

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO  
ADITIVOS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS**

**ALINE ZANCHET**

**ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO**

**CO-ORIENTADORA: PROF. DRA. JANAINA DA SILVA CRESPO**

Santo André - SP  
Maio/2016

---

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

## **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO ADITIVOS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS**

**ALINE ZANCHET**

Trabalho apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Nanociência e Materiais Avançados, sob orientação da Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e co-orientação do Prof<sup>a</sup>. Dra. Janaina da Silva Crespo.

Santo André - SP  
Maio/2016

---

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

## **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARTEFATOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO ADITIVOS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS**

**ALINE ZANCHET**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

Santo André - SP  
Maio/2016

---

## SUMÁRIO

<b>Lista de Abreviaturas e Siglas .....</b>	<b>12</b>
<b>AGRADECIMENTO.....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>17</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>19</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS .....	19
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	20
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>21</b>
<b>USO DO ÓLEO DE SOJA EM SUBSTITUIÇÃO AO ÓLEO NAFTÊNICO.21</b>	
2.1 INTRODUÇÃO.....	21
2.2 PLASTIFICANTES.....	23
2.3 LUBRIFICANTES .....	26
2.3.1 <i>Mecanismos de lubrificação.....</i>	<i>27</i>
2.4 PLASTIFICANTES E/OU LUBRIFICANTES ALTERNATIVOS .....	28
2.4.1 <i>Óleo de soja.....</i>	<i>30</i>
2.5 MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
2.5.1 <i>MATERIAIS .....</i>	<i>34</i>
2.5.2 <i>MÉTODOS .....</i>	<i>35</i>
2.6 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA .....	35
2.6.1 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...</i>	<i>35</i>
2.6.2 <i>Análise Termogravimétrica do óleo de soja e do óleo Naftênico.....</i>	<i>35</i>
<b>2.7 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS .....</b>	<b>36</b>
2.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS .....	37
2.8.1 <i>Reometria .....</i>	<i>37</i>
2.8.2 <i>Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	<i>38</i>
2.8.3 <i>Densidade de ligações cruzadas.....</i>	<i>39</i>
2.8.4 <i>Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....</i>	<i>40</i>
2.8.5 <i>Microscopia de Força atômica .....</i>	<i>40</i>

---

<b>2.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	41
<b>2.9.1 Caracterização do óleo de soja</b>	41
2.9.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	41
2.9.1.2 Análise termogravimétrica do óleo de soja	42
<b>2.10 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS</b>	45
2.10.1 Análise Reométrica	45
2.10.2 Análise Termogravimétrica TGA	49
2.10.3 Densidade de ligações cruzadas	51
2.10.4 Análise dinâmico mecânica	53
2.10.5 Microscopia de força atômica	56
<b>2.11 CONCLUSÕES</b>	58
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>59</b>
<b>Uso de derivado da cana de açúcar como ativador de vulcanização</b>	<b>59</b>
<b>3.1 INTRODUÇÃO</b>	59
<b>3.2 ATIVADORES DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO</b>	61
3.2.1 Óxido de zinco, ZnO	61
<b>3.3 CELULOSE</b>	66
3.3.1 Hemicelulose	71
3.3.2 Lignina	72
<b>3.4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	74
3.4.1 Materiais	74
<b>3.5 METODOLOGIA</b>	75
<b>3.6 CARACTERIZAÇÃO DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR</b>	76
3.6.1 Análise granulométrica	76
3.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)	76
3.6.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	77
<b>3.7 DESENVOLVIMENTO DAS COMPOSIÇÕES</b>	77
<b>3.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS</b>	78
3.8.1 Reometria	78
3.8.2 Densidade de ligações cruzadas	78
3.8.3 Análise Termogravimétrica TGA	79
3.8.4 Efeito Payne	79

3.8.5	<i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i> .....	80
3.8.6	<i>Microscopia Eletrônica de varredura</i> .....	81
3.9	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	82
3.10	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA DE FONTE RENOVÁVEL (DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR) .....	82
3.10.1	<i>Análise granulométrica</i> .....	82
3.10.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	83
3.10.3	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i> .....	84
3.11	REOMETRIA DE CURA .....	86
3.11.1	<i>Densidade de ligações cruzadas</i> .....	89
3.11.2	<i>Análise Termogravimétrica TGA</i> .....	91
3.11.3	<i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i> .....	92
3.11.4	<i>Efeito Payne</i> .....	95
3.12	CONCLUSÕES .....	99
<b>CAPÍTULO 4</b> .....		<b>101</b>
<b>Modificação Química do derivado da cana de açúcar e posterior incorporação em matriz de borracha natural como ativador de vulcanização e como reforço</b> .....		<b>101</b>
4.1	MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR .....	101
4.2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	113
4.2.1	<i>Materiais</i> .....	113
4.3	METODOLOGIA .....	114
4.3.1	<i>Silanização do derivado da cana de açúcar</i> .....	115
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR MODIFICADO .....	115
4.4.1	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	115
4.5	PROCESSAMENTO POR REOMETRIA DE TORQUE (PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS) .....	116
4.5.1	<i>Reometria</i> .....	117
4.5.2	<i>Densidade de ligações cruzadas</i> .....	118
4.5.3	<i>Análise Termogravimétrica TGA</i> .....	118
4.5.4	<i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i> .....	118
4.5.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	118
4.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	119

---

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR MODIFICADO (DCM) .....	119
4.7.1 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ..	119
4.8 DESENVOLVIMENTO DAS COMPOSIÇÕES POR REOMETRIA DE TORQUE .....	120
4.9 ANÁLISE DA VULCANIZAÇÃO POR REOMETRIA (RPA) .....	123
4.10 <i>DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS</i> .....	125
4.11 <i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA TGA</i> .....	126
4.12 <i>ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)</i> .....	127
4.13 <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i> .....	130
5. CONCLUSÕES .....	133
<b>6. CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>136</b>
<b>7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>137</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>138</b>

---

**LISTA DE FIGURAS**


---

Figura 1: Esquema representativo das Teorias de Plastificação, (a) teoria da lubrificação, (b) teoria de gel e (c) teoria do volume livre, adaptado de Bocqué	24
Figura 2: Imagem ilustrativa do óleo de soja e dos grãos de soja	31
Figura 3: Produção de soja no mundo no ano de 2014	32
Figura 4 : Estrutura química de um triglicerídeo	33
Figura 5: Espectro de FTIR para o óleo de soja	41
Figura 6: Curvas de TG e DTG do óleo de soja em atmosfera de N <sub>2</sub>	43
Figura 7: Estrutura química típica dos tocoferóis	44
Figura 8: Curvas de TG do óleo de soja e do óleo naftênico em atmosfera de N <sub>2</sub>	44
Figura 9: Gráfico torque versus tempo das composições estudadas com óleo de soja e óleo naftênico	48
Figura 10: Termogramas das composições: (a) NO-5, (b) SO-5, (c) SO-10 e (d) SO-15 em Atmosfera de N <sub>2</sub>	50
Figura 11: Esquema de confinamento de enxofre e aceleradores entre a carga de sílica	51
Figura 12: Densidade de ligações cruzadas das amostras desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja	52
Figura 13: Módulo de perda (G'') em função da temperatura das composições desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja	54
Figura 14: Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura das composições desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja	55
Figura 15: Imagens de AFM das amostras desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja	57
Figura 16: Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco	62
Figura 17: Rota geral para o processo de vulcanização com aceleradores e enxofre; X= resíduo de acelerador, L= ligante (nitrogênio básico ou carboxilato de zinco)	62
Figura 18: Estrutura química da celulose	66
Figura 19: Estrutura hierárquica de fibra lignocelulósica (a imagem de MEV se refere à fibra de eucalipto)	67
Figura 20: Modelo esquemático da parede celular	68
Figura 21: Esquema representativo das microfibrilas de celulose	69



Figura 22: Representação das ligações de hidrogênio (LH) presentes na estrutura da celulose	70
Figura 23: Ligações polioses com celulose	71
Figura 24: Estrutura dos álcoois precursores da lignina	72
Figura 25: Fluxograma da parte experimental da etapa 2	75
Figura 26: Efeito das contribuições no reforço segundo Payne	80
Figura 27: Distribuição do tamanho de partícula do derivado da cana de açúcar	82
Figura 28: Curva de TGA do derivado da cana de açúcar, sob fluxo de N <sub>2</sub>	84
Figura 29: Espectro de FTIR para o derivado da cana de açúcar	85
Figura 30: Estrutura do carboxilato de Zinco	86
Figura 31: Estrutura do ácido esteárico	86
Figura 32: Densidade de ligações cruzadas para os compostos desenvolvidos com a adição do derivado da cana de açúcar	90
Figura 33: Curva de TGA das composições com derivado da cana de açúcar, sob fluxo de N <sub>2</sub>	92
Figura 34: Curvas do log do módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar	92
Figura 35: Curvas de Tan $\delta$ em função da temperatura das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar	94
Figura 36: Resultado do Log da deformação versus Log do módulo de armazenamento (G')	95
Figura 37: Microscopia para as amostras desenvolvidas: a e b) amostra Controle, c e d) amostra com 3 phr de derivado da cana de açúcar	97
Figura 38: Esquema do mecanismo de melhora do tratamento da celulose	101
Figura 39: Esquema de hidrólise seguida de condensação de um silano	103
Figura 40: Esquema de interação do grupo silano com a celulose	104
Figura 41: Hidrólise	105
Figura 42: Auto Condensação dos grupos hidroxila	105
Figura 43: Adsorção do Silanol em celulose	106
Figura 44: Grafitação dos silanóis e dos grupos hidroxila	106
Figura 45: Micrografias de MEV do compósito de sisal com celulose tratada com NaOH	108
Figura 46: Fibra de coco tratada com NaOH	109
Figura 47: Mecanismo de reação do silano com juta incorporado em matriz de PP	110

