumento na quantidade de ligações dos compostos, uma vez que a conversão de energia armazenada em calor se dá por meio da quebra de ligações elastômero-elastômero e elastômero-carga.

Considerando as propriedades de  $E'$ ,  $E''$ ,  $E^*$ , C e histerese, a aplicação de organossilano foi mais significativa para o teor de 20% de microesferas modificadas (2IMA), causando o aumento da rigidez do composto, indicando uma maior interação elastômero-carga. Para o teor de adição de 10% de microesferas, não foi evidenciada influência das microesferas modificadas. As propriedades de Delta e Tan Delta relacionam as propriedades de  $E'$  e  $E''$ , sendo seu valor maior para materiais viscoelásticos com características proeminentemente viscosas. A adição de microesferas de vidro ocas IM16K, levou ao aumento de Delta e Tan Delta dos compostos, indicando um aumento relativo da componente viscosa ( $E''$ ) em relação a componente elástica ( $E'$ ).

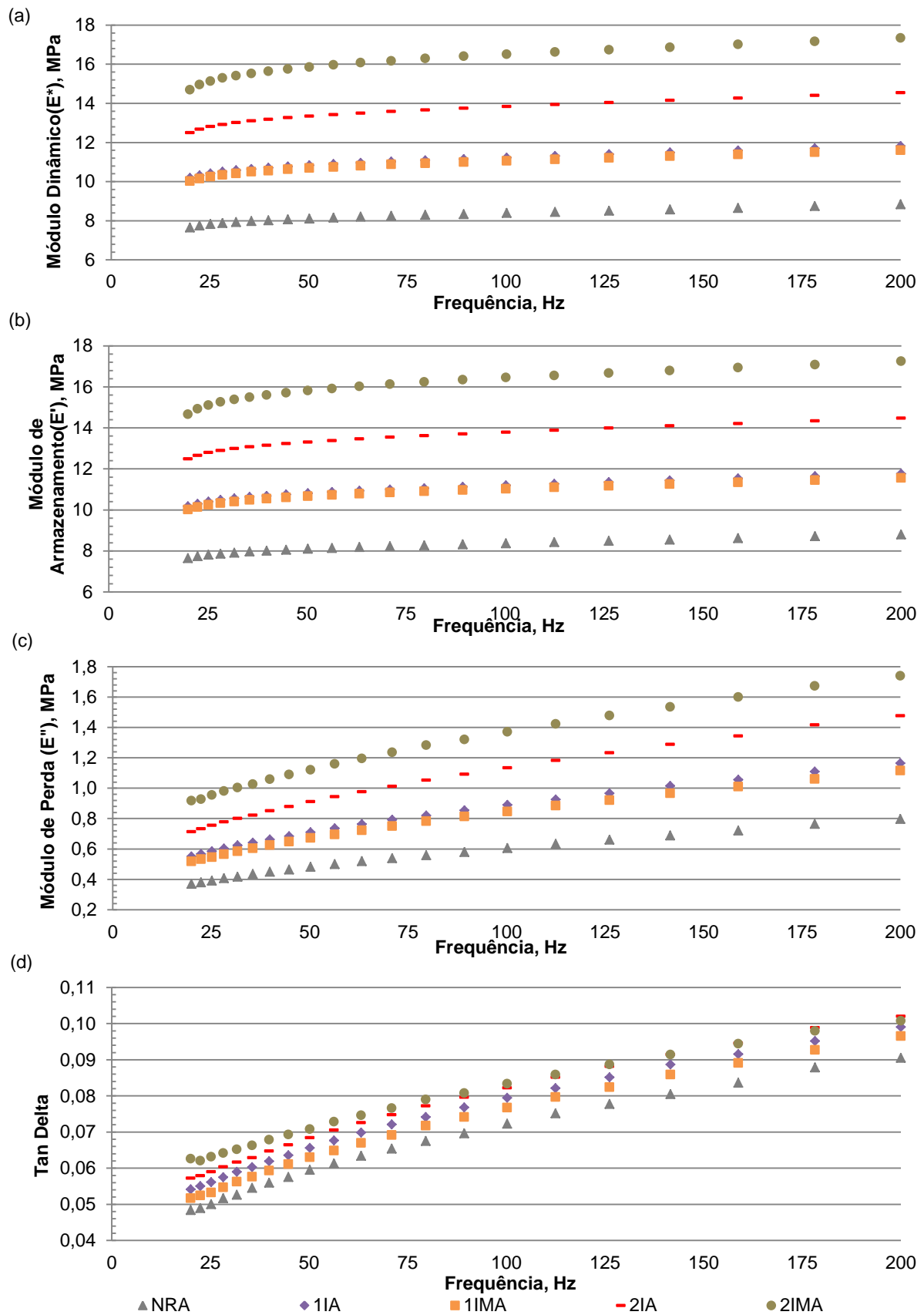


Figura 18 - Propriedades dinâmicas dos compostos selecionados:  
 (a) Módulo Dinâmico; (b) Módulo de Armazenamento; (c) Módulo de Perda; (d) Tan Delta.

