

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Vinicius Augusto Dal Bello Lindo

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA
PNEUMÁTICA, DE SÍLCAS PRECIPITADAS A PARTIR DE SILICATO DE
SÓDIO**

Dissertação de Mestrado

Santo André – SP

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Vinicius Augusto Dal Bello Lindo

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA
PNEUMÁTICA, DE SÍLICAS PRECIPITADAS A PARTIR DE SILICATO DE
SÓDIO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Nanociência e Materiais Avançados

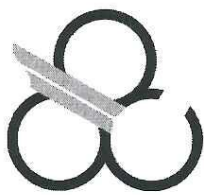
Orientador: Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani

Santo André – SP

2013

Ficha Catalográfica

Lindo, Vinicius Augusto Dal Bello.
Obtenção, caracterização e aplicação na indústria pneumática, de sílicas precipitadas a partir de sílicato de sódio. Vinicius Augusto Dal Bello Lindo. Santo André, SP: UFABC, 2013.
112p.



Universidade Federal do ABC

PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a defesa da Dissertação de Mestrado do candidato Vinicius Augusto Dal Bello Lindo, realizada em 29 de agosto de 2013:

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani (UFABC) – Orientador e Presidente

Prof. Dr. Elias Hage Junior (UFSCAR) – Membro Titular

Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio (UFABC) – Membro Titular

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCAR) – Membro Suplente

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFABC) – Membro Suplente

Estes exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 18 de setembro de 2013.

Assinatura do Autor: _____

Assinatura do Orientador: _____

Dedico à minha família, aos meus amigos, e à minha namorada pela paciência, força, incentivo e compreensão nos momentos difíceis. Sem o apoio de todos nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

- À Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força para superar as dificuldades e por me suprir com sabedoria para tomar decisões em minha vida.
- Ao meu Orientador Gerson Luiz Mantovani pela magnífica orientação, e por me guiar no caminho da ciência.
- À minha família pela paciência, incentivo, carinho e apoio nos momentos complicados.
- Aos colegas de trabalho da Pirelli, principalmente aos amigos Fabiano Leonardo, Oswaldo Ortoni, Fernando Moretti, Marcus Vinicius Braum e Marcus Vinicius Souza que contribuíram diretamente para a realização do trabalho.
- Aos colegas do programa de Pós-graduação em Nanociência e Materiais Avançados, principalmente aos amigos Cícero, Afonso e Hugo pelos momentos de descontração e estudo.
- À empresa Pirelli Pneus e Alejandro Hanzel pela disponibilidade de recursos, espaço e oportunidade de realização deste trabalho.
- Ao CNPq, pelo auxílio e apoio concedido para o desenvolvimento deste trabalho.
- À UFABC e ao programa de Pós-graduação em Nanociência e Materiais Avançados pela disponibilidade de recursos e espaço para a realização deste trabalho.

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PNEUMÁTICA, DE SÍLCAS PRECIPITADAS A PARTIR DE SILICATO DE SÓDIO

VINICIUS AUGUSTO DAL BELLO LINDO

RESUMO

Com intuito de entender a influência das cargas inorgânicas como agente de reforço nas propriedades de compostos de borracha, estudou-se a obtenção da sílica pelo processo de precipitação a partir do silicato de sódio. Foram avaliadas as influências da temperatura de precipitação e da taxa de adição de ácido nas propriedades finais da sílica. As propriedades físico-químicas das sílicas obtidas como área superficial, conteúdo de silanóis, distribuição granulométrica, pH e conteúdo de insolúveis foram caracterizadas e correlacionadas com os parâmetros de processo estudados. Observou-se que ambos os parâmetros de precipitação apresentaram influência sobre a área superficial, conteúdo de silanóis e fragilidade dos aglomerados de sílica. Foram preparados compostos de borracha utilizando as sílicas obtidas, e foi observada influência da área superficial externa e da fragilidade dos aglomerados na temperatura e energia de mistura dos compostos. As propriedades de cada composto como dureza, tensão sob tração, resistência à abrasão e as propriedades dinâmico-mecânicas foram relacionadas com as características apresentadas pelas sílicas, sendo evidente a influência da área superficial e do diâmetro mediano de agregados da sílica. Para todas as caracterizações de sílica e compostos de borracha, foram utilizadas como padrão comparativo duas sílicas comerciais.

**ACQUISITION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF SILICA
PRECIPITATED FROM SODIUM SILICATE IN THE TIRE INDUSTRY**

VINICIUS AUGUSTO DAL BELLO LINDO

ABSTRACT

In order to understand the influence of inorganic fillers in the properties of rubber compounds, the silica precipitation process from sodium silicate was investigated. The influence of precipitation temperature and the rate of acid addition to the final properties of the silica were evaluated. The physicochemical properties of the obtained silicas, such as the surface area, silanol content, particle size distribution, pH, and insoluble contents, were characterized and correlated with the precipitation process parameters. It was observed that both precipitation parameters have some influence on the surface area, silanol content and brittleness of the silica agglomerates. Rubber compounds were made by using the silicas obtained and we observed an influence of both external surface area and brittleness of agglomerates in the mixing temperature and mixing energy of the compounds. The properties of each compound such as hardness, tensile elongation, abrasion resistance and dynamic-mechanical properties were related to the properties of the silicas, and the influence of the surface area and median diameter of the silica aggregates became evident. For all characterizations of silica and rubber compounds, two commercial silicas were used as a comparative standard.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Representação dos tetraedros formados pela coordenação dos átomos de oxigênio com o átomo de silício. À esquerda a representação dos átomos de oxigênio com ângulos de 109,5° entre as ligações. À direita a representação desta estrutura por tetraedros sólidos..... 3*
- FIGURA 2 – Representação 2-D do empacotamento regular (esquerda) e do empacotamento randômico (direita) dos tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Representação da organização em sílicas cristalinas (esquerda) e amorfa (direita)..... 4*
- FIGURA 3 – Fluxograma do processo de produção da sílica precipitada, semelhante ao aplicado no desenvolvimento deste trabalho..... 5*
- FIGURA 4 – Representação da superfície de uma partícula de sílica, contendo grupos silanóis e moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio..... 6*
- FIGURA 5 – Sílica Gel em comparação com a sílica precipitada. (A)Sol, (B)Gel, e (C)Precipitada..... 8*
- FIGURA 6 – Efeito do pH no sistema coloidal sílica-água. Comparação do comportamento apresentado pela sílica[1, 2], com o comportamento predito pela teoria DLVO[3, 4]..... 10*
- FIGURA 7 – Possível ligação das partículas de sílica através da coordenação com íons sódio. (A) Íons hidroxila livres no meio transferem sua carga negativa para as moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio na superfície das partículas de sílica. (B) Íons sódio hidratados são adsorvidos nos sítios negativos da superfície das partículas formados pelos íons hidroxila. (C) Colisão do sítio formado pelo íon sódio de uma partícula com a superfície de outras partículas de sílica não carregadas..... 12*
- FIGURA 8 – Diferentes grupos silanóis presentes na superfície da partícula de Sílica. Ex: Geminal, Isolado e Vicinal..... 15*
- FIGURA 9 – Representação de uma molécula de silano, contendo uma região responsável pelo acoplamento na superfície da sílica, e outra região responsável pelo acoplamento na molécula de polímero..... 16*
- FIGURA 10 – Estruturas de diferentes silanos utilizados como agentes de acoplamento entre a sílica e a borracha (A, B, C e D) e agente passivador superficial da sílica (E). A) TESPT. B)TESPD. C)TESPM. D)TCPTS. E)DTES..... 17*
- FIGURA 11 – Possível mecanismo de acoplamento do silano com a superfície da sílica. 1) Reação de condensação direta. 2) Reação de hidrólise na presença de água seguida de uma reação de condensação..... 18*
- FIGURA 12 – Possível mecanismo de formação das ligações siloxano dos silanos acoplados na superfície da sílica. 1) Reação de hidrólise dos grupos laterais das moléculas de silano. 2) Reação de condensação entre os silanos ligados..... 18*
- FIGURA 13 – Possível mecanismo de acoplamento da partícula de sílica com a cadeia de borracha..... 19*
- FIGURA 14 – Possível mecanismo de reação do silano com as cadeias de polímero em excesso de silano..... 20*

FIGURA 15 – Ação dos grupos laterais volumosos nas moléculas de silano, reduzindo a hidrofiliabilidade das partículas de sílica. Neste caso é apresentado um silano monofuncional, o qual não reagirá com o polímero.....	21
FIGURA 16 – Triângulo mágico da diferença no comportamento de um composto com sílica e negro de fumo.....	22
FIGURA 17 – Gráfico que ilustra o comportamento viscoelástico de um composto elastomérico, gerando um ângulo de fase entre 0 e 90°.....	24
FIGURA 18 – Comportamento dinâmico-mecânico do composto de borracha em diferentes temperaturas.....	26
FIGURA 19 – Diferença no comportamento dinâmico-mecânico de compostos com sílica e negro de fumo.....	27
FIGURA 20 – Diferença nas contribuições do comportamento mecânico de compostos com negro de fumo (A) e com sílica (B).....	28
FIGURA 21 – Representação dos modelos de borracha oclusa e casca de borracha nas interações carga-borracha.....	30
FIGURA 22 – Efeito Payne dos compostos com sílica. (A) Na ausência de silano, (B) com silano bifuncional, e (C) com silano monofuncional.....	31
FIGURA 23 – Fluxograma da metodologia.....	33
FIGURA 24 – Histograma obtido da análise granulométrica em um granulômetro laser CILAS 1064L.....	40
FIGURA 25 – Acompanhamento do pH durante as precipitações das amostras 60°/198', 70°/185', 60°/85' e 70°/114' em diferentes tempos e temperaturas.....	49
FIGURA 26 – Acompanhamento do pH durante as precipitações de 9 amostras de sílica em diferentes temperaturas.....	49
FIGURA 27 – Variação da área superficial medida por BET com o tempo de precipitação para as amostras 60°/198', 60°/85', 70°/185', e 70°/114'.....	52
FIGURA 28 – Variação da área superficial externa CTAB com o tempo de precipitação para as amostras 60°/198', 60°/85', 70°/185', e 70°/114'.....	52
FIGURA 29 – Variação da área superficial externa CTAB com a temperatura de precipitação.....	53
FIGURA 30 – Variação das áreas superficiais total (BET) e externa (CTAB) com a temperatura de precipitação.....	53
FIGURA 31 – Variação do conteúdo de silanóis na superfície da sílica com o tempo de precipitação.....	54
FIGURA 32 – Variação do conteúdo de silanóis na superfície da sílica com a temperatura de precipitação.....	55
FIGURA 33 – Histograma da medida de granulometria após ultrassonificação das sílicas...	56
FIGURA 34 – Histograma da medida de granulometria após ultrassonificação das sílicas (continuação).....	57

FIGURA 35 – Variação do tamanho médio de partículas $D[50]$ após a ultrassonificação.....	58
FIGURA 36 – Variação do coeficiente WK com a temperatura de precipitação.....	58
FIGURA 37 – Variação dos parâmetros de mistura com o valor do $D[50]$	59
FIGURA 38 – Variação dos parâmetros de mistura com fator WK	60
FIGURA 39– Curvas da cinética de vulcanização dos compostos A, B, C, D, CSC1 e CSC2	61
FIGURA 40 – Curvas da cinética de vulcanização obtidas para os compostos E, F, G, H, I, J, K, CSC1 e CSC2.....	62
FIGURA 41 – Correlação do valor de MH com a área superficial CTAB e com o $D[50]$	63
FIGURA 42 – Influência da área superficial CTAB na viscosidade Mooney do composto.....	64
FIGURA 43 – Influência da área superficial CTAB no tempo de queima Mooney do composto.....	64
FIGURA 44 – Influência da área superficial CTAB no valor de $CA1$	65
FIGURA 45 – Influência do diâmetro mediano de partícula $D[50]$ no valor de $CA1$	66
FIGURA 46 – Dureza dos compostos com cada sílica.....	67
FIGURA 47 – Aumento da dureza dos compostos com a área superficial CTAB da sílica....	68
FIGURA 48 – Aumento da dureza dos compostos com o tamanho mediano dos agregados de sílica.....	69
FIGURA 49 – Influência da área superficial CTAB na resistência à abrasão do composto...	70
FIGURA 50 – Influência do tamanho mediano de partículas $D[50]$ na resistência à abrasão do composto.....	70
FIGURA 51 –Variação do G' com a deformação nos compostos A, B, C, D, CSC1 e CSC2.	71
FIGURA 52 – Variação do G' com a deformação nos compostos E, F, G, H, I, J, K, CSC1 e CSC2.....	71
FIGURA 53 – Influência do valor do $D[50]$ na dimensão do efeito Payne ($G'(i)-G'(f)$).....	72
FIGURA 54 – Influência da área superficial CTAB na dimensão do efeito Payne ($G'(i)-G'(f)$)	72
FIGURA 55 – Módulo de armazenamento E' para as temperaturas de 0, 23 e 70 °C.....	73
FIGURA 56 – Coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para 0 °C.....	73
FIGURA 57 – Coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para 23 °C.....	74
FIGURA 58 – Coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para 70 °C.....	74
FIGURA 59 – Variação do módulo de armazenamento E' com a área superficial CTAB.....	75
FIGURA 60 – Variação do módulo de armazenamento E' com o valor de $D[50]$	75

<i>FIGURA 61 – Variação do $\tan \delta$ medido em 70 °C com o valor de $D[50]$.....</i>	<i>76</i>
<i>FIGURA 62 – Variação do $\tan \delta$ medido em 0 °C com o valor de CTAB.....</i>	<i>76</i>
<i>FIGURA 63 – Curva de T_g dos compostos desenvolvidos.....</i>	<i>77</i>

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1 – Formulações desenvolvidas para cada precipitação baseando-se no módulo do silicato.....</i>	<i>34</i>
<i>TABELA 2 – Parâmetros de processo utilizados em cada precipitação.....</i>	<i>36</i>
<i>TABELA 3 – Formulação do composto de elastômero utilizada na avaliação das sílicas precipitadas.....</i>	<i>41</i>
<i>TABELA 4 – Característica dos compostos. Quantidade de TESPT e DPG utilizado em cada formulação, dependendo dos valores de CTAB.....</i>	<i>41</i>
<i>TABELA 5 – Configuração do ciclo de mistura utilizado no desenvolvimento de cada composto.....</i>	<i>42</i>
<i>TABELA 6 – Resultados da caracterização das amostras de silicato de sódio.....</i>	<i>47</i>
<i>TABELA 7 – Parâmetros de processo variados entre as precipitações.....</i>	<i>48</i>
<i>TABELA 8 – Resultados gerais da caracterização de cada sílica.....</i>	<i>50</i>
<i>TABELA 9 – Caracterização granulométrica das sílicas precipitadas.....</i>	<i>55</i>
<i>TABELA 10 – Resultados dos ensaios de tração de anel.....</i>	<i>65</i>

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XV
TRABALHOS APRESENTADOS/SUBMETIDOS.....	XVI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3.1 Sílica	3
3.1.1 <i>Silicato de sódio</i>	4
3.1.2 <i>Precipitação</i>	6
3.1.3 <i>Nucleação e crescimento de partículas</i>	8
3.1.4 <i>Estabilidade de sistemas coloidais</i>	13
3.1.5 <i>Superfície das partículas de sílica</i>	14
3.1.6 <i>Uso de agentes de acoplamento</i>	15
3.2 Aplicação de sílicas precipitadas na indústria pneumática.....	21
3.3 Propriedades dinâmico-mecânicas de elastômeros reforçados	23
3.4 Interações carga-polímero e carga-carga	27
3.4.1 <i>Efeito hidrodinâmico</i>	29
3.4.2 <i>Efeito da rede polimérica</i>	29
3.4.3 <i>Interação entre o polímero e a carga</i>	29
3.4.4 <i>Interação entre partículas</i>	31
4 MATERIAIS E METODOS.....	33
4.1 Precipitação das sílicas.....	33
4.2 Caracterização das sílicas precipitadas	36
4.2.1 <i>Análise do pH</i>	36
4.2.2 <i>Conteúdo de insolúveis</i>	37
4.2.3 <i>Área superficial</i>	37
4.2.4 <i>Medida do conteúdo de silanóis na superfície da sílica</i>	38
4.2.5 <i>Granulometria e degradabilidade dos agregados de sílica</i>	39
4.3 Avaliação das sílicas como carga de reforço em compostos de borracha ...	40
4.4 Caracterização dos compostos de borracha com sílica	43
4.4.1 <i>Cinética de vulcanização</i>	43
4.4.2 <i>Queima Mooney</i>	43
4.4.3 <i>Viscosidade Mooney</i>	43

4.4.4 Tração de anel	44
4.4.5 Dureza.....	44
4.4.6 Resistência à abrasão.....	45
4.4.7 Propriedades dinâmico-mecânicas	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Caracterização do silicato de sódio.....	47
5.2 Precipitações das sílicas	47
5.3 Caracterização das sílicas	50
5.3.1 Conteúdo de insolúveis e pH das sílicas.....	51
5.3.2 Área superficial	51
5.3.3 Conteúdo de silanóis.....	54
5.3.4 Distribuição granulométrica e degradabilidade dos aglomerados de sílica	55
5.4 Processo de mistura dos compostos	59
5.5 Caracterização dos compostos de borracha	61
5.5.1 Cinética de vulcanização.....	61
5.5.2 Viscosidade Mooney	63
5.5.3 Queima Mooney.....	64
5.5.4 Tração de anel	65
5.5.5 Dureza.....	67
5.5.6 Resistência à abrasão.....	69
5.5.7 Efeito Payne.....	70
5.5.8 Propriedades dinâmico-mecânicas	73
5.5.9 Temperatura de transição vítrea	77
6 CONCLUSÕES.....	78
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	80
APÊNDICE A – Metodologia de caracterização do silicato de sódio.....	81
APÊNDICE B – Parâmetros de mistura de cada composto	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
AR	Alongamento na ruptura da amostra
BET	Método de medida de área superficial
CA0.5	Tensão para alongamento de 50% da dimensão da amostra
CA1	Tensão para alongamento de 100% da dimensão da amostra
CA3	Tensão para alongamento de 300% da dimensão da amostra
CR	Tensão para ruptura da amostra
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida
CRE	Constant Rate of Specimen Extension
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
D[50]	Tamanho mediano de agregados medido pelo granulômetro
DPG	1,3-difenilguanidina
DTES	Dodeciltriétoxissilano
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier
IRHD	International Rubber Hardness Degree
NOP	N-octil-2-pirrolidona
PEG	Polietileno Glicol
RPA	Rubber Process Analyser
SANS	Espalhamento de neutrons a baixo ângulo
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
²⁹ Si-CP/MAS NMR	Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de estado sólido de silício
STSA	Statistical thickness surface area
SSBR	Copolímero aleatório de estireno e butadieno polimerizado em solução
TESPD	Bis(trietoxissililpropil)disulfano
TESPM	Bis(trietoxissililpropil)monosulfano
TESPT	Bis(trietoxissililpropil)tetrasulfano
TCPTS	3-tioctanatopropil-trietoxi silano
USAXS	Espalhamento de raios-X a ultra baixo ângulo
ZBDC	Dibutil ditiocarbamato de zinco
6PPD	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
E' ou G'	Módulo de armazenamento
E'' ou G''	Módulo de perda
E^* ou G^*	Módulo complexo
MH	Torque máximo medido na curva de reometria
$\tan \delta$	Coeficiente de amortecimento dinâmico
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{95}	Tempo necessário para atingir 95% do torque máximo na reometria
Wr	Módulo do silicato de sódio
WK	Fator que determina a fragilidade de aglomerados
γ	Deformação cisalhante
σ	Tensão cisalhante
δ	Ângulo de fase
ω	Frequência angular
Φ	Fração volumétrica de partículas de reforço na matriz
60°/198'	Sílica precipitada em 60 °C em um tempo de 198 minutos
70°/185'	Sílica precipitada em 70 °C em um tempo de 185 minutos
60°/85'	Sílica precipitada em 60 °C em um tempo de 85 minutos
70°/114'	Sílica precipitada em 70 °C em um tempo de 114 minutos
65°/139'	Sílica precipitada em 65 °C em um tempo de 139 minutos
55°/91'	Sílica precipitada em 55 °C em um tempo de 91 minutos
75°/91'	Sílica precipitada em 75 °C em um tempo de 91 minutos
62,5°/95'	Sílica precipitada em 62,5 °C em um tempo de 95 minutos
67,5°/94'	Sílica precipitada em 67,5 °C em um tempo de 94 minutos
57,5°/93'	Sílica precipitada em 57,5 °C em um tempo de 93 minutos
72,5°/89'	Sílica precipitada em 72,5 °C em um tempo de 89 minutos
COM1	Sílica comercial 1
COM2	Sílica comercial 2
A	Composto confeccionado com a sílica 60°/198'
B	Composto confeccionado com a sílica 70°/185'
C	Composto confeccionado com a sílica 60°/85'
D	Composto confeccionado com a sílica 70°/114'
E	Composto confeccionado com a sílica 65°/139'
F	Composto confeccionado com a sílica 55°/91'
G	Composto confeccionado com a sílica 75°/91'
H	Composto confeccionado com a sílica 62,5°/95'
I	Composto confeccionado com a sílica 67,5°/94'
J	Composto confeccionado com a sílica 57,5°/93'
K	Composto confeccionado com a sílica 72,5°/89'
CSC1	Composto confeccionado com a sílica comercial 1
CSC2	Composto confeccionado com a sílica comercial 2

TRABALHOS APRESENTADOS/SUBMETIDOS

LINDO, V. A. D. B.; BUSS, T. W.; MUKAI, H.; SCURACCHIO, C. H.; MANTOVANI, G. L.. **Study on Cord-RFL-rubber system interface by H-pull test method.** In: 13th INTERNATIONAL SEMINAR ON ELASTOMER, 17-19 june, 2012, Buzios – RJ, Brazil.

NEDER, T.; LINDO, V. A. D. B.; MORETTI, F.; BUSS, T. W.; SCURACCHIO, C. H.; MANTOVANI, G. L.. **The effect of carbon Black particle size on properties of the rubber compound.** In: 7th MODEST CONFERENCE, 2-6 september, 2012, Prague.

STELLE, A. Q.; LINDO, V. A. D. B.; MANTOVANI, G. L.. **Influência da resina hidrocarbônica nas propriedades reológicas e dinâmico-mecânicas de compostos de borracha.** Em: 12^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 22-26 setembro, 2013, Florianópolis – SC, Brasil. (Aceito)

LINDO, V. A. D. B.; BRAUM, M. V.; MANTOVANI, G. L.. **Obtenção de sílicas precipitadas e influência de suas propriedades no processo de mistura de compostos de borracha.** Em: 12^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 22-26 setembro, 2013, Florianópolis – SC, Brasil. (Aceito)

MANTOVANI, G. L.; LINDO, V. A. D. B.; BRAUM, M. V.. **Influence of the silica surface area in the dynamic mechanic properties of rubber compound.** In: XII BRAZILIAN MRS MEETING, 29 september – 3 october, 2013, Campos do Jordão – SP, Brasil. (Aceito)

STELLE, A. Q.; LINDO, V. A. D. B.; MANTOVANI, G. L.. **Influence of the resin hydrocarbon in the mechanical properties of rubber compounds.** In: XII BRAZILIAN MRS MEETING, 29 september – 3 october, 2013, Campos do Jordão – SP, Brasil. (Aceito)

MANTOVANI, G. L.; BUSS, T. W.; LINDO, V. A. D. B.. **Study on Cord-RFL-rubber system interface.** In: XII BRAZILIAN MRS MEETING, 29 september – 3 october, 2013, Campos do Jordão – SP, Brasil. (Aceito)

NEDER, T.; LINDO, V. A. D. B.; BUSS, T. W.; MANTOVANI, G. L.. **Estudo do efeito do tamanho de partícula de negro de carbono nas propriedades termo-dinâmico-mecânicas de compositos de borracha.** Em: VII WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 10-13 junho, 2013, São Carlos- SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os produtos confeccionados a partir de elastômeros, os pneus apresentam a maior importância econômica devido ao volume anual produzido e ao aporte técnico empregado. No entanto, os elastômeros de um modo geral são utilizados juntamente com cargas reforçantes, pois em sua forma pura os mesmos apresentam propriedades mecânicas limitadas.

Das cargas particuladas reforçantes empregadas em compostos de borracha pela indústria pneumática pode-se destacar o negro de fumo e a sílica precipitada, sendo que a sílica começou a ser utilizada apenas recentemente e, seu uso como carga de reforço vem apresentando forte crescimento impulsionado principalmente pelas propriedades únicas geradas em comparação ao negro de fumo.

Por meio do uso da sílica como carga de reforço em compostos para a banda de rodagem, consegue-se melhorar tanto a aderência do pneu ao pavimento molhado, quanto reduzir a resistência ao rolamento apresentada pelo pneu. A redução da resistência ao rolamento do pneu acarreta uma redução no consumo de combustível do veículo, e consequentemente uma minimização nas emissões de gases provenientes do funcionamento dos veículos.

Atualmente se faz necessário estudar e conhecer a influência das propriedades da sílica precipitada sobre as propriedades dos compostos de borracha, sendo também de grande importância o entendimento de seu processo produtivo, visando aumentar a eficiência da sílica na redução da resistência ao rolamento do pneu, e manter ou melhorar a performance do mesmo em pavimentos molhados.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o processo de precipitação de sílica a partir de silicato de sódio, correlacionando-se os parâmetros de processo utilizados nas precipitações com as propriedades físico-químicas das sílicas. Estudou-se também as propriedades das sílicas precipitadas, relacionando-as ao comportamento de compostos de borracha.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Sílica

O dióxido de silício é o componente em maior abundância na crosta terrestre, apresentando uma variada gama de aplicações na ciência e tecnologia. Combinado com óxidos de magnésio, alumínio, cálcio e ferro, formam as rochas e os solos[5].

A sílica pode ser de origem natural ou sintética, apresentando estrutura cristalina ou amorfa. Sua estrutura básica é formada pela coordenação de átomos de oxigênio e silício e apresenta a geometria de um tetraedro, no qual 4 átomos de oxigênio estão localizados nos vértices, e 1 átomo de silício está localizado no interstício[5], como representado pela Figura 1.

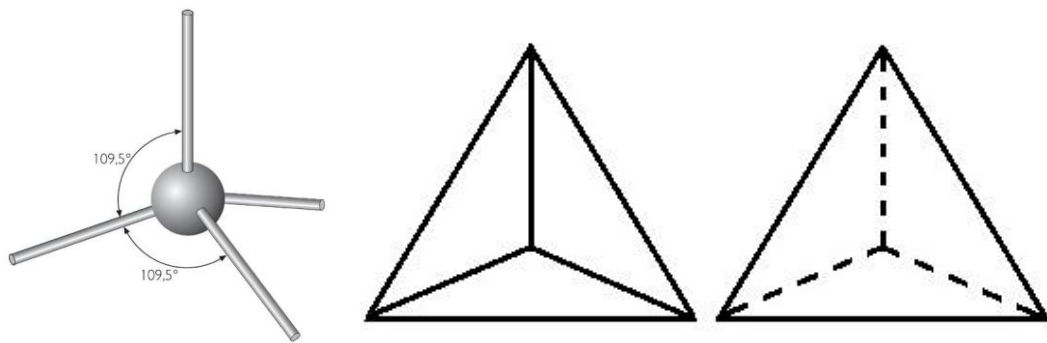


FIGURA 1 – Representação dos tetraedros formados pela coordenação dos átomos de oxigênio com o átomo de silício. À esquerda a representação dos átomos de oxigênio nos vértices com ângulos de $109,5^\circ$ entre as ligações, e o átomo de silício no centro. À direita a representação desta estrutura por tetraedros sólidos. (Adaptado de [5])

A diferença entre as sílicas cristalina e amorfa está no empacotamento apresentado pelos tetraedros em ambas as estruturas. Enquanto que na sílica cristalina existe uma ordenação de longo alcance entre os tetraedros, na sílica amorfa esta ordenação é apenas de curto alcance ou inexistente, como apresentado na Figura 2[5].

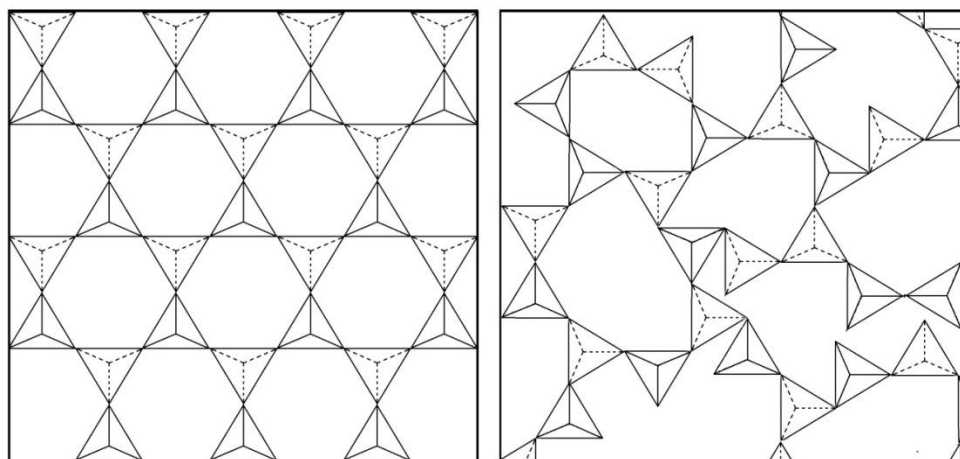


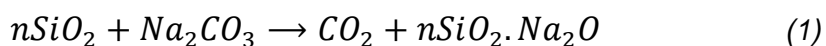
FIGURA 2 – Representação 2-D do empacotamento regular (esquerda) e do empacotamento randômico (direita) dos tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Representação da organização em sílicas cristalinas (esquerda) e amorfa (direita). (Adaptado de [5])

A sílica granulada empregada em compostos de borracha consiste de aglomerados formados pela união de pequenos agregados coerentes de partículas coloidais, as quais são ligadas entre si por ligações siloxano, em um processo de coagulação.

A síntese de sílica amorfa para uso na indústria de borracha pode ser feita a partir de um processo de precipitação, utilizando como matéria-prima principal uma fonte de ácido silícico, tal como o silicato de sódio ou potássio. A principal forma de obtenção deste silicato é a partir da reação da areia com carbonato de sódio ou potássio sob calor[2].

3.1.1 Silicato de sódio

A reação entre a areia e o carbonato de sódio ou potássio gera um vidro solúvel em água, conhecido como “Water glass”. Os primeiros estudos sobre os silicatos de elementos alcalinos datam de antes de 1850, no entanto apenas em 1855 os mesmos passaram a ser produzidos comercialmente na Europa e América, sendo que sua produção (equação (1)) é comumente realizada em fornos com temperaturas maiores que 1300 °C[2].



Estes silicatos utilizados na produção da sílica são caracterizados por

três características importantes, a primeira diz respeito ao metal alcalino que acompanha o silicato, a segunda diz respeito ao módulo do silicato em razão molar ou em massa e a terceira diz respeito à alcalinidade.

O módulo do silicato é dado pela razão $SiO_2:Na_2O$, que juntamente com a viscosidade ajuda a definir sua aplicação. No caso de silicatos utilizados na produção de detergentes é necessário um módulo menor que 2,5:1. Já para aplicações como adesivos, o módulo deve compreender entre 2,5:1 e 3,8:1, sendo que valores maiores de módulos geram adesivos resistentes à água.

Tratando-se da produção das sílicas precipitadas, o silicato de sódio deve apresentar módulos entre 2,5:1 e 4,5:1. Tal que razões menores de módulo geram um baixo rendimento da reação, e módulos maiores podem apresentar uma viscosidade alta e um consumo excessivo de ácido no processo de precipitação[2].

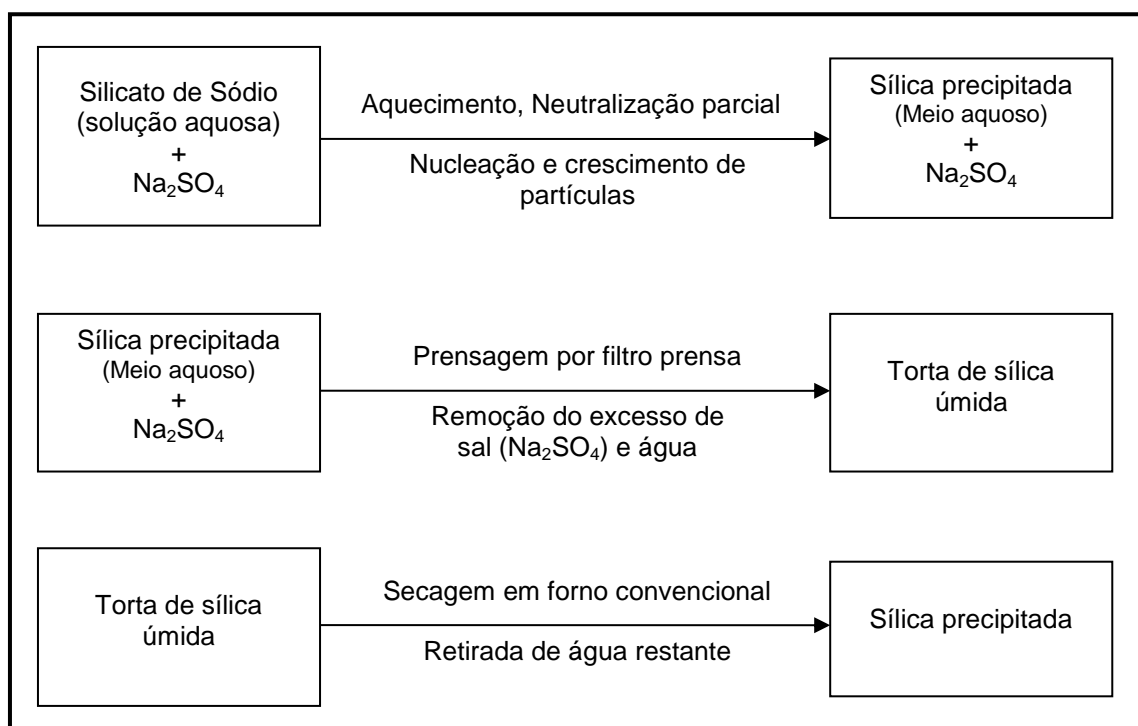


FIGURA 3 – Fluxograma do processo de produção da sílica precipitada, semelhante ao aplicado no desenvolvimento deste trabalho.