Figura 48: Fluxograma da parte experimental _____	114
Figura 49: FTIR do derivado da cana de açúcar modificado e sem modificação _____	120
Figura 50: Curvas do log do torque versus tempo das composições desenvolvidas com o derivado da cana de açúcar modificado _____	121
Figura 51: Densidade de ligações cruzadas das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado _____	126
Figura 52: Análise termogravimétrica das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado _____	127
Figura 53: Log do Módulo de Armazenamento em função da temperatura das amostras analisadas _____	128
Figura 54: Curvas de Tan $\delta$ em função da temperatura das amostras analisadas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado _____	129
Figura 55: MEV para as amostras desenvolvidas: (a) amostra controle, (b) mostra 1 phr de DCM, (c) amostra 3 phr de DCM, (d) 5 phr de DMC, (e) 7 phr de DCM e (F) 10 phr de DCM _____	131
Figura 56: Imagens de Mev das amostras com 3 phr do derivado da cana de açúcar antes e após silanização, com aumento de 1500x _____	132

---

**LISTA DE TABELAS**

---

Tabela 1: Composição química dos principais ácidos graxos do óleo de soja _____	33
Tabela 2: Formulação das composições elastoméricas _____	36
Tabela 3: Bandas de FTIR características do óleo de soja _____	42
Tabela 4: Características de cura das composições avaliadas _____	45
Tabela 5: Valores de reversão (%) dos sistemas estudados _____	48
Tabela 6: Temperatura de estabilidade e temperatura final obtidas pelas curvas de TGA das composições obtidas _____	50
Tabela 7: Valores da transição vítrea das composições estudadas _____	54
Tabela 8: Composição química de vários tipos de matérias-primas lignocelulósicas _____	69
Tabela 9: Formulação das composições estudadas com a adição de derivado da cana de açúcar _____	78
Tabela 10: Características de cura das composições avaliadas com a adição de derivado da cana de açúcar _____	87
Tabela 11: Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados com a adição do derivado da cana de açúcar _____	95
Tabela 12: Efeito do teor das cargas no módulo dinâmico em função da deformação (Efeito Payne) das amostras estudadas _____	96
Tabela 13: Composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado _____	117
Tabela 14: Resultados do processamento em reômetro de torque à 100 °C _____	121
Tabela 15: Características de cura das composições avaliadas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado _____	123
Tabela 16: Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados _____	130

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
cm <sup>-1</sup>	Número de comprimentos de onda por unidade de distância
CRI	Taxa de vulcanização
DCM	Derivado da cana modificado
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MBT	2- mercaptobenzotiazol
M <sub>H</sub>	Torque máximo
M <sub>L</sub>	Torque mínimo
NR	Borracha Natural
ODR	Reômetro de disco oscilatório
PCA	Compostos policíclicos aromáticos
phr	Partes por cem de borracha
t <sub>90</sub>	Tempo ótimo de vulcanização
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
t <sub>s1</sub>	Tempo de pré-vulcanização
UFABC	Universidade Federal do ABC
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

---

## TRABALHOS SUBMETIDOS

**Congresso:** *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT 2012*

**Título:** Caracterização de Formulações Desenvolvidas Com Aditivos de Fontes Renováveis

**Autores:** Aline Zanchet, Natália P. F. Russo, Angela A. Gujel, Janaina S. Crespo, Carlos H. Scuracchio.

**Congresso:** *7<sup>th</sup> Conference Modest 2012*

**Título:** Characterization of rubber compounds with additives from renewable sources

**Autores:** Angela A. Gujel, Aline Zanchet, Marina Bandeira, Viviane D. Veiga, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise, Janaina S. Crespo.

**Congresso:** *7<sup>th</sup> Conference Modest 2012*

**Título:** Thermal and chemical characterization of new rubber additives from renewable sources.

**Autores:** Aline Zanchet, Angela A. Gujel, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise, Carlos H. Scuracchio, Janaina S. Crespo.

**Congresso:** *13<sup>o</sup> International Seminar on Elastomers- ISE 2012*

**Título:** Accelerated aging of SBR composites filled with SBR-r scraps devulcanized by microwaves.

**Autores:** Aline Zanchet, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise, Carlos H. Scuracchio, Janaina S. Crespo.

**Congresso:** *SLAP-2012*

**Título:** Caracterização térmica e química de aditivos para elastômeros provenientes de fontes renováveis

**Autores:** Aline Zanchet, Angela A. Gujel, Larissa N. Carli, Raquel S. Mauler, Marcelo Giovanela, Carlos. H. Scuracchio e Janaina S. Crespo.

---

**Congresso:** *Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPOL-2013*

**Título:** Uso de dsc para determinar os parâmetros de vulcanização de compostos elastoméricos desenvolvidos com aditivos provenientes de fontes renováveis

**Autores:** Aline Zanchet, Natália Pedroso Franco Russo, Janaina da Silva Crespo, Carlos Henrique Scuracchio.

**Congresso:** *Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPOL-2013*

**Título:** Comportamento reológico de compósitos elastoméricos com adição de aditivos de fontes renováveis

**Autores:** Aline Zanchet, Natália Pedroso Franco Russo, Janaina da Silva Crespo, Carlos Henrique Scuracchio.

**Congresso:** *Congresso Brasileiro de Polímeros- CBPOL-2015*

**Título:** Efeito Payne em compostos de borracha natural com cargas de fontes renováveis

**Autores:** Aline Zanchet, Janaina da Silva Crespo e Carlos Henrique Scuracchio.

---

## AGRADECIMENTO

*A Deus por ter me dado força e fé para enfrentar todas as adversidades encontradas.*

Ao programa de Pós-Graduação em Nanociência e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, pelo apoio incondicional durante todo o tempo, por sua amizade, dedicação, orientação e por acreditar e confiar em mim. Agradeço-o por oferecer a oportunidade de aprender visando à aplicação prática de nossas pesquisas e por me tornar uma profissional com coragem para enfrentar novos desafios.

À minha co-orientadora, Prof. Dra. Janaina, pelo apoio e dedicação e por ser parte importante desse trabalho.

Aos meus colegas e amigos de Laboratório pela amizade, coleguismo e companheirismo inexplicável em todas as etapas deste trabalho.

À minha família por ser meu porto seguro e por sempre estarem ao meu lado.

As empresas Ciaflex e Madater pela doação dos materiais utilizados nesse trabalho.

À Embrapa e a UFSCar pela realização de parte dos ensaios.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

*"Continuo a pensar que quando tudo parecer sem saída, sempre se pode  
cantar. Por essa razão escrevo"*

*C.F.A*



---

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar compostos elastoméricos de borracha natural com a incorporação de óleo vegetal derivado da soja e com material derivado da cana de açúcar, em substituição aos materiais tradicionalmente utilizados na indústria da borracha. Iniciou-se o estudo com a caracterização física, química e térmica dos dois aditivos de origem vegetal e de fonte renovável. A caracterização do óleo de soja foi realizada por análise termogravimétrica (TGA) e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A caracterização do derivado da cana de açúcar foi realizada por análise granulométrica, análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No primeiro capítulo do trabalho, composições foram feitas com substituição do óleo naftênico por óleo de soja em um misturador do tipo *Banbury*. A caracterização das composições foi realizada através de reometria, densidade de ligações cruzadas, análise dinâmico-mecânica (DMA) e por microscopia de força atômica. Os resultados de vulcanização mostraram que todas as amostras desenvolvidas com o óleo de soja apresentaram variação significativa na cinética de cura em comparação com aquelas preparadas com óleo naftênico. No segundo capítulo, composições foram feitas com substituição do ácido esteárico e do óxido de zinco por derivado da cana de açúcar, em um misturador do tipo *Banbury*. A caracterização das composições foi realizada através de reometria, densidade de ligações cruzadas, efeito Payne, análise dinâmico-mecânica (DMA) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para os resultados da caracterização das composições através do efeito Payne, foi possível identificar que a amostra 3 phr de derivado da cana de açúcar, apresentou um rompimento de maior número de interações carga-carga. No terceiro capítulo, foi realizada a modificação química por silanização do derivado da cana e posterior incorporação em matriz de borracha natural. O derivado da cana modificado (DCM) foi analisado através de FTIR e as composições por reometria, densidade de ligações cruzadas, DMA e MEV. Notou-se que o efeito da silanização atuou positivamente sobre as propriedades de vulcanização e dispersão. Na vulcanização a propriedade mais influenciada foi a diminuição da reversão da borracha natural. Pelos resultados de DMA comprovou-se a melhora na dispersão da carga na matriz.

**Palavras-chave:** Óleo de soja, Derivado da cana de açúcar, Borracha natural, Silanização, Aditivos de fontes renováveis, Dispersão.

---

## ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and characterize elastomeric compounds of natural rubber with the addition of vegetable oil derived from soy and material derived from sugar cane to replace the materials traditionally used in the rubber industry. It began the study of the physical, chemical and thermal of the two additives of plant origin and renewable source. The characterization of soybean oil was carried out by thermogravimetric analysis (TGA) infrared spectroscopy and Fourier transform (FTIR). The characterization of sugar cane derivative was performed by sieve analysis, thermogravimetric analysis (TGA) infrared spectroscopy and Fourier transform (FTIR). In the first chapter of the work, compositions were made by replacement of the naphthenic oil with soybean oil in a Banbury type mixer. The characterization of the compositions was performed by rheometry, crosslink density, dynamic mechanical analysis (DMA) and atomic force microscopy. The vulcanization results showed that all the samples developed with soybean oil showed significant variation in cure kinetics compared to those prepared with naphthenic oil. The second chapter compositions were made by replacing stearic acid and zinc oxide derived from a sugar cane, in a Banbury type mixer. The characterization of the compositions was performed by rheometry, crosslink density, Payne effect, dynamic mechanical analysis (DMA) and scanning electron microscopy (SEM). For the characterization results of the compositions through the Payne effect, it was possible to identify that sample 3 phr derived from sugar cane, showed a breaking load greater number of-charge interactions. In the third chapter, with the chemical modification by silanization derivative of sugar cane and subsequent incorporation into the natural rubber matrix. The modified sugar derivative (DCM) was analyzed by FTIR and compositions rheometry, crosslink density, DMA, and SEM. It was noted that the effect of silanization positively acted upon vulcanization properties and dispersion. In the vulcanization property was influenced more by the reduction of reversal of the natural rubber. The results of DMA proved the improvement in load dispersion in the matrix.