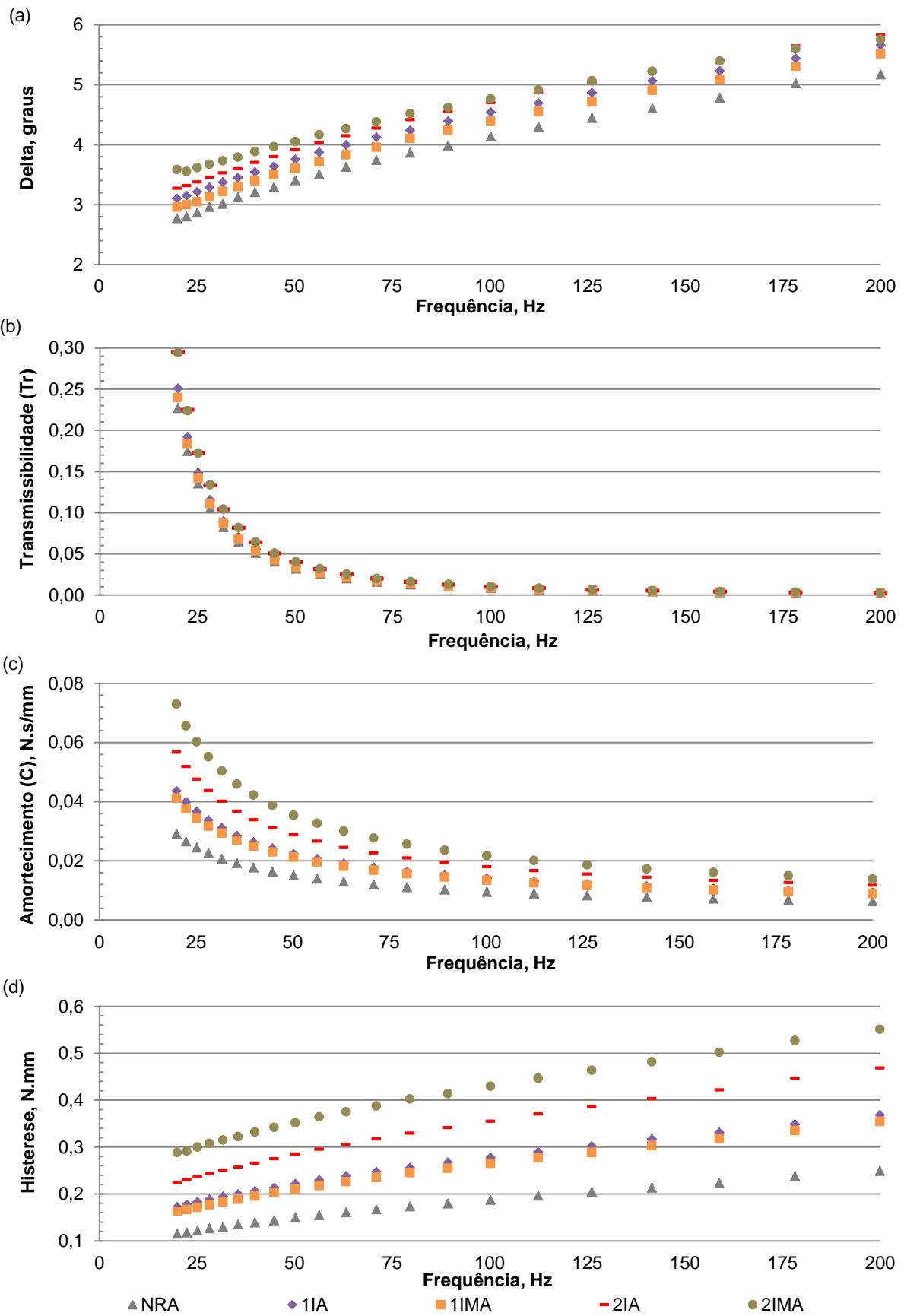


Figura 19 - Propriedades dinâmicas dos compostos selecionados: (a) Delta; (b) Transmissibilidade; (c) Amortecimento; (d) Histerese.

Em análise à propriedade de Transmissibilidade ( $Tr$ ), que indica a capacidade do composto vulcanizado de isolar vibrações de um sistema, verificou-se pouca variação entre o comportamento do composto NRA e os compostos com adição de microesferas IM16K. Para que o material se comporte como isolador de vibração é importante que ele permaneça na região de isolamento, onde os valores de transmissibilidade são inferiores a 1. Tanto o composto NRA quanto os compostos com adição de microesferas IM16K se mantiveram na região de isolamento de vibração em toda a faixa de frequências avaliada. Percebe-se, no entanto, que a adição de microesferas de vidro levou ao aumento dos valores de módulos ( $E^*$ ,  $E'$  e  $E''$ ),  $Tandelta$ , amortecimento e histerese, podendo este ser um limitador do teor de adição de microesferas.

## 5.5 Análise morfológica

Para a aplicação de microesferas de vidro ocas em elastômeros, buscou-se uma boa dispersão das microesferas e que pela da ação do organossilano e reação de silanização ocorra interação entre partícula e matriz elastomérica. Na Figura 20 a Figura 29 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os compostos NRA, 1IA, 1IMA, 2IA e 2IMA, nas ampliações de 100x e 1000x, superfície de fratura do corpo de prova de tração (Figuras 20, 22, 24, 26 e 28) e na superfície de fratura criogênica (Figuras 21, 23, 25, 27 e 29).

O composto NRA (Figuras 20 e 21) foi caracterizado quanto ao aspecto morfológico de referência, não sendo identificada a presença de vazios, bolhas, inclusões ou outros defeitos. Nas micrografias seguintes (Figuras 22 a 29) na ampliação de 100x, apresentou-se o aspecto morfológico dos compostos 1IA, 1IMA, 2IA e 2IMA, evidenciando uma boa distribuição das microesferas IM16K na matriz elastomérica. Nas Figuras 24(b), 25(b), 28(b) e 29(b), obtidas na ampliação de 1000x, identificou-se microesferas IM16K modificadas com superfície rugosa, indicando a presença de material aderido à superfície, oriundo da matriz elastomérica. Já nas Figuras 22(b), 23(b), 26(b) e 27(b), obtidas na ampliação de 1000x, a superfície das microesferas IM16K não apresenta sinais de interação com a matriz elastomérica, evidenciando a pouca afinidade entre carga e matriz elastomérica na ausência do organossilano. De forma geral, as imagens obtidas com ampliações de 100x mostram que as MEVOs estão bem dispersas na matriz indicando que o tempo e modo de processamento foram satisfatório. Além disto, aspectos morfológicos superficiais similares com MEVOs tratados e não tratados foram observados por Amos [3].

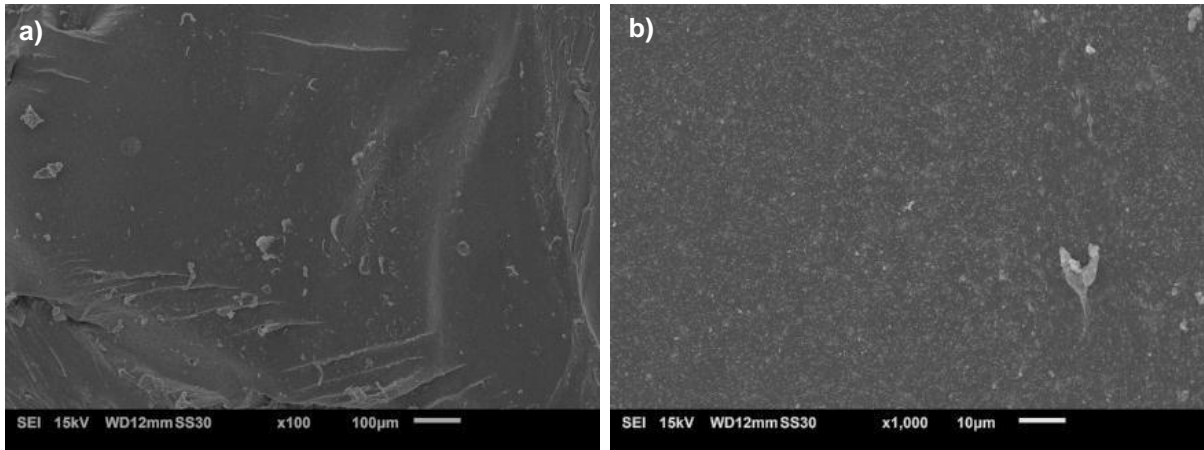


Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto NRA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