A obtenção de sílica a partir do silicato de sódio pode ser realizada por vários métodos, tal que os mais comumente utilizados são a troca iônica[6-8] e a

neutralização ácida[8-10] (Figura 3). No processo de neutralização um ácido é adicionado a uma solução aquosa de silicato de sódio sob agitação e aquecimento. Esta adição de ácido resulta na nucleação de partículas de sílica e crescimento, originando uma suspensão contendo a sílica precipitada e um sal do metal alcalino. O sal pode ser removido fazendo uso de um filtro-prensa, membranas ou um método de eletrodialise[11]. Por fim a sílica precipitada é seca em um forno e posteriormente moída.

3.1.2 Precipitação

O processo de precipitação da sílica ocorre através da nucleação, crescimento e coagulação de partículas coloidais na forma de agregados em um meio aquoso, os quais são recuperados e secos. As partículas coloidais de sílica amorfa consistem basicamente de SiO_2 e apresentam a forma esférica, contendo em sua superfície grupos silanóis, os quais podem interagir com moléculas de água (Figura 4).

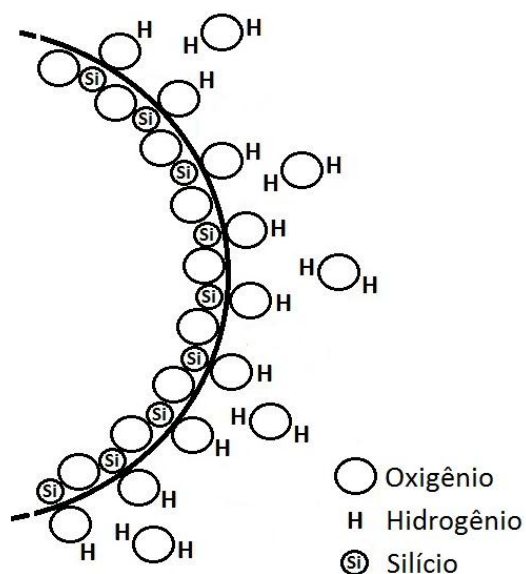


FIGURA 4 – Representação da superfície de uma partícula de sílica, contendo grupos silanóis e moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio. (Adaptado de [2])

A dispersão estável de partículas sólidas coloidais de sílica em um líquido é chamada de sol, sendo que o termo estável diz respeito ao fato das partículas não aglomerarem com uma taxa significativa. O termo gel é aplicado

aos sistemas feitos de um esqueleto contínuo de partículas coloidais de sílica em um meio líquido formando uma rede tridimensional, tal que o mesmo pode ser seco mantendo a estrutura.[2, 5] Partículas coloidais de sílica podem ser agregadas por diferentes processos como geleificação, coagulação, floculação, ou coacervação, sendo que Iler[2] distingue o modo como as partículas coloidais se agregam da seguinte maneira:

- Geleificação é o processo em que as partículas são ligadas entre si formando uma rede tridimensional, a qual preenche todo o volume, não apresentando aumento de concentração de partículas em nenhuma região macroscópica do meio. Durante o processo de síntese da sílica o meio se torna viscoso e então solidifica em uma rede de partículas, as quais por capilaridade retêm o líquido do interior da estrutura.
- Coagulação é o processo no qual as partículas se unem em agregados, tal que a sílica se torna mais concentrada que no sol original. O processo de coagulação pode ser afetado pela alta concentração de sais ou outros coagulantes como amônia, solventes solúveis em água, ou certos tipos de materiais orgânicos. Sílicas precipitadas industriais são formadas pela coagulação de partículas.
- Floculação é o processo em que as partículas de sílica são ligadas entre si por agentes floculantes, suficientemente longos para manter as estruturas dos agregados formados abertas e volumosas. A diferença entre o processo de floculação e coagulação existe apenas em meios com baixa concentração de sílica, nos quais os flocos serão visíveis macroscopicamente.
- Coacervação é o processo no qual as partículas de sílica são rodeadas por uma camada superficial de um agente coagulante, o qual torna as partículas menos hidrofílicas, agregando-as como uma fase insolúvel no meio aquoso.

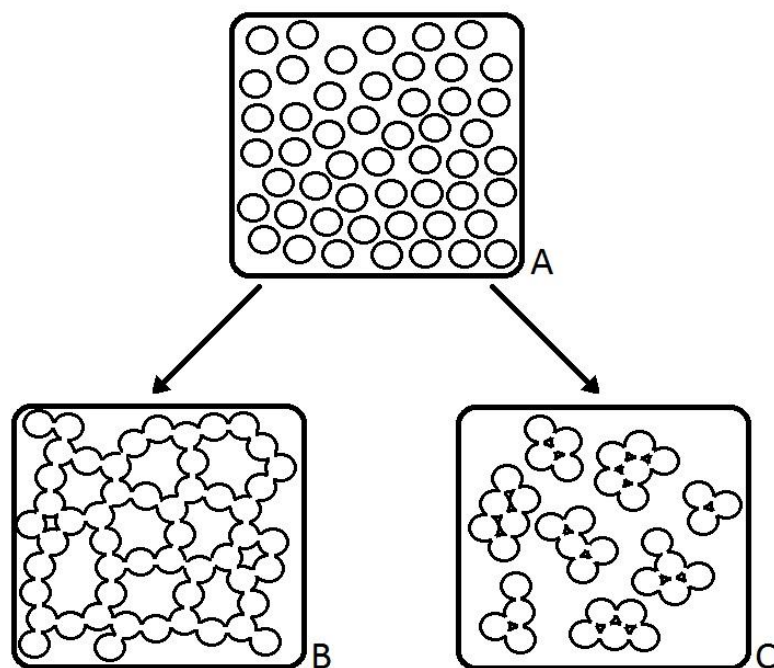
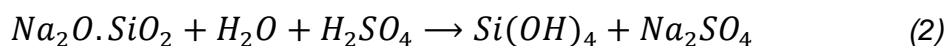


FIGURA 5 – Sílica Gel em comparação com a sílica precipitada. (A)Sol, (B)Gel, e (C)Precipitada. (Adaptado de [2])

A diferença entre a formação da sílica gel ou precipitada esta no processo de agregação, sendo que na precipitação a concentração de sílica no meio é menor e as partículas são unidas em agregados pelo processo de coagulação.

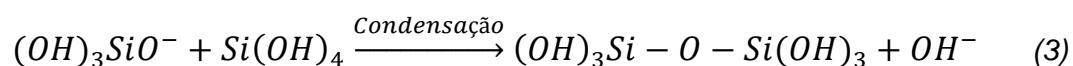
3.1.3 Nucleação e crescimento de partículas

A formação da sílica precipitada ocorre a partir da nucleação e crescimento de partículas em um meio aquoso, partindo de um precursor monomérico que pode ser um silicato ou o alcóxido $(OH)_3SiO^-$. Neste processo os precursores são hidrolisados e condensados para formar espécies poliméricas compostas por ligações Si-O-Si. O processo de hidrólise no caso do silicato de sódio ocorre pela acidificação do mesmo em um meio aquoso como mostrado na equação química (2) [2].



Após a geração do ácido silícico $Si(OH)_4$, o mesmo se torna insolúvel no meio sendo então iniciado o processo de polimerização pelas reações de

condensação, formando ligações siloxano Si-O-Si, e dando origem a dímeros e polímeros silicatos de maior massa molar. Um mecanismo de reação de condensação bem aceito envolve o ataque nucleofílico de um silanol desprotonado sobre uma espécie de silicato neutra, como apresentado na equação química (3) por Iler[2] e Brinker[12] para sistemas aquosos:



Estudos realizados com intuito de investigar o processo de condensação de silicatos em meio aquoso, mostraram que a sequência típica dos produtos de condensação começa pela geração do monômero a partir da hidrólise, e então se dá a formação de dímeros, trímeros lineares, trímeros cíclicos, tetrâmeros cíclicos e anéis de maior ordem[13]. Estes anéis formam a base para a geração de partículas coloidais discretas, as quais são geralmente encontradas em sistemas aquosos.

Segundo Brinker[12] esta reação de condensação diz respeito apenas acima do ponto isoelétrico da sílica, onde os silanóis superficiais podem ser desprotonados dependendo da acidez dos mesmos. A acidez do silanol depende dos outros substituintes do átomo de silício, sendo que quando um substituinte OR básico ou OH é trocado por OSi, a densidade de elétrons reduzida no átomo de Si aumenta a acidez dos prótons nos silanóis remanescentes. A taxa de condensação é maximizada perto do pH neutro, onde existem significantes concentrações de ambas as espécies de silanóis protonados e desprotonados. A menor taxa de condensação é observada no ponto isoelétrico, onde temos carga zero, como observado na Figura 6.

No processo de síntese de partículas de sílica mesoporosas a partir do silicato de sódio Sierra *et al.*[14] descrevem um aumento da taxa de condensação com o pH da suspensão, sendo que a reação ocorre em uma velocidade maior pelo maior consumo dos reagentes na solução, e a nucleação é ativada durante um curto período de tempo, favorecendo uma estreita distribuição de tamanho de partículas. Já com a redução do pH, ocorre um alargamento da distribuição de tamanho de partículas, como resultado de uma extensão do período de nucleação, e menor estabilidade do sol formado.

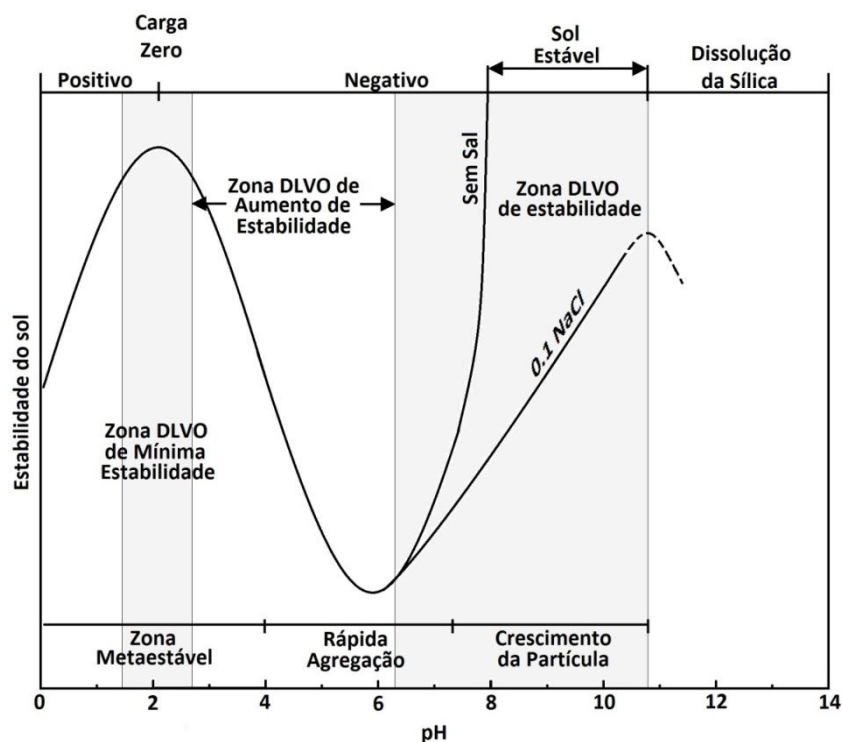


FIGURA 6 – Efeito do pH no sistema coloidal sílica-água. Comparação do comportamento apresentado pela sílica[1, 2], com o comportamento predito pela teoria DLVO[3, 4]. (Retirado de [2])

No modelo de nucleação e crescimento de partículas de sílica, os núcleos são formados pela supersaturação do ácido silícico e crescem pela adição de monômeros. Estes monômeros são inicialmente providos pela solução supersaturada, sendo que com a redução do grau de supersaturação os oligômeros formados que estão em equilíbrio com a alta concentração de monômeros despolimerizam e são adicionados aos núcleos em crescimento[12]. Este processo de despolimerização continua mesmo após o processo de precipitação, sendo essencial para o envelhecimento de Ostwald no qual pequenas partículas são dissolvidas e consumidas lentamente por partículas maiores, reduzindo a energia do sistema[15].

No processo de envelhecimento de Ostwald partículas com diâmetro menor que 5nm apresentam maior solubilidade ao meio, podendo ser dissolvidas e depositadas na superfície de partículas maiores, tal que a taxa de crescimento é rápida para partículas com um tamanho de 5-10nm se tornando lenta a partir deste ponto. Este processo ocorre especialmente em meios com pH superior a 7[2]. O efeito de envelhecimento influencia principalmente nas precipitações com

maiores durações[14].

O processo de hidrólise do silicato de sódio se inicia mesmo antes da adição de ácido, sendo que o sedimento inicial da precipitação é formado pela diluição do silicato de sódio em água, gerando uma redução do pH e da concentração de íons hidroxila, favorecendo então o processo de hidrólises dos íons silicato e conversão em espécies poliméricas insolúveis no meio[2].

Após a nucleação e crescimento dos colóides de sílica, ocorre o processo de coagulação, considerado por Iler[2] como um resultado ou das forças de atração de van der Waals, ou das ligações entre as partículas por um agente coagulante. No caso da atração por forças de van der Waals, pode ocorrer a oposição de uma barreira de moléculas de água na superfície das partículas ou forças de repulsão entre as mesmas devido às cargas, assim a coagulação pode ocorrer pela redução das forças de repulsão com a adição de um sal coagulante, o qual é recuperado no final do processo de precipitação. Chen[16] cita que as novas partículas formadas tem o início de seu processo de crescimento controlado pela difusão de espécies no meio, principalmente influenciado pela carga elétrica da partícula, gerando repulsão eletrostática entre as mesmas e influenciando também no processo de coagulação.

O pH da suspensão e a concentração de sais de metais alcalinos no meio influencia fortemente o processo de coagulação. Iler[2] afirma que para suspensões com pH em torno de 2 não é favorecida a ocorrência de coagulação entre os colóides, devido à pequena carga iônica nos mesmos. Aumentando o pH para valores mais próximos de 6 o processo de coagulação aumenta também, apresentando uma taxa máxima em torno do pH 5. Para valores maiores de pH a carga superficial das partículas também aumentará, aumentando a repulsão entre as mesmas e dificultando o processo de coagulação.

Entre os valores de pH 7-10 os colóides de sílica são estáveis para baixas concentrações de eletrólitos, no entanto ocorre coagulação das partículas na presença de uma elevada concentração de sais, ou seja acima da concentração crítica de um sal coagulante. Assim, para valores de pH maiores a presença de um sal alcalino favorece a formação de pontes entre as partículas, sendo que o sódio apresenta maior eficiência independente do pH. Esta concentração crítica de íons sódio requerida para o início do processo de

coagulação não é constante para todas as reações e apresenta uma dependência com o tamanho das partículas, sendo que quanto maior o tamanho das partículas menor a quantidade necessária de sal alcalino. O íon sódio age como uma ponte entre duas partículas de sílica, podendo ficar preso entre as mesmas[2].

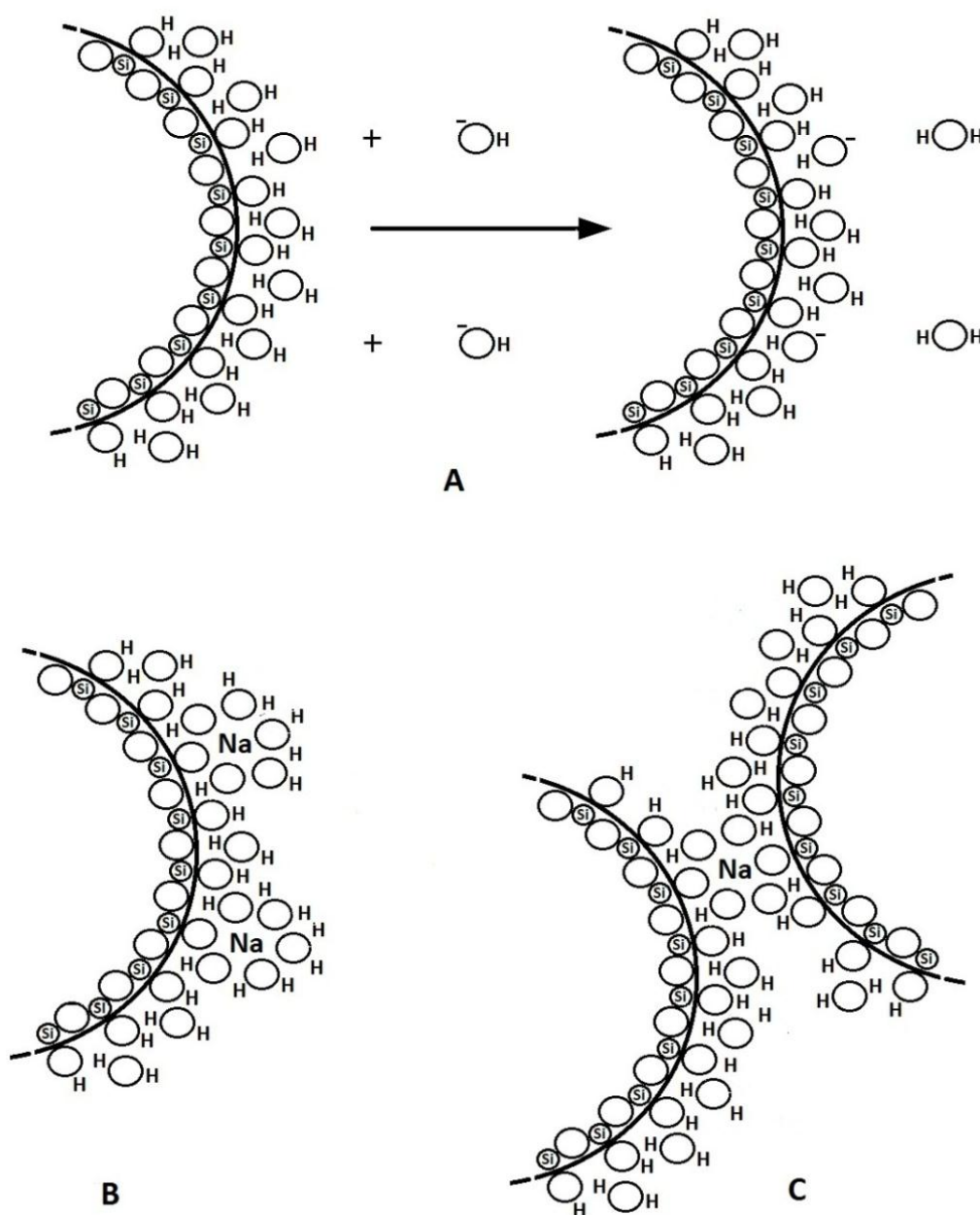


FIGURA 7 – Possível ligação das partículas de sílica através da coordenação com íons sódio. (A) Íons hidroxila livres no meio transferem sua carga negativa para as moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio na superfície das partículas de sílica. (B) Íons sódio hidratados são adsorvidos nos sítios negativos da superfície das partículas formados pelos íons hidroxila. (C) Colisão do sítio formado pelo íon sódio de uma partícula com a superfície de outras partículas de sílica não carregadas. (Si-Silício, O-Oxigênio, H-Hidrogênio, Na-Sódio) (Adaptado de [2])

Segundo Iler[2] a função do sal de sódio adicionado na solução inicial, é desestabilizar a dupla camada elétrica ao redor das partículas coloidais de sílica, e reduzir a repulsão entre as mesmas, permitindo então que o processo de coagulação ocorra.

Inicialmente os íons hidroxila livres no meio transferem sua carga negativa para as moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio na superfície das partículas de sílica, equivalente a adsorção dos íons hidroxila. Os íons sódio hidratados são adsorvidos nos sítios negativos da superfície das partículas formados pelos íons hidroxila, dando origem a complexos neutros. A colisão do sítio neutro desta partícula com a superfície de outras partículas de sílica não carregadas permite que o íon sódio coordene com os oxigênios dos grupos silanóis e moléculas de água na superfície das partículas[2] (Figura 7).

Segundo Brady et al.[1] a adição de um sal de um cátion monovalente no sistema durante o processo de precipitação aumenta o grau de polimerização dos íons polisilicatos em um meio de silicato de potássio aquoso. O processo de polimerização gerado pela presença do sal em pH alto é reversível com a diluição do meio, enquanto o processo de polimerização induzido por ácido em pH neutro ou baixo se mostrou irreversível. É importante frisar que os processos de agregação na presença ou ausência de um sal são amplamente estudados, porém ainda não são completamente entendidos. Os mesmos dependem fortemente do tamanho e concentração dos colóides, pH e concentração de sais.

Sierra *et al.*[14] descrevem que além do pH no qual a reação ocorre e a presença de sal no sedimento inicial, os processos de nucleação, crescimento e coagulação das partículas de sílica precipitada são também influenciados pela temperatura de precipitação e pela duração da reação.

3.1.4 Estabilidade de sistemas coloidais

Estabilidade na ciência dos colóides deve ser entendida não apenas como estabilidade termodinâmica, mas também como a estabilidade das partículas coloidais, não se desmanchando ou agregando em uma taxa significativa. Derjaguin[17] separa a estabilidade de sistemas coloidais em 3 tipos diferentes, sendo que o primeiro diz respeito a estabilidade de fase, o segundo diz

respeito a estabilidade da dispersão de partículas, relatando o envelhecimento de Ostwald, e o ultimo diz respeito a estabilidade dos agregados, tal que as partículas não agregam em uma taxa significativa com o passar do tempo.

O advento da sílica monodispersa nos anos 50 colocou a prova a teoria DLVO proposta por Derjaguin e Landau[3] e Verwey e Overbeek[4], a qual ajuda a entender a estabilidade de sistemas coloidais. O sistema composto de sílica monodispersa era basicamente um sistema estável de esferas sólidas com diâmetro entre 5 e 300 nm, no entanto o mesmo mostrava claramente que não seguia a teoria DLVO[18].

Como explicitado na Figura 6 trabalhos mostram que o sistema coloidal composto de sílica apresenta metaestabilidade próxima do ponto de zero carga (isoelétrico), onde a teoria previa a mínima estabilidade. É possível observar ainda um ponto mínimo de estabilidade em torno do pH 6, sendo que de acordo com a teoria DLVO a estabilidade do sistema deveria aumentar com o aumento do pH.

3.1.5 Superfície das partículas de sílica

Muitas das propriedades de adsorção, adesão e catalíticas da sílica dependem da geometria e composição da superfície das partículas, sendo um ponto de grande importância na determinação de aplicações práticas.

Com o passar dos anos diversos métodos de análise foram aplicados para tentar caracterizar e entender a composição superficial da sílica. Entre os anos 60 e 70 um progresso considerável foi alcançado utilizando espectroscopia de IR para o entendimento das reações químicas superficiais. Posteriormente, técnicas como ^{29}Si CP/MAS NMR foram aplicadas no estudo da composição superficial das sílicas[19], e ajudaram no avanço do entendimento dos silanóis presentes.

A medida da área superficial das partículas de sílica historicamente é realizada por métodos baseados na capacidade de adsorção superficial de uma molécula, formando uma monocamada na superfície das partículas[5]. Atualmente o método mais aplicado para medida de área superficial faz uso de moléculas de nitrogênio como material adsorvente, sendo que a área superficial medida contém também a proporção de microporos superficiais presentes na amostra, devido a

dimensão reduzida das moléculas de nitrogênio. Este método é conhecido como *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), podendo ser *singlepoint* [20] ou *multipoint* [21, 22].

Para a medida da área superficial acessível, ou seja, sem os microporos, um dos métodos mais aplicados faz o uso de uma molécula denominada CTAB (*brometo de cetil trimetil amônio*)[23]. No entanto a adsorção de nitrogênio também pode ser aplicada para medida da área superficial externa, fazendo uma regressão linear dos valores medidos para CTAB[24].

A composição superficial de partículas de sílica foi estudada pela primeira vez em 1934[2], confirmando a existência de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) na superfície das partículas. Dentre os grupos presentes, podemos citar os silanóis isolados, silanóis geminais, silanóis vicinais e as pontes siloxanas[5].

Os diferentes tipos de silanóis apresentam diferentes reatividades, afetando, portanto o processo de interação com o agente de acoplamento. No caso do uso de organosilanos como agentes de acoplamento os silanóis geminais são considerados os mais reativos.[25]

No entanto, Mihara[26] descreve que os silanóis geminais apresentam alta capacidade de absorção de água, sendo que para sílicas com alto poder de dispersão são encontrados valores de conteúdo de silanóis geminais menores que 20%.

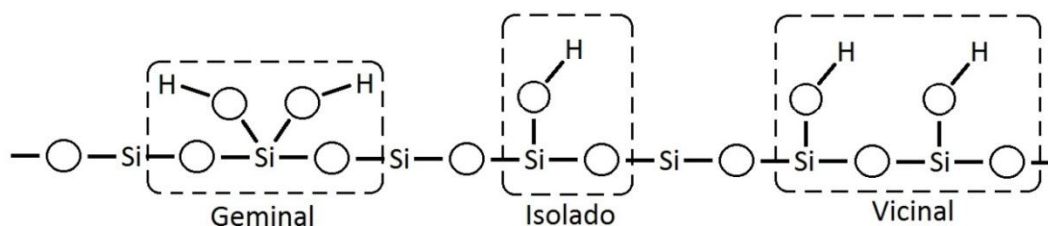


FIGURA 8 – Diferentes grupos silanóis presentes na superfície da partícula de Sílica. Ex: Geminal, Isolado e Vicinal.

Estes grupos silanóis podem também ser encontrados no interior das partículas de sílica, sendo denominados silanóis internos[5].

3.1.6 Uso de agentes de acoplamento

A composição superficial da partícula de sílica e sua elevada diferença de polaridade com a matriz polimérica, a torna altamente hidrofílica dificultando a

interação com o polímero[27, 28]. Já o negro de fumo apresenta uma boa interação com a matriz, devido à pequena diferença de polaridade os mesmos e composição superficial do negro de fumo.

Para a aplicação da sílica como carga de reforço em compostos de borracha, é necessária a utilização de um agente de acoplamento. Este agente pode ser um silano ou um agente passivador da superfície, como os glicóis (*polietileno glicol, dietileno glicol*), aminas (*hexametileno tetramina, hexa metoxi metil melamina*) e guanidinas (*difenil guanidina*), diminuindo a interação entre os agregados da carga, causando uma redução da viscosidade do composto[27].

Os silanos são moléculas formadas geralmente por duas partes distintas, sendo que a primeira parte contém pelo menos um grupo etoxi que tem como função reagir com os silanóis presentes na superfície da sílica, e a segunda parte contém um grupo mercapto livre, o qual irá reagir com a cadeia polimérica do elastômero.

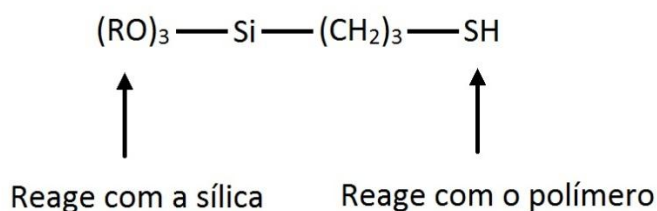


FIGURA 9 – Representação de uma molécula de silano, contendo uma região responsável pelo acoplamento na superfície da sílica, e outra região responsável pelo acoplamento na molécula de polímero.

Dentre os silanos mais utilizados comercialmente temos o TESPT, o qual foi desenvolvido inicialmente como um agente de cura[28]. Diversos outros agentes de acoplamento são encontrados comercialmente, sendo que a principal diferença entre os mesmos está no tamanho da cadeia de enxofre, e nos substituintes R do átomo de silício (Figura 9).

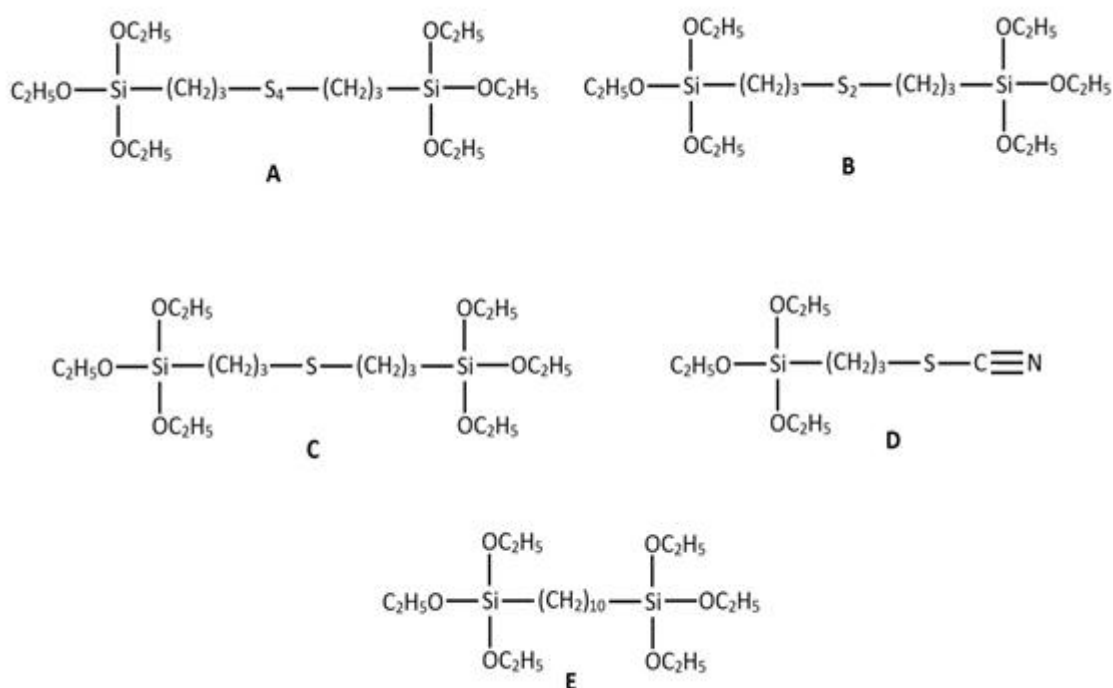


FIGURA 10 – Estruturas de diferentes silanos utilizados como agentes de acoplamento entre a sílica e a borracha (A, B, C e D) e agente passivador superficial da sílica (E). A) TESPT. B) TESPd. C) TESPM. D) TCPTS. E) DTES.

A reação do agente de acoplamento com a matriz e a carga é dividida em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação de ligação do organosilano na superfície da partícula de sílica, a qual deve preferencialmente ocorrer no processo de mistura. Em seguida o grupo mercapto presente no organosilano reage com a cadeia polimérica, ancorando a partícula de sílica na matriz.

Esta primeira etapa da reação, na qual o TESPT é acoplado na superfície da sílica, pode ocorrer por uma reação de condensação direta entre o grupo etoxi do silano e os silanóis geminais e isolados da superfície da sílica[29]. Como subproduto desta reação será liberada uma molécula de etanol, a qual é responsável por um cheiro característico no composto. No entanto, a presença de água no meio pode favorecer um segundo mecanismo, o qual ocorre primeiramente por uma reação de hidrólise do grupo etoxi do silano, seguida por uma reação de condensação. Ambas as reações deste possível mecanismo são apresentadas na Figura 11 a seguir[28].

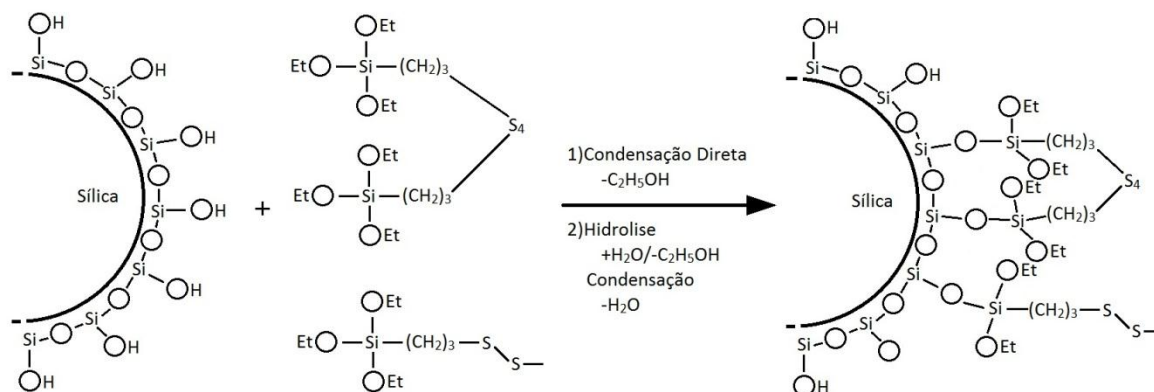


FIGURA 11 – Possível mecanismo de acoplamento do silano com a superfície da sílica. 1) Reação de condensação direta. 2) Reação de hidrólise na presença de água seguida de uma reação de condensação. (Adaptado de [28])

Esta reação de acoplamento do silano na superfície da sílica pode ser seguida por uma reação entre os grupos etoxi substituintes laterais do silano, formando então pontes siloxanas entre as moléculas de silano, tal que um possível mecanismo descreve que primeiramente ocorre a hidrólise de um ou mais grupos etoxi dos silanos já ligados na superfície da sílica, seguida de uma reação de condensação entre os mesmos, eliminando água ou etanol[28, 30] como apresentado na Figura 12.

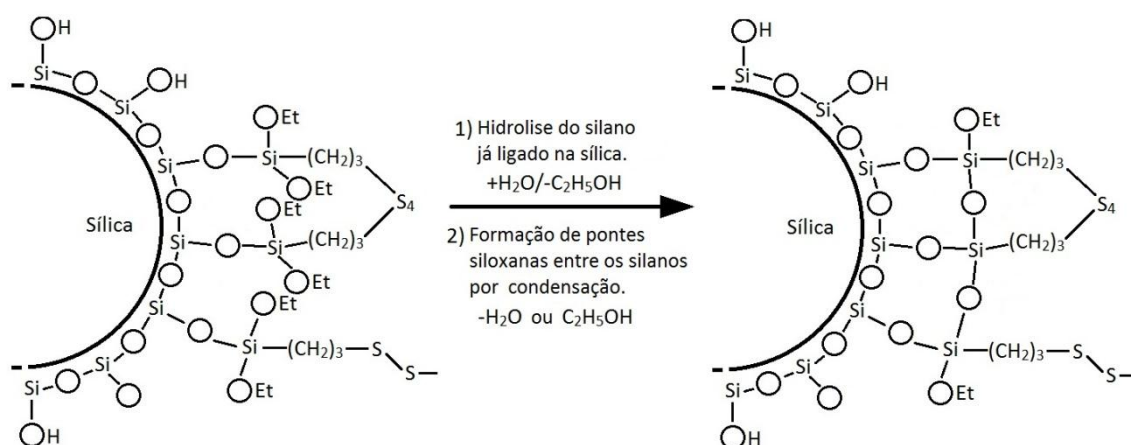
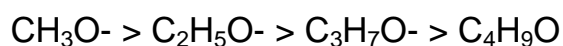


FIGURA 12 – Possível mecanismo de formação das ligações siloxano dos silanos acoplados na superfície da sílica. 1) Reação de hidrólise dos grupos laterais das moléculas de silano. 2) Reação de condensação entre os silanos ligados. (Adaptado de [28])

A taxa na qual ocorre esta reação de silanização depende principalmente da composição superficial da sílica, ou seja, tipo e quantidade de silanóis, e também do substituinte hidrolisável da molécula de silano, tal que grupos diferentes apresentam diferentes taxas de silanização. Brinke[29] afirma que a taxa de silanização decai na seguinte ordem:



O grupo metoxi apresenta a mais rápida taxa de reação, no entanto devido a razões toxicológicas o mesmo não é utilizado como um agente de silanização para compostos de borracha, pois no processo seria liberado metanol como subproduto da reação.