**Keywords:** Soybean oil, derived from sugar cane, natural rubber, silanization, renewable additives.

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Motivação e Objetivos

Cada dia mais e em especial nas últimas décadas, os problemas ambientais como o aquecimento global, aumento do preço do petróleo e principalmente as pressões de ambientalistas para que houvesse um controle da poluição e da geração de resíduos, fizeram com que surgisse um grande aumento na pesquisa científica e tecnológica para o desenvolvimento de novos materiais que sejam menos nocivos ao meio ambiente e que sejam provenientes de fontes renováveis e com alto potencial biodegradável.

Alguns dos materiais que vem sendo amplamente explorados são os óleos vegetais e os materiais celulósicos, devido principalmente a sua abundância e ao seu caráter renovável. Nos últimos anos, houve um aumento expressivo no número de pesquisas envolvendo estes aditivos provenientes de fontes renováveis, indicando que há um grande interesse em se explorar suas potencialidades para o desenvolvimento de materiais que tenham um apelo ambiental e ao mesmo tempo tenham influência positiva sobre as propriedades dos compostos.

Apesar da explosão acerca do estudo desses novos materiais envolvendo os óleos vegetais, em especial o óleo de soja, e as cargas de origem celulósica, há muito ainda a ser descoberto sobre a influência desses aditivos nas propriedades finais e de processamento dos compostos.

A substituição dos materiais de origem sintética em composições elastoméricas por esses novos produtos ambientalmente corretos, ainda gera um grande interesse nos pesquisadores.

---

A fim de explorar e discutir a influência acerca desses materiais provenientes de fontes renováveis, alguns tópicos importantes serão abordados nesta tese. Como exemplo será estudada a influência do óleo de soja nas propriedades de composições elastoméricas com sílica silanizada e a influência do derivado da cana de açúcar sem modificação e modificado quimicamente em substituição ao ácido esteárico e ao óxido de zinco

## 1.2 Organização do Trabalho

Para um maior entendimento do trabalho, a parte experimental foi dividida em três etapas principais, as quais serão descritas brevemente a seguir:

**Etapas 1** – Caracterização e incorporação de diferentes quantidades de óleo de soja em substituição ao óleo naftênico em composições de borracha natural. Esta etapa será abordada no **Capítulo 2**

**Etapas 2** – Caracterização e incorporação de resíduo derivado da cana de açúcar em substituição ao ácido esteárico e ao óxido de zinco em composições de borracha natural. Esta etapa será abordada no **Capítulo 3**.

**Etapas 3** – Modificação química do resíduo derivado da cana de açúcar por meio de reação de silanização. Posteriormente, foi feita a caracterização e incorporação em composições de borracha natural. Esta etapa será abordada no **Capítulo 4**.

---

## CAPÍTULO 2

### USO DO ÓLEO DE SOJA EM SUBSTITUIÇÃO AO ÓLEO NAFTÊNICO

---

#### 2.1 INTRODUÇÃO

Auxiliares de processamento são substâncias orgânicas que quando adicionadas aos polímeros melhoram sua flexibilidade e sua processabilidade. No caso de elastômeros, a utilização destes auxiliares de processamento visa em grande parte a redução da viscosidade e da elasticidade do material não vulcanizado, melhorando assim sua capacidade de mistura com outros aditivos e seu escoamento e fluxo durante a moldagem [1]. Este tipo de aditivo pode ser classificado em duas categorias: plastificantes e lubrificantes. Enquanto os plastificantes têm como ação a diminuição das interações intermoleculares e o aumento da mobilidade molecular, implicando em uma diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do elastômero, os agentes lubrificantes, apesar de diminuírem a viscosidade do composto, não têm influência significativa sobre sua  $T_g$  [1].

Dentre os auxiliares de processo mais utilizados estão os óleos minerais, classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos [2], [3]. É denominado óleo parafínico quando existe predominância de hidrocarbonetos parafínicos. Este tipo de óleo constitui lubrificantes de alto índice de viscosidade, elevada estabilidade química e alto ponto de fluidez. Nos óleos naftênicos existe a predominância de hidrocarbonetos naftênicos, produzindo os óleos lubrificantes de baixo resíduo de carbono. E os aromáticos quando existe predominância de hidrocarbonetos aromáticos. Este tipo de petróleo é raro, produzindo solventes de excelente

---

qualidade e gasolina de alto índice de octonagem. Não se utiliza este tipo de óleo para a fabricação de lubrificantes.

O óleo naftênico possui boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros, em comparação com os parafínicos, razão pela qual é possível acrescentar teores mais elevados às composições de borracha [2].

Uma vez que a maioria destes aditivos utilizados hoje são sintéticos e derivados do petróleo, tem havido uma grande tendência na utilização de materiais naturais e de fontes renováveis, tornando o composto elastomérico mais ambientalmente amigável [4]–[8].

Desde janeiro de 2010, a partir de uma Diretiva Européia EEC n. 1272/2008, foi definido que empresas fabricantes de pneumáticos devam reduzir as quantidades de óleos com alto teor de compostos policíclicos aromáticos (PCA), a fim de evitar a contaminação do meio ambiente [9]–[11]. Nesse intuito os óleos vegetais provenientes de fontes renováveis, não poluentes e biodegradáveis, vêm sendo uma opção como substituintes dos plastificantes/lubrificantes para os compostos de borracha, visto a crescente demanda por produtos ecologicamente corretos. Na literatura são descritos alguns estudos com os óleos de: soja [9], [11], mamona [7], palma [12], coco [13], amendoim e linhaça [6] em aplicações de compostos elastoméricos, com resultados satisfatórios.

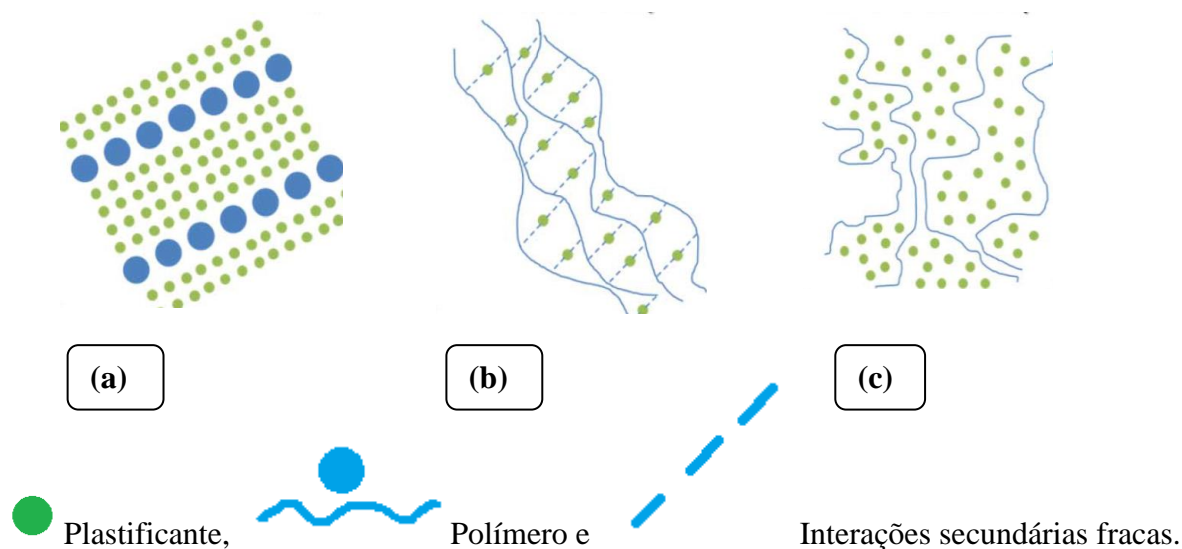
Nesse sentido, o objetivo deste capítulo é apresentar um estudo sobre a influência da adição de óleo de soja nas características de vulcanização, propriedades dinâmico-mecânicas e na morfologia de um composto reforçado com sílica silanizada, em comparação com o uso de óleo naftênico derivado do petróleo.

---

## 2.2 PLASTIFICANTES

Plastificantes são substâncias orgânicas adicionadas aos polímeros para melhorar a sua flexibilidade e processabilidade. Eles aumentam a elongação e a flexibilidade à baixa temperatura, diminuem as forças intermoleculares e a temperatura de transição vítrea, além de afetar todas as propriedades mecânicas e físicas, mas não alteram a natureza química das macromoléculas dos polímeros [4, 16, 17]. De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), um plastificante é definido como "uma substância ou um material incorporado a um plástico para aumentar a sua flexibilidade", no entanto outras definições para plastificantes são baseados no peso molecular [14]. Os plastificantes incluem muitos compostos orgânicos: derivados de óleo, gorduras animais, óleos vegetais, etc [14][15]. Nos últimos tempos, os plastificantes vêm sendo estudados em relação a possíveis riscos que possam provocar tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana [16].

Um bom plastificante deve melhorar a flexibilidade e processamento dos polímeros, diminuindo o valor da  $T_g$ , da interação polímero-polímero e, assim, aumentando a mobilidade das cadeias [16]. As primeiras teorias de plastificação foram desenvolvidas entre 1930 e 1950. Três delas ainda são usadas hoje em dia: a teoria da lubrificação (a), a teoria de gel (b) e a teoria do volume livre (c), como é visto esquematicamente na Figura 1 [14].



**Figura 1:** Esquema representativo das Teorias de Plastificação, (a) teoria da lubrificação, (b) teoria de gel e (c) teoria do volume livre, adaptado de Bocqué [14].

A teoria da lubrificação [17] está ligada à diminuição da resistência do polímero à deformação como resultado da diminuição do atrito intermolecular existente entre os segmentos poliméricos, agindo como lubrificante e facilitando o movimento das macromoléculas umas sobre as outras (lubrificação interna).

A teoria do gel propõe que os plastificantes atuam sobre as interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero [14][17].