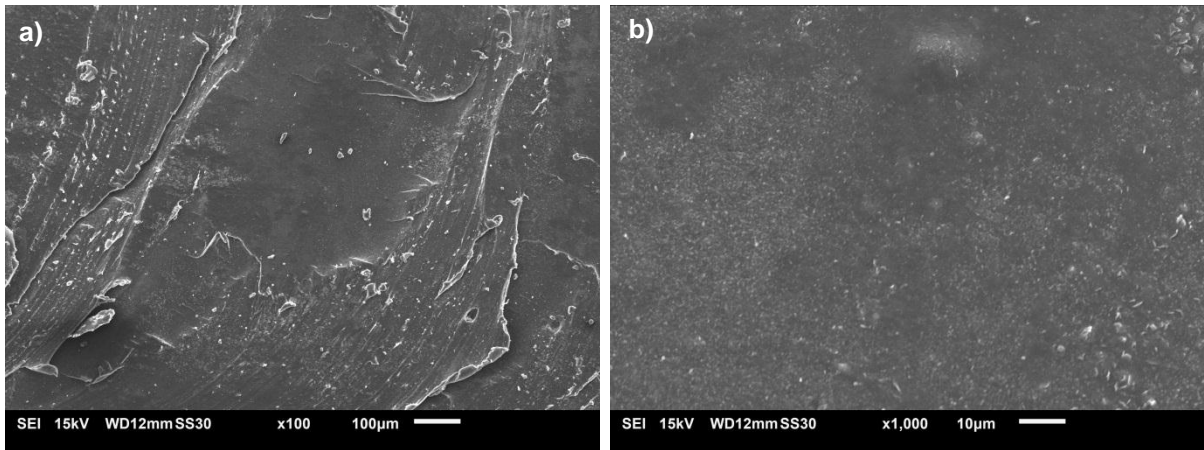


Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto NRA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

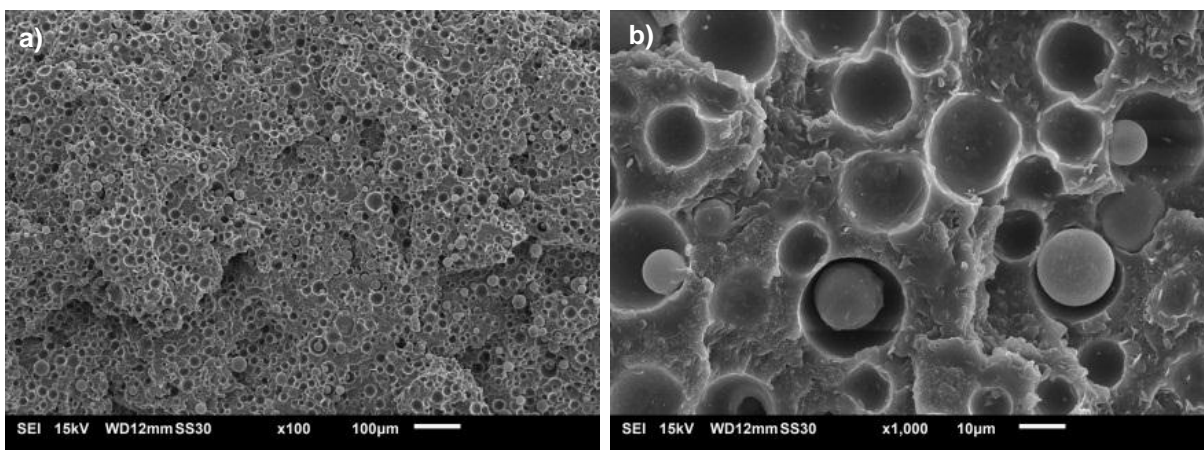


Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 11A. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

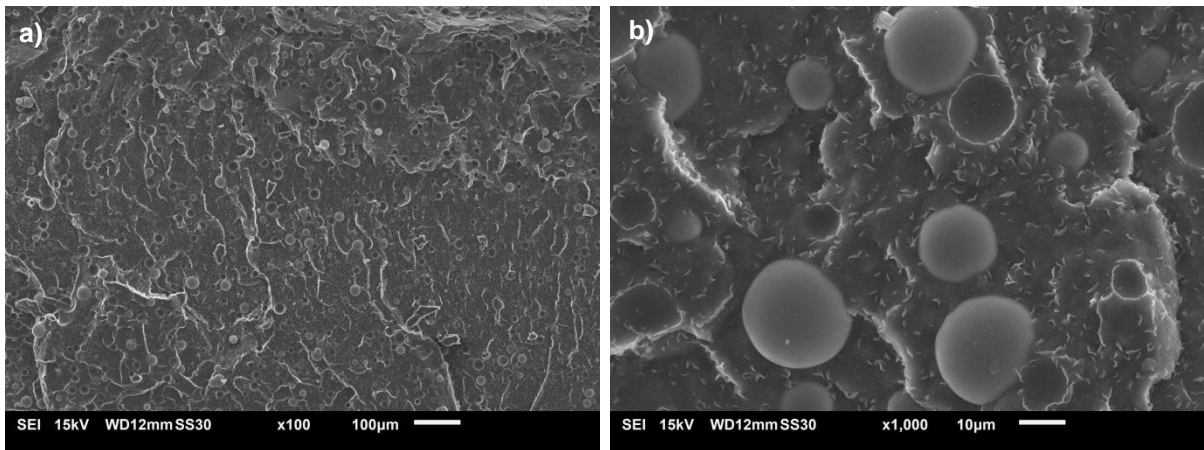


Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 1IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