O acoplamento do organosilano na matriz polimérica ocorre via um intermediário polisulfídico assimétrico, um produto de reação do polímero e o agente de acoplamento. O produto intermediário polisulfídico é formado pela reação entre o agente de acoplamento, já ligado na superfície da sílica e um acelerante disulfídico. Consequente, o intermediário polisulfídico é substituído na posição alílica da cadeia polimérica liberando parte do acelerante[28, 29].

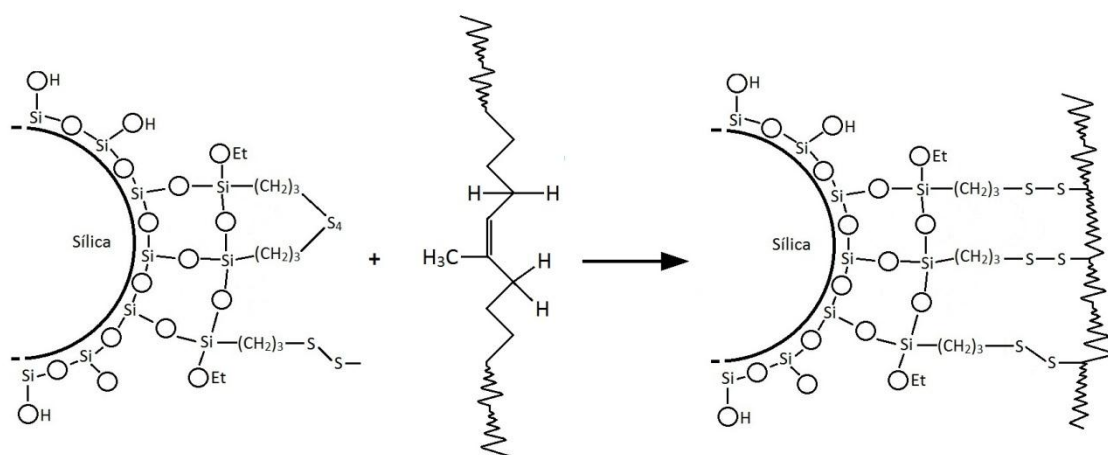


FIGURA 13 – Possível mecanismo de acoplamento da partícula de sílica com a cadeia de borracha. (Adaptado de [28])

Este silano pode também atuar como um doador de enxofre no processo de mistura e na vulcanização, sendo que se o mesmo ocorrer durante o

processo de mistura será evidenciado um aumento da viscosidade Mooney e uma redução no tempo de queima Mooney[28]. Assim, a reação de silanização é extremamente complicada, pois a primeira parte da reação é melhorada com o aumento da temperatura no ciclo de mistura, o que pode fazer com que o silano aja como um doador de enxofre, auxiliando na vulcanização prematura.

Lin *et al.*[27] relatam que a concentração de silano tem um efeito significativo no processo de acoplamento, tal que um excesso de silano pode favorecer primeiramente o acoplamento dos silanos na cadeia polimérica, os quais posteriormente podem formar ligações siloxano entre os substituintes laterais através de reações de hidrólise (Figura 14). Este efeito é correlacionado com o aumento de viscosidade Mooney do composto devido ao envelhecimento na presença de umidade.

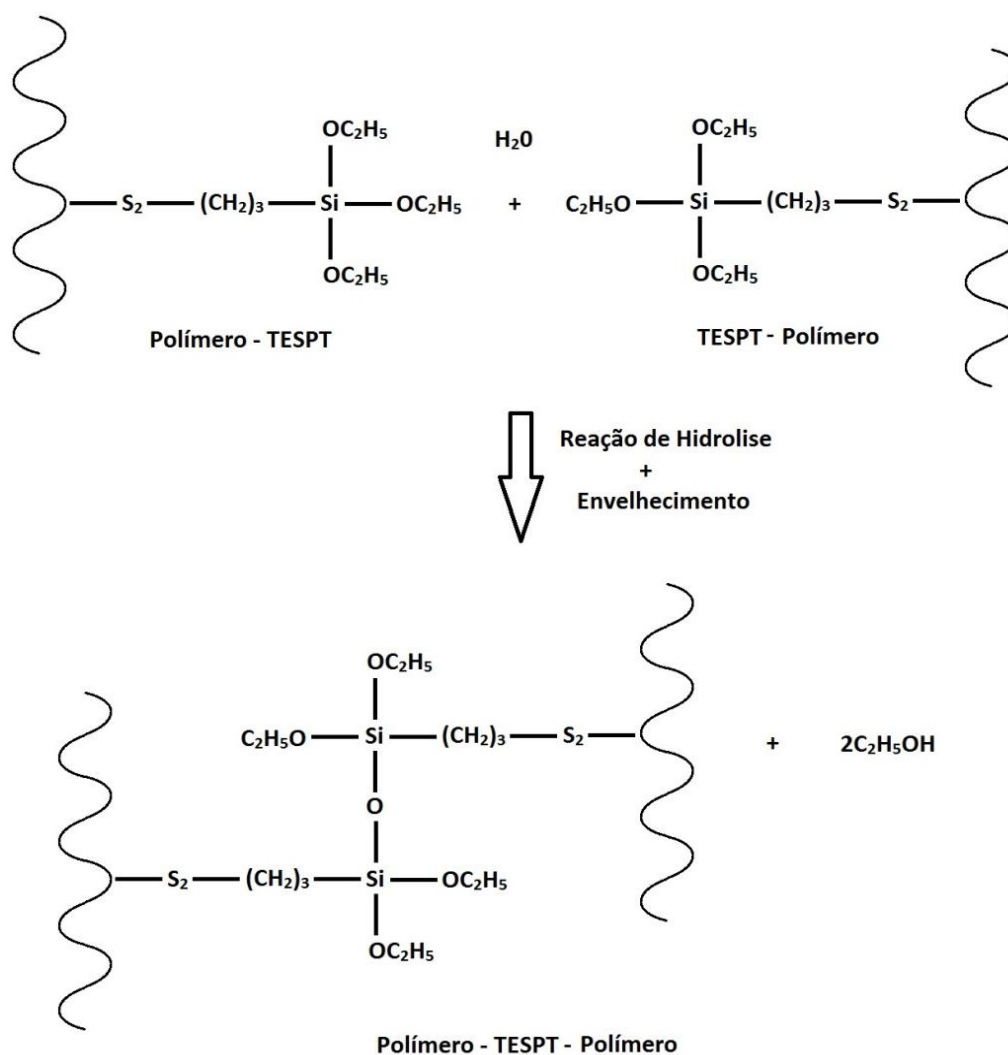


FIGURA 14 – Possível mecanismo de reação do silano com as cadeias de polímero em excesso de silano. (Adaptado de [27])

Os substituintes laterais das moléculas de silanos aplicadas como agentes de acoplamento apresentam forte influência nas interações entre as partículas da carga e na interação entre a carga e a cadeia do polímero, tal que grupos laterais volumosos podem ter um efeito estérico, recobrando a superfície da sílica e agindo como um “Shielding”. Esta ação aumenta a hidrofobicidade da sílica e dificulta que as partículas interajam fortemente entre si, se reaglomerando e formando uma rede de cargas.

Este mesmo efeito estérico é obtido também com o uso de silanos monofuncionais, os quais interagem apenas com a superfície da sílica e aumentam a hidrofobicidade, como o DTES apresentado na Figura 10. Além dos silanos monofuncionais se pode citar o uso de moléculas como o PEG (Polietileno Glicol) e o NOP (N-octil-2-pirrolidona), as quais também agem como um agente secundário passivador da superfície (Figura 15).

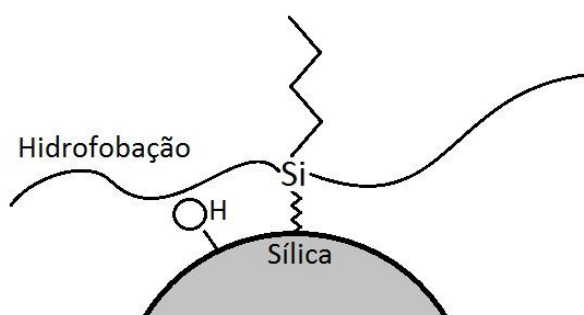


FIGURA 15 – Ação dos grupos laterais volumosos nas moléculas de silano, reduzindo a hidrofiliabilidade das partículas de sílica. Neste caso é apresentado um silano monofuncional, o qual não reagirá com o polímero.

Os agentes de acoplamento mais comumente empregados no caso de compostos de borracha com sílica são os silanos, no entanto, diversos outros agentes de acoplamento têm sido desenvolvidos e estudados, como os compostos *tiofosforil* (DIPDIS)[31], *organo sulfonamidas*[32], *sais de ácido salicílico*[33], *sais de fenoxiacetato*[34], *nicotinamidas*[35] e *mercaptopiridinas*[36].

3.2 Aplicação de sílicas precipitadas na indústria pneumática

Para o bom desempenho de um pneu o equilíbrio de diversos parâmetros é requerido, como a performance em pisos molhados e secos, a

resistência ao desgaste e a resistência ao rolamento gerada pelo pneu. Estas propriedades dependem de alguns fatores, como as características do composto utilizado na banda de rodagem, a construção e estrutura do pneu, o perfil da banda de rodagem e as características do piso no qual o pneu está rodando.

As propriedades de tração no piso molhado, resistência ao desgaste e resistência ao rolamento são classificadas como o triângulo mágico[26, 29], sendo que a diferença nas propriedades geradas pela ação da sílica e do negro de fumo no composto são apresentadas na Figura 16.



FIGURA 16 – Triângulo mágico da diferença no comportamento de um composto com sílica e negro de fumo.

O desempenho de um composto sobre um piso molhado é principalmente importante nos processos de frenagens, sendo que o mesmo pode ser correlacionado com o valor do coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$). Para uma determinada frequência quanto maior o valor de $\tan \delta$ em baixas temperaturas, melhor o desempenho do pneu no piso molhado. Outro ponto no qual o coeficiente de amortecimento tem grande importância é a resistência ao rolamento do pneu, a qual é definida como o consumo de energia por unidade de distância durante o rolamento do mesmo.

Maghami *et al.*[37] descreve que devido ao comportamento viscoelástico do composto de borracha, a deformação leva a uma perda de

energia na forma de calor em cada ciclo. Pode-se afirmar que quanto maior o $\tan \delta$ dos compostos em temperaturas próximas da temperatura de trabalho, maior será a resistência ao rolamento[26, 29]. Diversos fatores podem influenciar no aumento da resistência ao rolamento, como a baixa pressão interna dos pneus e a estrutura, no entanto a influência dos compostos é mais acentuada, sendo que o composto da banda de rodagem apresenta maior participação na resistência ao rolamento.

A resistência ao desgaste dos compostos da banda de rodagem esta relacionada à diversos fatores, como os tipos de polímero utilizados, tipo da carga reforçante, quantidade e dispersão desta carga, processo de mistura e vulcanização, o sistema vulcanizante utilizado, entre outros fatores. No entanto, esta resistência ao desgaste correlaciona-se bem com a temperatura de transição vítrea (T_g) do composto da banda de rodagem, sendo que o uso de compostos com menor T_g pode aumentar a resistência ao desgaste[29, 38, 39].

3.3 Propriedades dinâmico-mecânicas de elastômeros reforçados

Os compostos elastoméricos são materiais viscoelásticos, tal que ao sofrerem uma deformação parte da energia é armazenada na forma de energia elástica, e o restante é dissipado principalmente na forma de calor, definida como a perda por histerese. O comportamento de materiais viscoelásticos pode ser modelado a partir de uma deformação cisalhante senoidal $\gamma(t)$ com uma frequência angular ω , uma amplitude de deformação γ_0 em um tempo t , como apresentado na equação (4).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (4)$$

Nesta deformação a tensão cisalhante $\sigma(t)$ é também senoidal, porém fora de fase com a deformação, sendo que o ângulo de fase δ varia entre 0 e 90°.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = (\sigma_0 \cos \delta) \sin(\omega t) + (\sigma_0 \sin \delta) \cos(\omega t) \quad (5)$$

A variação do ângulo de fase define o comportamento do material, sendo que se o ângulo de fase for próximo de 0° o material apresentará uma

deformação instantânea em resposta da tensão aplicada, tendo um comportamento semelhante ao de um sólido hookeano. Caso o ângulo de fase for próximo de 90° o material apresentará o comportamento semelhante ao de um líquido newtoniano. Já os materiais viscoelásticos apresentam um comportamento intermediário aos de um sólido hookeano e de um líquido newtoniano, o valor do ângulo de fase se encontra entre 0 e 90° [26].

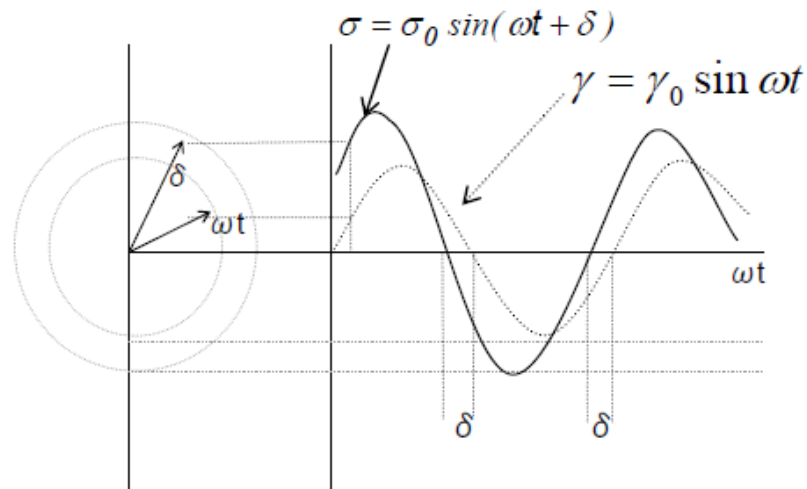


FIGURA 17 – Gráfico que ilustra o comportamento viscoelástico de um composto elastomérico, gerando um ângulo de fase entre 0 e 90° . (Retirado de [26])

O módulo de armazenamento G' é a componente em fase e o módulo de perda G'' é a componente fora de fase com a deformação oscilatória.

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (6)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (7)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (8)$$

Assim, temos que o módulo complexo e o coeficiente de amortecimento são dados pelas equações (9) e (10).

$$G^* = G' + iG'' \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

Devido à mobilidade das cadeias e segmentos dos elastômeros nos compostos, os módulos G' e G'' apresentam certa dependência com a frequência e temperatura, como explicitado por Mihara[26] e Dierkes[40].

Em baixas frequências ($10^{-3} - 10^{-1}$ Hz) todas as cadeias poliméricas no composto de borracha são capazes de responder à deformação instantaneamente, ou seja, sem perda de energia durante um ciclo de deformação. Com o aumento das frequências de deformação ($10^{-1} - 10^4$ Hz), os emaranhamentos limitam as deformações durante os ciclos, agindo como pontos de ligações físicas, e gerando um módulo de armazenamento constante. Aumentando esta frequência ($10^4 - 10^8$ Hz) de deformação os compostos elastoméricos passam para uma região de transição, entre o estado borrachoso e o estado vítreo, correspondendo a uma posterior redução da mobilidade das cadeias poliméricas.

Para valores ainda maiores de frequência ($10^8 - 10^{10}$ Hz) o composto alcança um estado vítreo no qual o módulo aumenta devido à rigidez das cadeias poliméricas. Nesta região as cadeias poliméricas são incapazes de se moverem flexivelmente para acompanhar a deformação aplicada, exceto para pequenas movimentações locais, e a energia de dissipação é muito alta[26, 29].

Segundo Wang[41] a resistência ao rolamento esta relacionada com o valor do coeficiente de amortecimento do composto em regiões de baixas frequências dentro do estado borrachoso. Esta região de baixa frequência corresponde à velocidade angular do pneu, sendo que um baixo valor do coeficiente de amortecimento em baixas frequências esta relacionado com menores valores de resistência ao rolamento. Já a tração do pneu em pisos molhados está atrelada ao valor do coeficiente de amortecimento em frequências na região de transição, sendo que quanto maior o valor do $\tan \delta$ melhor a tração no molhado[37].

De acordo com o princípio da superposição de tempo-temperatura, baixas frequências e altas frequências podem ser relacionadas com altas temperaturas e baixas temperaturas, respectivamente. O efeito da mudança de temperatura é o mesmo que aplicar um fator de deslocamento aT na escala de tempo[37]. Para materiais poliméricos este princípio foi proposto por Williams, Landel e Ferry[42]. Assim, as dependências do coeficiente de amortecimento, do

módulo de armazenamento e do módulo de perda com a temperatura são mostradas na Figura 18.

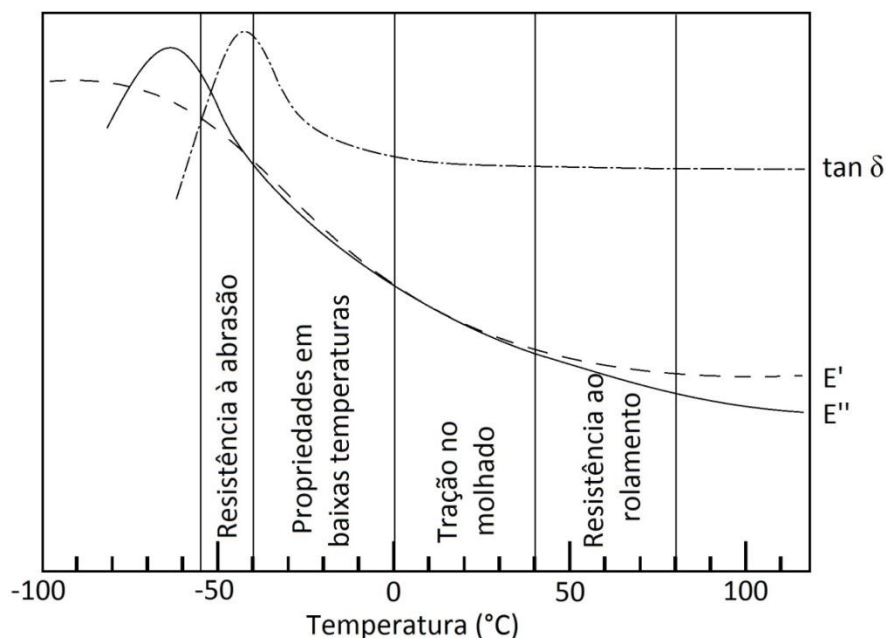


FIGURA 18 – Comportamento dinâmico-mecânico do composto de borracha em diferentes temperaturas. (E' – Módulo de armazenamento, E'' – Módulo de perda, $\tan \delta$ – Coeficiente de amortecimento). (Adaptado de [29])

Próximo à temperatura de transição vítrea, o polímero está em um estado vítreo com alto módulo, e a tangente de δ adquire seu valor máximo, podendo ser relacionada com a resistência ao desgaste[26, 38, 39]. Outro intervalo importante de temperaturas se situa entre 0 °C e a temperatura ambiente, no qual o coeficiente de amortecimento se correlaciona extremamente bem com a tração de um pneu em piso molhado, sendo que quanto maior o coeficiente de amortecimento nesta região, melhor o desempenho do pneu. Na região seguinte de temperaturas entre 50 °C e 100 °C é possível avaliar a influência do composto na resistência ao rolamento do pneu, sendo que quanto menor o coeficiente de amortecimento nesta faixa de temperaturas, menor a resistência ao rolamento do pneu[26, 29].

As propriedades dinâmicas dos compostos de borracha são fortemente influenciadas pela adição de cargas, devido às interações carga-polímero. Dentre os parâmetros que mais influenciam podemos citar o tipo de carga, o tamanho de partícula da carga, a atividade superficial, a quantidade de carga no composto e

outras propriedades como área superficial da partícula e estrutura do agregado. Estes parâmetros influenciam fortemente no processo de quebra e reconstrução dos aglomerados formados pela carga dentro da matriz polimérica, no escorregamento entre as cadeias de polímero e partículas de carga, e na presença de borracha ligada na superfície da partícula[26, 43].

A influência destes parâmetros pode ser observada pela diferença de curvas do coeficiente de amortecimento de compostos carregados com sílica e com negro de fumo, tal que para a sílica é possível observar um aumento da tangente de δ para baixas temperaturas e uma redução para altas temperaturas, indicando que o composto apresentará melhor tração no piso molhado e menor resistência ao rolamento [26, 43].

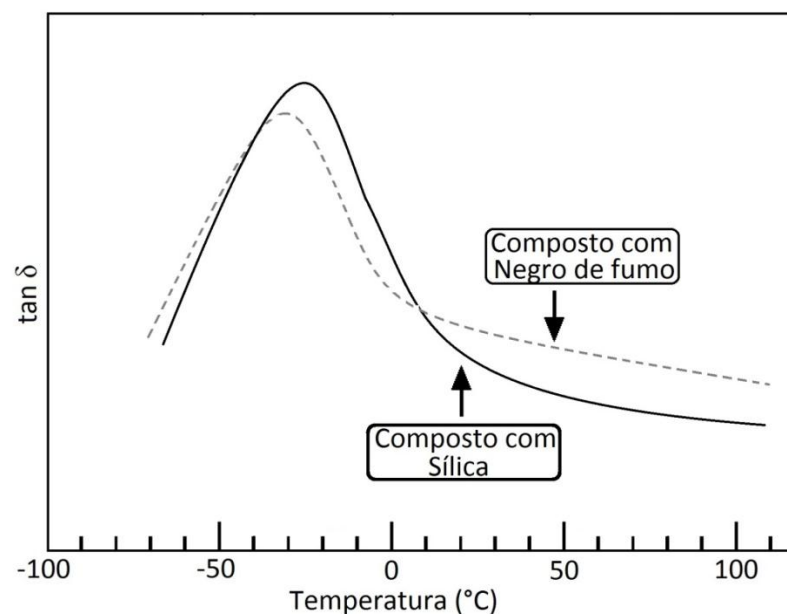


FIGURA 19 – Diferença no comportamento dinâmico-mecânico de compostos com sílica e negro de fumo. (Adaptado de [28])

3.4 Interações carga-polímero e carga-carga

A principal diferença entre a ação do negro de fumo e da sílica no composto de borracha está no modo como cada carga interage com o polímero e entre si. No caso do negro de fumo, a composição superficial favorece a interação física com o polímero. Já no caso da sílica, a superfície é fortemente polar, apresentando uma interação carga-polímero muito fraca, e uma interação carga-carga muito forte.

Esta forte interação carga-carga é responsável pela geração de uma rede entre as cargas, a qual é quebrada e reconstruída durante as solicitações, sendo que o reforço é dependente da deformação, principalmente em baixas deformações, gerando um efeito conhecido como efeito Payne[44]. É possível verificar por um método de análise dinâmico-mecânico como o RPA (Rubber Process Analyser) utilizando varredura de deformações onde ocorre uma redução de módulo de armazenamento com o aumento da amplitude de deformação[37].

Algumas contribuições no reforço do composto podem ser independentes da deformação, como o efeito hidrodinâmico, a contribuição da rede polimérica e as interações carga-polímero, sendo que a partir da Figura 20 é possível identificar a dependência da interação carga-carga com a deformação para as diferentes cargas de reforço, a qual foi anteriormente descrita como efeito Payne[26, 29, 43]. Esta teoria do comportamento mecânico de compostos de borracha com cargas foi extensamente explicitada por Medalia[45].

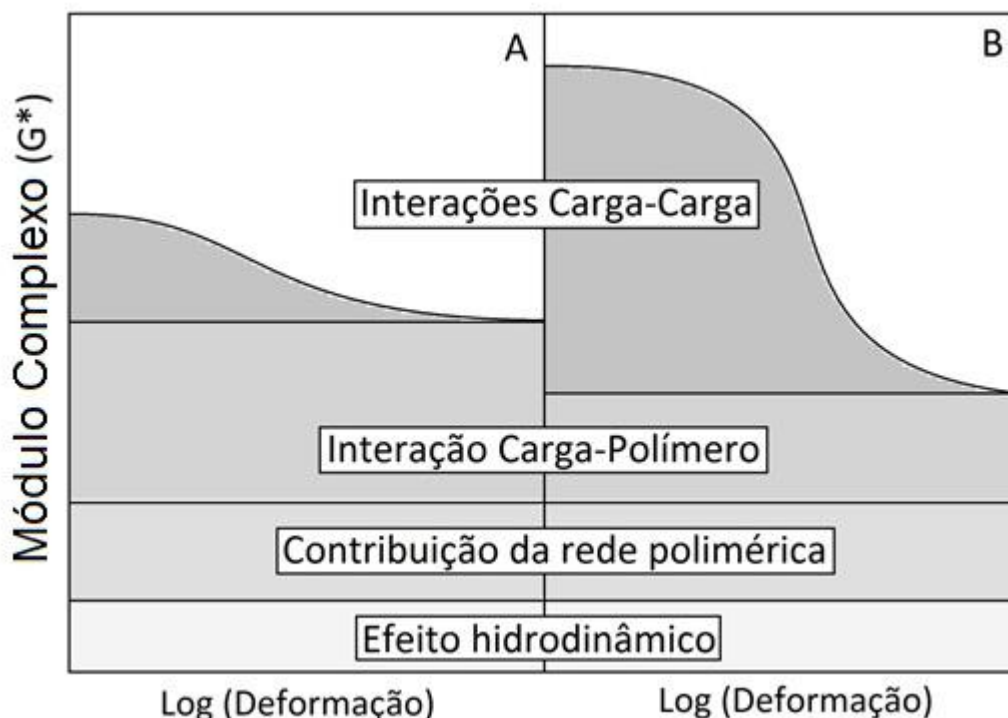


FIGURA 20 – Diferença nas contribuições do comportamento mecânico de compostos com negro de fumo (A) e com sílica (B). (Adaptado de [26])

3.4.1 Efeito hidrodinâmico

É conhecido que a adição de cargas em compostos de borracha leva a um aumento do módulo de armazenamento independente da deformação, correspondente ao efeito reforçante da carga, o qual pode ser caracterizado como o efeito hidrodinâmico[43, 46]. O efeito hidrodinâmico é baseado no aumento da viscosidade de fluidos viscosos pela adição de partículas[29].

A mudança na viscosidade foi descrita e modelada inicialmente por Einstein, no entanto certas hipóteses não eram válidas para o sistema de elastômero com carga. Guth e Gold[46] modelaram a partir da teoria de Einstein resultados válidos para o sistema em questão, sendo que a contribuição do módulo de armazenamento era dada pela equação (11).

$$G' = G'_0(1 + 0,67a\phi + 1,62a^2\phi^2) \quad (11)$$

G' e G'_0 representam os módulos de armazenamento do sistema com e sem carga, respectivamente; a é a razão de aspecto das partículas da carga; e ϕ é a fração volumétrica de partículas de reforço na matriz[29].

3.4.2 Efeito da rede polimérica

A rede polimérica é formada durante o processo de vulcanização do elastômero, sendo criadas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. A contribuição deste efeito no módulo de armazenamento também independe da deformação, assim como o efeito hidrodinâmico[29].

3.4.3 Interação entre o polímero e a carga

As interações entre o polímero e as cargas apresentam forte influência no comportamento mecânico do composto. Luginsland[43] classifica estas interações como a habilidade da carga imobilizar a borracha na estrutura, mesmo sob deformação, sendo que esta interação depende das características da carga, como área superficial e estrutura, quantidade da carga e qualidade da dispersão da mesma.

A principal diferença entre o negro de fumo e a sílica, está no fato do negro de fumo imobilizar as cadeias poliméricas por adsorção física superficial,

enquanto que no caso da sílica são necessárias ligações químicas favorecidas pelo uso de um agente de acoplamento. A natureza polar da sílica afeta negativamente a compatibilidade com elastômeros apolares[43, 47].

Luginsland[43] justifica que esta diferença de polaridade entre a sílica e o polímero faz com que os agregados de sílica reaglomerem, sendo responsável pelo aumento do módulo de armazenamento em baixa deformação. Devido à formação desta rede de agregados de sílica, parte da matriz borrachosa fica imobilizada entre os agregados, caracterizada como borracha oclusa (Figura 21), influenciando no aumento de módulo dinâmico G' em baixa deformação.

Diferentes modelos foram desenvolvidos a respeito da borracha ligada na superfície da sílica por diversos grupos de pesquisa. No início da década de 70 o modelo de borracha oclusa (Occluded Rubber Model) foi proposto paralelamente por Medalia[45] e Kraus[48], tal que neste modelo, a borracha é parcialmente presa pelos agregados de carga reforçante, como explicado também por Luginsland[43]. Esta borracha oclusa não contribui para o comportamento elástico da matriz polimérica em baixas deformações, fazendo com que os agregados de carga pareçam mais volumosos. Ainda no início da década de 70 Smit[49] e Pliskin[50] propuseram um modelo de casca de borracha (Shell Rubber Model), resultado da adsorção química de borracha na superfície das partículas de carga, recobrando assim os agregados e aumentando seu volume aparente.

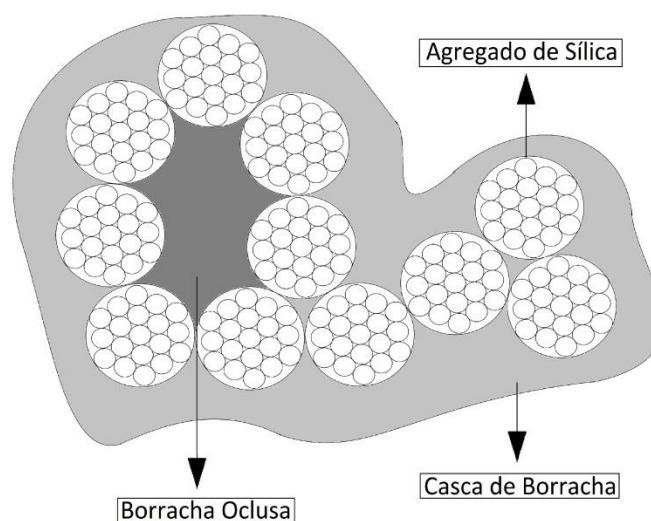


FIGURA 21 – Representação dos modelos de borracha oclusa e casca de borracha nas interações carga-borracha. (Adaptado de [26])

Luginsland[43] descreve que a redução de módulo dinâmico observado

para altas deformações é devida ao fato de os agregados de sílica se separarem e então a borracha antes oclusa passar a fazer parte da matriz e sofrer deformações. No entanto, devido às ligações químicas entre o agente de acoplamento, a borracha e a superfície da sílica, a casca de borracha continua imobilizada e contribui para o aumento do módulo dinâmico mesmo em altas deformações. Medalia[51] suporta esta afirmação das diferentes interações entre as cargas e a borracha, através do efeito Payne observado para um composto específico na ausência de silano, na presença de um silano bifuncional e na presença de um silano monofuncional, como mostrado na Figura 22.

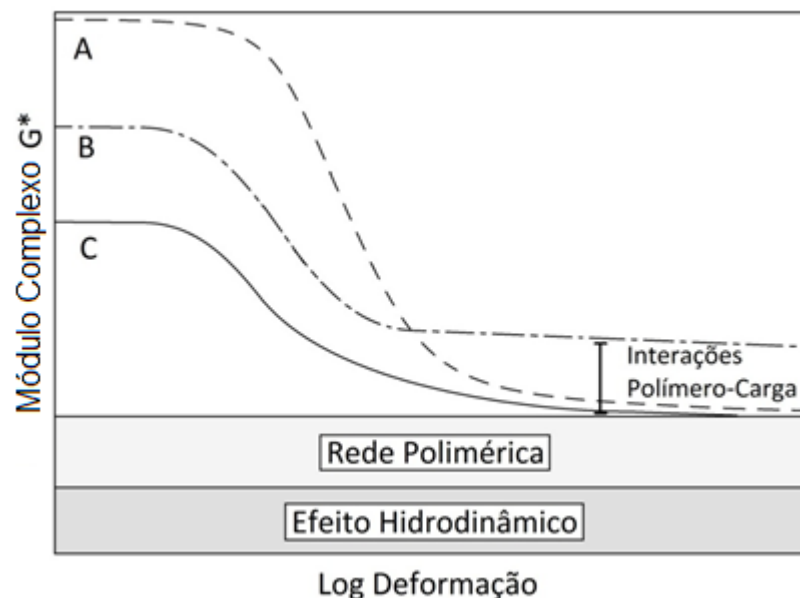


FIGURA 22 – Efeito Payne dos compostos com sílica. (A) Na ausência de silano, (B) com silano bifuncional, e (C) com silano monofuncional. (Adaptado de [51])

3.4.4 Interação entre partículas

A interação partícula-partícula é considerada dependente da deformação, sendo que Payne demonstrou experimentalmente que o módulo de armazenamento do sistema contendo a carga de reforço é reduzido drasticamente com o aumento da deformação. Luginsland[43] mostra que com o aumento tanto da quantidade de sílica quanto da área superficial da partícula aumenta a interação entre os agregados e consequentemente ocorre um aumento da rede entre as cargas, gerando mais borracha oclusa e aderida na superfície e estrutura dos agregados.

Esta interação entre os agregados da carga de reforço é correlacionada por Lin[27] com um possível aumento da viscosidade Mooney do composto, enquanto Luginsland[43] relaciona este efeito com o aumento da dureza, sendo que este processo é amplificado por um envelhecimento térmico do composto, o qual gera um aumento na floculação da carga e um aumento no efeito Payne.