A atenuação destas interações ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias do polímero, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero. Em outras palavras, a presença das moléculas do plastificante, em



---

meio às cadeias poliméricas, promove a “quebra” das interações dipolo-dipolo, criando novos dipolos entre o polímero e o plastificante [14][17].

Já a teoria do volume livre [14], [17], [15] descreve a existência de espaços vazios dentro do polímero. Os plastificantes reduzem o número destes locais, o volume livre é o espaço interno disponível dentro de um polímero. Um polímero rígido possui muito pouco volume livre. Quando um plastificante é adicionado, ela aumenta o volume livre fazendo com que o ele se torne menos rígido, aumentando o movimento das moléculas do polímero .

Os plastificantes representam os aditivos mais comuns para a indústria do plástico. O primeiro uso desse aditivo foi em 1800 para a plastificação de vernizes, usando óleos naturais [14]. Durante a última década, a produção mundial de plastificantes foi de cerca de 5 milhões de toneladas por ano. Os plastificantes têm sido aplicados a cerca de 60 polímeros e mais de 30 grupos de produtos [15].

Os plastificantes são classificados como internos ou externos. Os plastificantes externos não ficam ligados às cadeias do polímero através de ligações primárias e podem ser posteriormente perdidos através da evaporação, migração ou extração. Por outro lado, o plastificante interno é parte inerente da cadeia polimérica e uma parte final do produto. Para ambos os tipos de plastificantes existe sempre uma marca, a dependência da temperatura nas propriedades do material, sendo que esta é mais pronunciada para os plastificantes internos. Os plastificantes internos, contudo, têm um problema em manter a estabilidade dimensional a alta temperatura [16][14].

Nesse contexto, os óleos vegetais podem representar um caminho promissor como plastificantes, uma vez que os mesmos estão prontamente disponíveis. Além de serem biodegradáveis e de baixa toxicidade, muitos deles são extraídos a partir de plantas e árvores oleoginosas [14].

---

## 2.3 LUBRIFICANTES

Os polímeros possuem altas massas moleculares, o que os torna extremamente viscosos no estado fundido. Esta viscosidade dificulta muito o processamento uma vez que normalmente é preciso submeter o material entre canais ou matrizes estreitas e geralmente em intervalos de tempo relativamente curtos [15], [18].

Desta forma, para se obter uma alta produção com mínimo de desgaste da máquina, e mínimo consumo de energia, é comum a necessidade de se reduzir a viscosidade. Isto pode ser obtido de duas maneiras:

- 1) Aumentando-se a temperatura, o que aumenta a velocidade de degradação das moléculas, o consumo de energia e o tempo de resfriamento;
- 2) Pela introdução de aditivos lubrificantes, que auxiliam no processamento pela redução da fricção interna e externa.

Os lubrificantes facilitam o processamento e mistura de polímeros, através da melhoria das propriedades de fluxo e da diminuição da aderência do fundido aos componentes da máquina. Podem também exercer muitas outras funções: estabilizantes, ação antiestática, pigmentação, melhorar a resistência ao impacto e ativar a vulcanização no caso de borrachas.

Os primeiros lubrificantes utilizados para este fim, foram sais derivados de ácidos carboxílicos de baixo ponto de fusão, que não apenas estabilizava o polímero como também melhorava o seu processamento [15], [19].

Os lubrificantes também são importantes na qualidade superficial dos produtos, pois auxiliam na dispersão de cargas e pigmentos. O uso em polímeros contendo cargas é importante também para conferir uma melhor qualidade superficial e compensar a redução da fluidez do polímero com a adição de cargas.

---

Além disso, as moléculas de lubrificantes podem ser adsorvidas na superfície das partículas de cargas, impedindo que estas retenham os aditivos estabilizantes, resultando, desta forma, em uma maior resistência à degradação [13], [19].

Os critérios para avaliar o desempenho dos lubrificantes são bastante claros. Devem facilitar o processamento, aumentando-se a produção e obtendo-se artigos finais que sejam técnica e esteticamente adequados. Efeitos negativos em outras propriedades e influência no comportamento de outros aditivos são comuns.

### **2.3.1 Mecanismos de lubrificação**

Durante a mistura e processamento, o lubrificante reveste a superfície das partículas dos polímeros e, quando este começa a amolecer, o lubrificante, já fundido, penetra no polímero. Esta taxa de penetração depende de sua solubilidade no polímero fundido, que é função da estrutura de sua molécula e de sua polaridade em relação ao polímero.

Os termos lubrificantes “interno” e “externo” são geralmente utilizados e, dependendo da perspectiva, podem ter diferentes interpretações. As seguintes definições podem assim ser utilizadas [18]:

Lubrificantes internos afetam a viscosidade e características de fluxo devido a esses aditivos serem compatíveis com o polímero, essencialmente lubrificando as moléculas do polímero;

Lubrificantes externos afetam características anti-aderentes e deslizantes e suas moléculas são incompatíveis com o fundido, sendo assim segregados e migrando para a superfície do fundido, lubrificando entre o fundido e o metal do equipamento de processamento [24].

---

Dependendo do sistema polímero-lubrificante, a solubilidade pode variar de totalmente solúvel até insolúvel [14].

Esta é a função de um lubrificante interno, que atua reduzindo o atrito entre as moléculas e melhorando o fluxo. Durante o cisalhamento que ocorre no processamento as moléculas do lubrificante podem migrar, se depositando nas paredes da máquina [14], [15].

Forma-se então um filme desmoldante ente o equipamento e a massa polimérica, possibilitando o escorregamento do polímero. Este é o caso dos lubrificantes externos, que reduzem o atrito em nível macroscópico entre o polímero e o metal da máquina.

Os lubrificantes em geral são hidrocarbonetos (com número elevado de átomos de carbono possuindo ou não ramificação na cadeia principal) ou são hidrocarbonetos com grupos polares (ácidos carboxílicos, amidas, éster, álcool, etc). A composição química determina a compatibilidade com o polímero e, juntamente com outras propriedades físicas, determina sua aplicação [15].

## **2.4 Plastificantes e/ou lubrificantes alternativos**

Atualmente muitos grupos de pesquisa vêm investigando o uso de plastificantes e/ou lubrificantes alternativos e de fontes renováveis. Os óleos vegetais têm duas características químicas que os tornam potencialmente bons plastificantes: (1) as cadeias dos ácidos graxos podem intercalar entre as cadeias do polímero, aumentando o espaçamento intermolecular e assim conferindo maior mobilidade, e (2) os grupos ésteres podem interagir com as cadeias de polímeros (por exemplo por meio de interações de van der Waals) e gerar melhor compatibilidade [14].

Contudo, ainda existem algumas limitações ao uso de produtos alternativos, como por exemplo seu custo elevado e propriedades mecânicas diferentes das dos plastificantes e/ou

---

lubrificantes tradicionais. Deve-se levar em consideração que a introdução de um novo aditivo em uma formulação de borracha pode ter alguns efeitos colaterais, principalmente em relação à reação de vulcanização do material, devido à presença de grupos químicos presentes nestes aditivos e mudanças na mobilidade da cadeia do polímero.

Sendo assim, ainda são necessários estudos na busca de novos materiais que satisfaçam o mercado e que tenham um apelo ambiental [16].

Nesse intuito vários trabalhos vêm sendo publicados sobre esse tema.

No trabalho de Ismail *et al.* [12] foi observado que os ácidos graxos presentes no óleo de palma, atuaram nas propriedades de vulcanização, retardando o início da vulcanização e aumentando também os valores de torque mínimo ( $M_L$ ) e torque máximo ( $M_H$ ) das composições. Em relação às propriedades mecânicas, eles observaram um aumento no módulo a 100% e 300% de alongação, na dureza Shore A, na tensão de ruptura e na resistência ao rasgamento com o aumento da quantidade dos ácidos graxos presentes nas composições. Estas mudanças nas propriedades foram atribuídas ao consequente aumento da densidade das ligações cruzadas, com isso, gerando uma maior rigidez do material.

Já em outro estudo realizado por Dasgupta *et al.*[9], foi feita a caracterização de compostos com borracha natural desenvolvidos com a utilização de diversos óleos vegetais (óleo de soja, de mamona, entre outros) em comparação com composições desenvolvidas com óleos aromáticos, naftênicos e parafínicos e com baixos teores de compostos policíclicos aromáticos (PCA). Os autores mostraram que a adição destes óleos afetou a ação do sistema de vulcanização das composições, apresentando menores valores de torque mínimo, torque máximo e tempo ótimo de vulcanização em relação aos compostos com óleos derivados do petróleo. As propriedades mecânicas, principalmente com o uso do óleo de soja, apresentaram redução no módulo a 100% e 300% de alongação, e um aumento na tensão de ruptura e na dureza Shore A.

---

Costa *et al.* [8], realizaram um estudo sobre o óleo de mamona utilizado como um ativador no processo de vulcanização de composições de NR contendo sílica. Eles observaram que o óleo de mamona sozinho não apresentava significativa melhora nas características de vulcanização. Quando o óleo de mamona é combinado com ácido esteárico, um melhor desempenho é alcançado, diferentemente dos experimentos nos quais estes aditivos são utilizados isoladamente. Este efeito foi atribuído principalmente ao efeito lubrificante do óleo de mamona, promovendo uma melhora nas características de vulcanização.

Gujel *et al.* [4], [5] estudaram o efeito de óleo de soja incorporado em terpolímero de etileno-propileno e dieno (EPDM). Foi concluído nesse estudo que as propriedades de cura foram afetadas, diminuindo o tempo de vulcanização e consequentemente menores tempos de processamento. Outra conclusão foi que com a incorporação de 10 phr de óleo de soja (denominado MD600), ocasionou uma redução de aproximadamente 60% no teor de óleo lubrificante. Cabe mencionar ainda a comprovação que esse óleo tem efeito lubrificante na matriz de EPDM, visto que não houve redução na transição vítrea dos compostos. Como comentado anteriormente, óleos com efeito lubrificante não alteram a temperatura de transição vítrea, diferentemente dos óleos plastificantes que alteram significativamente essa transição.