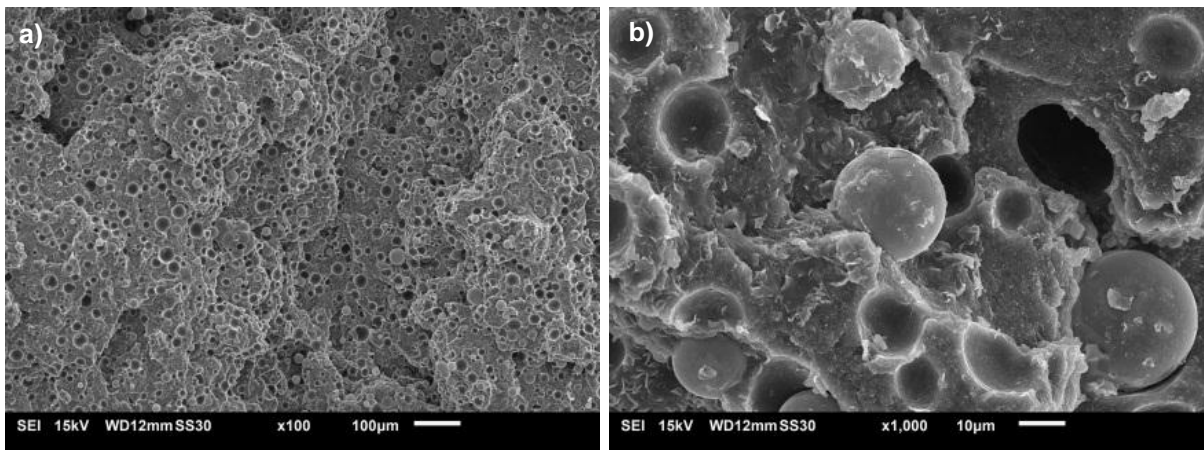


Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 1IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

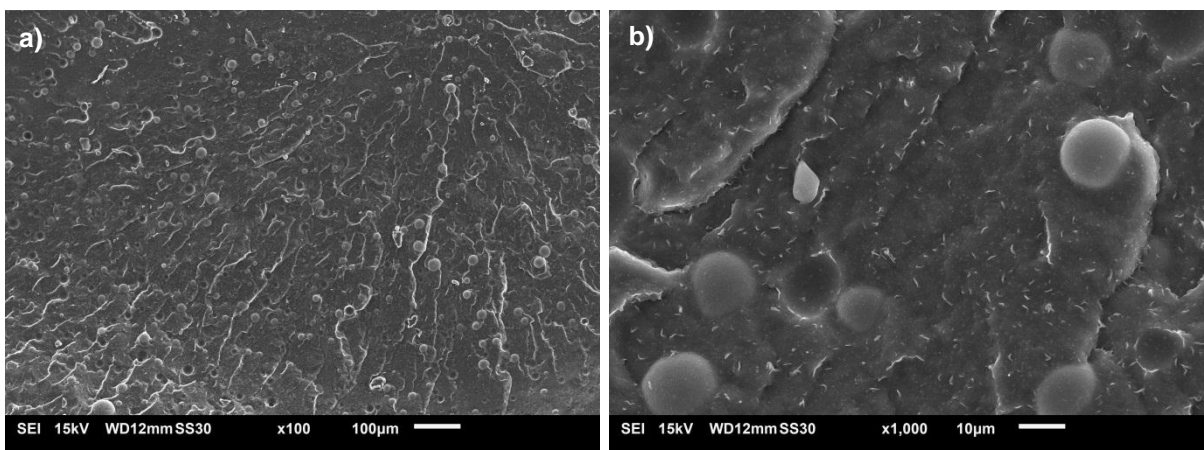


Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 1IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

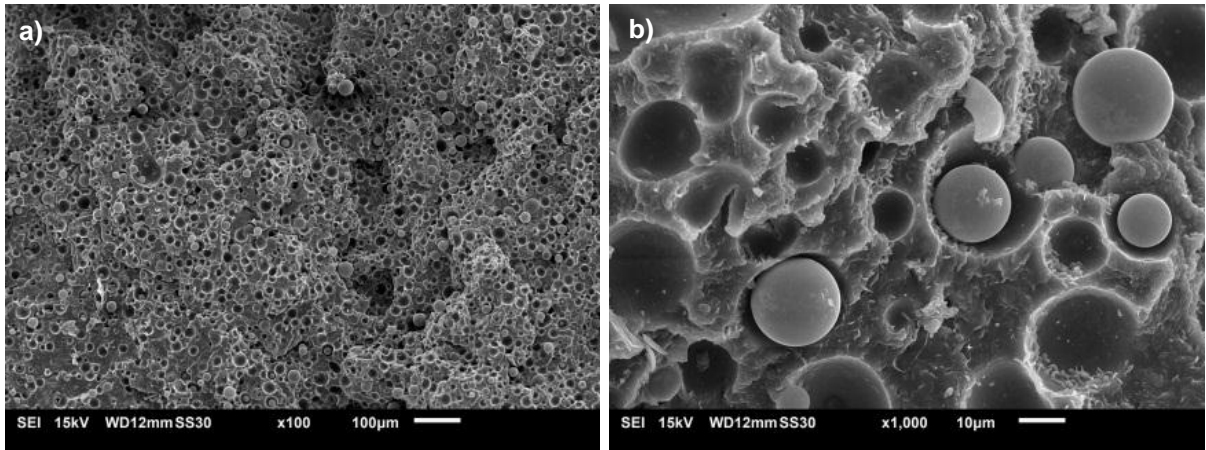


Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 2IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

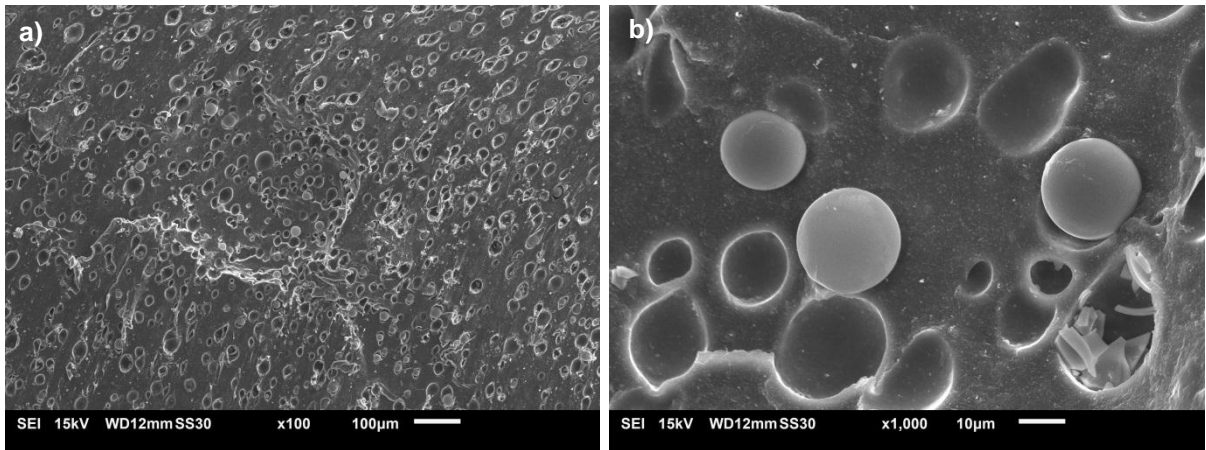


Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 2IA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