A floculação da carga dentro da matriz polimérica é definida por uma reaglomeração das partículas com o tempo, sendo possível verificar um aumento do módulo dinâmico. Este processo é influenciado pela temperatura, pelo tempo de descanso do composto e principalmente pelo nível de passivação da superfície da sílica com o uso de agentes de acoplamento.

Esta interação entre as cargas é extensamente estudada por diversos autores, fazendo o uso de técnicas de análise dinâmico-mecânicas como o RPA (Rubber Process Analyser)[47], e técnicas de espalhamento de raios-X e nêutrons a baixo ângulo (SAXS, USAXS e SANS)[52, 53].

4 MATERIAIS E METODOS

A metodologia utilizada no trabalho foi dividida em 5 partes como apresentado na Figura 23.

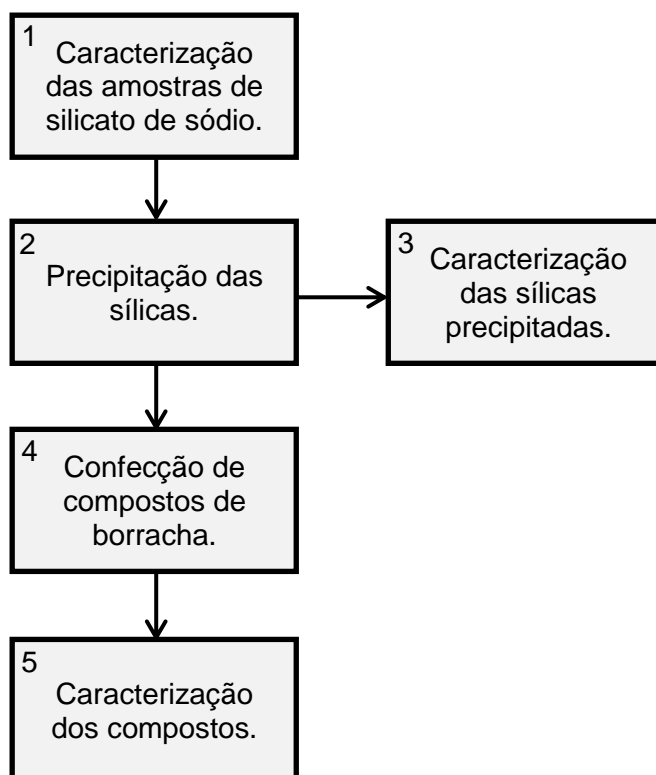


FIGURA 23 – Fluxograma da metodologia.

4.1 Precipitação das sílicas

Na primeira parte do trabalho foram precipitadas 11 diferentes formulações de sílicas, a partir de um processo sol-gel. Os parâmetros de processo das precipitações foram variados, com intuito de avaliar a influência da temperatura e tempo de precipitação nas propriedades da sílica.

A matéria-prima base para o desenvolvimento das sílicas foi o silicato de sódio, o qual foi obtido comercialmente. Estas amostras de silicato de sódio foram coletadas diretamente do processo de produção em fábrica, apresentando diferentes módulos (W_r). O módulo (W_r) do silicato está relacionado com a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, tal que valores maiores de módulo favorecem um rendimento maior da precipitação, e uma quantidade menor de subprodutos na solução

resultante.

Previamente ao processo de precipitação da sílica, foi necessário caracterizar o silicato de sódio como mostrado nas normas ISO 1692:1976[54] e ISO 1690:1976[55]. A partir da norma ISO 1692:1976[54] foi utilizado um método titrimétrico ácido-base para avaliar a alcalinidade do silicato de sódio. Já a norma ISO 1690:1976[55] indica o uso de um método gravimétrico para determinação do conteúdo de sílica no silicato de sódio. A caracterização das amostras de silicato é apresentada detalhadamente no Apêndice A.

Partindo dos valores de módulo obtidos para as amostras de silicato, as receitas para a produção da sílica foram desenvolvidas segundo as informações encontradas na literatura[8, 10, 14], tal que as mesmas são apresentadas na Tabela 1. A nomenclatura das amostras está relacionada com o processo de precipitação, sendo que no caso de 60°/198' a amostra foi precipitada em uma temperatura de 60 °C em um processo que durou 198 minutos.

TABELA 1 – Formulações desenvolvidas para cada precipitação baseando-se no módulo do silicato.

Amostras	Formulação do Sedimento Inicial										
	60°/198'	70°/185'	60°/85'	70°/114'	65°/139'	55°/91'	75°/91'	62,5°/95'	67,5°/94'	57,5°/93'	72,5°/89'
Vol. inicial silicato (L)	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94	3,94
Volume de água (L)	5,48	5,51	5,51	5,04	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Massa Na ₂ SO ₄ (g)	155,91	156,74	156,74	152,52	147,93	147,93	147,93	147,93	147,93	147,93	147,93
Conc. inicial SiO ₂ (g/L)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Na ₂ SO ₄ sobre SiO ₂ (%)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Massa inicial SiO ₂ (g)	703,71	707,49	707,49	672,68	635,08	635,08	635,08	635,08	635,08	635,08	635,08
Precipitação											
Volume ácido (L)	4,08	4,04	4,10	4,11	4,75	4,60	4,62	4,70	4,75	4,96	4,60
Vol. silicato a pH cte (L)	1,52	1,52	1,52	1,64	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Vol. total precipitação (L)	15,01	15,00	15,07	14,73	14,99	14,84	14,86	14,94	14,99	15,20	14,84
Conc. final SiO ₂ (g/L):	65	65	65	65	62	62	62	62	62	61	62

Para todas as precipitações, o sedimento inicial composto pelo silicato de sódio, água, e sulfato de sódio (Na₂SO₄), foi mantido sob agitação e aquecimento, até que a temperatura desejada fosse atingida. A partir deste ponto o pH da solução passou a ser medido utilizando um pHmetro digital, e uma

solução de ácido sulfúrico $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ começou a ser dosada a uma taxa constante. Esta taxa de adição do ácido foi variada com o objetivo de modificar o tempo total da reação de precipitação. O pH do sedimento inicial decresceu continuamente até o valor de 8,5, onde o silicato de sódio começou a ser dosado, visando manter o pH deste sedimento constante por um determinado tempo. Este pH de 8,5 foi mantido para o crescimento e estruturação das partículas até a dosagem de todo o silicato.

Ao término da dosagem do silicato o pH voltou a decrescer, devido à dosagem de ácido ser mantida constante durante todo o processo, sendo encerrada no momento em que o pH da suspensão atingiu o valor de 3,5.

A agitação foi mantida durante todo o processo, evitando que um gel fosse formado, sendo que inicialmente a velocidade do agitador foi de 400 rpm, e no momento em que o meio atingiu o pH 9 a velocidade do agitador foi elevada para 600 rpm, devido ao aumento da viscosidade do meio pelo processo de coagulação.

Após o processo de precipitação as suspensões obtidas foram filtradas utilizando um filtro-prensa, o qual retirou a sílica do meio. Consequente, as sílicas obtidas passaram por 2 processos de lavagem, sendo que no primeiro as mesmas foram lavadas apenas com água e retornaram para o filtro prensa, com intuito de retirar subprodutos presentes na solução (Na^+ , SO_4^-). No segundo processo de lavagem foi utilizada uma solução aquosa com pH de 3,5 visando ajustar o pH final das sílicas, e evitar a influência das mesmas no processo de vulcanização. Uma sílica com pH excessivamente ácido pode interagir com ingredientes com caráter básico na formulação, como os acelerantes, e retardar o processo de vulcanização.

Consequente, as sílicas foram secas em estufa por aproximadamente 8 horas a 150°C , e moídas em um moinho de bolas por 1 minuto. A sílica obtida foi novamente seca em estufa a 150°C pelo período de 1 hora.

Com intuito de avaliar a influência dos parâmetros de processo sobre as propriedades das sílicas, a temperatura de precipitação e a vazão de ácido foram controladas em cada processo de precipitação[14]. Na Tabela 2 são apresentadas as condições de processo avaliadas em cada caso.

TABELA 2 – Parâmetros de processo utilizados em cada precipitação.

Sílica	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa de adição de ácido (mL/min)	Velocidade de agitação (rpm)
60°/198'	60	198	20,63	400/600
70°/185'	70	185	21,88	400/600
60°/85'	60	85	48,24	400/600
70°/114'	70	114	36,05	400/600
65°/139'	65	139	34,17	400/600
55°/91'	55	91	50,83	400/600
75°/91'	75	91	51,05	400/600
62,5°/95'	62,5	95	49,47	400/600
67,5°/94'	67,5	94	50,49	400/600
57,5°/93'	57,5	93	53,62	400/600
72,5°/89'	72,5	89	51,69	400/600

Entre as amostras 60°/198', 70°/185', 60°/85' e 70°/114', foi avaliada a influência da vazão do ácido, sendo que as amostras 60°/198' e 60°/85' foram precipitadas em 60 °C com diferentes vazões de ácido, e as amostras 70°/185' e 70°/114' foram precipitadas em 70 °C também com diferentes taxas de adição de ácido.

A influência da temperatura de precipitação foi avaliada nas amostras 60°/85', 70°/114', 65°/139', 55°/91', 75°/91', 62,5°/95', 67,5°/94', 57,5°/93' e 72,5°/89', sendo que estas amostras foram precipitadas utilizando aproximadamente a mesma taxa de adição de ácido, porém variando-se a temperatura de precipitação, como apresentado na Tabela 2.

4.2 Caracterização das sílicas precipitadas

As sílicas obtidas foram caracterizadas com relação as suas propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais, juntamente com amostras de duas sílicas comerciais identificadas por COM1 e COM2.

As análises foram realizadas 30 dias após a síntese, devido à estabilização das propriedades superficiais.

4.2.1 Análise do pH

O caráter ácido da superfície da sílica influencia diretamente na cinética de vulcanização do composto de borracha, devido à adsorção de substâncias polares ou de caráter básico, tais como os acelerantes[47]. É

importante que o pH esteja alinhado na região de neutralidade, sendo que um pH mais ácido pode deixar a cinética de vulcanização mais lenta.

O pH de cada sílica foi medido utilizando um pHmetro digital e tendo como referência o método ASTM D6739[56], a partir de uma suspensão aquosa sob agitação. A suspensão foi preparada utilizando-se 5 g de sílica e 95 mL de água destilada, sendo que a mesma foi colocada em um agitador magnético por 7 minutos. As medidas foram feitas em duplicatas.

4.2.2 Conteúdo de insolúveis

O conteúdo de insolúveis na sílica pode influenciar nas propriedades do composto final, devido ao fato destes insolúveis interagirem com os agentes de vulcanização, ou se aloquem na superfície das partículas, dificultando a interação da carga com o agente de acoplamento.

A quantidade de insolúveis na superfície da sílica foi medida com base na norma ISO 787-14[57], onde 5 g da amostra são diluídas em 95 g de água destilada em temperatura ambiente. A amostra é mantida sob agitação por um período de 1 hora aproximadamente e posteriormente filtrada utilizando papel filtro comum.

Fazendo uso de um condutivímetro mede-se o valor de condutividade (C) do filtrado, e a partir da equação (12) é obtido o conteúdo de sulfato de sódio.

$$\%Na_2SO_4 = 1,9 * EXP(1,117456 * LN(C) - 0,464976) \quad (12)$$

4.2.3 Área superficial

A medida de área superficial de sílicas precipitadas foi realizada a partir de dois métodos diferentes, o primeiro método faz a determinação da área superficial total das partículas de sílica precipitada pela adsorção de nitrogênio na superfície, seguindo a teoria de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett, and Teller[58] com uma determinação *multipoint*. Para este método foi utilizado um analisador de área superficial modelo Gemini V da marca Micrometrics baseando-se na norma ISO 5794-1[22].

Foram pesadas 0,14 g de cada sílica secas por 2 h em 105 °C. As sílicas foram posteriormente degasadas em 160 °C por 1 h, e novamente pesadas. O procedimento de medida da área superficial foi realizado conforme as

indicações do equipamento.

O segundo método de determinação da área superficial utilizou a norma ASTM D6556[24] desenvolvida inicialmente para medida de área superficial sem poros de partículas de negros de fumo, sendo que a partir da adsorção de nitrogênio é possível calcular a área superficial externa das partículas de sílica (STSA). O método de preparo da amostra foi o mesmo explicitado na norma ISO 5794-1[22], alterando-se apenas o procedimento de medida do equipamento.

A diferença entre ambos os métodos está no fato de a área superficial externa medida pela norma ASTM D6556[24] se tratar apenas da área superficial disponível para as interações com as cadeias alifáticas da borracha, desprezando o volume de poros na superfície das partículas de sílica. A norma em questão apresenta uma regressão linear dos valores medidos por STSA e CTAB, a partir da qual é possível encontrar a área superficial equivalente medida por CTAB utilizando a equação (13).

$$CTAB = (STSA * 1,017) + 2,6434 \quad (13)$$

4.2.4 Medida do conteúdo de silanóis na superfície da sílica

Os grupos silanóis na superfície da sílica são responsáveis pela reação com o agente de acoplamento, o qual liga quimicamente as partículas de sílica com as cadeias alifáticas da borracha. O conteúdo e tipo destes silanóis interferem no poder de reação entre a sílica e o agente de acoplamento.[25, 59]

A medida do conteúdo destes silanóis foi realizada através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)[25]. Neste método foi possível estimar a densidade de silanóis presentes na superfície da sílica, a partir da posição da banda FTIR posicionada entre aproximadamente 990 e 860 cm⁻¹, a qual é atribuída ao estiramento Si-OH.

Utilizando a equação (14) é possível obter uma proporção da área da partícula coberta pelos silanóis (IC), onde *max* é a posição do valor máximo desta banda.

$$IC (\%) = \frac{(985-max)}{30} \times 100 \quad (14)$$

Para realização da medida foram utilizados 0,01g de amostra de sílica moída e seca e 0,4920g de KBr, os quais foram homogeneizados em uma capsula de homogeneização. Após a homogeneização uma amostra de 0,0140g foi retirada da mistura, sendo então adicionado 0,1840g de KBr, passando novamente por um processo de homogeneização e preparação da pastilha.

4.2.5 Granulometria e degradabilidade dos agregados de sílica

A estrutura da sílica precipitada é dada pelo arranjo de partículas primárias de sílica na forma de agregados e posteriormente o arranjo destes agregados na forma de aglomerados. Estas partículas primárias são unidas entre si por ligações siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), dando origem a um agregado altamente resistente. Já os agregados são unidos entre si por ligações de hidrogênio, as quais apresentam menor energia que as ligações siloxano.

O desempenho das sílicas precipitadas em compostos de borracha exige uma boa dispersão da mesma na matriz elastomérica, a qual está relacionada com a facilidade com que os aglomerados são desfeitos em agregados durante o processo de mistura.

Encontra-se na literatura que o diâmetro mediano dos agregados D[50], e o coeficiente WK (fator que determina a fragilidade dos aglomerados), após desaglomeração ultrassônica são correlacionáveis com a dispersabilidade de uma sílica precipitada. Ao se comparar duas amostras de sílica por este método, pode-se dizer que a amostra que apresentar os menores valores de D[50] e de coeficiente WK, será mais facilmente dispersa na matriz elastomérica[10].

Estes parâmetros podem ser medidos através da difração de laser por uma amostra durante o tratamento ultrassônico, sendo que a luz difratada é detectada com a ajuda de dois diodos posicionados em diferentes ângulos em relação à amostra. O padrão de difração obtido é então analisado por um programa computacional, o qual fornece como resultado a distribuição do tamanho de partículas no intervalo de aproximadamente 40 nm a 500 μm .

O ponto essencial deste método esta na energia introduzida pelo ultrassom durante a medida, a qual simula a energia fornecida durante o processo de mistura de compostos elastoméricos na indústria.

Para a realização do método, aproximadamente 1,3 g de sílica moída

foram adicionadas em 25 mL de água destilada e ultrassonicada por 4,5 minutos, a uma potência de 100 W, 90% pulsado (27 segundos ligado, 3 segundos desligado, sucessivamente). Esta suspensão foi transferida para a cuba de medição do granulômetro laser, marca CILAS, modelo 1064L (líquido), e tratada por ultrassom por mais 60 segundos com potência de 60 W antes de iniciar a medição, sendo que a leitura é realizada sob a mesma potência de ultrassom.

Como resultado é dado diretamente o valor do diâmetro mediano de agregados D[50], e é gerado um histograma (q3) do diâmetro das partículas, como apresentado na Figura 24, do qual é possível obter o valor do coeficiente WK pela razão entre a altura do pico referente aos agregados não degradáveis (B), cujo máximo situa-se no intervalo de 1,0–100 µm, e a altura do pico referente aos agregados degradados (A), cujo máximo aparece abaixo de 1,0 µm.

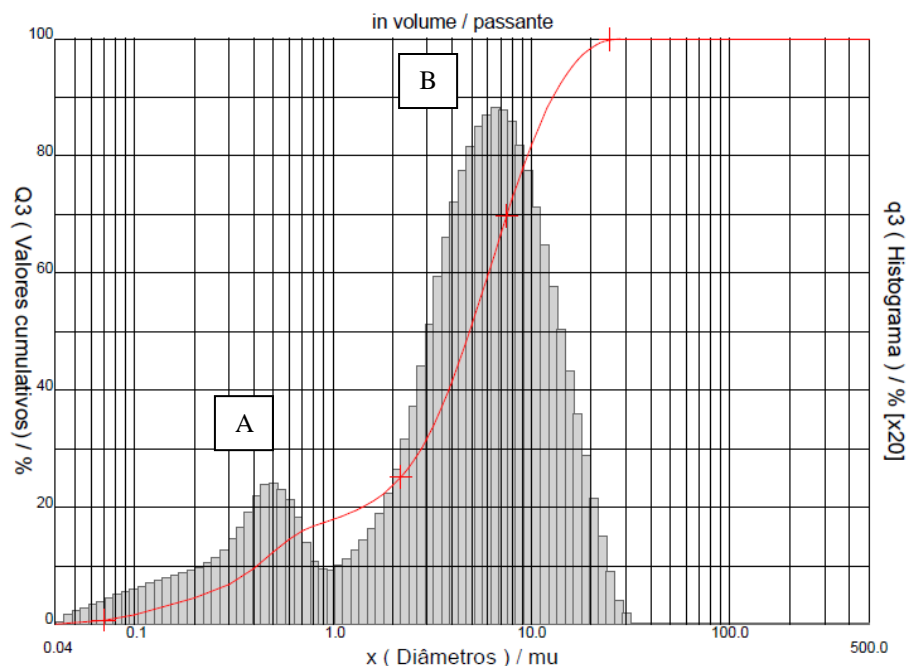


FIGURA 24 – Histograma obtido da análise granulométrica em um granulômetro laser CILAS 1064L.

$$WK = \frac{q3(B)}{q3(A)} \quad (15)$$

4.3 Avaliação das sílicas como carga de reforço em compostos de borracha

Todas as sílicas desenvolvidas na primeira parte do trabalho foram posteriormente avaliadas em um composto de borracha padrão. Na formulação

deste composto (Tabela 3) foram variadas as quantidades de silano e DPG conforme a área superficial de cada sílica, a partir das equações 16 e 17 [60]. As quantidades de TESPT e DPG empregadas na formulação de cada composto são apresentadas na Tabela 4, juntamente com as propriedades físicoquímicas das sílicas utilizadas.

$$\text{Silano (phr)} = 0,0005 * \text{Sílica (phr)} * \text{CTAB (m}^2/\text{g)} \quad (16)$$

$$\text{DPG (phr)} = 0,00012 * \text{Sílica (phr)} * \text{CTAB (m}^2/\text{g)} \quad (17)$$

TABELA 3 – Formulação do composto de elastômero utilizada na avaliação das sílicas precipitadas.

Ingrediente	phr	Descrição
SSBR	100	Copolímero aleatório estireno-butadieno (25% estireno, 63% vinil) Tg -28°C
TESPT	Variável	bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (<i>Silano</i>)
Sílica	55	Dióxido de silício (<i>Carga reforçante</i>)
Ácido Esteárico	1,5	Ácido Esteárico (<i>Ativador da vulcanização</i>)
ZnO	1	Óxido de Zinco (<i>Ativador da vulcanização</i>)
6PPD	2	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenoamina (<i>Antioxidante/Antiozonante</i>)
DPG	Variável	1,3-difenilguanidina (<i>Catalizador da silanização</i>)
CBS	2,4	N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida (<i>Acelerante</i>)
ZBDC	0,35	dibutil ditiocarbamato de zinco (<i>Acelerante</i>)
Enxofre	1	Enxofre solúvel (<i>Agente de vulcanização</i>)

TABELA 4 – Característica dos compostos. Quantidade de TESPT e DPG utilizado em cada formulação, dependendo dos valores de CTAB.

Composto	Sílica	BET (m²/g)	CTAB (m²/g)	TESPT (phr)	DPG (phr)
A	60°/198'	117	90	2,5	0,59
B	70°/185'	60	46	1,3	0,31
C	60°/85'	163	128	3,5	0,84
D	70°/114'	114	84	2,3	0,55
E	65°/139'	245	97	2,7	0,64
F	55°/91'	193	137	3,8	0,90
G	75°/91'	75	56	1,5	0,37
H	62,5°/95'	282	123	3,4	0,81
I	67,5°/94'	147	91	2,5	0,60
J	57,5°/93'	311	198	5,4	1,31
K	72,5°/89'	224	75	2,1	0,49
CSC1	COM1	162	127	3,5	0,84
CSC2	COM2	179	137	3,8	0,90

Os compostos de borracha foram confeccionados em um misturador fechado do tipo Banbury de 4 pás da marca Copé com um volume de 1,5 L, seguindo a ordem de adição dos ingredientes e os parâmetros de mistura apresentados na Tabela 5. Para todos os compostos foi utilizado um fator de enchimento do Banbury de 0,7.

Entre cada uma das fases de mistura os compostos foram colocados em um misturador de cilindros aberto, homogeneizando melhor e obtendo mantas dos compostos, que foram prontamente resfriadas em um banho de água gelada, visando evitar a reação de vulcanização prematura do composto pelo aquecimento gerado no processo de mistura.

TABELA 5 – Configuração do ciclo de mistura utilizado no desenvolvimento de cada composto.

1ª Fase de mistura		
Tempo (min)	Ação	rpm
0'	SSBR + 50phr Sílica + Silano	
45'	Sobe pistão para limpeza da câmara	
55'	Desce pistão	77
195'	Finalização do ciclo de mistura em 195' ou 150 °C	
2ª Fase de mistura		
Tempo (min)	Ação	rpm
0'	5phr Sílica + ZnO + Ácido Esteárico + 6PPD	
45'	Sobe pistão para limpeza da câmara	
55'	Desce pistão	77
175'	Finalização do ciclo de mistura em 175' ou 140 °C	
3ª Fase de mistura		
Tempo (min)	Ação	rpm
0'	DPG + ZBDC + Enxofre + CBS	
90'	Finalização do ciclo de mistura em 90' ou 100 °C	77

Terminada a 3ª fase de mistura dos compostos, estas mantas passaram por um processo de descanso de aproximadamente 16 horas, sendo posteriormente vulcanizados os corpos de prova para as análises apresentadas a seguir. O processo de vulcanização se deu em uma prensa com uma pressão de

50 kgf/cm² por 30 minutos a 170 °C. Este tempo de vulcanização foi definido como sendo o mesmo para todos os compostos, utilizando-se como referência o valor do t₉₅ obtido por reômetro para o composto com a sílica comercial 1.

Após o processo de vulcanização todos os corpos de prova foram mergulhados novamente em um banho de água gelada, visando interromper o processo de vulcanização, e evitar a reversão das ligações cruzadas.

4.4 Caracterização dos compostos de borracha com sílica

4.4.1 Cinética de vulcanização

A avaliação da cinética de vulcanização de cada composto foi realizada utilizando-se um reômetro de cavidade oscilante Monsanto MDR2000 em uma temperatura de 170 °C, com uma amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$, e uma frequência de 1,67 Hz.

Para cada composto foram obtidas as curvas de torque pelo tempo de vulcanização, sendo então possível identificar o tempo ideal de cura e se ocorreu a reversão das ligações cruzadas. Para este método foram utilizados aproximadamente 5 g de amostra de cada composto de borracha.

4.4.2 Queima Mooney

Além da avaliação da cinética de vulcanização, o levantamento do tempo de queima Mooney é necessário para uma boa processabilidade do composto. Este tempo de queima Mooney indica o tempo necessário para que ocorra um acréscimo de ligações cruzadas capaz de reduzir o fluxo viscoso do composto.

O teste foi realizado utilizando um viscosímetro Mooney da Alpha Technology, composto por um sistema com um rotor de 30 mm, no qual uma amostra de 27 ± 2 g de composto cru foi inserida em sua cavidade. O teste ocorreu em uma temperatura de 127 °C, sendo utilizada como referência a norma ASTM D1646[61].

4.4.3 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney do composto diz respeito ao torque cisalhante

gerado pela resistência à deformação do material durante a rotação do rotor do viscosímetro, ou seja, pode ser correlacionado com a dificuldade de processamento do composto, sendo expresso em unidades Mooney.

Para esta análise foi utilizado também um viscosímetro Mooney da Alpha Technology, tendo como referência a norma ASTM D1646[61]. Neste caso uma amostra de 27 ± 2 g foi acondicionada na cavidade dos rotores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 minuto, e posteriormente o rotor rodou por 4 minutos, sendo que ao final dos 4 minutos foi obtida a viscosidade Mooney de cada composto. Antes do início de cada teste a cavidade foi pré-aquecida em $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.4 Tração de anel

O ensaio de tração de anel tem como objetivo determinar as características de tensão e deformações sob tração de elastômeros, estirando um corpo de prova em formato de anel, (diâmetro externo de $52,5 \pm 0,2$ mm, diâmetro interno de $44,5 \pm 0,2$ mm e uma espessura de $4,0 \pm 0,2$ mm), em um dinamômetro tipo CRE (*Constant Rate of Specimen Extension* – Taxa de extensão do corpo de prova constante), da marca Instron modelo 4464 com velocidade constante de tração de 50 cm/min.

Como resultado de cada análise foram obtidos os valores de tensões de alongamento a 50% (CA0.5), a 100% (CA1), a 300% (CA3), na ruptura (CR) e o alongamento na ruptura (AR), além da energia para ruptura do anel. O resultado de cada composto foi dado pela média de 3 amostras. Para este teste foi utilizada como referência a norma ASTM D412[62].

4.4.5 Dureza

A dureza das amostras foi obtida utilizando-se um durômetro 2020 Hardness da Alpha Technologies e a norma ASTM D1415[63], obtendo o resultado na escala internacional de dureza IRHD. Esta escala de dureza é geralmente bem aceita para os plásticos e elastômeros, apresentando boa repetibilidade e fácil conversão para outras escalas.

As amostras foram vulcanizadas na forma de discos com um diâmetro de $44,5 \pm 0,2$ mm e uma espessura de $4,0 \pm 0,2$ mm. O resultado obtido para cada composto foi dado pela média de 3 amostras, com 3 pontos de análise em

cada amostra. O teste foi realizado nas temperaturas de 23 °C e 70 °C.

4.4.6 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão dos compostos foi determinada conforme a norma DIN 53516[64], onde um corpo de prova cilíndrico (9,8 mm de altura e $16 \pm 0,1$ mm de diâmetro) do composto vulcanizado foi deslocado sobre um rolete com um lixa de abrasividade padronizada, girando a 40 rpm no sentido horário.

Os corpos de prova foram submetidos à ação de uma força peso de 10 N, atingindo a velocidade constante de 0,32 m/s e percorrendo uma distância total de 40 m. O equipamento utilizado foi um abrasímetro Maqtest, com um rolete de diâmetro de $150 \pm 0,2$ mm e comprimento de 50 cm.

O resultado para a resistência à abrasão é dado em volume (mm^3) de material perdido após o desgaste na lixa, e a perda do volume (ΔV) foi calculada por meio da equação (18), onde Δm é a perda de massa (mg), S_0 é a constante da lixa, μu é a densidade do composto e S é abrasividade da lixa. A massa de cada amostra foi pesada antes e após o ensaio, de modo a se obter a perda de massa, e consequentemente, a perda volumétrica. Para cada composto foi feita a média de 4 corpos de prova.

$$\Delta V = \frac{(\Delta m * S_0)}{\mu u * S} \quad (18)$$

4.4.7 Propriedades dinâmico-mecânicas

As propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos desenvolvidos foram medidas fazendo o uso de um equipamento MTS modelo 831 *Elastomer Test System* com uma amostra cilíndrica com comprimento de 25 mm e diâmetro de 18 mm analisada sob compressão. O método empregado fez uma varredura de amplitude de deformação (1,25% - 7,5%) com uma pré-deformação de 20%, em uma frequência de deformação de 10 Hz, para 3 diferentes temperaturas (0, 23 e 70 °C), tal que foi possível obter o valor do módulo de armazenamento E' e do coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para cada condição.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de cada composto foi obtida pela análise em um equipamento Eplexor GABO150N, em regime dinâmico com solicitação sob tração em um corpo de prova na forma de uma tira com 25 mm de

comprimento 5 mm de largura e 2 mm de espessura. Foi utilizado um método de varredura de temperatura de -60 °C até 60 °C, aplicando uma pré-deformação de 2% e uma deformação dinâmica de 0,1%, com uma frequência de 1 Hz, sendo que a (T_g) é dada na temperatura de máximo valor de $\tan \delta$.

O efeito Payne das amostras foi avaliado fazendo uso de um RPA2000 (Rubber Process Analyser) da Alpha Technologies, utilizando um método no qual a temperatura da amostra foi mantida em 100 °C, varrendo uma amplitude de deformação de 0,28% - 250%, com uma frequência de 0,5 Hz, sendo que a dimensão do Efeito Payne é dada através da diferença de valores do G' para 0,28% e 250% de deformação como apresentado por Mihara[26].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do silicato de sódio

As amostras de silicato de sódio utilizadas como matéria-prima principal no desenvolvimento das sílicas deste trabalho foram obtidas comercialmente, sendo posteriormente caracterizadas como mostrado no Apêndice A.

Os resultados obtidos na caracterização do silicato de sódio foram utilizados no desenvolvimento das formulações de cada precipitação, devido ao conteúdo de SiO_2 variar com o módulo do silicato. Os valores obtidos para módulo (W_r), densidade e pH dos silicatos utilizados são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – Resultados da caracterização das amostras de silicato de sódio.

Sílica	Módulo do silicato (W_r)	Densidade do silicato (g/mL, a 20 °C)	pH do silicato a 23 °C
60°/198'	3,30	1,168	11,85
70°/185'	3,34	1,170	11,82
60°/85'	3,34	1,170	11,82
70°/114'	2,98	1,173	11,96
65°/139'	2,69	1,171	12,42
55°/91'	2,69	1,171	12,42
75°/91'	2,69	1,171	12,42
62,5°/95'	2,69	1,171	12,42
67,5°/94'	2,69	1,171	12,42
57,5°/93'	2,69	1,171	12,42
72,5°/89'	2,69	1,171	12,42

É possível observar uma variação dos valores de módulo e pH dos silicatos, os quais são decorrentes do processo produtivo do silicato.

5.2 Precipitações das sílicas

O processo de precipitação das sílicas foi desenvolvido seguindo as informações encontradas na literatura [8, 10, 14], sendo que para cada precipitação tentou-se manter os mesmos parâmetros de concentração inicial de

SiO₂ (75 g/L) e proporção de Na₂SO₃ para o conteúdo de sílica (16%), tal que para isso foi variada a composição de cada formulação, como apresentado na Tabela 1.

Os volumes de ácido e de silicato de sódio adicionados durante a precipitação variaram para cada amostra, com o objetivo de manter o mesmo volume total final para todas as precipitações (15 L). No entanto, é observada uma variação no volume final da precipitação, devido ao fato das precipitações terem sido interrompidas apenas no momento em que atingiram o pH de 3,5, e o volume de ácido necessário para cada precipitação atingir este limite de pH foi diferente .

TABELA 7 – Parâmetros de processo variados entre as precipitações.

Sílica	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa de adição de ácido (mL/min)
60°/198'	60	198	20,63
70°/185'	70	185	21,88
60°/85'	60	85	48,24
70°/114'	70	114	36,05
65°/139'	65	139	34,17
55°/91'	55	91	50,83
75°/91'	75	91	51,05
62,5°/95'	62,5	95	49,47
67,5°/94'	67,5	94	50,49
57,5°/93'	57,5	93	53,62
72,5°/89'	72,5	89	51,69

A evolução do pH foi acompanhada para cada precipitação, como apresentado nas Figuras 25 e 26, pois como já elucidado por Iler[2], este parâmetro influencia fortemente nos processos de nucleação, agregação e crescimento das partículas de sílica.

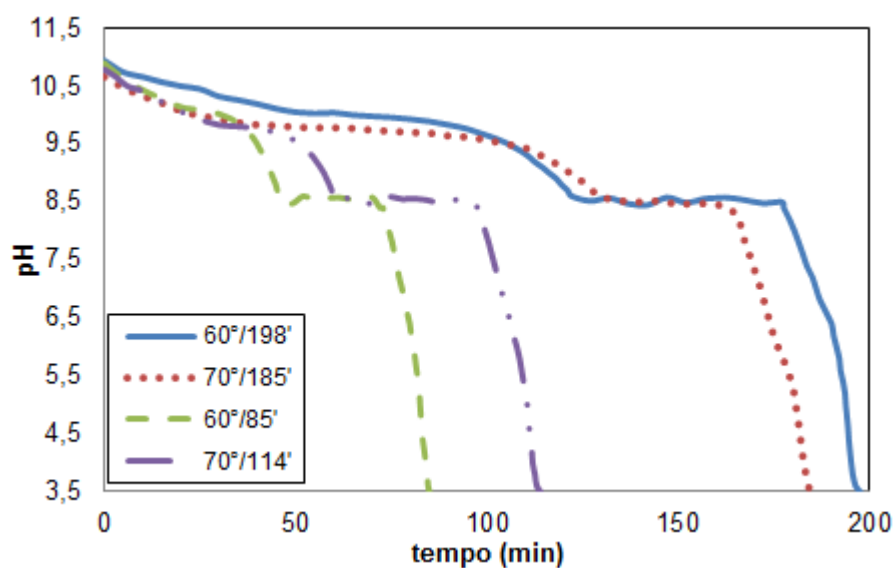


FIGURA 25 – Acompanhamento do pH durante as precipitações das amostras 60°/198', 70°/185', 60°/85' e 70°/114' em diferentes tempos e temperaturas.