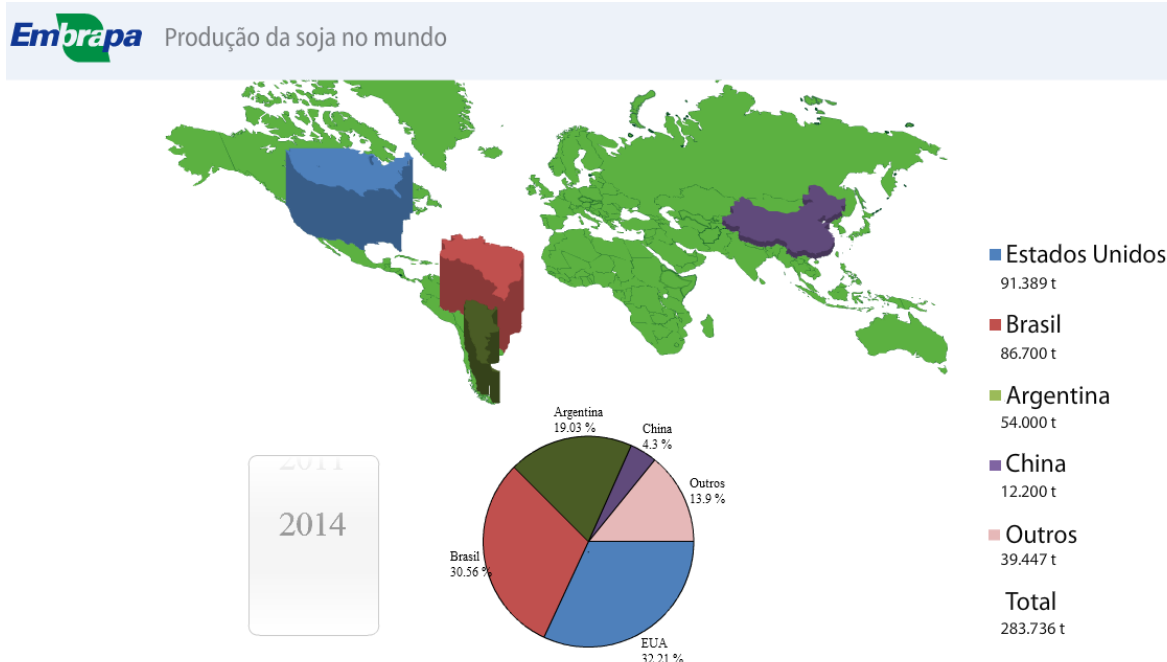
#### **2.4.1 Óleo de soja**

O óleo de soja é extraído da semente da soja (*Glycine Hispida*) (Figura 2), que pertence à família das leguminosas, é amplamente cultivada em vários países do mundo.



**Figura 2:** Imagem ilustrativa do óleo de soja e dos grãos de soja [20].

Os principais produtores mundiais de soja são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China (Figura 3). No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do país. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás são os principais produtores de soja do Brasil, produzindo um total de 86700 toneladas no ano de 2014 segundo dados da Embrapa [21].



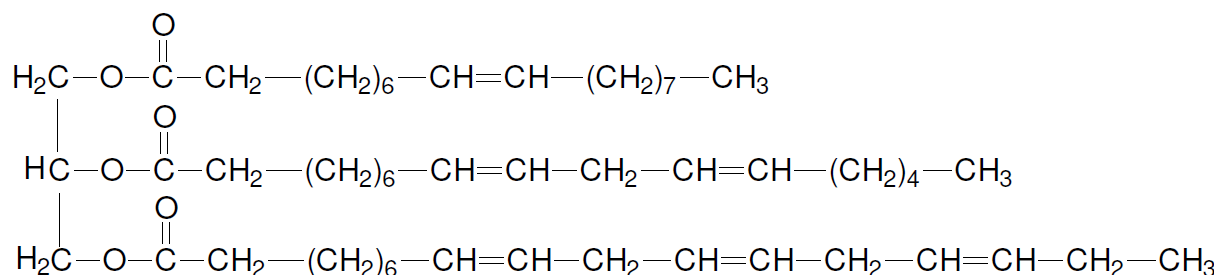
**Figura 3:** Produção de soja no mundo no ano de 2014 [22].

O óleo de soja é processado em três produtos básicos: óleo refinado para fins não alimentares, óleo refinado comestível e lecitina.

A extração do óleo de soja é feita a partir da semente completa. O método utilizado para extrair o óleo pode ser por prensagem a alta pressão, a frio ou a quente, ou extração por solvente.

Os triglicerídeos são os principais componentes dos óleos vegetais (Figura 4), que são produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos. A composição química do óleo depende do tipo de vegetal, das condições climáticas, do tipo de solo e da época da colheita [23].





**Figura 4 :** Estrutura química de um triglicerídeo.

Os triglicerídeos dos óleos vegetais são ésteres de ácidos graxos, cuja estrutura molecular tem entre 14 a 22 átomos de carbonos nas cadeias e uma a três ligações duplas (insaturações). A Tabela 1 apresenta o percentual médio dos principais ácidos graxos constituintes do óleo de soja.

**Tabela 1:** Composição química dos principais ácidos graxos do óleo de soja [24].

Ácido Graxo	Percentual Médio (%)	Fórmula Molecular
Palmítico	11	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Estearico	4	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Oleico	22	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
Linoleico	56	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Linolênico	7	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$

O óleo de soja é um óleo biodegradável que atualmente domina o mercado de alimentos. Aproximadamente 80% do óleo de soja produzido é usado para consumo humano, os outros 6% são usados na alimentação animal, enquanto que os 14% restantes são utilizados para fins não alimentícios (sabão, ácidos graxos, lubrificantes, revestimentos) [25].

O óleo de soja foi escolhido para esse trabalho por ser o óleo mais abundante e disponível além de ser biodegradável.

---

## 2.5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.5.1 MATERIAIS

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Borracha natural (NR) do tipo GEB 10, comercializada por Borrachas Quirino, com viscosidade Mooney em torno de 87 ML 1+4 a 100 °C.
- Óxido de zinco da empresa Agrozinco Indústria e Comércio Ltda (ativador de vulcanização).
- Ácido esteárico da empresa Proquitec Indústria de Produtos Químicos S/A (ativador de vulcanização).
- Óleo Naftênico: Agecom 600N da Agecom produtos de petróleo. Possui densidade relativa em 0,9 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fulgor em 200 °C e viscosidade cinemática entre 130 – 150 cSt (auxiliar de processo).
- Enxofre da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda. (agente de vulcanização).
- 2,2-Dibenzotiazil Disulfeto (MBT) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda. (acelerador de vulcanização)
- Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda. (acelerador de vulcanização)
- Sílica silanizada (GR COUPSIL® 8113/8113) da empresa Evonik (carga de reforço).

O óleo de soja, a ser estudado como plastificante/lubrificante foi cedido pela empresa Química Madater Indústria e Comércio Ltda. de Estância Velha – RS.

---

## 2.5.2 MÉTODOS

### 2.6 Caracterização do óleo de soja

Para melhor compreender a influência do óleo de soja, na substituição ao óleo naftênico nas formulações propostas, alguns testes foram realizados a fim de caracterizar a sua composição química e sua estrutura.

#### 2.6.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para determinar a estrutura química do óleo de soja. As análises foram realizadas com 64 varreduras e uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , em um espectrofotômetro Nicolet 6700.

#### 2.6.2 Análise Termogravimétrica do óleo de soja e do óleo Naftênico

A análise termogravimétrica foi conduzida para fornecer informações sobre a composição do óleo de soja. Através dessa análise também foi estudada a estabilidade térmica de ambos os óleos utilizados: o óleo de soja e o óleo naftênico.

As análises foram realizadas em um equipamento Q500 TGA (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). Cerca de 6-7mg de cada amostra foram caracterizadas da temperatura ambiente até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ . Todas as análises foram feitas em duplicata.

## 2.7 Preparação dos compostos

As formulações desenvolvidas estão apresentadas na Tabela 2. Para fins comparativos, foi utilizada uma formulação padrão preparada com óleo naftênico. As amostras foram desenvolvidas em um misturador do tipo *Banbury* da marca Cope, numa quantidade de 1,20 kg por mistura, com velocidade dos rotores de 50 rpm, com temperatura de descarga de 125 °C. Após o misturador interno, a mistura foi homogeneizada e os componentes de vulcanização foram incorporados em um misturador de rolos de laboratório da marca Prenmar na temperatura de 50 °C.

**Tabela 2:** Formulação das composições elastoméricas.

Ingredientes (phr)	NO-5	SO-5	SO-10	SO-15
NR	100	100	100	100
Óxido de zinco	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1
Sílica Silanizada	50	50	50	50
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5
MBT	2	2	2	2
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5
Óleo Naftênico	5	-	-	-
Óleo de Soja		5	10	15

\*MBT 2-mercaptobenzotiazol,\* TMTD disulfeto de tetrametiltiuram

\* NO-5 amostra controle, SO-5 amostra 5 phr (Partes por Cem de Borracha) de óleo de soja, SO-10 amostra 10 phr de óleo de soja, SO-15 amostra 15 phr de óleo de soja.

---

## 2.8 Caracterização das misturas

De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria das misturas obtidas.

### 2.8.1 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um analisador de borrachas do tipo RPA 2000, conforme ASTM D 2084-06, à temperatura de 160 °C, com uma amostra de aproximadamente 5 g. A curva reométrica obtida, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), tempo de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ) e tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ).

O torque mínimo reflete a viscosidade do composto à temperatura de vulcanização considerada, enquanto que o torque máximo está relacionado com a rigidez do composto vulcanizado. O tempo de pré-vulcanização indica o tempo de segurança do processo, e é determinado pelo acréscimo de 1 dN·m ao torque mínimo para um arco de 1°. O tempo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 1:

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad \text{Equação 1}$$

---

A taxa de cura (CRI), como uma medida da taxa de vulcanização, é relacionada com o tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ) e de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ) e foi determinada utilizando a Equação 2:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad \text{Equação 2}$$

Também foi calculado (Equação 3) o efeito de reversão que é o processo pelo qual se produz uma marcante deterioração das propriedades físicas das composições elaboradas, segundo Ismail *et al.* [26]. A porcentagem de reversão é definida como:

$$R = \frac{(M_{max} - M_t).100}{(M_{max} - M_{min})} \quad \text{Equação 3}$$

Onde;

$M_{max}$  é o torque máximo;

$M_t$  é o torque no tempo total de vulcanização

$M_{min}$  é o torque mínimo.