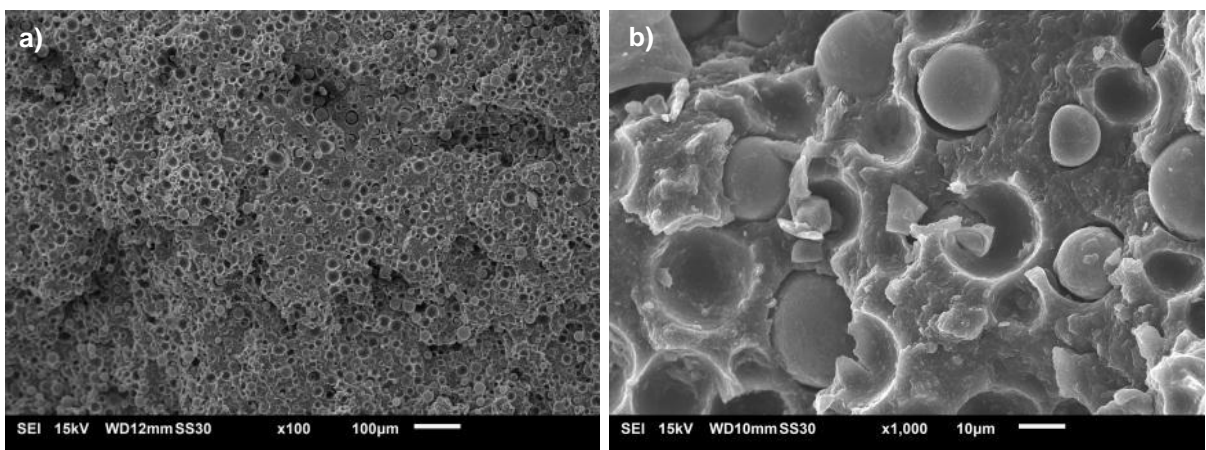


Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do corpo de prova de tração do composto 2IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).



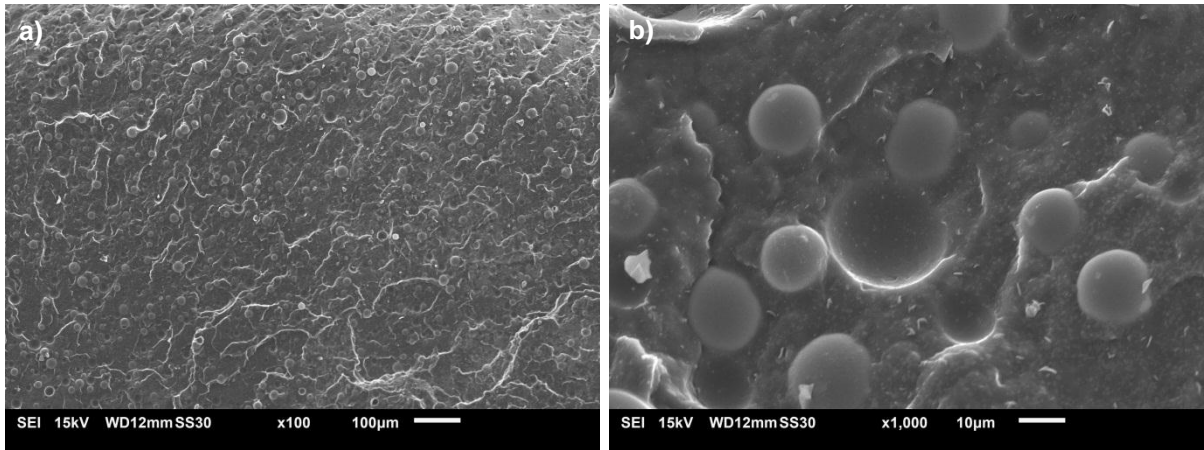


Figura 29 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 2IMA. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

Na Figura 30 é apresentado o aspecto morfológico do composto 1VMF, cujas MEVOs apresentaram baixa integridade com 64,9% de quebra após a etapa de processamento em misturado fechado e vulcanização.

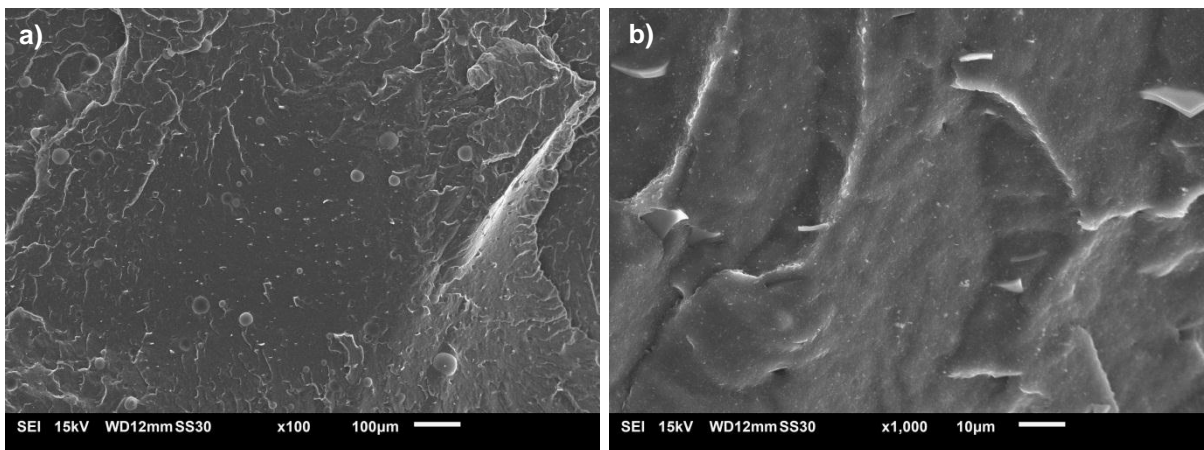


Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura criogênica do corpo de prova do composto 1VMF. Ampliações de 100x (a), 1000x (b).

Na Figura 30(a), na ampliação de 100x, são identificadas MEVOs na superfície do corpo de prova. Avaliando a superfície na ampliação de 1000x, é possível identificar partes oriundas de microesferas quebradas na matriz elastomérica.