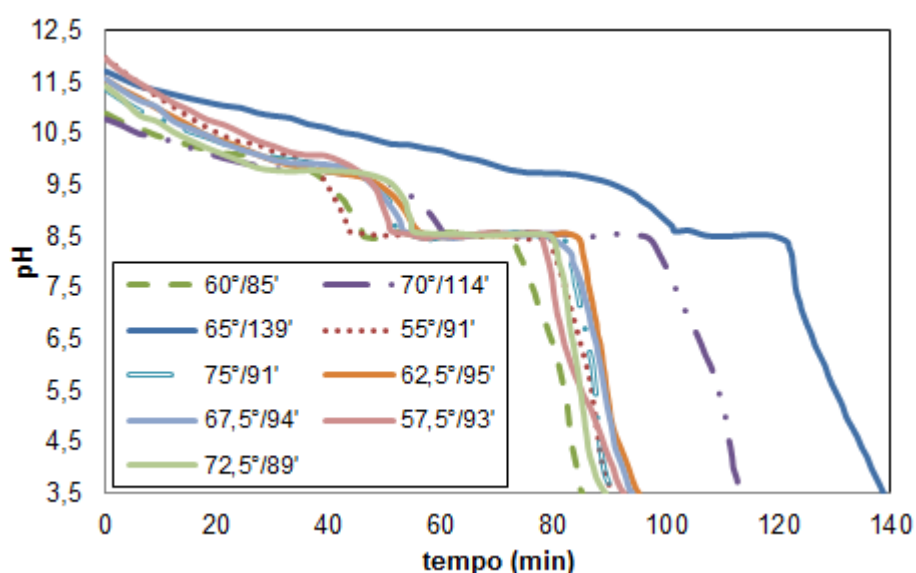


FIGURA 26 – Acompanhamento do pH durante as precipitações de 9 amostras de sílica em diferentes temperaturas.

Em todas as precipitações (Figura 25 e 26) foi observado um decaimento contínuo do pH até o valor de aproximadamente 10, sendo que a partir deste valor o pH decai com maior intensidade. Este comportamento está ligado ao aumento da taxa de crescimento de partículas, e maior consumo do silicato de sódio presente na solução, sendo explicitado por Iler[2] e facilmente verificável pela Figura 6.

Todas as precipitações foram mantidas em um platô de pH aproximadamente 8,5 pela adição constante de silicato de sódio, visando manter

o crescimento destas partículas estáveis pela redução do efeito de envelhecimento de Ostwald, e uma agregação estável das partículas existentes.

Como explicado por Brinker[12], a taxa de condensação é maximizada no pH neutro, no entanto manter o pH da precipitação constante na região de pH 7 se torna extremamente difícil, devido à menor estabilidade dos sólidos formados e maior efeito de envelhecimento Ostwald nesta condição. Assim, o valor de pH 8,5 para o platô é mais facilmente controlável e sofre menor influência do envelhecimento.

Após este platô de pH 8,5 a precipitação volta a sofrer uma redução intensa de pH pelo consumo final do silicato de sódio e pela adição contínua do ácido, sendo finalizada a reação com um pH 3,5. Este pH final da precipitação após o processo de secagem gera uma sílica com pH na região da neutralidade, o que é de extrema importância em um composto de borracha, não interferindo no sistema de vulcanização.

5.3 Caracterização das sílicas

As sílicas obtidas foram caracterizadas juntamente com duas amostras de sílicas comerciais COM1 e COM2. Os resultados de pH, conteúdo de insolúveis, área superficial e conteúdo de silanóis para cada sílica são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – Resultados gerais da caracterização de cada sílica.

Sílica	pH	Insolúveis (%)	BET (m ² /g)	STSA (m ² /g)	CTAB (m ² /g)	Silanóis (%)
60°/198'	7,22	2,82	117	86	90	78,40
70°/185'	7,60	1,27	60	43	46	90,71
60°/85'	7,57	4,01	163	123	128	70,38
70°/114'	7,15	3,41	114	80	84	76,75
65°/139'	4,04	0,55	245	93	97	95,77
55°/91'	5,94	0,98	193	132	137	84,37
75°/91'	6,20	2,36	75	52	56	92,97
62,5°/95'	4,43	0,55	282	118	123	94,96
67,5°/94'	6,10	0,30	147	87	91	89,91
57,5°/93'	3,36	4,56	311	192	198	80,75
72,5°/89'	5,70	0,20	224	71	75	84,09
COM1	6,40	1,80	162	122	127	93,56
COM2	6,35	1,74	179	132	137	90,15

5.3.1 Conteúdo de insolúveis e pH das sílicas

A variação observada no pH e no conteúdo de insolúveis das sílicas se dá principalmente pelo processo de lavagem, sendo que as diferentes distribuições granulométricas das sílicas podem ter interferido na prensagem e na retirada da água das suspensões em alguns casos. A temperatura ambiente também pode ter influenciado neste processo, devido ao fato do sulfato de sódio apresentar maior solubilidade em água em torno de 40 °C.

Assim, como todas as sílicas passaram pelo mesmo processo de lavagem, e em suas formulações iniciais foram mantidas as mesmas proporções de sulfato de sódio, pode ser que em alguns casos o processo de lavagem tenha sido menos eficiente. Esta variação no processo de lavagem pode também ter influenciado no valor do pH de cada sílica, pois em todas as precipitações o pH final da suspensão foi de 3,5.

Esta diferença observada no pH superficial de cada sílica pode apresentar influência na cinética de vulcanização do composto, devido à maior adsorção superficial dos acelerantes do sistema de vulcanização[47].

No entanto, não é observada qualquer influência da temperatura ou tempo de precipitação no conteúdo de insolúveis ou no valor do pH superficial.

5.3.2 Área superficial

A partir dos resultados obtidos observa-se uma redução das áreas superficiais total (Figuras 27) e externa (Figuras 28) com o aumento do tempo de precipitação, e também com o aumento da temperatura de precipitação (Figuras 29 e 30).

Este efeito do tempo de precipitação pode estar relacionado com a redução do número de núcleos no processo de precipitação da sílica, provavelmente gerada pelo aumento do efeito de envelhecimento Ostwald. A redução da taxa de adição do silicato de sódio e do ácido fornece um número menor de monômeros para a reação de condensação e crescimento das partículas. Assim, as partículas menores são mais facilmente dissolvidas e incorporadas nas partículas maiores. Este efeito é ainda mais pronunciado em

temperaturas maiores, pois o aumento de temperatura aumenta a energia do sistema.

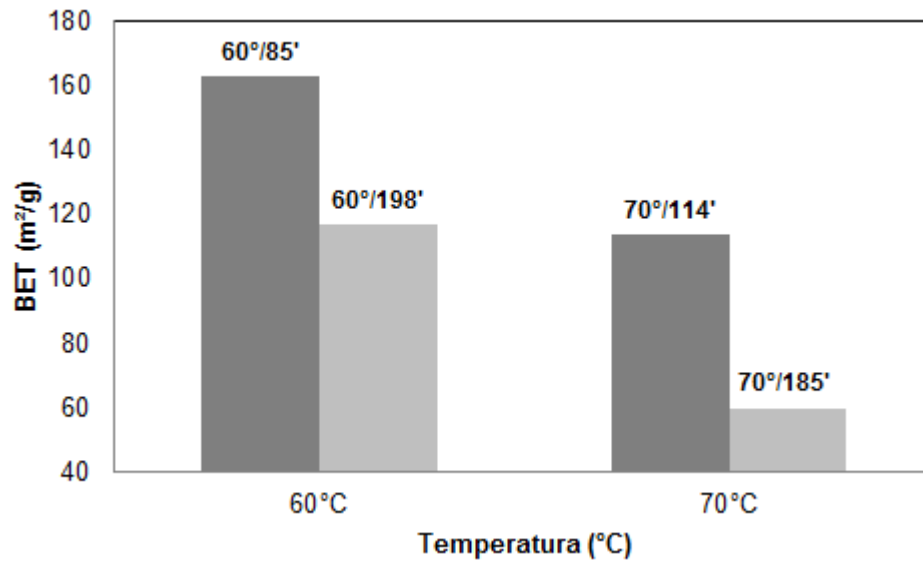


FIGURA 27 – Variação da área superficial total medida por BET com o tempo de precipitação para as amostras 60°/198', 60°/85', 70°/185', e 70°/114'.

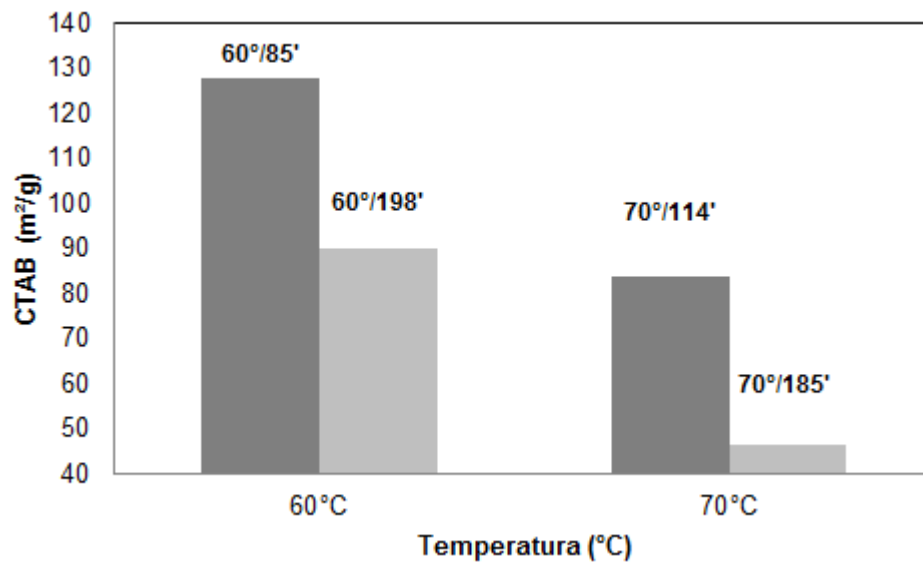


FIGURA 28 – Variação da área superficial externa CTAB com o tempo de precipitação para as amostras 60°/198', 60°/85', 70°/185', e 70°/114'.

A influência da temperatura de precipitação na área superficial da sílica é ainda mais evidente ao se analisar sílicas precipitadas em diferentes temperaturas e com tempos de precipitação aproximados, como mostrado nas Figuras 29 e 30.

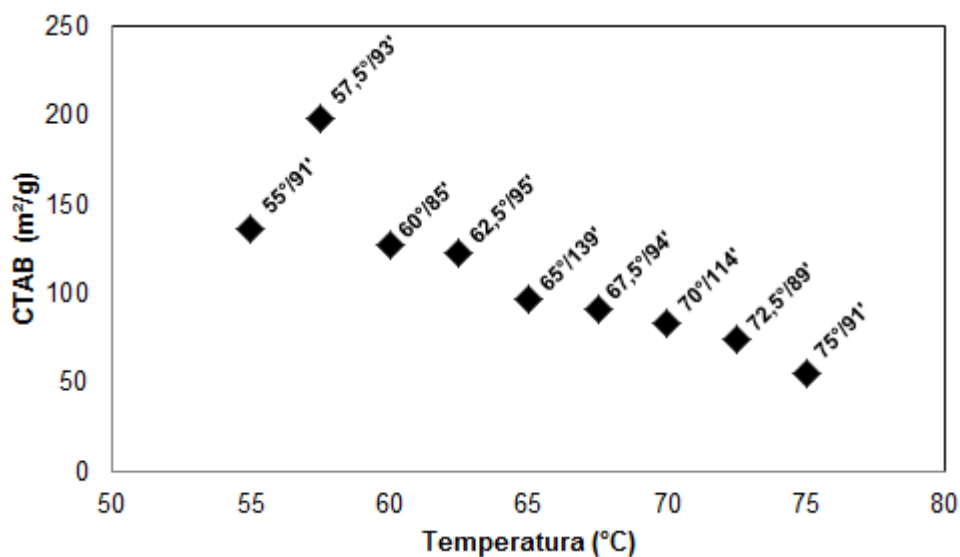


FIGURA 29 – Variação da área superficial externa CTAB com a temperatura de precipitação.

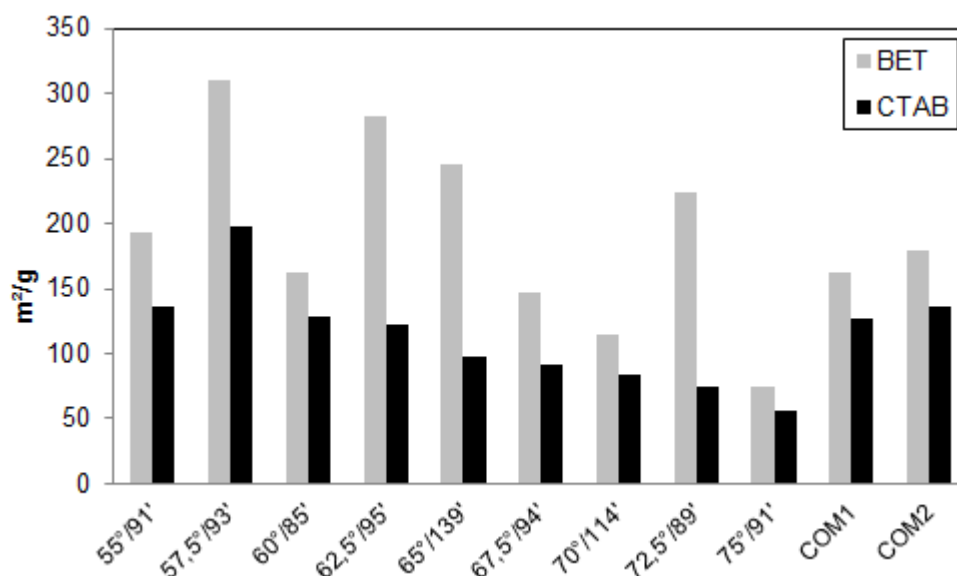


FIGURA 30 – Variação das áreas superficiais total (BET) e externa (CTAB) com a temperatura de precipitação.

Na Figura 30, a variação apresentada pela área superficial total medida pelo método BET é maior que aquela apresentada pela área superficial acessível medida pelo método CTAB, devido ao fato de existirem diferentes conteúdos de poros superficiais com diâmetros diferentes, os quais são detectáveis apenas no método BET.

5.3.3 Conteúdo de silanóis

As propriedades mecânicas dos compostos de borracha carregados com sílica são fortemente influenciadas pelo conteúdo de silanóis presentes na superfície das partículas de sílica, sendo que os mesmos são responsáveis pela reação de acoplamento entre o organosilano (TESPT) e a sílica.

Por meio dos resultados obtidos observa-se forte influência do tempo de precipitação no conteúdo de silanóis, principalmente para temperaturas maiores, como mostrado na Figura 31. Já a influência da temperatura não é tão significativa em amostras com aproximadamente o mesmo tempo de precipitação, como apresentado na Figura 32.

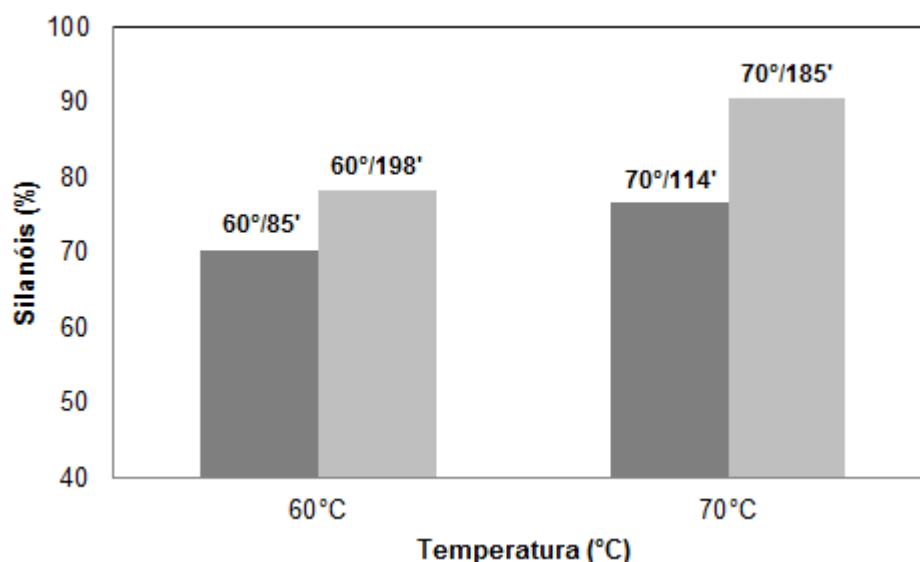


FIGURA 31 – Variação do conteúdo de silanóis na superfície da sílica com o tempo de precipitação.

Esta maior influência do tempo de precipitação pode ter ocorrido pelo aumento do tempo e energia fornecidos para o crescimento das partículas durante a precipitação, ocasionando o rearranjo das ligações superficiais das

partículas de sílica, e redução da energia superficial.

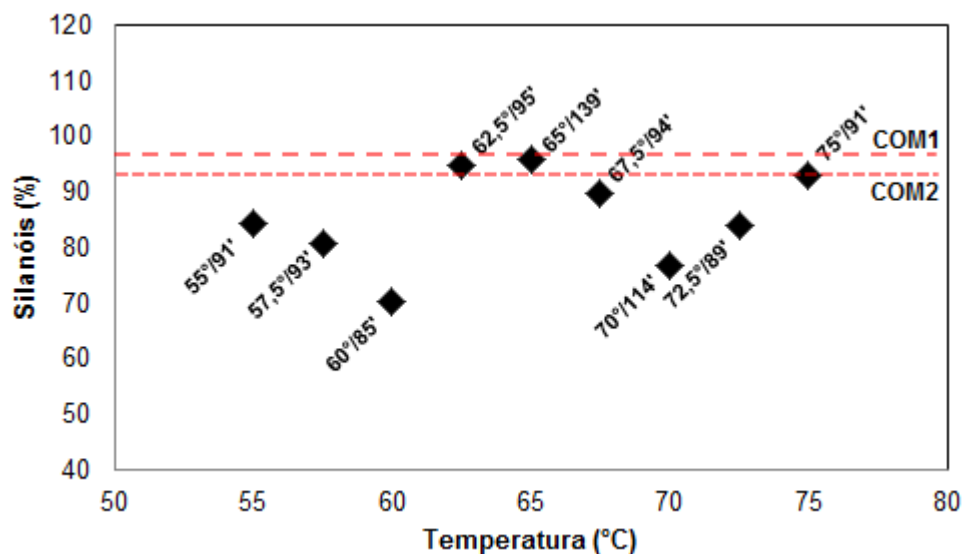


FIGURA 32 – Variação do conteúdo de silanóis na superfície da sílica com a temperatura de precipitação.

5.3.4 Distribuição granulométrica e degradabilidade dos aglomerados de sílica

Todas as sílicas obtidas e as sílicas comerciais foram analisadas em um granulômetro laser, sendo que os histogramas são apresentados nas Figuras 33 e 34, e os valores de D[50] e WK são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – Caracterização granulométrica das sílicas precipitadas.

Sílica	D[50](μm)	WK
60°/198'	29,1	405,0
70°/185'	5,9	4,7
60°/85'	34,9	258,0
70°/114'	28,2	139,3
65°/139'	9,1	3,9
55°/91'	31,7	146,5
75°/91'	9,5	5,2
62,5°/95'	17,3	8,1
67,5°/94'	17,0	9,1
57,5°/93'	22,5	185,0
72,5°/89'	7,1	4,8
COM1	21,0	36,6
COM2	15,3	205,0

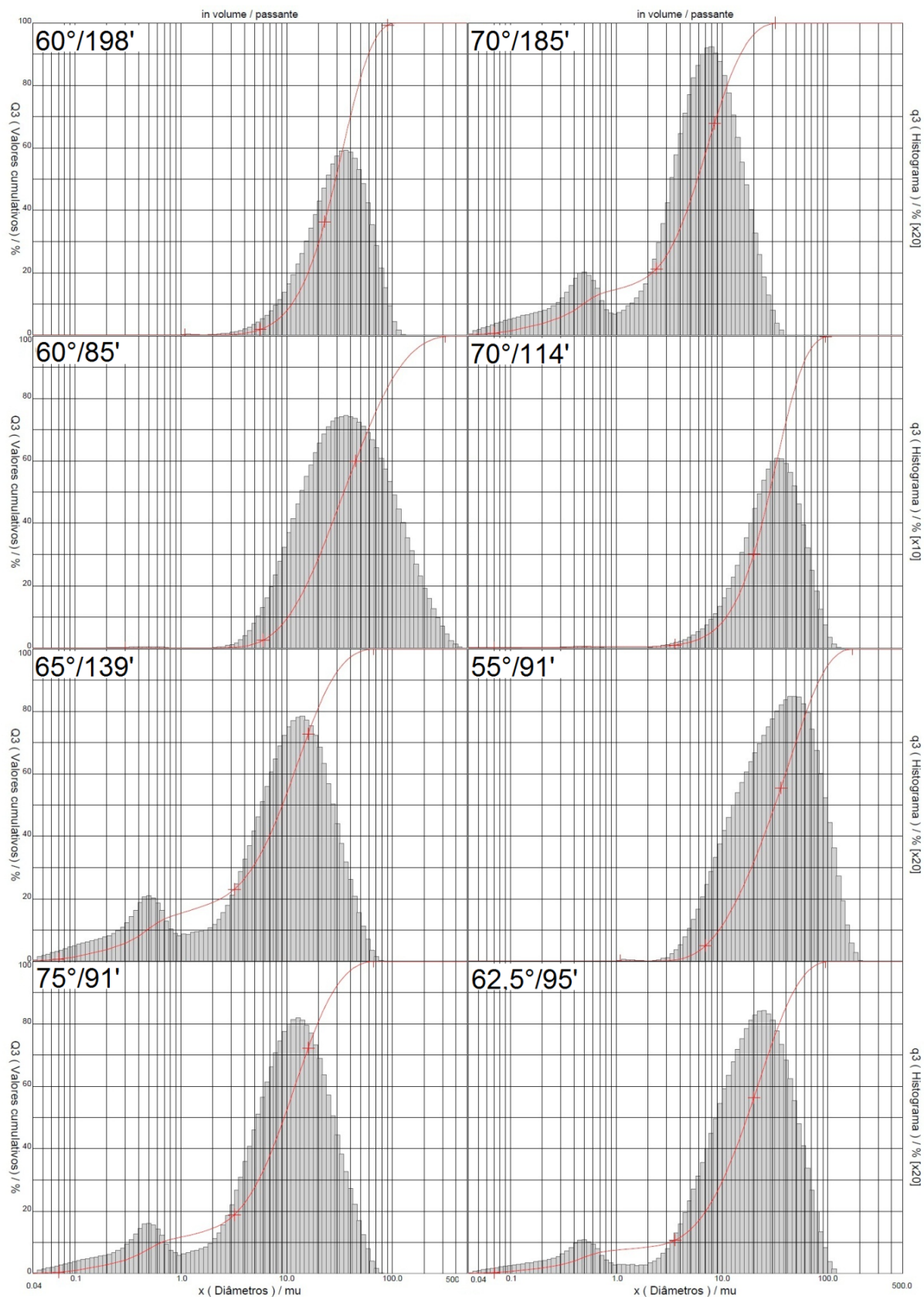


FIGURA 33 – Histograma da medida de granulometria após ultrassonificação das sílicas.

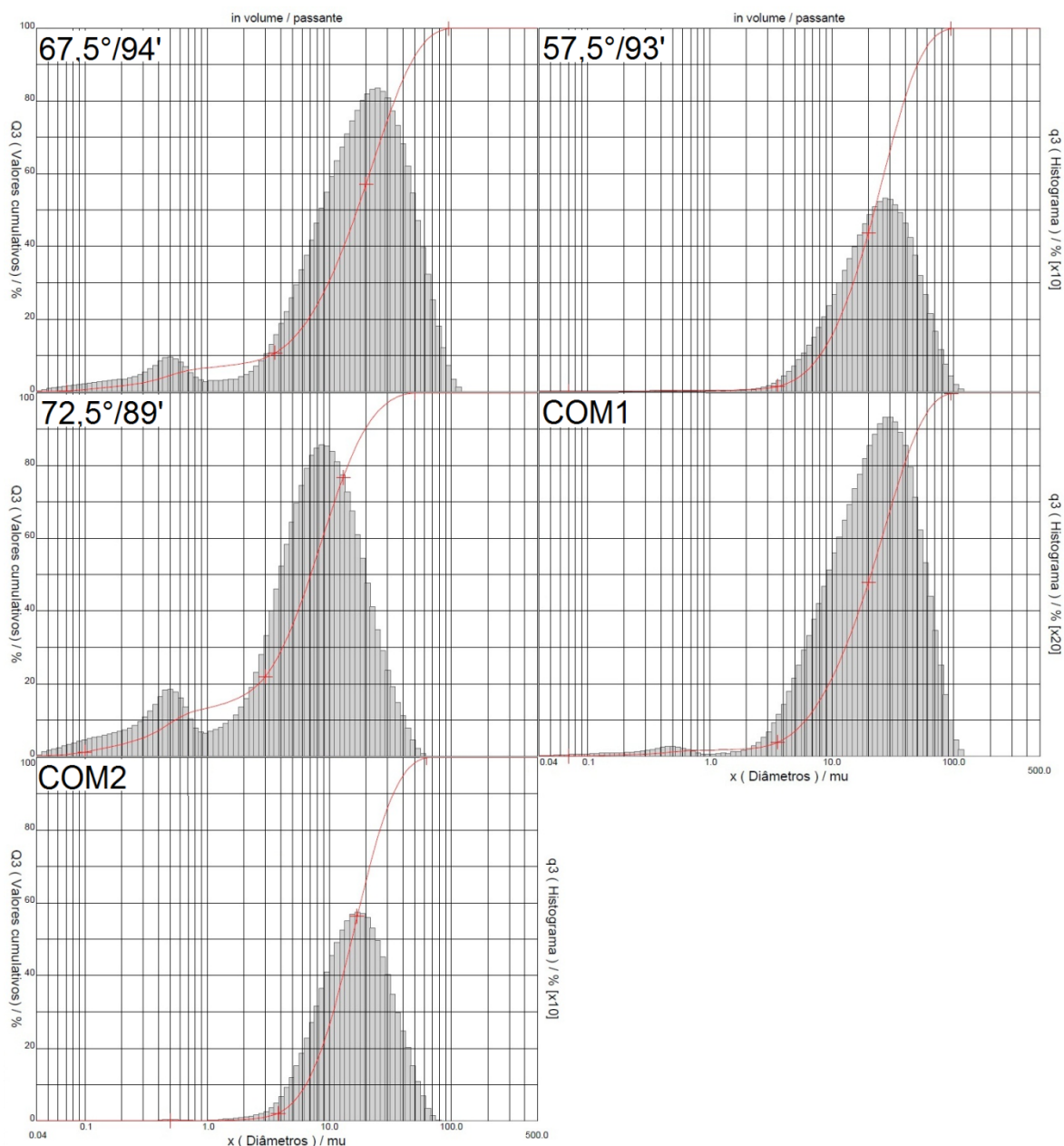


FIGURA 34 – Histograma da medida de granulometria após ultrassonificação das sílicas (continuação).

A partir dos resultados obtidos é possível verificar que o tempo de precipitação apresenta uma influência sobre a facilidade com que os aglomerados se quebram e sobre a dimensão final destes agregados.

Com o aumento do tempo de precipitação foi observada uma redução da dimensão final dos agregados após a ultrassonificação, sendo que para a temperatura de 70 °C o resultado foi mais significativo. O fator WK também apresentou uma decrescimento com o aumento do tempo de precipitação nas amostras precipitadas em 70 °C, no entanto para a condição de 60 °C este valor

apresentou uma inversão, o que poderia estar ligado com o aumento da coesão dos aglomerados nesta condição, sendo que para ambas as amostras o fator WK é considerado demasiadamente alto.

A influência da temperatura de precipitação sobre a degradabilidade da sílica é mostrada nas Figuras 35 e 36, sendo evidente a redução do valor de D[50] e WK com o aumento da temperatura de precipitação. No caso do valor de WK é possível observar que acima de 60 °C os aglomerados formados são mais facilmente quebrados, dando origem a agregados menores, o que se reflete nos valores de D[50].

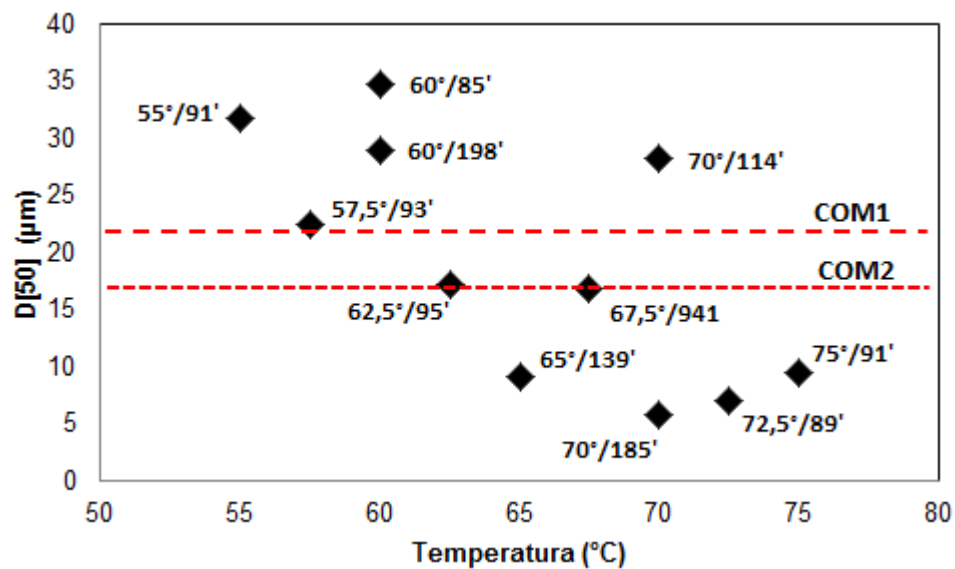


FIGURA 35 – Variação do tamanho médio de partículas D[50] após a ultrassonificação.

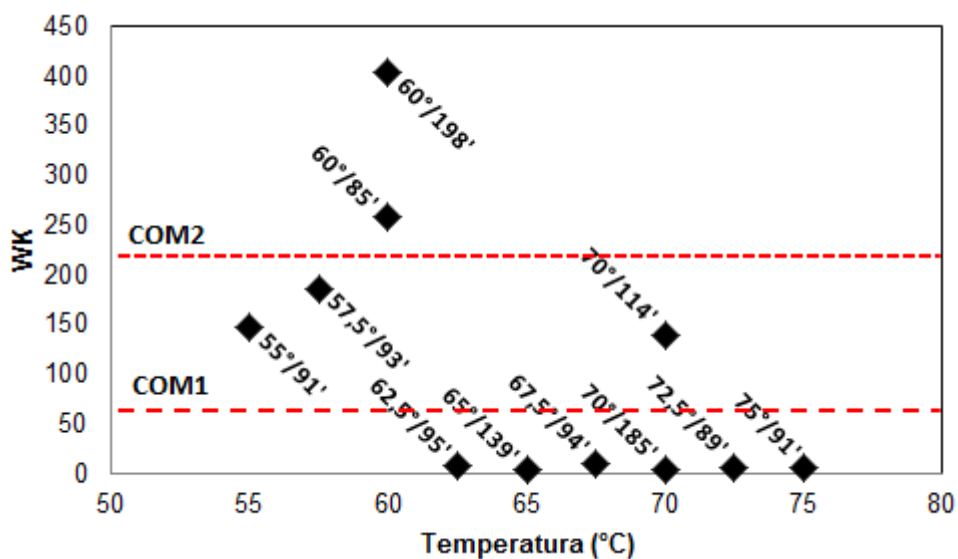


FIGURA 36 – Variação do coeficiente WK com a temperatura de precipitação.

5.4 Processo de mistura dos compostos

O processo de confecção dos compostos foi realizado em um misturador fechado do tipo Banbury utilizando o ciclo de mistura apresentado na Tabela 5. Os gráficos de temperatura, energia, potência e posição do pistão para a primeira fase do ciclo de mistura de cada composto são apresentados no Apêndice B.

Na Figura 37 é apresentada uma tendência do aumento da temperatura e energia de mistura com o aumento do valor do D[50], o que pode estar correlacionado com a dificuldade de incorporação da carga na matriz polimérica.

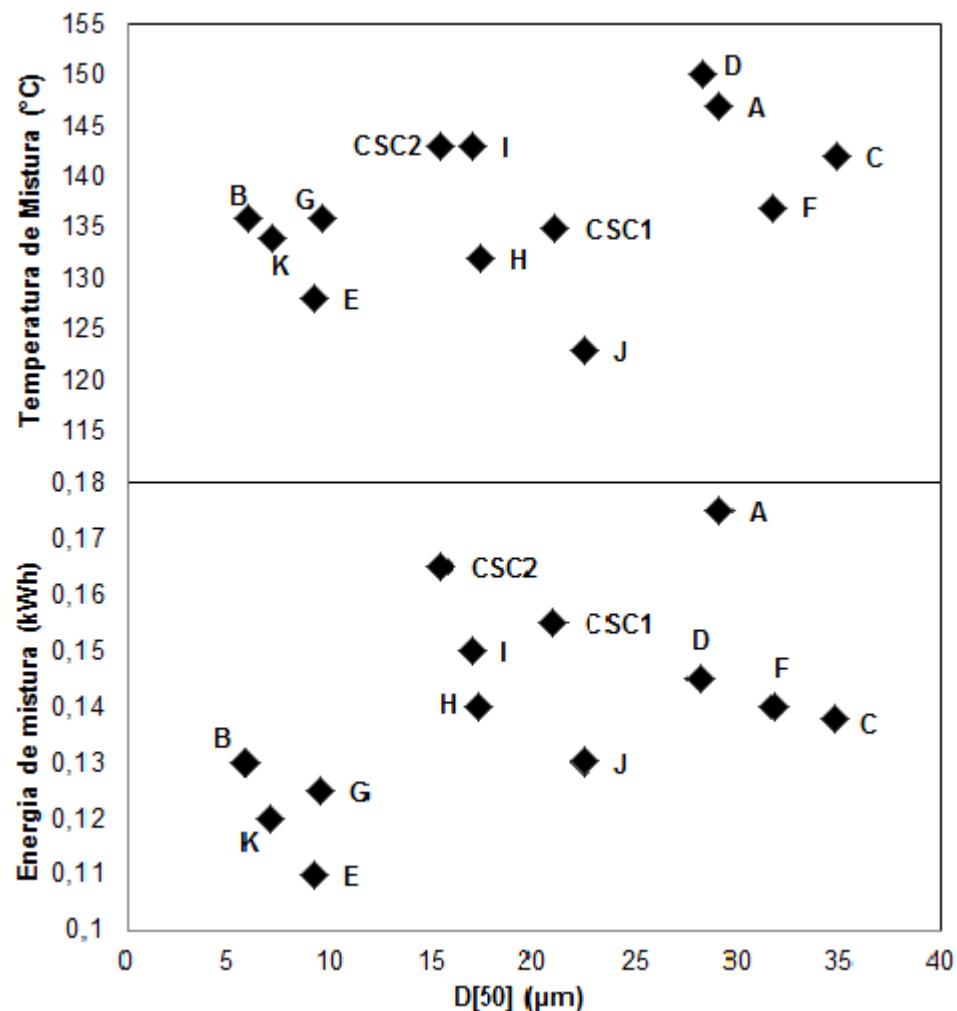


FIGURA 37 – Variação dos parâmetros de mistura com o valor do D[50].