### 2.8.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a estabilidade térmica das composições com adição de óleo de soja e com óleo naftênico, a partir da perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu – modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio, na faixa de temperaturas entre ambiente e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.8.3 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas foi obtida através de um experimento de inchamento no equilíbrio, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner [27], segundo a qual as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em um solvente apropriado.

A densidade de reticulação  $[X]$  foi calculada utilizando a equação de Flory-Rehner, com a correção de Kraus. Amostras com as dimensões aproximadas de  $20 \times 20 \times 2\text{ mm}$  foram submersas em heptano, ao abrigo da luz, a  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 72 h. A propriedade foi determinada pela Equação 4.

$$[X] = \frac{-\left[\ln(1-\nu_r) + \nu_r + \chi \cdot \nu_r^2\right]}{V_o \left(\nu_r^{1/3} - \nu_r/2\right)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$[X]$  é a densidade de ligações cruzadas ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ );

$\nu_r$  é a fração volumétrica de borracha inchada;

$\chi$  é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

$V_o$  é o volume molar do solvente ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

A diferença entre a massa inchada e a massa seca após o inchamento é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha.

---

O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume de heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é  $v_r$ . O parâmetro de interação borracha-solvente para o par heptano-NR é de 0,35, e o volume molar do heptano é igual a  $147,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [47].

O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

#### 2.8.4 *Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)*

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi conduzida em um equipamento TA instruments DMA Q800 disponível na Central Multiusuário da UFABC. A amplitude de deformação aplicada ao material foi de  $25 \mu\text{m}$  a uma frequência de 1 Hz. As amostras com dimensões aproximadas de  $35,0 \times 13,0 \times 3,0 \text{ mm}^3$  foram submetidas ao ensaio no modo flexão e foram aquecidas na faixa de temperatura de  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma isoterma de 2 minutos a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob uma taxa de aquecimento de  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Este ensaio permitiu o estudo das propriedades viscoelásticas das misturas desenvolvidas, fornecendo o módulo elástico ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e o  $\tan \delta$  em função da temperatura.

#### 2.8.5 *Microscopia de Força atômica*

A microscopia de força atômica foi utilizada para investigar a morfologia da superfície das amostras assim como a dispersão dos aditivos. Foi utilizado um equipamento AFM; NX10, sistemas Park, Suwon, Coréia do Sul. As imagens da fase foram registradas por *tapping* com ponta de silício. A sonda oscilou em uma frequência de ressonância de aproximadamente 320 kHz com força constante de  $48 \text{ N} / \text{m}$ .



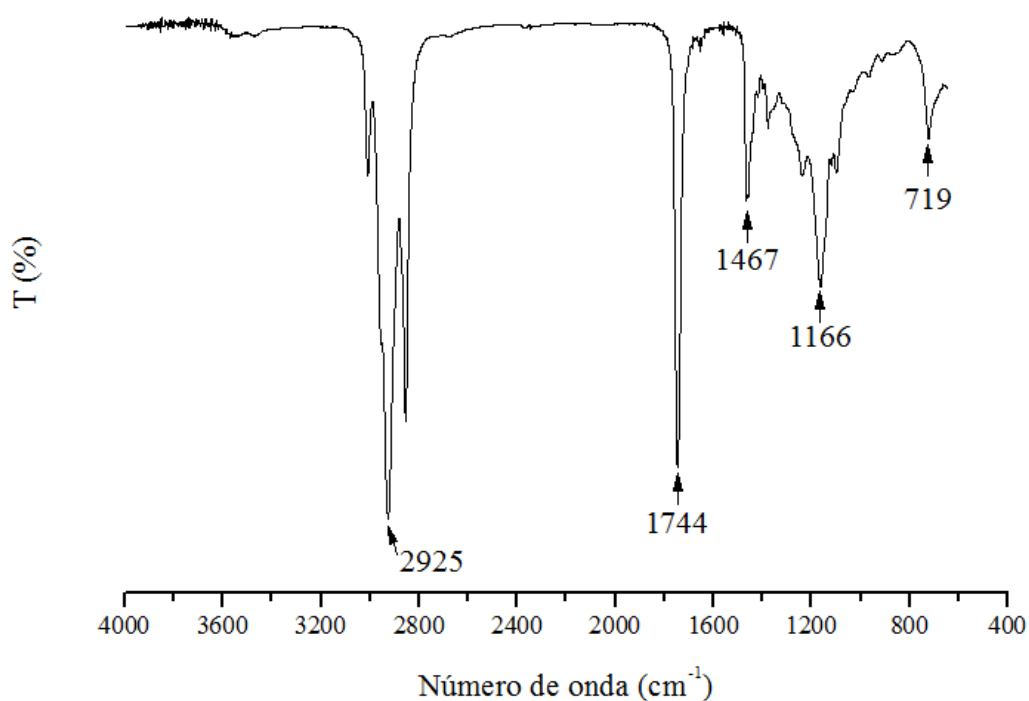
## 2.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados da caracterização do óleo de soja e a caracterização das misturas e compostos elastoméricos desenvolvidos com diferentes teores deste material.

### 2.9.1 Caracterização do óleo de soja

#### 2.9.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 5 apresenta o espectro de FTIR para o óleo de soja. O espectro apresentou as seguintes bandas características do óleo de soja apresentadas na Tabela 3.



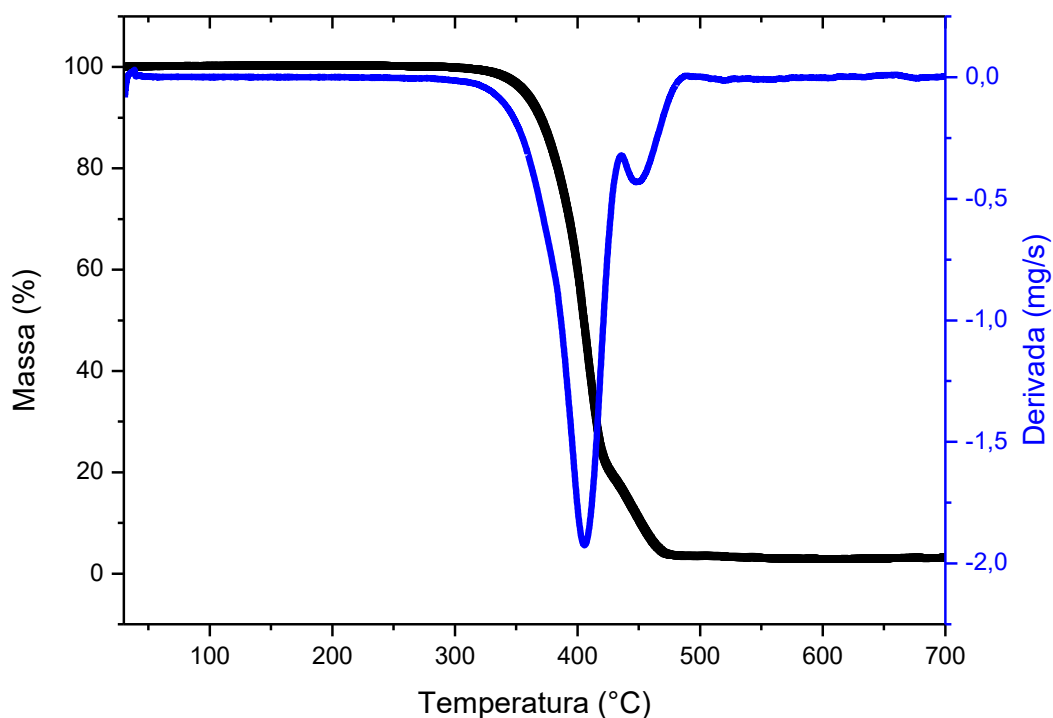
**Figura 5:** Espectro de FTIR para o óleo de soja.

**Tabela 3:** Bandas de FTIR características do óleo de soja.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações dos grupos Funcionais
2925 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial do $\sigma\text{CH}_2$ e $\sigma\text{CH}_3$
1744 cm <sup>-1</sup>	Vibrações de deformação axial do C = O
1467 cm <sup>-1</sup>	Deformação angular do $\delta\text{CH}_2$ e $\delta\text{CH}_3$
1166 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial assimétrica do $\sigma\text{C} - \text{O}$
719 cm <sup>-1</sup>	Deformação angular assimétrica no plano ou torcedura ( $\rho\text{CH}_2 - \text{rocking}$ das metilenas)

### 2.9.1.2 Análise termogravimétrica do óleo de soja

Os resultados da análise termogravimétrica são mostrados na Figura 6 e representam os eventos de perda de massa do óleo de soja. Dois eventos de perda de massa são observados: o primeiro a 407 °C, que corresponde à decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados presentes na estrutura das moléculas triglicerídicas [28]; e o segundo a 449,8 °C, que se refere a decomposição dos ácidos graxos saturados [28].



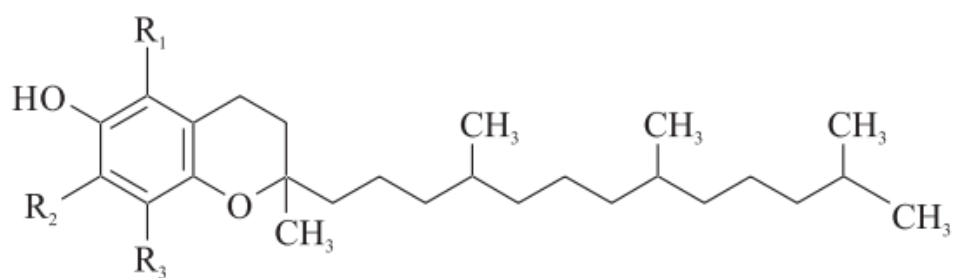
**Figura 6:** Curvas de TG e DTG do óleo de soja em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Em relação a termoestabilidade dos óleos (soja e naftênico) (Figura 8), pode-se comprovar que o óleo de soja apresentou maior estabilidade térmica em comparação ao óleo naftênico até aproximadamente 300 °C [29], enquanto que o óleo naftênico começou a perder massa a partir de 160 °C [30].