## 6 CONCLUSÃO

As propriedades reológicas dos compostos com adição de MEVO, tanto processados em misturador fechado quanto aberto, apresentaram aumento do  $\Delta$ Torque devido ao aumento do torque máximo (MH), indicando um aumento na rigidez dos compostos. Apesar da velocidade de reação não ter sofrido variações significativas em relação ao composto de referência (NRF), os compostos com MEVO processados em misturador fechado apresentaram aumento nos tempos de processo  $t_{s1}$ ,  $t_{s10}$  e  $t_{90}$ . Nos compostos com MEVO processados em misturador aberto, foi observado o aumento na velocidade de reação dos compostos, levando a redução nos tempos de processo ( $t_{s1}$ ,  $t_{s10}$  e  $t_{90}$ ) em relação ao composto de referência (NRA).

A dureza dos compostos com adição de MEVO sofreu aumento significativo, porém permaneceram dentro dos limites admissíveis de variação de  $(60\pm 5)$  pontos. Os compostos produzidos em misturador fechado apresentaram módulos até 300% similares, já tensão e alongamento na ruptura sofreram reduções significativas. Para os compostos produzidos em misturador aberto, os módulos até 300% apresentaram redução quando da adição direta do MEVO (1VA, 1IA e 2IA) e adição de MEVO com organossilano *in situ* (1VSA e 1ISA). Para os compostos com adição de MEVO modificado (1VMA, 1IMA e 2IMA), foram observados aumentos dos módulos até 100%, indicando uma capacidade de reforço da carga com a matriz elastomérica, já para os módulos a 200%, 300% e para a tensão na ruptura foram observadas quedas significativas, principalmente para o composto 2IMA. Também foram observados aumentos em alongamento na ruptura para os compostos processados em misturador aberto e adição de 10% de MEVO, porém esta capacidade é perdida quando da adição de 20% de MEVO. Para a resistência ao rasgo, todos os compostos com adição de MEVO apresentaram queda, sendo mais significativa para os compostos com adição direta de MEVO (1VA, 1IA e 2IA), seguido dos compostos com aplicação do organossilano *in situ* (1VSA e 1ISA). Já os compostos com aplicação da MEVO modificada (1VMA, 1IMA e 2IMA) apresentaram comparativamente melhor retenção da resistência ao rasgo.

No processamento dos compostos com microesferas de vidro ocas VS5500 e IM16K em misturador fechado, foi observado uma grande percentual de quebra de microesferas para as condições utilizadas, inviabilizando esta rota. As quebras podem estar relacionadas principalmente as altas tensões de cisalhamento geradas durante o processamento, superando a resistência das microesferas. Como consequência, não foram obtidas as reduções de densidade esperadas. No processamento em misturador aberto, o percentual de quebra foi reduzido significativamente, porém os tempos de processo foram mais longos e as condições de processo pouco adequadas para a reação de silanização

comparado ao processamento em misturador fechado. Os compostos com adição de microesferas IM16K e processados em misturador aberto foram os que apresentaram maiores reduções de densidade e maior percentual de integridade de microesferas. Devido às baixas taxas de sobrevivência da MEVO VS5500 processadas em misturador aberto e fechado e da MEVO IM16K processada em misturador fechado, optou-se por eliminar estes compostos da continuidade do estudo. Também foi verificado que o uso do organossilano Si69 na modificação das MEVOs se mostrou mais eficiente quando comparado com a adição do organossilano *in situ*, assim, as análises de resistência à compressão e propriedades dinâmicas se restringiram aos compostos NRA, 1IA, 1IMA, 2IA e 2IMA.

Os compostos com adição de MEVOS apresentaram aumento significativo na rigidez em compressão, proporcional ao teor de adição. Esse aumento é provavelmente decorrente do tipo de carga, por tratar-se de uma partícula de maior dureza. Também é possível verificar a influência significativa no aumento da rigidez dos compostos com adição de MEVOs modificadas em comparação aos compostos com adição de MEVOs originais.

Na avaliação das propriedades dinâmicas, a adição de microesferas apresentou impacto significativo. Para  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  e histerese, se observou aumento similar para os compostos com adição de 10% de MEVOs com e sem modificação. Para um teor de adição de 20% de MEVO, o aumento das propriedades é ainda maior, sendo o composto com MEVOs modificadas (2IMA) o que mais se afasta da referência (NRA). Para as propriedades dinâmicas Tan Delta, Delta e C, também são observados aumentos significativos em baixas frequências de oscilação e a discrepância entre os compostos com adição de MEVO reduz para frequências mais altas. Para a propriedade de transmissibilidade, todos os compostos possuem valor de  $Tr$  inferior a 1, indicando que estão na região de isolamento de vibração. De modo geral, as propriedades dinâmicas indicam que os compostos com adição de MEVO tendem a aumentar a rigidez em compressão, reduzindo a capacidade de amortecimento do material e aumentando a geração de calor quando em vibração intensa.

Na análise por MEV, verificou-se que o composto de referência NRA não apresentou defeitos. O aspecto morfológico dos compostos 1IA, 1IMA, 2IA e 2IMA foi verificada boa distribuição das microesferas IM16K na matriz elastomérica. Para as microesferas IM16K modificadas foi identificada superfície rugosa, indicando a presença de material aderido à superfície, oriundo da matriz elastomérica. Tal aspecto superficial não foi observado para as microesferas IM16K não tratadas, não sendo identificados sinais de interação com a matriz elastomérica, indicando a pouca afinidade entre carga e matriz elastomérica na ausência do organossilano.