Já na Figura 38 é evidenciado o mesmo comportamento para o fator WK, sendo que valores de WK maiores, ou seja, aglomerados mais resistentes

tendem a gerar temperaturas maiores no ciclo de mistura e um consumo maior de energia no processo.

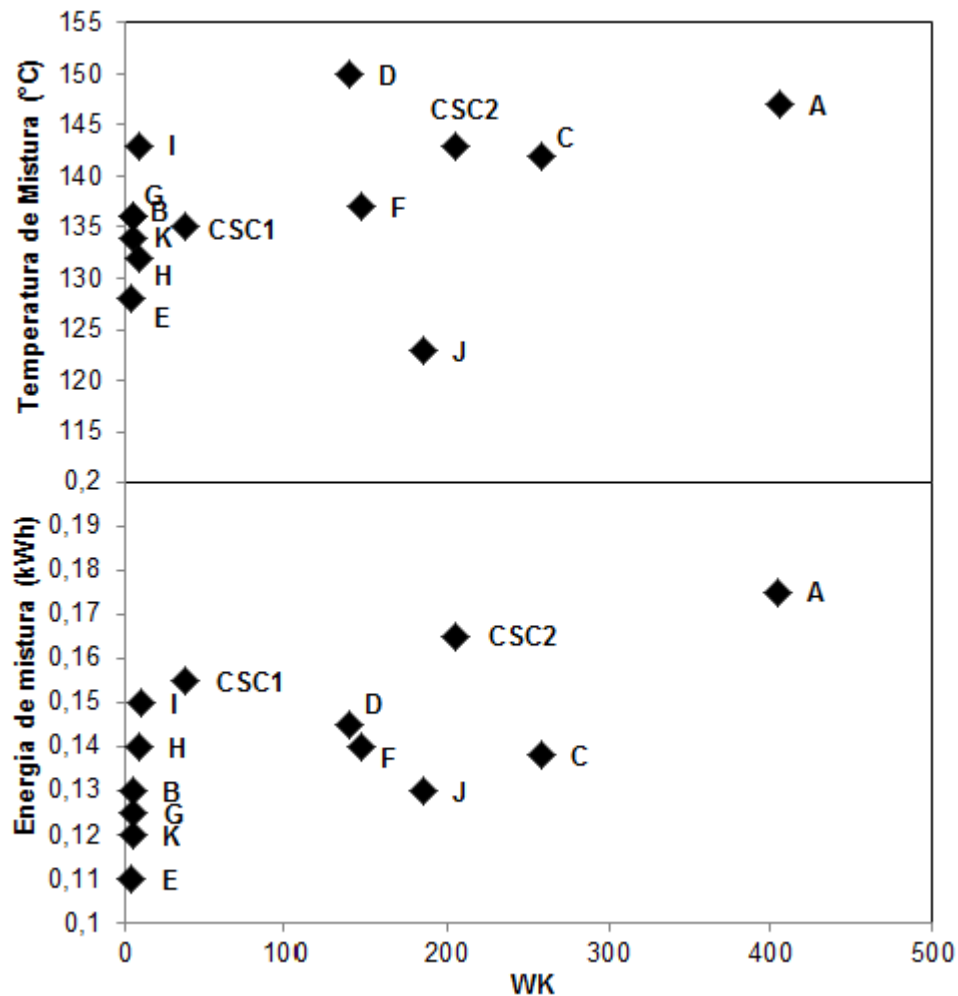


FIGURA 38 – Variação dos parâmetros de mistura com fator WK.

Através do acompanhamento dos parâmetros do ciclo de mistura pode-se concluir que o aumento da temperatura de precipitação favorece a obtenção de uma sílica mais frágil, facilitando a incorporação no processo de mistura pela dimensão reduzida dos agregados.

Segundo Dierkes[40] um aumento da temperatura na primeira fase do ciclo de mistura favorece um aumento na taxa de silanização do composto, influenciando nas quantidades de borracha ligada superficialmente nos agregados e na quantidade de borracha oclusa, sendo que o valor de máxima eficiência na silanização está entre 135 °C e 145 °C.

Esta temperatura gerada no ciclo de mistura esta diretamente ligada

com o atrito entre as cargas durante o processo de mistura na matriz polimérica, podendo variar com o fator de enchimento do misturador, a quantidade de carga, e as características da carga. Para todos os compostos estudados o fator de enchimento do misturador e a quantidade de carga na matriz foram os mesmos, variando apenas as características das cargas.

5.5 Caracterização dos compostos de borracha

5.5.1 Cinética de vulcanização

A partir da cinética de vulcanização foi possível determinar qual o tempo necessário de vulcanização para que os compostos não apresentassem reversão das ligações cruzadas ou “*marching modulus*”. O *marching modulus* é caracterizado pelo aumento contínuo do torque com o tempo de vulcanização, não apresentando um platô na curva de vulcanização.

A seguir são apresentadas as curvas de cinética de vulcanização obtidas para os compostos com as sílicas precipitadas em diferentes tempos (Figura 39) e em diferentes temperaturas (Figura 40), sendo que a condição de vulcanização foi definida como 30 minutos a 170 °C, temperatura na qual a reometria foi realizada.

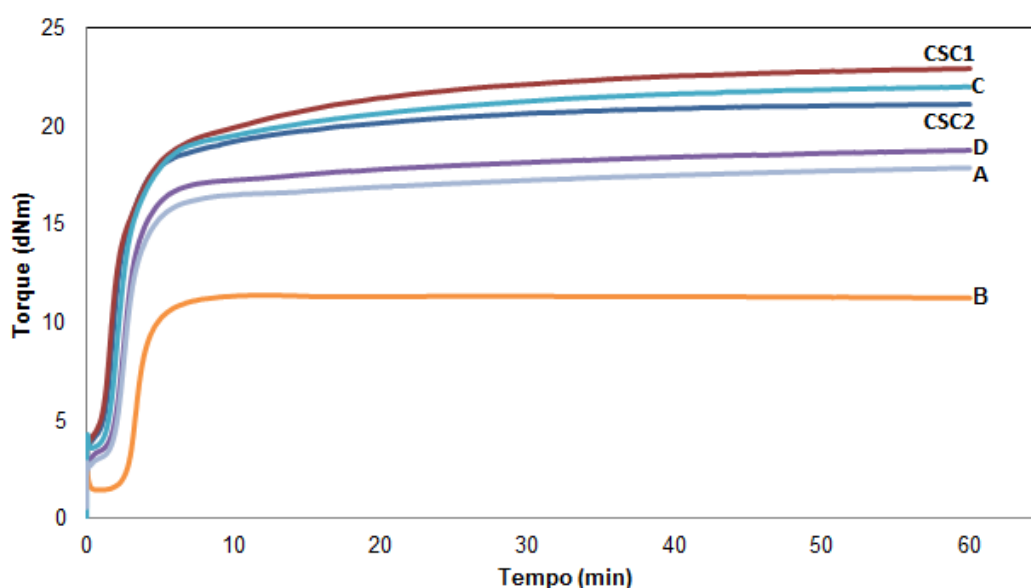


FIGURA 39 – Curvas da cinética de vulcanização dos compostos A, B, C, D, CSC1 e CSC2.

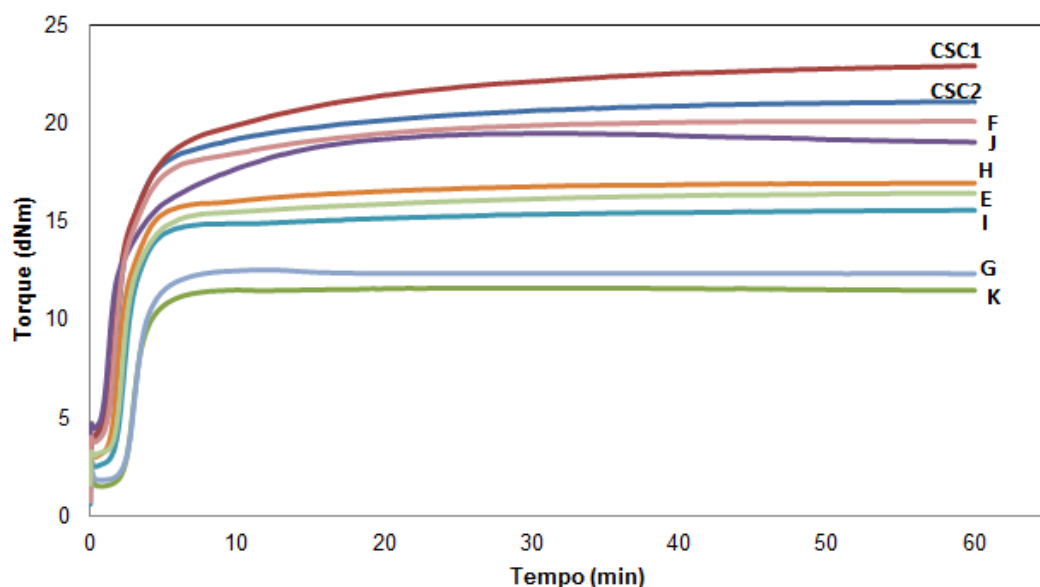


FIGURA 40 – Curvas da cinética de vulcanização obtidas para os compostos E, F, G, H, I, J, K, CSC1 e CSC2.

A partir das curvas da cinética de vulcanização é possível observar que apenas o composto J apresentou um comportamento distinto, caracterizado por uma cinética mais lenta e pela reversão das ligações cruzadas. Este comportamento pode estar relacionado com as características da sílica 57,5°/93', a qual apresenta uma alta área superficial e um pH superficial com forte caráter ácido (Tabela 8).

As curvas de cinética mostram também uma variação no valor do MH (torque máximo na curva) para os diferentes compostos, o qual pode ser relacionado com a área superficial e com o valor do D[50] das sílicas, sendo que quanto maior o valor destas propriedades, maior o torque alcançado.

De um modo geral, as amostras com menor D[50] apresentaram também a menor área superficial CTAB, e ambos os fatores podem estar influenciando negativamente no valor do MH. O baixo valor de área superficial gera menor interação entre o polímero e a carga, reduzindo a camada de borracha ligada superficialmente, e agregados menores geram menos borracha oclusa, reduzindo assim o volume aparente da carga dentro da matriz (Figura 41).

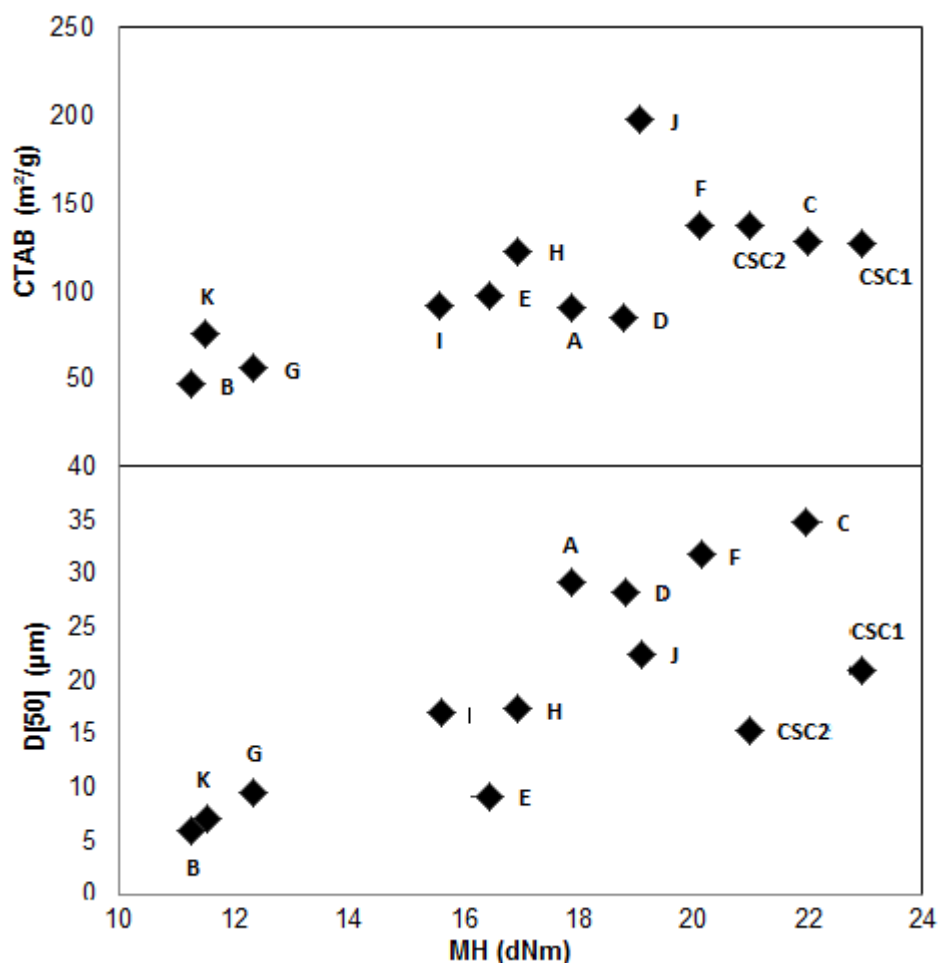


FIGURA 41 – Correlação do valor de MH com a área superficial CTAB e com o D[50].

5.5.2 Viscosidade Mooney

A partir dos resultados obtidos foi possível observar um aumento da viscosidade Mooney com a área superficial CTAB das sílicas (Figura 42). Estes resultados estão de acordo com a observação experimental de Lin[27], o qual cita um aumento da viscosidade Mooney gerado pelo aumento das interações entre os agregados da carga.

No entanto, devido à área superficial maior o conteúdo de silano e de DPG adicionados ao composto também foi maior e, consequentemente a interação da carga com a matriz aumentou. Assim, este aumento da viscosidade Mooney deve ser relacionado também com o aumento da quantidade de borracha ligada superficialmente nos agregados, e com o aumento das reticulações geradas pelo silano e DPG agirem como agentes de vulcanização (Figura 14).

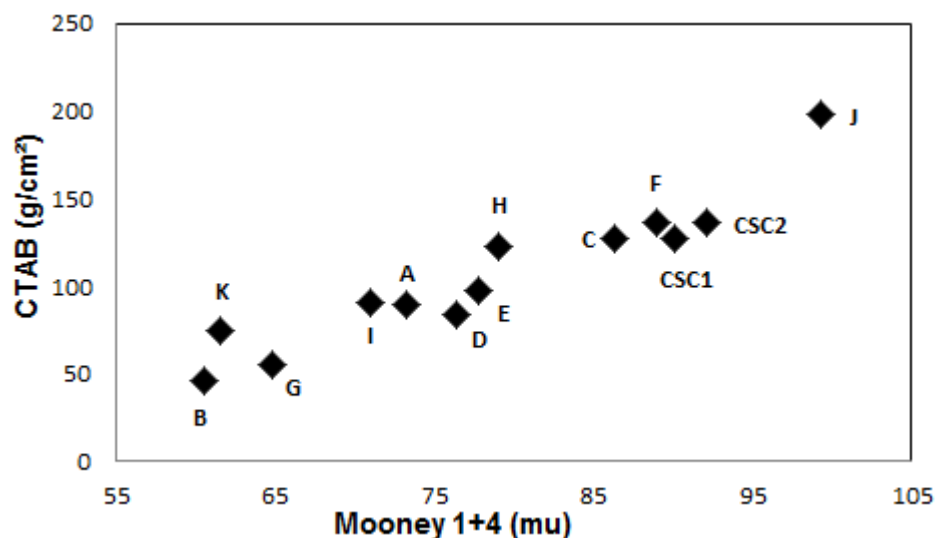


FIGURA 42 – Influência da área superficial CTAB na viscosidade Mooney do composto.

5.5.3 Queima Mooney

O tempo de queima Mooney de cada composto também apresentou uma dependência com a área superficial das sílicas, sendo que o aumento da área superficial CTAB proporcionou uma redução do tempo de queima (Figura 43). Este comportamento pode estar relacionado ao aumento do conteúdo de silano e DPG nos compostos que utilizaram sílica com maior área superficial, pois como já citado, os mesmos podem agir como doadores de enxofre para o processo de vulcanização.

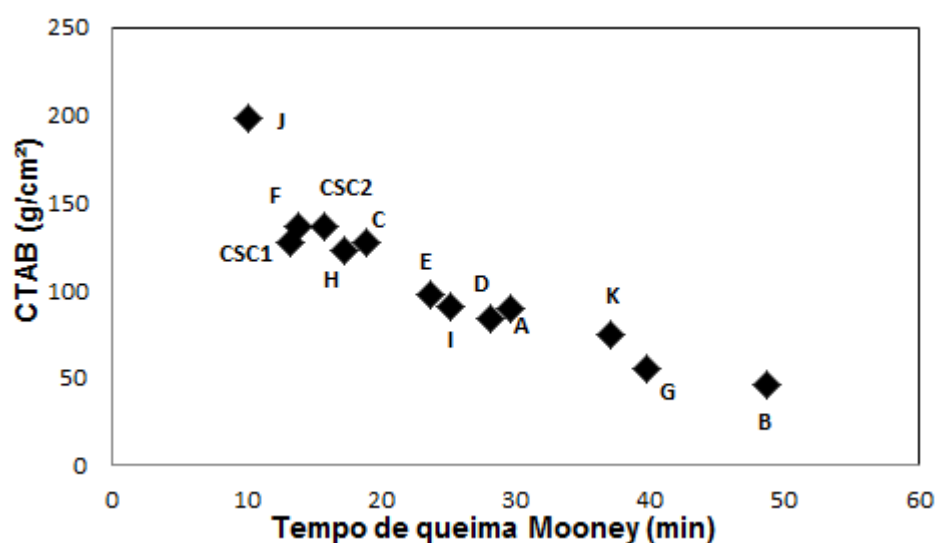


FIGURA 43 – Influência da área superficial CTAB no tempo de queima Mooney do composto.

5.5.4 Tração de anel

Os valores médios para 3 corpos de prova nos ensaios de tração de anel dos compostos são apresentados na Tabela 10, juntamente com o desvio padrão observado.

TABELA 10 – Resultados dos ensaios de tração de anel

Composto	Ca0.5[MPa]	Ca1[MPa]	Ca3[MPa]	CR[MPa]	AR[%]
A	1,23 ± 0,04	2,52 ± 0,04	---	11,61 ± 0,91	320 ± 18,19
B	0,79 ± 0,02	1,80 ± 0,05	10,11 ± 0,31	10,76 ± 0,18	343 ± 8,58
C	2,23 ± 0,03	4,27 ± 0,04	---	9,35 ± 0,49	275 ± 12,26
D	1,16 ± 0,02	2,37 ± 0,05	11,46 ± 0,38	11,54 ± 0,29	327 ± 3,15
E	1,07 ± 0,04	2,16 ± 0,05	11,01 ± 0,10	11,85 ± 0,05	343 ± 0,84
F	1,65 ± 0,07	3,29 ± 0,08	---	11,74 ± 0,85	304 ± 11,25
G	0,87 ± 0	1,94 ± 0,01	10,18 ± 0,08	11,26 ± 0,14	353 ± 1,26
H	1,19 ± 0,06	2,46 ± 0,05	12,04 ± 0,17	12,40 ± 0,46	333 ± 5,74
I	1,35 ± 0,05	2,83 ± 0,07	---	11,41 ± 0,37	309 ± 6,27
J	1,62 ± 0,05	3,26 ± 0,06	---	10,62 ± 0,75	280 ± 15,65
K	0,94 ± 0,01	2,16 ± 0,01	---	10,55 ± 0,65	307 ± 14,49
CSC1	1,63 ± 0,02	3,08 ± 0,05	12,83 ± 0,32	13,33 ± 0,16	335 ± 7,44
CSC2	1,59 ± 0,02	3,11 ± 0,01	---	12,01 ± 0,56	289 ± 9,84

A partir dos resultados é possível observar uma tendência ao aumento dos valores de CA0.5 e CA1 com o aumento tanto da área superficial CTAB das partículas, como do diâmetro mediano de agregados D[50] (Figuras 44 e 45).

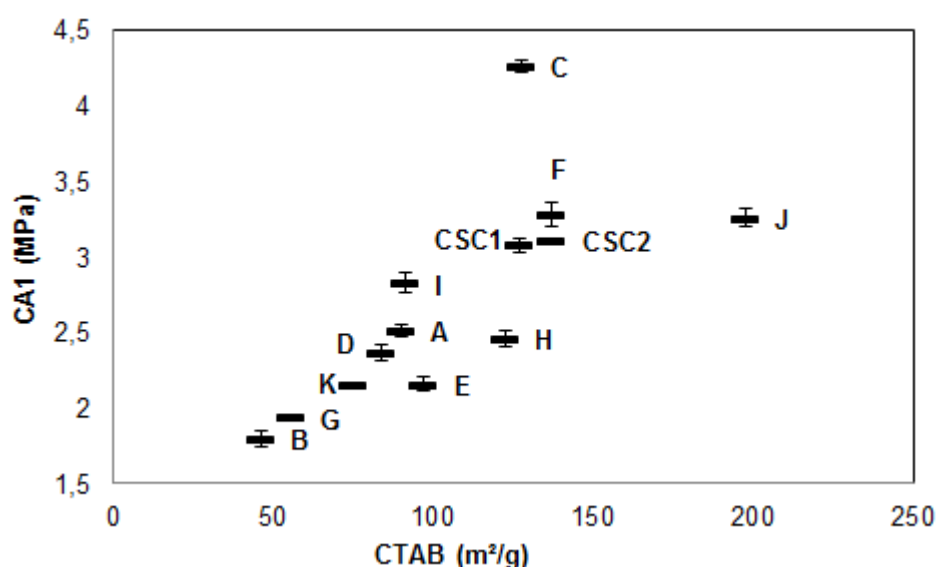


FIGURA 44 – Influência da área superficial CTAB no valor de CA1.

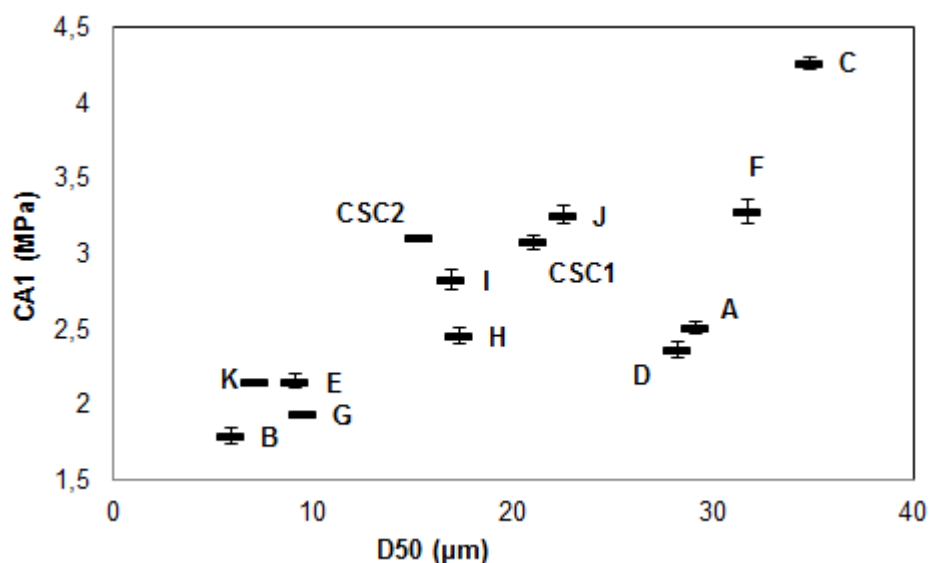


FIGURA 45 – Influência do diâmetro mediano de partícula $D[50]$ no valor de CA1.

Os valores de CA3 não foram conclusivos, pois a maioria das amostras não apresentou um alongamento de ruptura maior que 300%. Já os valores obtidos para CR e AR de cada composto apresentaram uma correlação muito fraca com as propriedades das sílicas, sendo que o valor do tamanho mediano de agregados $D[50]$ apresentou o melhor resultado. É importante frisar que para ambas as propriedades foram encontrados os maiores valores de desvio padrão.

Os resultados obtidos para CA0.5 e CA1 estão de acordo com a teoria, sendo que com o aumento da área superficial CTAB da partícula é esperado um aumento no conteúdo de borracha ligada superficialmente, e com o aumento do tamanho mediano de agregado é esperado um maior ancoramento da carga dentro da matriz. Esta maior interação da carga com a matriz polimérica reduz a mobilidade da matriz, e faz com que seja necessária a aplicação de uma tensão maior para o mesmo nível de alongamento.

A ligeira tendência observada para o AR também se enquadra nesta justificativa, sendo que uma matriz com menor mobilidade tende a apresentar menor alongamento no momento da ruptura.

5.5.5 Dureza

O valor médio dos resultados obtidos para os ensaios de dureza nos compostos são apresentados na Figura 46, juntamente com o desvio padrão observado para cada amostra.

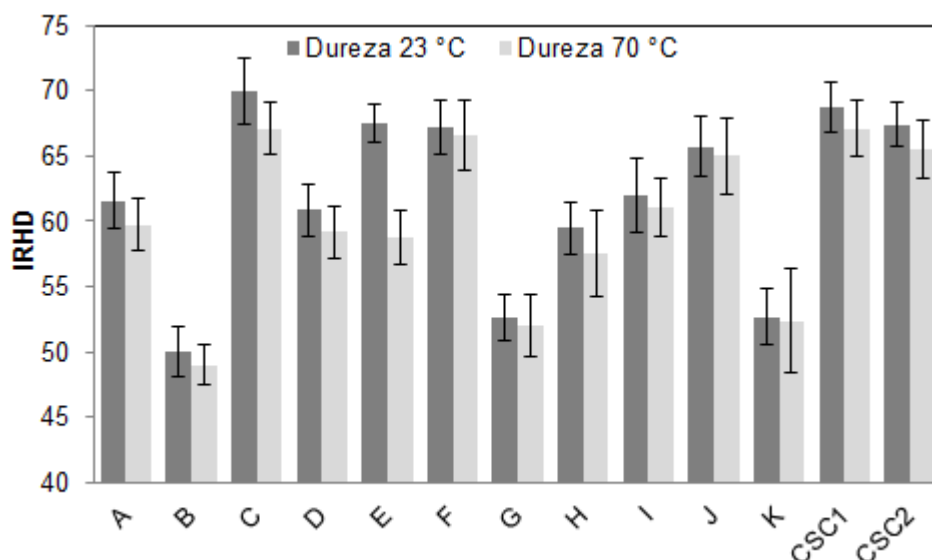


FIGURA 46 – Dureza dos compostos com cada sílica

A partir destes resultados é observada uma tendência de aumento da dureza do composto com o aumento da área superficial CTAB da partícula de sílica (Figura 47) e com o valor mediano dos agregados D[50] (Figura 48), sendo que este comportamento independe da temperatura de ensaio.

Segundo Luginsland [43], um aumento de dureza do composto ocorre pelo aumento das interações entre a carga e a matriz, o qual pode estar relacionado diretamente com a área superficial. Quanto maior a área superficial das partículas, maior será a interação com o agente de acoplamento e consequentemente com a cadeia do elastômero, devido à maior energia interfacial das cargas. Este efeito da área superficial juntamente com os agregados de maior volume tende a ancorar mais a matriz polimérica, reduzindo a mobilidade das cadeias e gerando o aumento de dureza observado.

Este aumento da área superficial gerou um aumento do conteúdo de DPG e TESPT na formulação do composto, o qual poderia também influenciar no aumento da dureza juntamente com o efeito das características da carga.

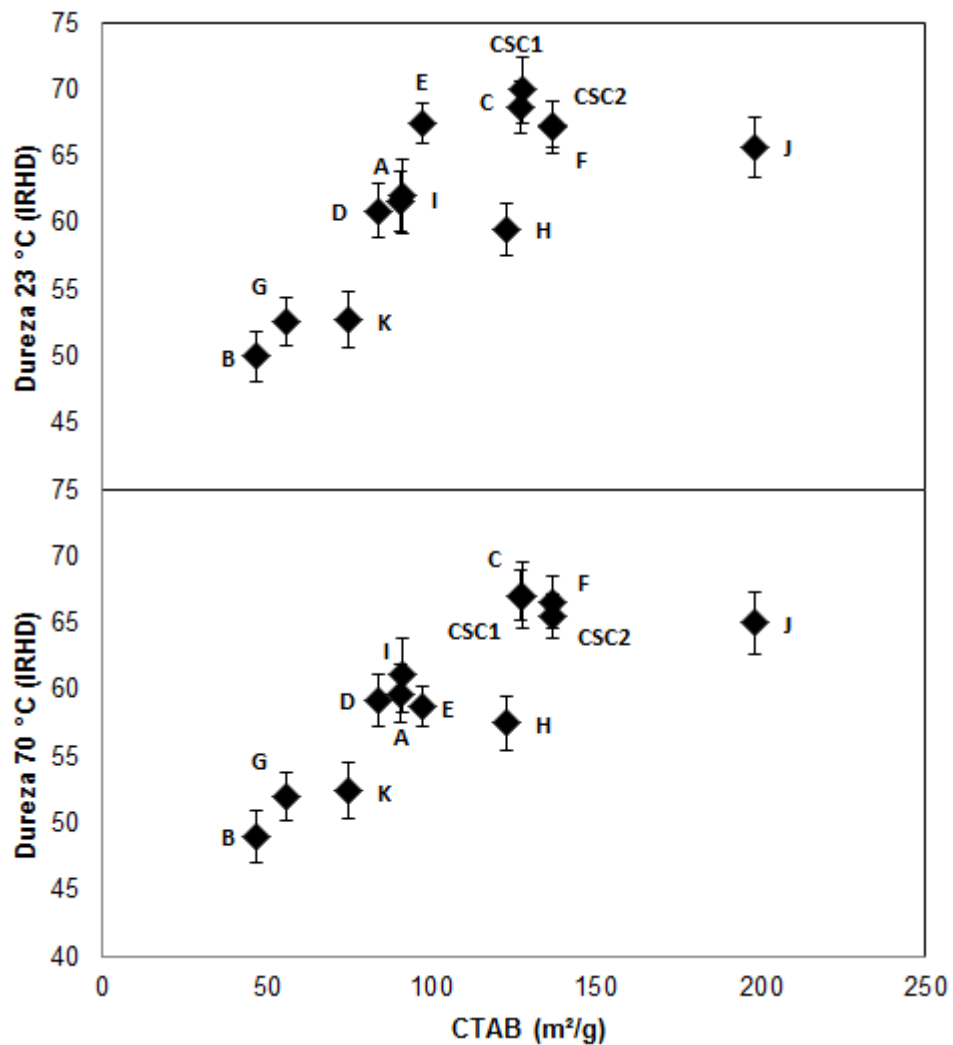


FIGURA 47 – Aumento da dureza dos compostos com a área superficial CTAB da sílica.

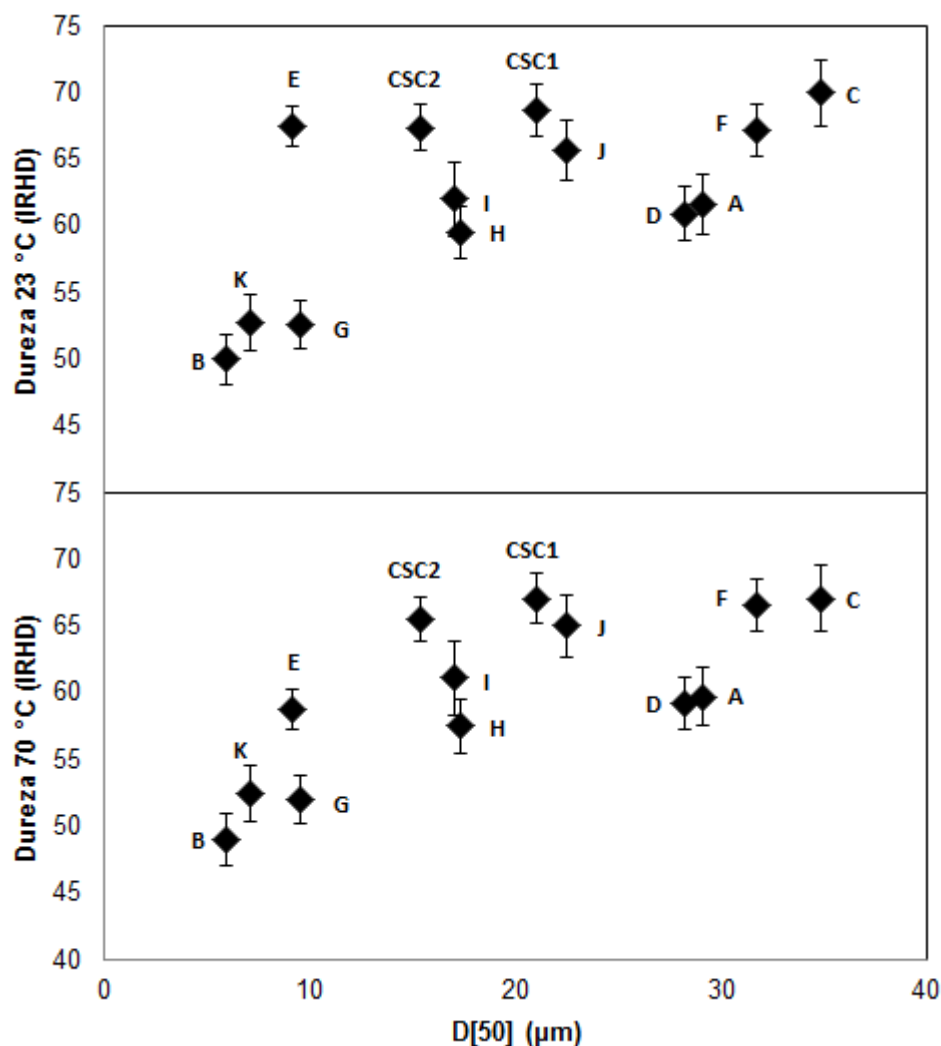


FIGURA 48 – Aumento da dureza dos compostos com o tamanho mediano dos agregados de sílica.