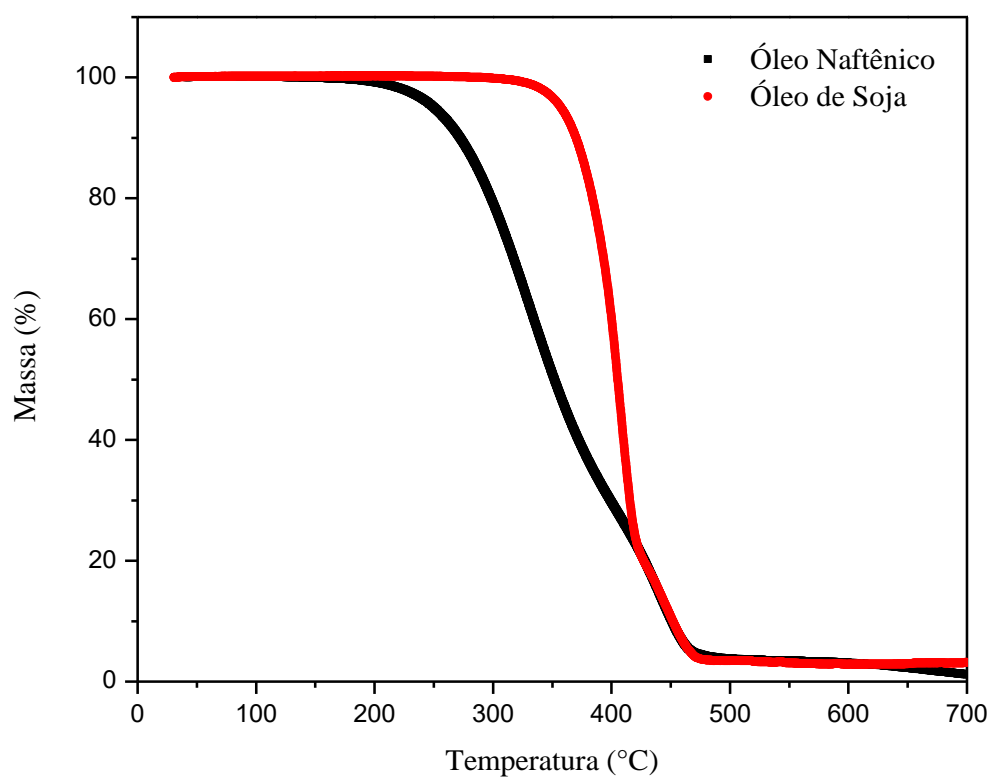
Segundo a literatura, a maior termoestabilidade do óleo de soja ocorre devido à presença de antioxidantes naturais, que retardam a degradação deste óleo [28].

A literatura relata a presença de antioxidantes naturais encontrados no óleo de soja como os tocoferóis e os tocotrienóis [31]. Eles são encontrados em proporções variáveis em plantas, sendo que as fontes principais são os óleos vegetais e sementes oleaginosas [31].

Os Tocoferóis (Figura 7) tem a capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia da oxidação.



**Figura 7:** Estrutura química típica dos tocoferóis [32].



**Figura 8:** Curvas de TG do óleo de soja e do óleo naftênico em atmosfera de N<sub>2</sub>.

## 2.10 Caracterização das misturas

### 2.10.1 Análise Reométrica

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos a partir das análises de reometria em RPA, onde foram avaliados tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), torque máximo ( $M_H$ ) e a velocidade de vulcanização (CRI).

**Tabela 4:** Características de cura das composições avaliadas

Amostras	$t_{s1}$ (min)	$t_{90}$ (min)	$M_L$ (dNm)	$M_H$ (dNm)	(CRI)
NO-5	0,28	1,19	13,36	22,24	109,89
SO-5	0,69	1,87	10,90	21,74	84,74
SO-10	0,66	1,86	10,91	21,67	83,33
SO-15	0,99	2,19	6,86	15,60	83,27

De acordo com os resultados, a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja fez com que houvesse alterações em todos os parâmetros de cura ( $t_{s1}$ ,  $t_{90}$ ,  $M_H$ ,  $M_L$  e CRI) do composto de NR.

Os resultados obtidos sobre o tempo de segurança ( $t_{s1}$ ) mostram que para as amostras (NO-5) e (SO-5), que contém a mesma quantidade de óleo em phr, a simples substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja levou ao aumento no valor de  $t_{s1}$ . Isto demonstra que com o uso de óleo de soja houve aumento no tempo de segurança de processo, que retardou o início da reação de vulcanização. Quando a concentração de óleo de soja foi aumentada (SO-10 e SO-15) notou-se a tendência de aumento deste valor com o aumento da quantidade de óleo.

Ismail *et al.* [12], [26] relataram esse mesmo comportamento quando utilizado o óleo de palma. Os autores comprovaram que a concentração de ácido graxo encontrado no óleo de

---

palma tenha ocasionado um aumento no tempo de segurança, tendo um comportamento muito similar a outros retardadores conhecidos na literatura, como por exemplo o ácido benzoico [12].

Dasgupta *et al.*[11], relataram que a presença de grupos ácidos nos óleos naturais, reduziu a taxa de vulcanização devido a esses ácidos reagirem com os aditivos presentes na composição de borracha. Outro relato desse estudo foi que a presença de grupos éster carboxílicos pode provocar a degradação da borracha na temperatura de cura, liberando grupos ácidos livres, e consequentemente retardando as reações de cura, devido ao aumento do pH do meio o que implica no consumo dos aceleradores.

Para os resultados do tempo ótimo de cura, que é o tempo necessário para que uma dada quantidade de ligações cruzadas seja formada, as amostras NO-5 e SO-5 apresentaram distintos tempos de vulcanização.

As amostras com o óleo de soja apresentaram aumento no tempo de vulcanização, principalmente para aquelas com maior concentração de óleo (SO-15). Supõe-se que estes resultados estejam refletindo o efeito da estrutura química dos diferentes óleos. O naftênico é mais apolar e possui estrutura aromática, já o óleo de soja possui estrutura alifática e devido a presença de grupo éster é mais polar que o óleo naftênico.

Segundo Bezerra *et al.* [6] e Costa *et al.* [7], os ácidos graxos insaturados (ácidos oléico e linolênico) presentes no óleo de soja possuem centros ativos que favorecessem reações laterais não previstas e uma instabilidade no complexo zinco-aceleradores, levando ao retardamento do tempo de vulcanização.

Os valores de torque mínimo, que têm relação direta com a viscosidade da composição antes da vulcanização, mostram que ao se substituir o óleo naftênico pelo óleo de soja (NO-5 e SO-5) houve diminuição nestes valores confirmando sua atuação como plastificante e/ou lubrificante de forma mais eficiente que o óleo naftênico. Essa diminuição

também é vista para as composições com maior teor do óleo de soja (SO-10 e SO-15). Aqui, esse decréscimo de viscosidade já era esperado devido ao aumento na quantidade de óleo propiciar o aumento no espaçamento entre as cadeias, facilitando o deslizamento entre cadeias quando aplicada uma tensão de cisalhamento durante o ensaio [3], [9], [11].

Os valores de torque máximo, proporcionam uma ideia da rigidez do composto vulcanizado, relacionada tanto com a densidade de ligações cruzadas, quanto com a eficiência da carga como reforço [7] e mostram que as amostras NO-5 e SO-5 apresentaram valores similares, devido a carga de reforço ser a mesma e a quantidade em phr não ter sido alterada. Contudo a amostra com maior quantidade de óleo de soja (SO-15) apresentou um decréscimo significativo neste valor. Provavelmente, 15 phr de óleo de soja (SO-15) foi uma quantidade que propiciou o aumento do volume livre entre as cadeias das macromoléculas de NR.

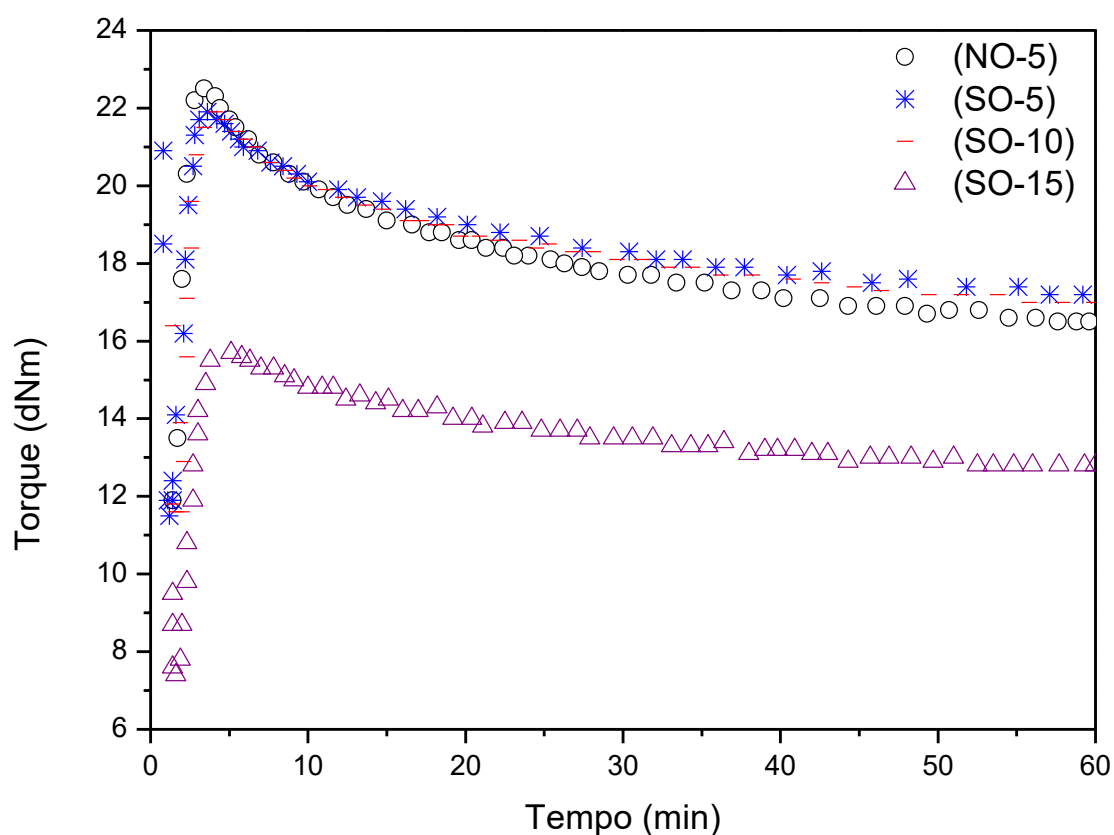
Desta forma, a amostra SO-15 apresentou um aumento no número de graus de liberdade para as diferentes conformações da estrutura molecular, que diminuiu a resistência à fluidez do material não curado (baixa viscosidade, como visto anteriormente) e diminuiu também a rigidez do material curado (diminuição da amplitude do torque -  $M_H$ ) [33].