Por fim, a partir da análise combinada dos resultados, pode-se concluir que dentre as formulações avaliadas, as que consideram a aplicação de MEVOs de alta resistência (IM16K) em compostos de borracha de base NR processados em misturador aberto apresentam melhor viabilidade técnica, tendo maior taxa de integridade e permitindo reduções significativas de densidade. O uso de organossilano Si69 no pré-tratamento das microesferas se demonstrou mais eficiente que quando aplicado *in situ*, possibilitando que as propriedades de dureza, módulos sob tração até deformações de 300% e alongamento na ruptura se mantivessem próximos aos valores de referência. Mesmo assim, foram observadas reduções significativas na tensão de ruptura sob tração e aumentos significativos na rigidez sob compressão e nas propriedades dinâmicas, proporcional ao teor de adição.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudo da interação carga-polímero avaliando o Efeito Payne em compostos com diferentes teores de adição de microesferas de vidro;
- Avaliação da capacidade de processamento e produção de compostos elastoméricos em misturador fechado aplicando microesferas de vidro ocas de maior resistência;
- Utilização de diferentes métodos e organossilanos no pré-tratamento para modificação da superfície de microesferas de vidro ocas;
- Estudo com adição de microesferas de vidro ocas em teores acima de 20% em volume;
- Estudo de desempenho de formulações de borracha nitrílica (NBR) com adição de microesferas de vidro ocas.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. S. Doumbia, A. Bourmaud, D. Jouannet, T. Falher, F. Orange, R. Retoux, L. L. Pluart e L. Cauret, "Hollow microspheres e poly-(propylene) blends: Relationship between microspheres degradation and composite properties," *Polymer Degradation and Stability*, 2015.
- [2] S. E. Amos e B. Yalcin, 3M Advanced Materials Division, Outubro 2016. [Online]. Available: <http://multimedia.3m.com/mws/media/777887O/3m-glass-bubbles-plug-and-play-weight-reduction-solution.pdf>. [Acesso em 14 Fevereiro 2019].
- [3] S. E. Amos e B. Yalcin, *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds*, William Andrew Publishing, 2015.
- [4] G. Bayram, C. Dilek e M. Ozkutlu, "Effects of hollow glass microsphere density and surface modification on the mechanical and thermal properties of poly(methyl methacrylate) syntactic foams," *Composite Structures*, 2018.
- [5] A. Vignali, S. Iannace, G. Falcone, R. Utzeri, P. Stagnaro e F. Bertini, "Lightweight Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Composites with Surface Modified Hollow Glass Microspheres for Use in Rotational Molding: Thermal, Rheological and Mechanical Properties," *Polymers*, vol. 4, pp. 624-639, 2019.
- [6] A. C. R. N. Barboza e M. A. De Paoli, "Polipropileno Carregado com Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles™): Obtenção de Espuma Sintática," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, pp. 130-137, 2002.
- [7] M. Koopman, G. Gouadec, K. Carlisle, K. K. Chawla e G. Gladysz, "Compression testing of hollow microspheres (microballoons) to obtain mechanical properties," *Scripta Materialia*, pp. 593-596, 2004.
- [8] H. Celebi, "Thermal conductivity and tensile properties of hollow glass microsphere / polypropylene composites," *Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, vol. 18, pp. 746 - 753, 2017.
- [9] M. G. Todd e F. G. Shi, "Molecular basis of the interphase dielectric properties of microelectronic and optoelectronic packaging materials," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 26, pp. 667-672, September 2003.

- [10] C. J. Chandra, P. K. Bipinbal e K. N. Sunil, "Viscoelastic behaviour of silica filled natural rubber composites - Correlation of shear with elongational testing," *Polymer Testing*, 2017.
- [11] M. V. Braum, *Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada*, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Química, 2006.
- [12] J. G. de Castro, *Understanding the viscoelastic behavior of silica filled rubber*, Amsterdam, 2014.
- [13] E. C. d. ROCHA, V. M. H. LOVISON e N. J. PIEROZAN, *Tecnologia de transformação dos elastômeros.*, 2. ed. rev. e ampl. ed., São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2007.
- [14] A. El labban, P. Mousseau, J.-L. Bailleul e R. Deterre, "Curing Cycle Optimization of a Thick Section Rubber Part," *Proceedings of the Polymer Processing Society*, n. 24th Annual Meeting - PPS-24, pp. 15-19, 2008.
- [15] K. NAGDI, *Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users*, Hanser Publishers, 1993.
- [16] K. Hanhi, M. Poikelispää e H.-M. Tirilä, *Elastomeric Materials*, Tampere University of Technology - The Laboratory of Plastics and Elastomer Technology, 2007.
- [17] B. Rodgers, *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, Second Edition, CRC Press, 2016.
- [18] D. F. Pessoa, *Dissertação para obtenção do título de mestre em engenharia*, Porto Alegre, 2012.
- [19] N. K. Dutta, D. Khastgir e D. K. Tripathy, "The effect of carbon black concentration on the dynamic mechanical properties of bromobutyl rubber," *Journal of Materials Science*, n. 26, pp. 177-188, 1991.
- [20] A. N. GENT, *Engineering With Rubber: How To Design Rubber Components*, 2001.
- [21] C. A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, McGRAW-HILL, 2002.

- [22] N. Rattanasom, S. Prasertsri e T. Ruangritnumchai, "Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers," *Polymer Testing*, vol. 28, 2009.
- [23] M. R. d. C. Alves, *Dissertação de mestrado*, Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química., 2004.
- [24] L. L. Jean, *Filled polymers : science and industrial applications*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.
- [25] H.-D. Luginsland, J. Fröhlich e A. Wehmeier, "Influence of Different Silanes on the Reinforcement of Silica-Filled Rubber Compounds," *Rubber Chemistry and Technology*, pp. 563-579, Set 2002.
- [26] W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes e J. W. M. Noordermeer , "Optimization of rubber formulation for silica-reinforced natural rubber compounds," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 86, 2013.
- [27] J. L. Leblanc, "Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds," *Progress in Polymer Science*, pp. 627-687, Maio 2002.
- [28] W. Dierkes, *Economic mixing of silica-rubber compounds: Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing*, Enschede: University of Twente, 2005.
- [29] J. E. Mark, B. Erman e C. M. Roland, *The Science and Technology of Rubber*, 4<sup>a</sup> ed., 2013.
- [30] É. C. GRISON, E. J. BECKER e A. F. SARTORI, *Borracha e seus Aditivos - Componentes, Influências e Seguedos*, Porto Alegre: Letra & Vida, 2010.
- [31] RheinChemie, "Technical Data Sheet - Processing Promoters - Aflux® 16," Mannheim, 1997.
- [32] F. W. BARLOW, *Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics*, Marcel Dekker, 1988.
- [33] M. Akiba e A. S. Hashim, "Vulcanization and crosslinking in elastomers.," *Progress in Polymer Science*, vol. 22, pp. 475-521, 1997.
- [34] A. Y. Coran, *In The Science and Technology of Rubber*, 4<sup>a</sup> ed., 2013.