5.5.6 Resistência à abrasão

A influência da sílica na resistência à abrasão dos compostos é apresentada a seguir, sendo que a partir da Figura 49 é possível observar uma redução da perda de massa com o aumento da área superficial CTAB da sílica, e na Figura 50 é observado o menor valor de perda de massa para um valor intermediário de D[50], mais precisamente entre 15 e 25 μm, devido à presença das sílicas comerciais.

Este aumento da resistência à abrasão do composto com o aumento da área superficial se dá pela melhor interação entre a carga e a matriz polimérica, favorecendo a imobilização da matriz pela carga, e reduzindo a perda de material durante a abrasão.

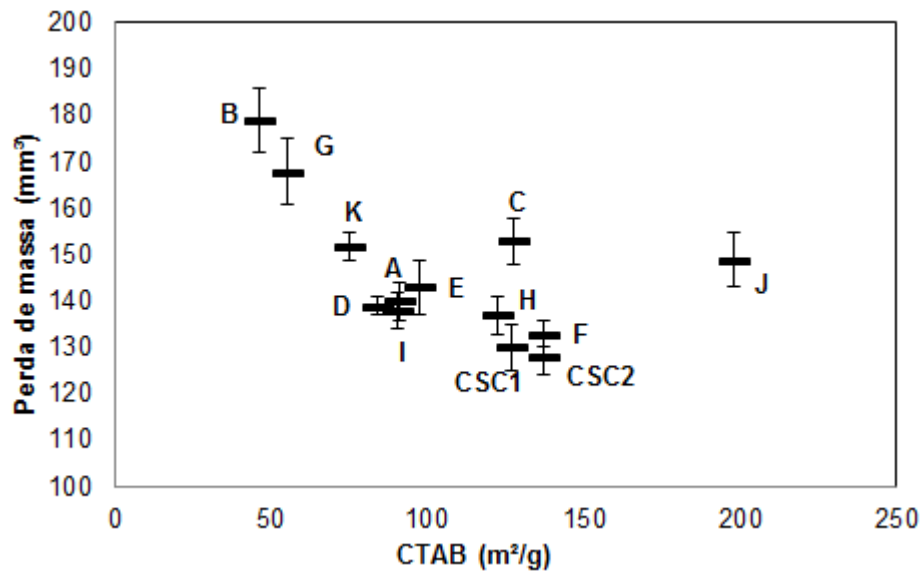


FIGURA 49 – Influência da área superficial CTAB na resistência à abrasão do composto.

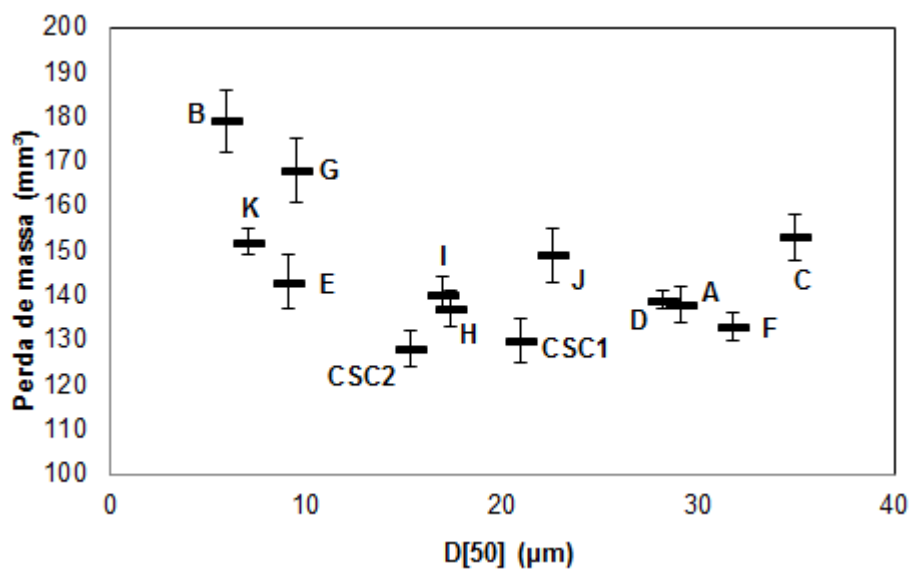


FIGURA 50 – Influência do tamanho mediano de partículas D[50] na resistência à abrasão do composto.

Este parâmetro de resistência à abrasão de um composto de rodagem nem sempre apresenta boa correlação com o rendimento quilométrico do pneu, no entanto ajuda a nortear os estudos de rendimento quilométrico juntamente com a T_g do composto, como apresentado na Figura 18.

5.5.7 Efeito Payne

O efeito Payne é caracterizado nos compostos de borracha pela diferença entre os valores de módulo de armazenamento G' para baixas e altas deformações. Este comportamento se dá pela destruição em altas deformações

da estrutura formada pelos agregados de carga e pela borracha ligada[51]. Assim, considera-se que quanto mais borracha imobilizada na carga e consequentemente, quanto maior a estrutura interna formada, maior a diferença entre módulo de armazenamento em baixas deformações e em altas deformações.

A seguir são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento com a deformação para os compostos confeccionados com as sílicas precipitadas utilizando diferentes vazões de ácido (Figura 51), e para os compostos com as sílicas precipitadas em diferentes temperaturas (Figura 52).

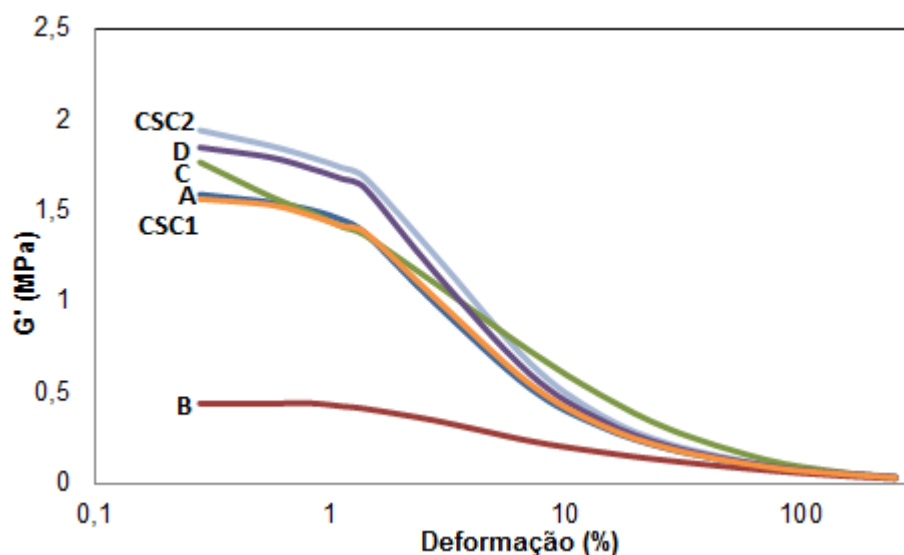


FIGURA 51 – Variação do G' com a deformação nos compostos A, B, C, D, CSC1 e CSC2.

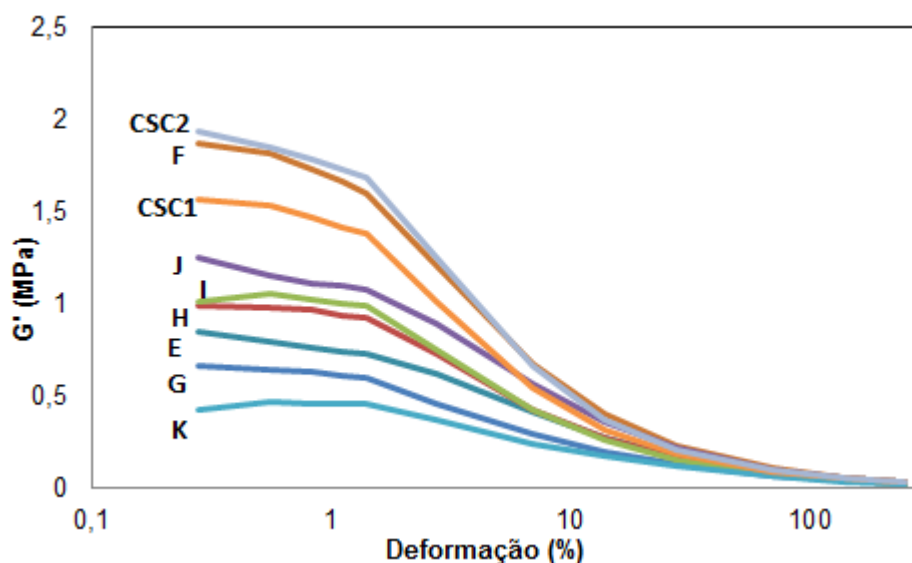


FIGURA 52 – Variação do G' com a deformação nos compostos E, F, G, H, I, J, K, CSC1 e CSC2.

A partir dos resultados obtidos é possível correlacionar o efeito Payne ($G'(i) - G'(f)$) com o valor do diâmetro médio de agregados $D[50]$ obtido para as sílicas, como mostrado na Figura 53, sendo que um valor maior de $D[50]$ tende a gerar um composto com maior efeito Payne. Este comportamento se deve ao fato de agregados maiores imobilizarem mais a matriz e formarem mais borracha oclusa, aumentando então o módulo de armazenamento G' em baixas deformações.

Pela Figura 54 é possível verificar que a influência da área superficial na dimensão do efeito Payne é menor, devido ao fato da área superficial CTAB estar diretamente relacionada com a quantidade de borracha ligada na superfície, e não com a quantidade de borracha oclusa entre os agregados.

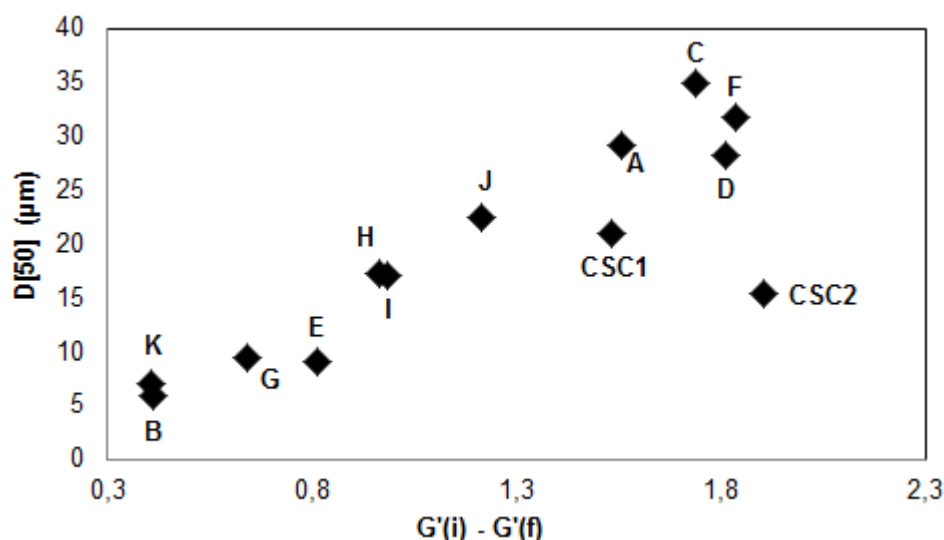


FIGURA 53 – Influência do valor do $D[50]$ na dimensão do efeito Payne ($G'(i) - G'(f)$)

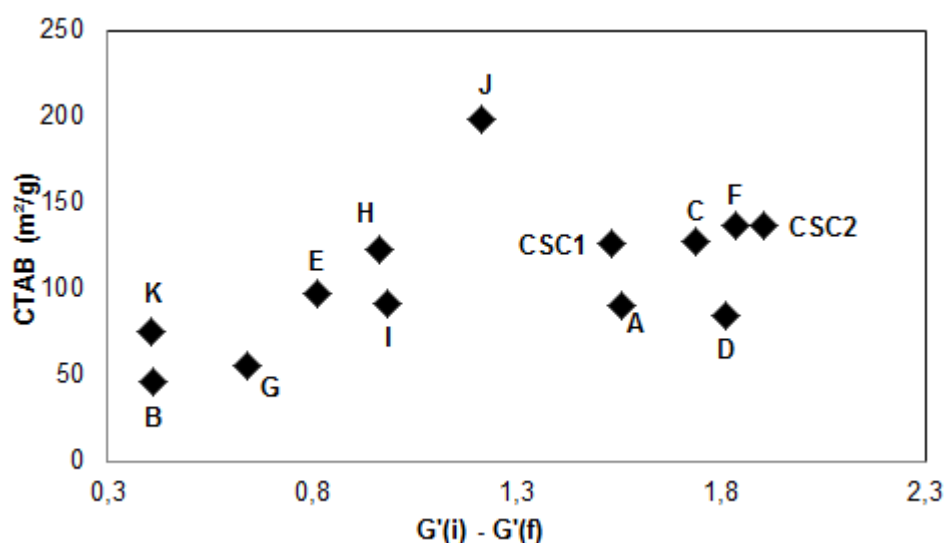


FIGURA 54 – Influência da área superficial CTAB na dimensão do efeito Payne ($G'(i) - G'(f)$).

5.5.8 Propriedades dinâmico-mecânicas

A avaliação dinâmico-mecânica sob compressão dos compostos desenvolvidos foi realizada utilizando o método apresentado na seção 4.4.8, aplicando uma varredura de deformação. No entanto, os valores utilizados para análise foram obtidos em uma deformação dinâmica de 5% para todas as condições de análise. Os resultados de E' para todas as amostras em 0, 23 e 70 °C são apresentados na Figura 55, e os resultados de $\tan \delta$ são apresentados na Figura 56 para a temperatura de 0 °C, Figura 57 para a temperatura de 23 °C e Figura 58 para a temperatura de 70 °C.

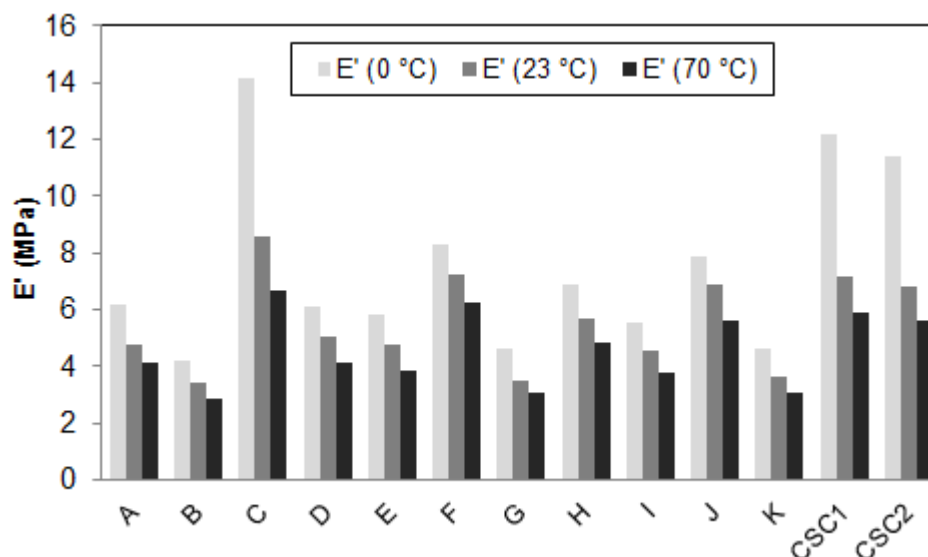


FIGURA 55 – Módulo de armazenamento E' para as temperaturas de 0, 23 e 70 °C.

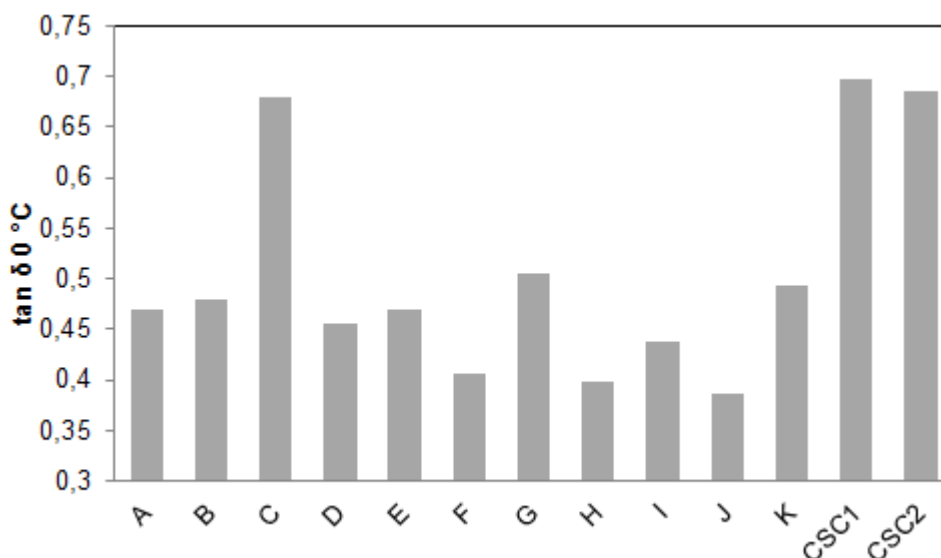


FIGURA 56 – Coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para 0 °C.

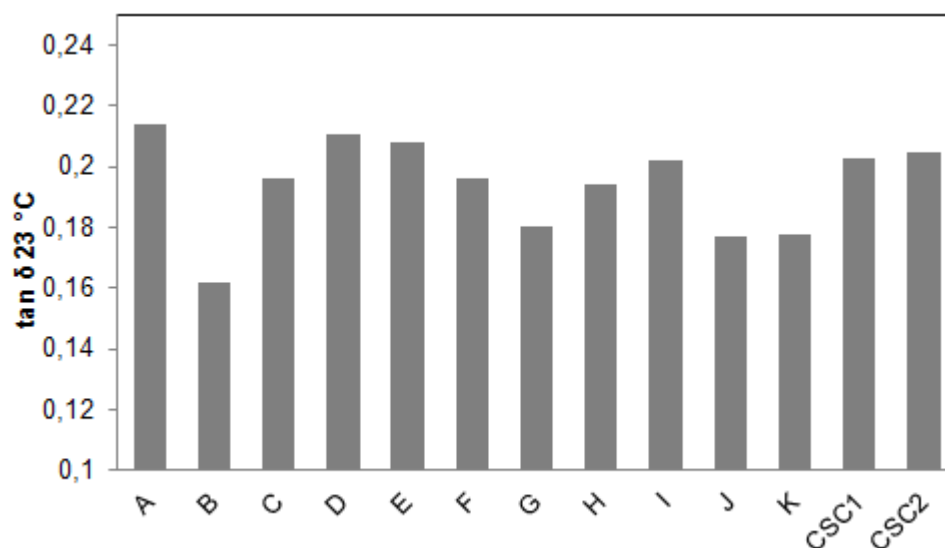


FIGURA 57 – Coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para 23 °C.

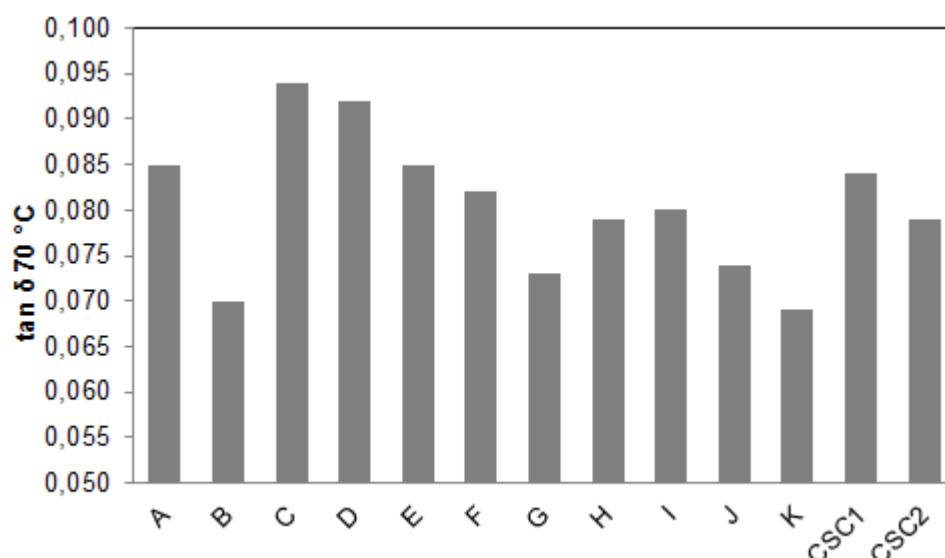


FIGURA 58 – Coeficiente de amortecimento $\tan \delta$ para 70 °C.

A partir dos resultados obtidos, é possível verificar uma tendência de aumento do módulo de armazenamento E' com o aumento da área superficial CTAB (Figura 59), e também com o aumento do diâmetro mediano de agregados $D[50]$ (Figura 60), o que confirma os resultados observados para o efeito Payne. Tanto o aumento da área superficial CTAB quanto o aumento do diâmetro mediano dos agregados contribuem para o aumento da interação entre os agregados de carga e o polímero.

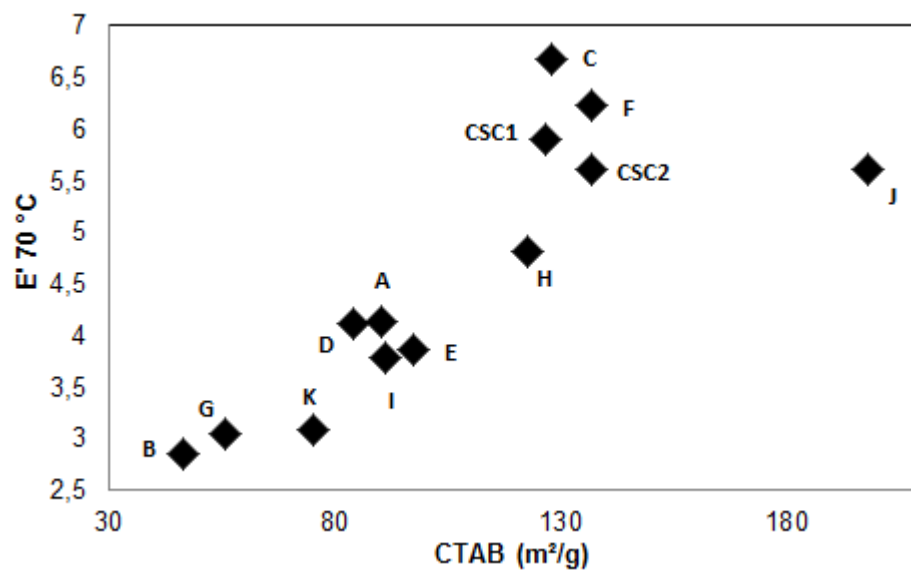


FIGURA 59 – Variação do módulo de armazenamento E' com a área superficial CTAB.

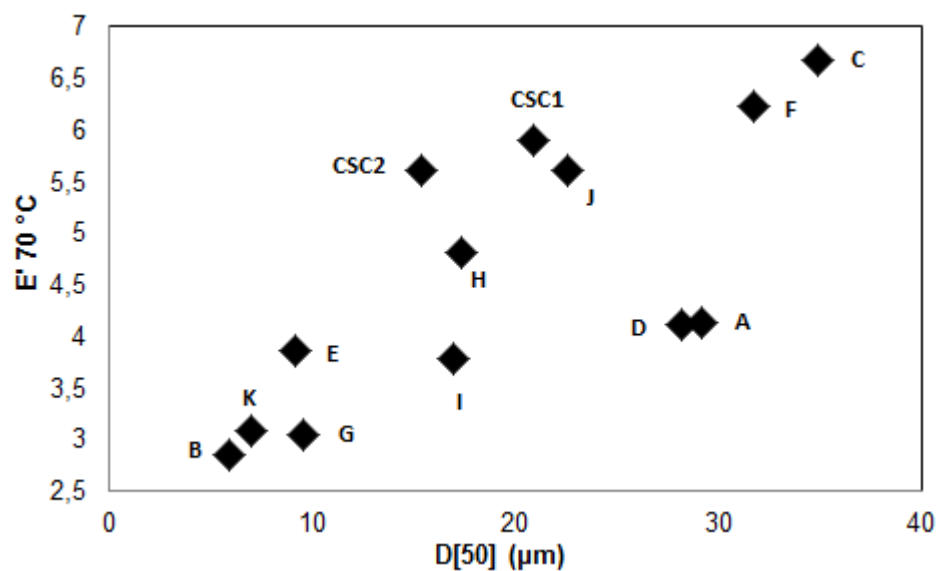


FIGURA 60 – Variação do módulo de armazenamento E' com o valor de $D[50]$.

Na Figura 61 é mostrada a dependência do coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) medido em 70 °C com o valor do diâmetro mediano de agregados $D[50]$, sendo que para esta temperatura a área superficial CTAB não apresenta influência. Para o valor do $\tan \delta$ em 0 ou 23 °C, a influência do valor de $D[50]$ foi menor, sendo a área superficial CTAB o parâmetro de maior influência (Figura 62).

A partir do princípio da superposição tempo-temperatura pode-se dizer que para altas e baixas temperaturas temos boa correlação com baixas e altas

frequências respectivamente. Assim, em altas temperaturas de ensaio o efeito de ancoramento gerado pelos agregados acaba se tornando mais efetivo, enquanto que para baixas temperaturas o acoplamento superficial da partícula na matriz, e o travamento da matriz por este efeito acabam se tornando predominantes. Gerando então melhor correlação do $\tan \delta$ com o $D[50]$ em altas temperaturas e com o CTAB em baixas temperaturas.

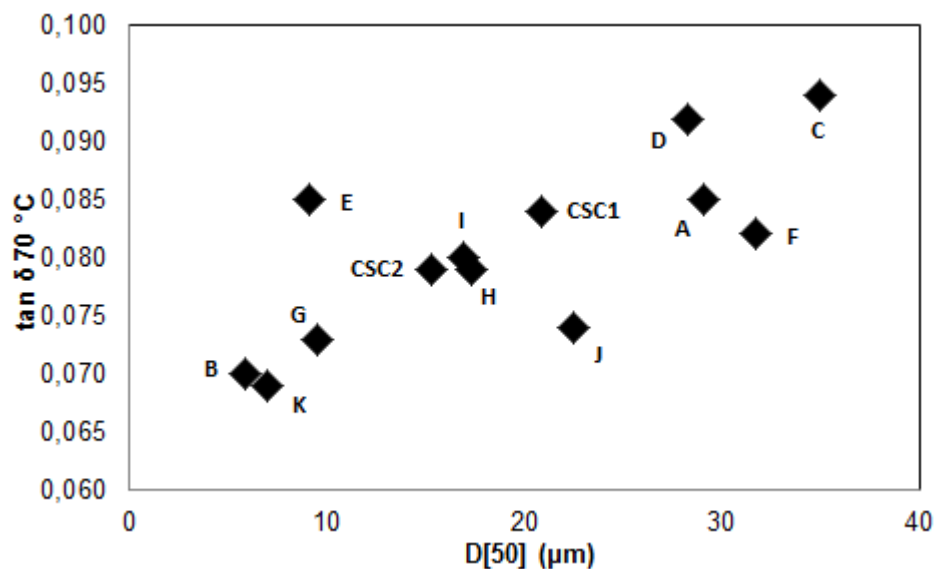


FIGURA 61 – Variação do $\tan \delta$ medido em 70 °C com o valor de $D[50]$.

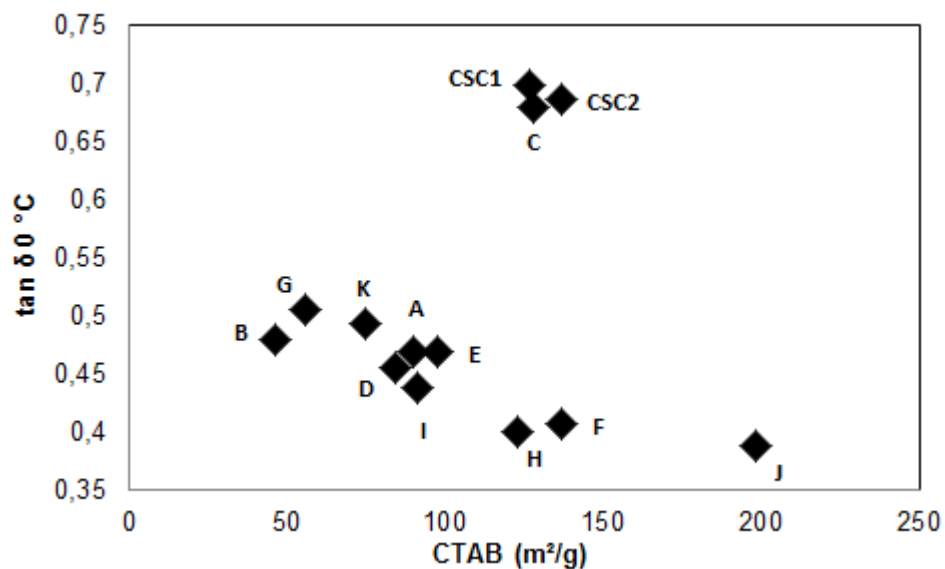


FIGURA 62 – Variação do $\tan \delta$ medido em 0 °C com o valor de CTAB.

Para ambos os valores de E' e $\tan \delta$ medidos em 0 °C observa-se um comportamento adverso dos compostos C, CSC1 e CSC2, o qual pode estar

ligado à estrutura dos agregados, e não somente ao tamanho, sendo necessários outros métodos de caracterização como SAXS, USAXS e SANS.

5.5.9 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea de todos os compostos foi determinada fazendo uso de um método dinâmico-mecânico com varredura de temperatura, sendo que a temperatura de transição vítrea é definida no ponto máximo de $\tan \delta$.

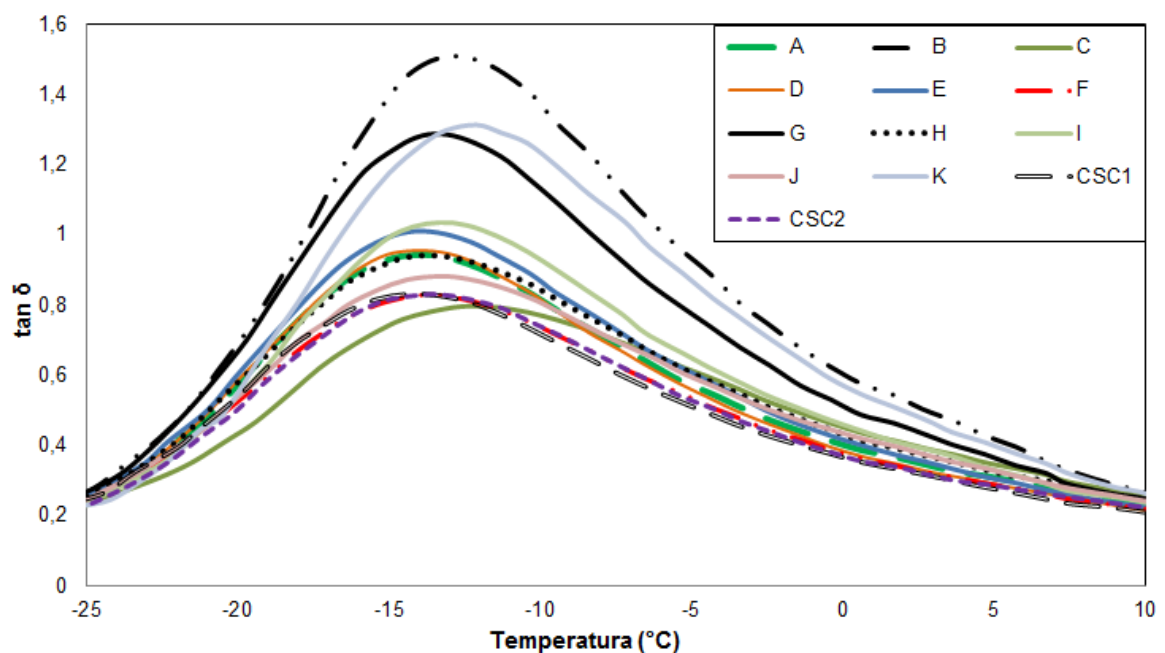


FIGURA 63 – Curva de T_g dos compostos desenvolvidos.

As curvas de $\tan \delta$ de cada composto são apresentadas na Figura 63, sendo que a variação no valor da temperatura de transição vítrea (temperatura na qual ocorreu o pico de $\tan \delta$) foi pequena, mantendo-se praticamente a mesma entre os compostos. Porém, assim como observado na Figura 62, existe uma tendência da redução do valor de $\tan \delta$ máximo com o aumento da área superficial da partícula de sílica.

Devido a este aumento da área superficial das partículas de sílica, e conseqüentemente ao maior ancoramento das cadeias poliméricas pela carga, a matriz polimérica perde mobilidade e o módulo elástico do composto aumenta, causando uma redução do valor do $\tan \delta$.

6 CONCLUSÕES

A variação dos parâmetros de processo na precipitação das sílicas influenciou fortemente nas propriedades finais dos produtos. Foi observada uma redução da área superficial externa da sílica com o aumento da temperatura de precipitação.

A redução da vazão de ácido, e conseqüentemente o aumento do tempo de precipitação também favoreceu a redução da área superficial. Ambos os efeitos podem estar relacionados com a redução do número de núcleos de formação da sílica, provavelmente ocasionada pelo aumento do efeito de envelhecimento de Ostwald.

O conteúdo de silanóis na superfície da sílica apresentou um acréscimo com o aumento do tempo da reação de precipitação. Já a temperatura de precipitação não influenciou diretamente no conteúdo de grupos silanóis da sílica.

A fragilidade dos aglomerados de sílica aumentou com o acréscimo da temperatura de precipitação, apresentando uma redução do tamanho médio de agregados após a ultrassonificação da amostra. Estes resultados se refletem em um menor consumo de energia no processo de mistura, portanto uma incorporação mais fácil da carga na matriz.