- [35] L. Bateman, C. G. Moore, B. Porter e B. Saville, "Vulcanization," em *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, Londres, MacLaren & Sons, 1963, pp. 449-561.
- [36] H. M. Costa, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes e C. R. G. Furtado, "Aspectos históricos da vulcanização.," *Polímeros*, vol. 13, pp. 125-129, 2003.
- [37] G. Heideman, *Tese de doutorado*, Enschede: Universidade de Twente, 2004.
- [38] J. E. Mark, B. Erman e F. B. Eirich, *The science and technology of rubber.*, 3 ed., Elsevier Academic Press, 2005.
- [39] M.-J. Wang , "Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates.," em *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 71, 1998, pp. 520-589.
- [40] C. Zhang, Z. Tang, B. Guo e L. Zhang, "Significantly improved rubber-silica interface via subtly controlling surface chemistry of silica," *Composites Science and Technology*, 2018.
- [41] Evonik Industries AG, "Product Information Si 69@," 2014.
- [42] A. Strauchs, *Impact of a silane-coating of hollow glass microspheres on the electrical properties of syntactic foam*, Bologna, 2013.
- [43] Y. D. Belo, Q. N. Sonza, M. Borba e A. D. Bona, "Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica," *Cerâmica*, pp. 633-639, 2013.
- [44] H. Ren, Y. Qu e S. Zhao, "Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006.
- [45] J.-C. Majesté e M. Yrieix, "Correlation of silane grafting density with rheological properties of silica filled rubber: Coupling of flow and temperature," *European Polymer Journal*, 2017.
- [46] Y. Li, B. Han, L. Liu, F. Zhang, L. Zhang, S. Wen, Y. Lu, H. Yang e J. Shen, "Surface modification of silica by two-step method and properties of solution styrene butadiene rubber (SSBR) nanocomposites filled with modified silica," *Composites Science and Technology*, 2013.



- [47] Y. Li, B. Han, S. Wen, Y. Lu, Y. Yang, L. Zhang e L. Liu, "Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites," *Composites: Part A*, 2014.
- [48] S. Mihara, R. N. Datta e J. W. M. Noordermeer, "Flocculation in Silica Reinforced Rubber Compounds," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 5, pp. 524-540, 2009.
- [49] W. Dierkes, *Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing*, Enschede: University of Twente, 2005.
- [50] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, 3<sup>a</sup> ed., ChemTec Publishing, 2017, p. 870.
- [51] ME Mechanical, ME Mechanical Team, 13 Abril 2017. [Online]. Available: <https://me-mechanicalengineering.com/shaping-processes/>. [Acesso em 2019 Março 04].
- [52] A. D. Brown, D. J. Zanzig, B. P. Botts e D. M. Frantz, "Runflat tire with sidewall component containing high strength glass bubbles". EUA Patente US 7.406,990 B2, 5 Agosto 2008.
- [53] P. Zhang, P. H. Sandstrom, J. K. Hubbell, R. N. Majumdar, R. A. Neubauer e G. R. Burg, "Tire with tread having an intermediate rubber layer containing a microsphere dispersion". EUA Patente US 2009/0255613 A1, 15 Outubro 2009.
- [54] L. Kolon Industries Co., "Composition for outsole and shoes manufactured by the same". Patente KR20120021903.
- [55] D.-S. Park, S. W. Lim e S. E. Amos, "Masterbatch composition, method of using, and rubber composition". EUA Patente WO 2014/004455 A1, 03 Janeiro 2014.
- [56] R. H. Whiteley, M. Sawyer e S. Kirkham, "Low-density polymeric composition". Patente 6096804, 01 Agosto 2000.
- [57] X.-W. Zhao, C.-G. Zang, Y.-L. Sun, Y.-L. Zhang, Y.-Q. Wen e Q.-J. Jiao, "Effect of hybrid hollow microspheres on thermal insulation performance and mechanical properties of silicone rubber composites," *Journal of Applied Polymer Science*, 2017.
- [58] J. Brown, J. Oldenkamp, R. Gamache, D. Grbovic e E. Kartalov, "Hollow-microsphere composite offers depth-independent superior thermal insulation for diver suits.," *Materials Research Express*, vol. 6, 2019.

- [59] Y. Hu, R. Mei, Z. An e J. Zhang, "Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property," *Composites Science and Technology*, 2013.
- [60] S. Chen, Y. Qin, J. Song e B. Wang, "The effect of hollow glass microspheres on the properties of high silica glass fiber fabric/liquid silicone rubber composite sheet," *Polimery*, pp. 178-184, 2018.
- [61] F. N. Mutua, P. Lin, J. K. Koech e Y. Wang, "Surface Modification of Hollow Glass Microspheres," *Materials Sciences and Applications*, pp. 856-860, 2012.
- [62] X.-W. Zhao, C.-G. Zang, Y.-L. Sun, Y.-L. Zhang, Y.-Q. Wen e Q.-J. Jiao, "Effect of hybrid hollow microspheres on thermal insulation performance and mechanical properties of silicone rubber composites," *Journal of Applied Polymer Science*, 2018.
- [63] S. Zhao, L. Li, L. Xia, A. Du e Z. Xin, "Hollow Glass Microsphere as a Light-Weight Composites With Good Gas Barrier Property," *Journal of Vinyl & Additive Technology*, vol. 24, pp. 224-228, Maio 2016.
- [64] Y. Guo, Z. Zhang, Z. Cao e D. Wang, "Wear behavior of hollow glass beads (HGB) reinforced nitrile butadiene rubber: Effects of silane coupling agent and filler content.," *Materials Today Communications*, vol. 19, pp. 366-373, 2019.
- [65] M. Koopman, K. K. Chawla, K. B. Carlisle e G. M. Gladysz, "Microstructural failure modes in three-phase glass syntactic foams.," *Journal of Materials Science*, vol. 41, n. 13, pp. 4009-4014, 7 Junho 2006.
- [66] N. Gupta e E. Woldesenbet, "Compressive fracture features of syntactic foams- microscopic examination," *Journal of Materials Science*, p. 3199 – 3209, 2002.
- [67] R. Huang e P. Li, "Elastic behaviour and failure mechanism in epoxy syntactic foams: The effect of glass microballoon volume fractions," *Composites Part B*, pp. 401-408, 2015.
- [68] K. Yung, B. Zhu, T. Yue e C. Xie , "Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites," *Composites Science and Technology*, pp. 260-264, 2009.
- [69] J. Li , X. Luo e X. Lin, "Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly(butylene succinate) composites.," *Materials and Design*, pp. 902-909, 2013.

- [70] Y. Yu, N. G. Naganathan e R. V. Dukkipati, "A literature review of automotive vehicle engine mounting systems," *Mechanism and Machine Theory*, pp. 123-142, 1 Janeiro 2001.
- [71] M. R. S. Barbetti, "Estudo comparativo entre coxim hidráulico e coxim elastomérico, aplicados ao sistema de apoio do motor automotivo," São Paulo, 2005.
- [72] MTS System Corporation, *Manual do equipamento MTS 831.50*, Minnessota, 2006.
- [73] BSi British Standard, *BS ISO 4664-1:2005(E)*, 2005.
- [74] D. Frankovich,  
"https://earglobal.com/media/9885/basicsvibrationisolationelastomericmaterials.pdf,"  
E-A-R Specialty Composites, 2016. [Online]. [Acesso em 02 03 2019].