O torque máximo MH apresentado pelo composto no processo de vulcanização aumentou com o aumento da área superficial CTAB e com o aumento do tamanho mediano de agregados D[50], pelo maior acoplamento da matriz com a carga e pela maior imobilização da matriz gerada pelos agregados mais volumosos. Este efeito pode também estar correlacionado com o aumento do conteúdo de silano nas formulações contendo sílicas de mais alta área.

A viscosidade e o tempo de queima Mooney dos compostos apresentaram dependência principalmente com a área superficial CTAB das sílicas, sendo que o aumento da área superficial aumentou a viscosidade Mooney e reduziu o tempo de queima. Este comportamento se deu pelo aumento da interação entre a carga e a matriz, e da interação entre as cargas. No caso do tempo de queima Mooney, o resultado foi influenciado também possivelmente

pelo conteúdo de silano e DPG presentes na formulação.

Esta tendência de aumento da interação entre a carga e a matriz gerada pelo aumento da área superficial acessível das partículas de sílica e pelo aumento do tamanho mediano dos agregados D[50], também foi observada na dureza dos compostos, sendo que a dureza dos compostos aumentou com este aumento da interação.

O efeito Payne apresentado pelos compostos aumentou para as amostras com sílica de maior área superficial CTAB e principalmente maior tamanho mediano de agregados D[50]. Isto se dá pelo aumento de borracha oclusa gerada pela combinação da maior interação da carga com a matriz e agregados mais volumosos.

Os valores do módulo de armazenamento (E') apresentados para os compostos em solicitação sob compressão aumentaram com os valores de área superficial CTAB e diâmetro mediano de agregados D[50], independente da temperatura de ensaio. Já os valores de $\tan \delta$ apresentaram maior dependência com a área superficial CTAB em baixas temperaturas, enquanto que para altas temperaturas o valor do D[50] apresentou melhor correlação.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de cada composto se manteve aproximadamente na mesma região, independente das características da sílica empregada, sendo observada uma influência da área superficial CTAB das partículas de sílica sobre o valor máximo de $\tan \delta$.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que variando as condições de precipitação é possível desenvolver sílicas com propriedades únicas, buscando aperfeiçoar o desempenho de compostos de borracha para determinadas aplicações, como baixa resistência ao rolamento e bom desempenho no molhado.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- ➔ Estudos sobre a influência de um processo de precipitação com dois ou mais patamares de temperaturas nas propriedades finais da sílica, buscando ajustar cada propriedade desejada em um patamar.
- ➔ Estudos das propriedades estruturais da sílica com o uso de técnicas de espalhamento de raios-X à baixos ângulos (SAXS), ultra baixos ângulos (USAXS) e espalhamento de neutrons (SANS).
- ➔ Desenvolver uma metodologia para estudar a cinética de estabilização de partículas de sílica, e a taxa de agregação durante a precipitação.
- ➔ Estudos sobre a modificação superficial da sílica com um organosilano, ou outras classes de silano, buscando entender qual o melhor modo de modificar superficialmente e qual o melhor agente de acoplamento.
- ➔ Estudos sobre a influência dos parâmetros de precipitação e estabilização no conteúdo dos diferentes tipos de silanóis superficiais.

APÊNDICE A – Metodologia de caracterização do silicato de sódio

Materiais

- Densímetro de 1,100 a 1,200 g/cm³; pipeta volumétrica de 4 mL; pHmetro digital; água destilada; solução de H₂SO₄ 0,5N; erlenmeyer de 125 mL; agitador magnético.

Métodos

A.1 - Foram transferidos 100 mL de amostra para uma proveta de 100 mL e utilizando um densímetro foi feita a medida da densidade de cada amostra de silicato (ρ). Utilizando um pHmetro digital foi feita medido o pH de cada amostra.

A.2 - Foram pepitados 4 mL (V_S) da amostra de silicato em um erlenmeyer de 125 mL seco. Consequente adicionou-se água destilada até o volume de 50 mL e adicionou-se 2 gotas de alaranjado de metila + verde de bromocresol. A solução foi colocada sob agitação e foi titulada com uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,5N. Sendo anotado o volume de ácido até o ponto de viragem (V_{Ac}).

A.3 – O percentual mássico de óxido de sódio na solução foi medido pela equação (19).

$$\%Na_2O = \frac{V_{Ac} * 31}{20 * V_S * \rho} \quad (19)$$

A.4 – O percentual mássico de sólidos no silicato foi estimado pela equação (20).

$$\%Sólidos = (100,07061 * \rho) - (1,262185 * pH) - 82,71769 \quad (20)$$

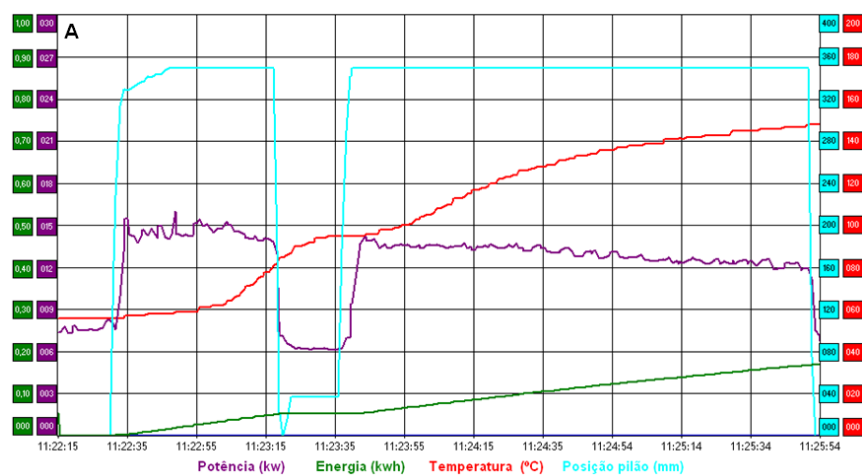
A.5 – O percentual mássico de dióxido de silício no silicato de sódio foi obtido pela diferença da quantidade de óxido de sódio presente nos sólidos totais. (Equação (21))

$$\%SiO_2 = \%Sólidos - \%Na_2 \quad (21)$$

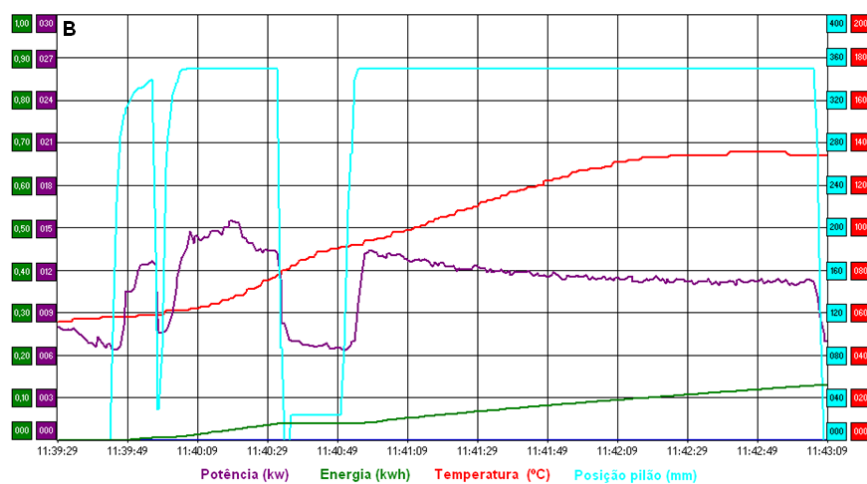
A.6 – Por fim, o módulo (Wr) do silicato de sódio foi encontrado pela equação (21) a seguir.

$$Wr = \frac{\%SiO_2}{\%Na_2O} \quad (22)$$

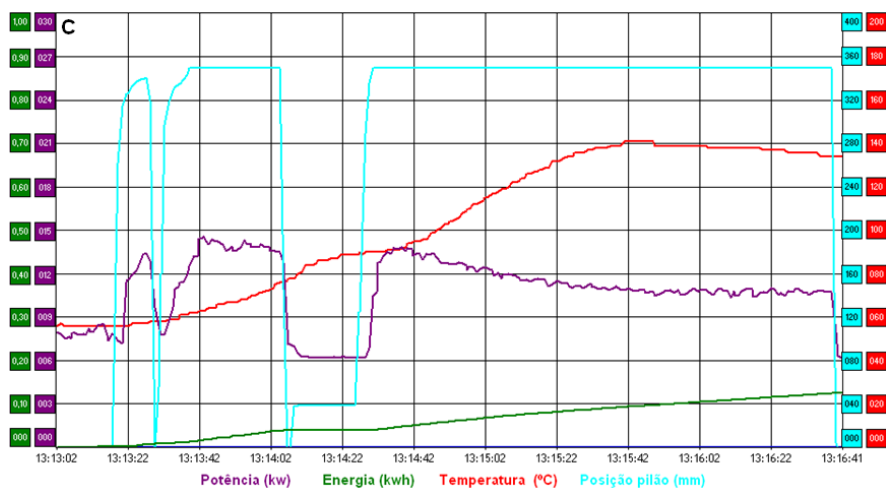
APÊNDICE B – Parâmetros de mistura de cada composto



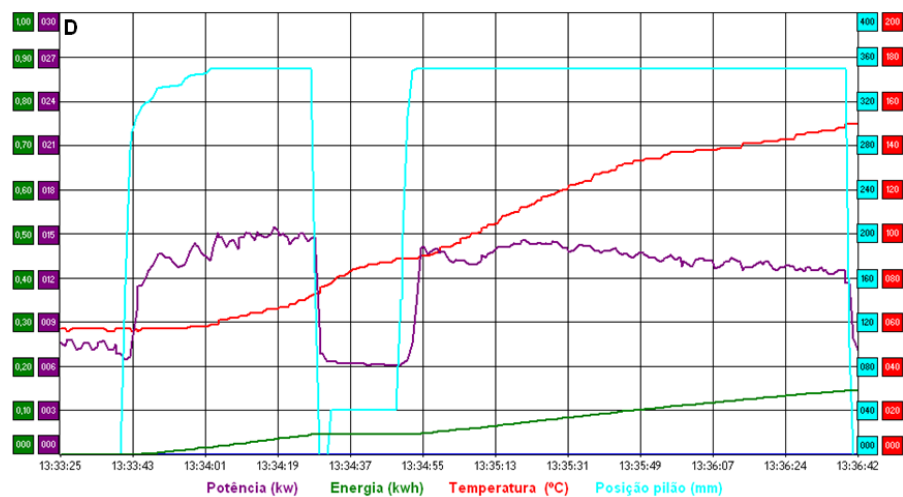
B.1 – Composto A com sílica 60°/198'.



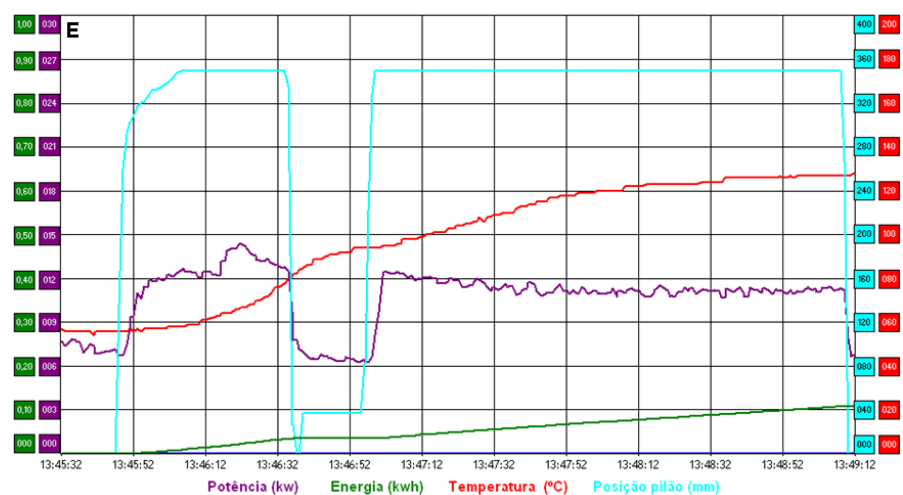
B.2 – Composto B com sílica 70°/185'.



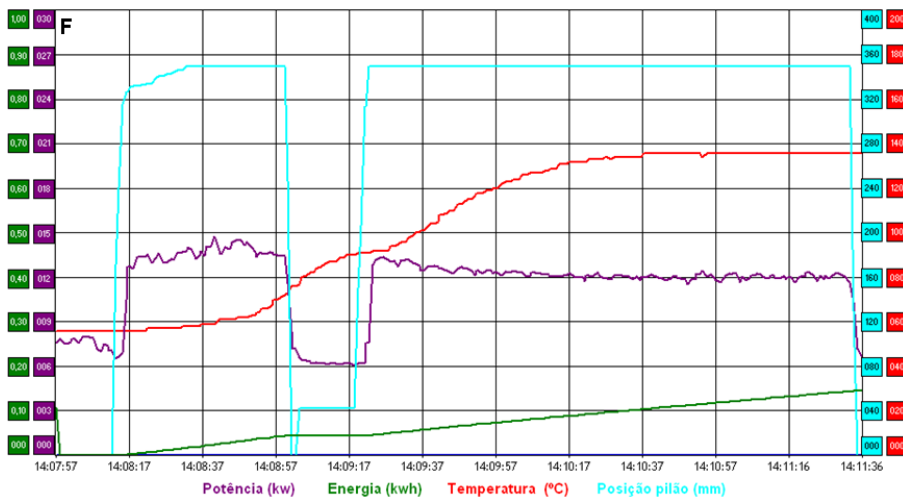
B.3 – Composto C com sílica 60°/85'.



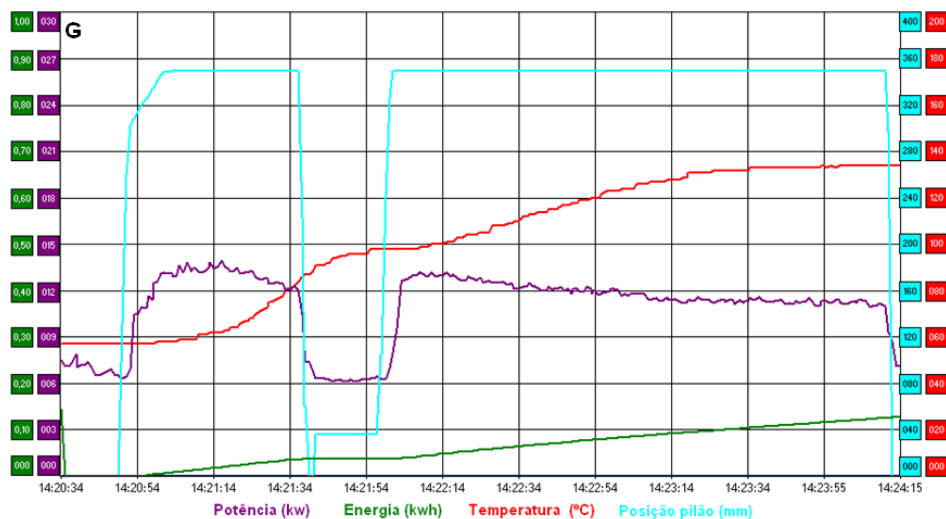
B.4 – Composto D com sílica 70°/114’.



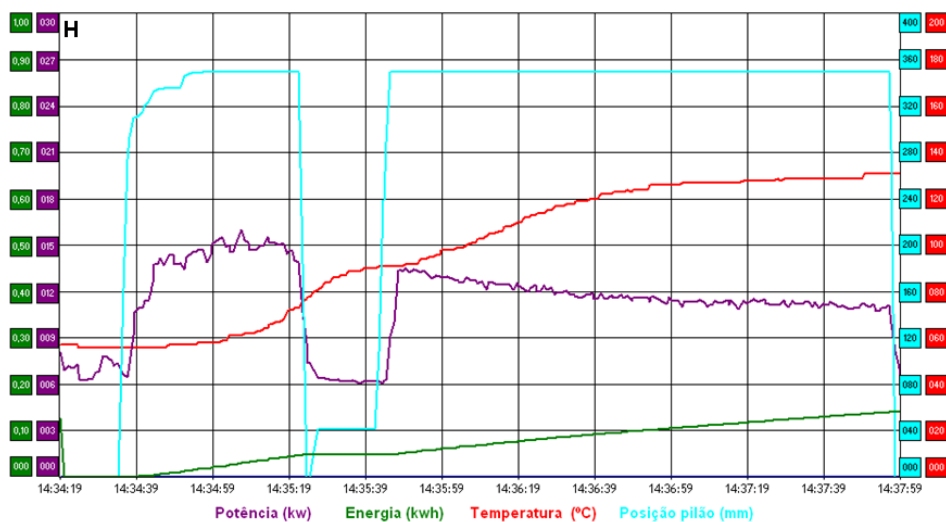
B.5 – Composto E com sílica 65°/139’.



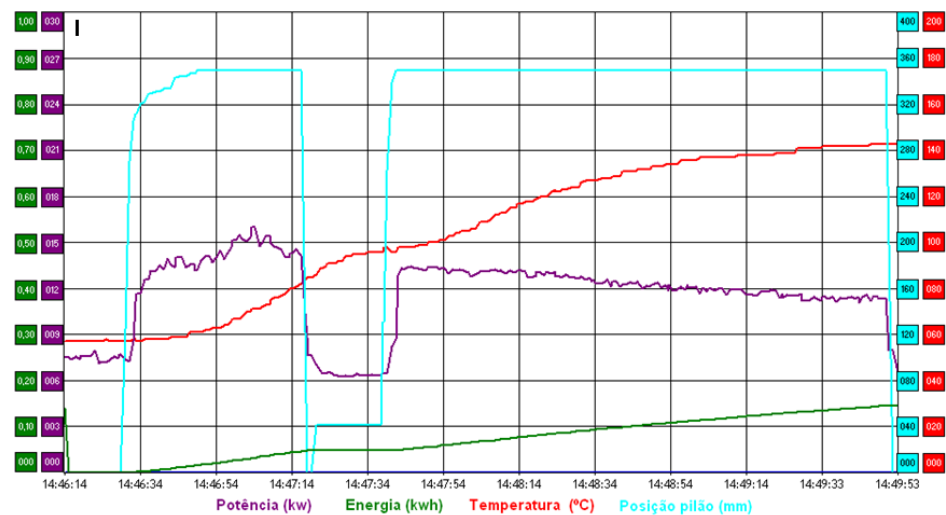
B.6 – Composto F com sílica 55°/91’.



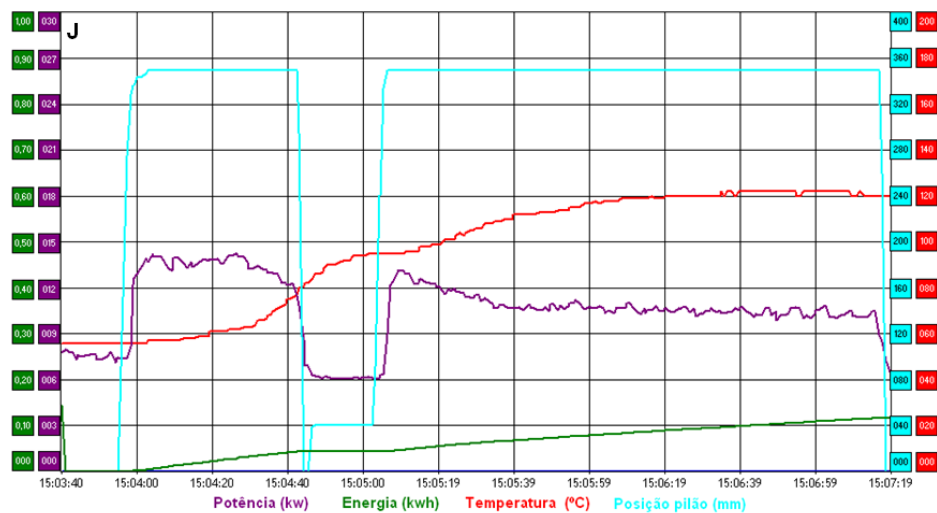
B.7 – Composto G com sílica 75°/91'.



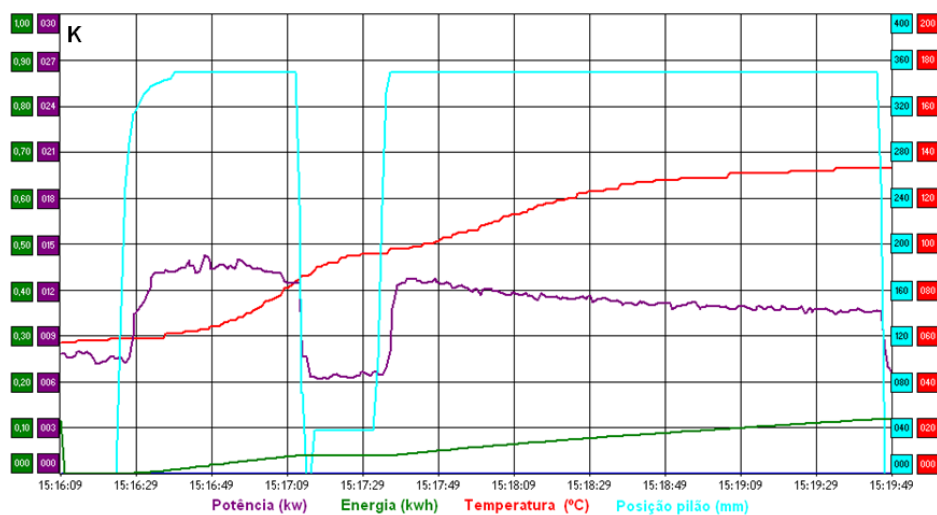
B.8 – Composto H com sílica 62,5°/95'.



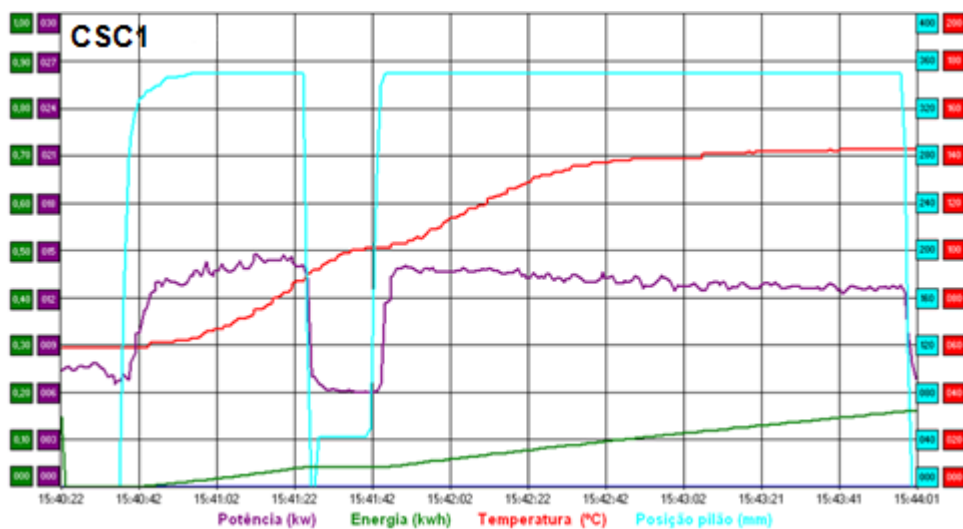
B.9 – Composto I com sílica 67,5°/94'.



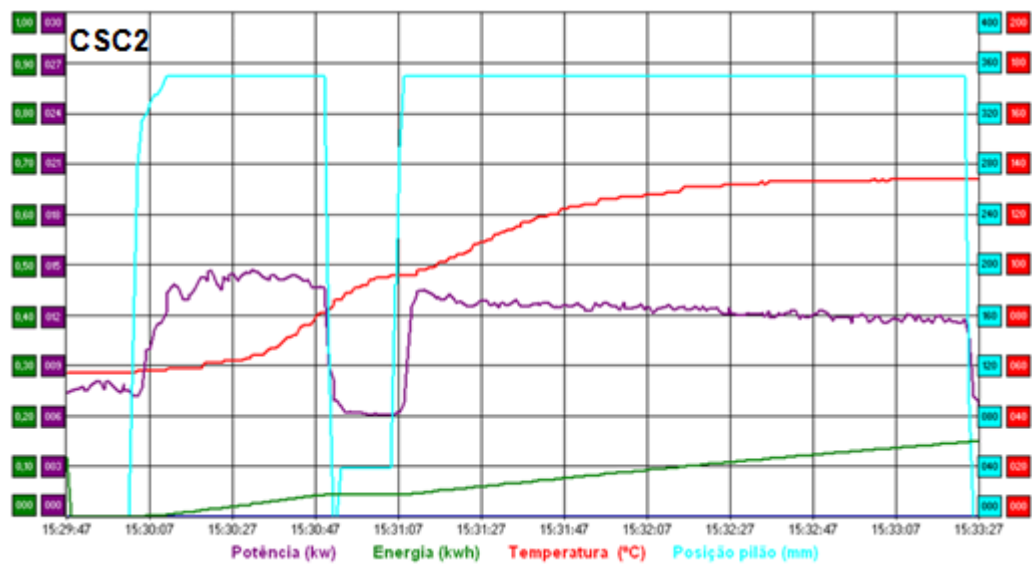
B.10 – Composto J com sílica 57,5°/93’.



B.11 – Composto K com sílica 72,5°/89’.



B.12 – Composto CSC1 com sílica Comercial 1.



B.13 – Composto CSC2 com sílica Comercial 2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brady, A.P., A.G. Brown, and H. Huff, *The polymerization of aqueous potassium silicate solutions*. Journal of Colloid Science, 1953. **8**(2): p. 252-276.
2. Iler, R.K., *The chemistry of silica*. 1979, New York: John Wiley & Sons.
3. Derjaguin, B. and L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Progress in Surface Science, 1993. **43**(1-4): p. 30-59.
4. Verwey, E.J.W. and J. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. 1949, New York: Elsevier.
5. Bergna Horacio, E., *Colloid chemistry of silica*, in *The colloid chemistry of silica*. 1994, American Chemical Society. p. 1-47.
6. Bechtold, M.F. and O.E. Snyder, *Chemical processes and composition (US Patent 2,574,902)*. nov. 13, 1951, E.I. du Pont de Nemours & Company: United States.
7. Bird, P.G., *Colloidal solutions of inorganic oxides (US Patent 2,244,325)*. 1941: United States.
8. Lim, H.M., et al., *Comparative study of various preparation methods of colloidal silica*. Engineering, 2010. **2**(12): p. 998-1005.
9. Alexander, G.B. and R.K. Iler, *Process for producing built-up silica particles (US Patent 2,601,235)*. june 24, 1952, E. I. du Pont de Nemours & Company: United States.
10. Uhrlandt, S., et al., *Readily dispersible precipitated silica. US Patent 6,180,076 B1*. jan. 30, 2001, Degussa-Huls AG: Germany.
11. Yoshida, A., *Silica nucleation, polymerization, and growth preparation of monodispersed sols*, in *The colloid chemistry of silica*. 1994, American Chemical Society. p. 51-66.
12. Brinker, C.J., *Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1-3): p. 31-50.
13. Engelhardt, G., et al., *²⁹Si-NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. IV. Untersuchungen zur Kondensation der Monokieselsäure*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1977. **428**(1): p. 43-52.

14. Sierra, L., B. Lopez, and J.L. Guth, *Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6*. Microporous and mesoporous materials, 2000. **39**: p. 519-527.
15. Brinker, C.J., et al., *Sol-gel transition in simple silicates*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **48**(1): p. 47-64.
16. Chen, S.-L., et al., *Characteristic aspects of formation of new particles during the growth of monosize silica seeds*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **180**(1): p. 237-241.
17. Derjaguin, B.V., *Theory of stability of colloids and thin films*, ed. C. Bureau. 1989, New York: Plenum Publishing.
18. Milonjić, S.K., *A relation between the amounts of sorbed alkali cations and the stability of colloidal silica*. Colloids and Surfaces, 1992. **63**(1–2): p. 113-119.
19. Maciel, G.E. and D.W. Sindorf, *Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(25): p. 7606-7607.
20. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Methods for Precipitated Silica—Surface Area by Single Point B.E.T. Nitrogen Adsorption (ASTM D5604)*. 2012.
21. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Method for Precipitated Silica-Surface Area by Multipoint BET Nitrogen Adsorption (ASTM D1993)*. 2008.
22. International Organization for Standardization, *Rubber compounding ingredients -- Silica, precipitated, hydrated -- Part 1: Non-rubber tests. (ISO5794-1)*. 2010.
23. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Method for Silica, Precipitated, Hydrated—CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) Surface Area (ASTM D6845)*. 2012.
24. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption (ASTM D6556)*. 2010.
25. Meon, W., et al., *Silica and Silanes*, in *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, R. Brendan, Editor. 2004, Taylor and Francis: New York.
26. Mihara, S., *Reactive processing of silica-reinforced tire rubber. New insight into the time- and temperature- dependence of silica rubber interaction*. 2009, University of Twente: Enschede , the Netherlands.
27. Lin, C.J., W.L. Hergenrother, and A.S. Hilton, *Mooney viscosity stability*

- and polymer filler interactions in silica filled rubbers*. Rubber Chemistry and Technology, 2002. **75**(2): p. 215-245.
28. Reuvekamp, L.A.E.M., *Reactive mixing of silica and rubber for tyres and engine mounts. Influence of dispersion morphology on dynamic mechanical properties*. 2003, University of Twente: Enschede, The Netherlands,.
 29. Brinke, A.t., *Silica Reinforced Tyre Rubbers*. 2002, University of Twente: Enschede, the Netherlands.
 30. Goerl, U., et al., *Investigations into the Silica/Silane Reaction System*. Rubber Chemistry and Technology, 1997. **70**(4): p. 608-623.
 31. Mandal, S.K., et al., *Studies on the reaction of bis(diisopropyl) thiophosphoryl disulfide with silica in the vulcanization of NR*. Journal of Applied Polymer Science, 1988. **35**(4): p. 987-994.
 32. Sandstrom, P.H., R.J. Hopper, and J.A. Kuczkowski, *Eur. Patent 0 723 991 A1*. July 31, 1996, Goodyear Tire & Rubber Company
 33. Wideman, L.G. and P.H. Sandstrom, *Eur. Patent 0 700 956 A1* August 28, 1995 Goodyear Tire & Rubber Company
 34. Wideman, L.G., P.H. Sandstrom, and K. D.J., *Eur. Patent 0 682 067 A1* may 02, 1995, Goodyear Tire & Rubber Company
 35. Sandstrom, P.H. and L.G. Wideman, *Silica reinforced rubber composition and tire with tread thereof (US Patent 5,504,137)*. april 2, 1996, Goodyear Tire & Rubber Company
 36. Kraus, G., *Rubber compositions comprising a siliceous filler in combination with an organosulfur substituted pyridine promotor (US Patent 4,482,663)*. nov. 13, 1984, Philips Petroleum Company: United States.
 37. Maghami, S., et al., *Role of material composition in the construction of viscoelastic master curves: silica-filler network effects*. Rubber Chemistry and Technology, 2012. **85**(4): p. 513-525.
 38. Burns, J.C. and E.B. Storey, *Wear resistance of vulcanized elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1953. **26**(1): p. 188-202.
 39. Grosch, K.A., *The rolling resistance, wear and traction properties of tread compounds*. Rubber Chemistry and Technology, 1996. **69**(3): p. 495-568.
 40. Dierkes, W., *Economic mixing of silica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing*. 2005, University of Twente: Enschede, the Netherlands.
 41. Wang, M.-J., *Effect of polymer-filler and filler-filler Interactions on*

- dynamic properties of filled vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1998. **71**(3): p. 520-589.
42. Williams, M.L., R.F. Landel, and J.D. Ferry, *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**: p. 3701-3707.
 43. Luginsland, H.D., J. Fröhlich, and A. Wehmeier, *Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds*. Rubber Chemistry and Technology, 2002. **75**(4): p. 563-579.
 44. Payne, A.R. and R.E. Whittaker, *Low strain dynamic properties of filled rubbers*. Rubber Chemistry and Technology, 1971. **44**(2): p. 440-478.
 45. Medalia, A.I., *Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1978. **51**(3): p. 437-523.
 46. Guth, E. and O. Gold, *On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions*. Physical Review, 1938. **53**(9): p. 322.
 47. Kaewsakul, W., et al., *Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds*. Rubber Chemistry and Technology, 2012. **85**(2): p. 277-294.
 48. Kraus, G., *A carbon black structure-concentration equivalence principle. Application to stress-strain relationships of filled rubbers*. Rubber Chemistry and Technology, 1971. **44**(1): p. 199-213.
 49. Smit, P.P.A., *Glass transition in carbon black reinforced rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1968. **41**(5): p. 119401202.
 50. Pliskin, I. and N. Tokita, *Bound rubber in elastomers: Analysis of elastomer-filler interaction and its effect on viscosity and modulus of composite systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1972. **16**(2): p. 473-492.
 51. Medalia, A.I., *Filler aggregates and their effect on reinforcement*. Rubber Chemistry and Technology, 1974. **47**(2): p. 411-433.
 52. Mélé, P., et al., *Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber*. Polymer, 2002. **43**(20): p. 5577-5586.
 53. Baeza, G.P., et al., *Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM*. Macromolecules, 2012. **46**(1): p. 317-329.
 54. International Organization for Standardization, *Sodium and potassium silicates for industrial use -- Determination of total alkalinity -- Titrimetric method (ISO 1692)*. 1976.

55. International Organization for Standardization, *Sodium and potassium silicates for industrial use -- Determination of silica content -- Gravimetric method by insolubilization (ISO 1690)*. 1976.
56. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Method for Silica - pH Value (ASTM D6739)*. 2011.
57. International Organization for Standardization, *General methods of test for pigments and extenders -- Part 14: Determination of resistivity of aqueous extract (ISO787-14)*. 2002.
58. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
59. Sarawade, P.B., et al., *Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-based mesoporous precipitated silica*. Applied Surface Science, 2011. **258**(2): p. 955-961.
60. Guy, L., et al., *New Insights in the Dynamic Properties of Precipitated Silica Filled Rubber Using a New High Surface Silica*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009. **62**: p. 383.
61. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Methods for Rubber—Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer) (ASTM D1646)*. 2012.
62. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension (ASTM D412)*. 2008.
63. American Society for Testing and Materials, *Standard Test Method for Rubber Property—International Hardness (ASTM D1415)*. 2012.
64. Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), *Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance (DIN 53516)*. 2006.