Para os resultados do CRI (índice de cura) observou-se que todas as amostras desenvolvidas com óleo de soja vulcanizaram em maiores tempos, conseqüentemente todas as amostras apresentaram um menor valor de CRI.

O gráfico de torque versus tempo é mostrado na Figura 9. De alguma forma a introdução do óleo de soja está alterando o processo de reversão. A presença dos antioxidantes naturais encontrados no óleo de soja retardaram a reverção da borracha natural com o calor.

A Tabela 5 mostra os resultados da porcentagem de reversão de cada uma das amostras, onde a reversão diminuiu com a incorporação do óleo de soja.

O aumento na concentração do óleo de soja diminuiu ainda mais esse efeito. De acordo com Ismail *et al.* [12] a maior quantidade de óleo natural, no caso óleo de palma, ocasionou um maior numero de reticulações. De acordo com os autores, a utilização de ácido esteárico em maiores concentrações reduziu o efeito de reversão e a formação de reticulações mais estáveis como a mono e dissulfidicas. Um outro fator é o efeito dos antioxidantes presentes no óleo.



**Figura 9:** Gráfico torque *versus* tempo das composições estudadas com óleo de soja e óleo naftênico.

**Tabela 5:** Valores de reversão (%) dos sistemas estudados.

Amostras	R (%)
NO-5	58,5
SO-5	41,9
SO-10	43,4
SO-15	32,0



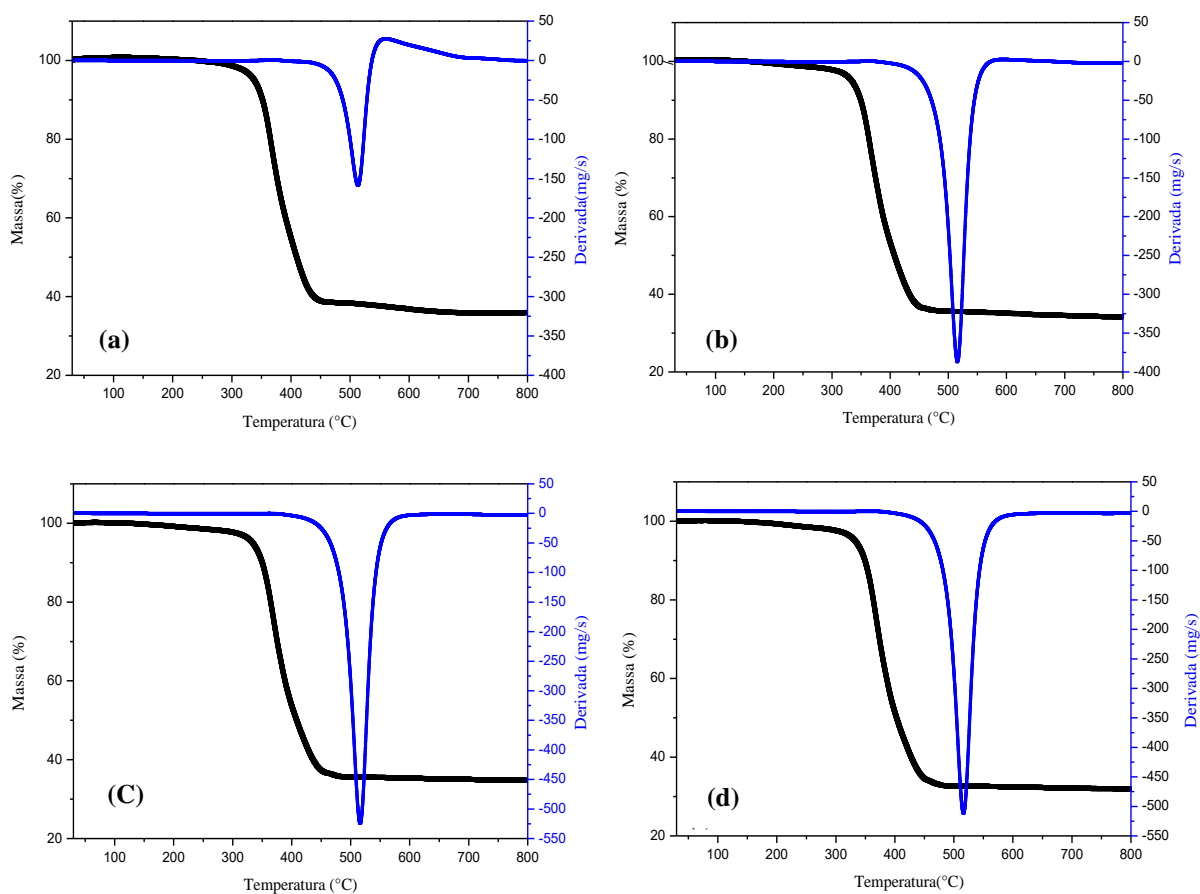
---

### 2.10.2 Análise Termogravimétrica TGA

As curvas de perda de massa e da derivada apresentadas na Figura 10 representam o comportamento térmico das quatro amostras. Observou-se um patamar de estabilidade térmica para os dois óleos na faixa de 250 °C, e o processo de decomposição térmica segundo a curva de perda de massa, ocorreu em uma única etapa, finalizando-se em torno de 450 °C.

A estabilidade térmica das composições com os óleos naftênico e de soja foi determinada através da faixa de temperatura na qual a massa permaneceu inalterada. A Tabela 6 mostra a temperatura referente à estabilidade e a temperatura final da decomposição do material. É possível notar um leve aumento na temperatura inicial de degradação as amostras SO-5, SO-10 e SO-15 quando comparadas a amostra NO-5.

Nas amostras com adição do óleo de soja esse comportamento já era esperado, corroborando com a análise termogravimétrica dos óleos puros (Figura 8) que apresentaram temperatura bem próxima a de degradação das composições. Sabe-se que os óleos vegetais, possuem em sua estrutura ésteres de ácidos graxos insaturados (ácido oleico e linoleico), contudo era de se esperar que o mesmo apresentasse maior tendência de oxidação, porém tendem a oxidar mais lentamente devido a presença de antioxidantes naturais como os tocoferóis e os tocotrienóis [31], [32], sendo esse o fator que fez com que aumentasse a estabilidade das amostras com óleo de soja.



**Figura 10:** Termogramas das composições: (a) NO-5, (b) SO-5, (c) SO-10 e (d) SO-15 em Atmosfera de N<sub>2</sub>.

**Tabela 6:** Temperatura de estabilidade e temperatura final obtidas pelas curvas de TGA das composições obtidas.

Composições	Temperatura de estabilidade °C	Temperatura final de decomposição °C
NO-5	235,82	462,63
SO-5	246,81	501,09
SO-10	248,47	503,43
SO-15	241,31	510,25

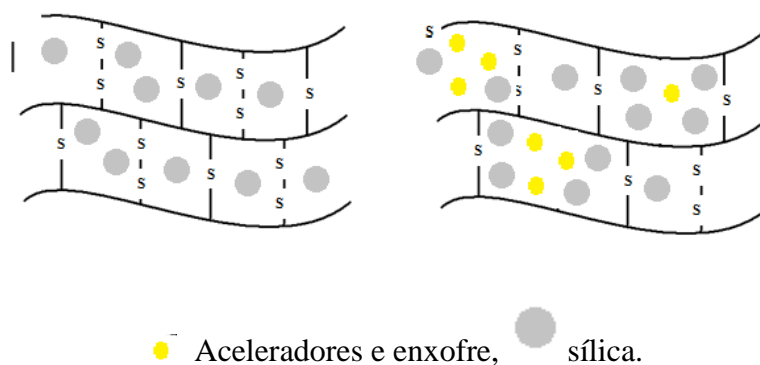
### 2.10.3 Densidade de ligações cruzadas

Em relação aos resultados de densidade de ligações cruzadas (Figura 12), sabe-se que quanto maior for esse valor, maior será a restrição à deformação e mais rígida será a composição. Para as amostras com menor quantidade de óleo (NO-5, amostra SO-5 e a amostra SO-10) essa propriedade não teve variação significativa considerando o desvio padrão.

Isso é um indicativo de que todas essas composições apresentam a mesma quantidade de ligações cruzadas, corroborando com os valores de  $M_H$ , pois todas apresentaram valores muito próximos.

Contudo, a amostra (SO-15) foi a que apresentou o menor valor para a densidade de ligações cruzadas, devido provavelmente ao efeito de aglomeração e a má dispersão da sílica causada pelo aumento na quantidade de óleo de soja. Esta hipótese será novamente abordada, com os dados de microscopia de força atômica que serão discutidos na Figura 16.

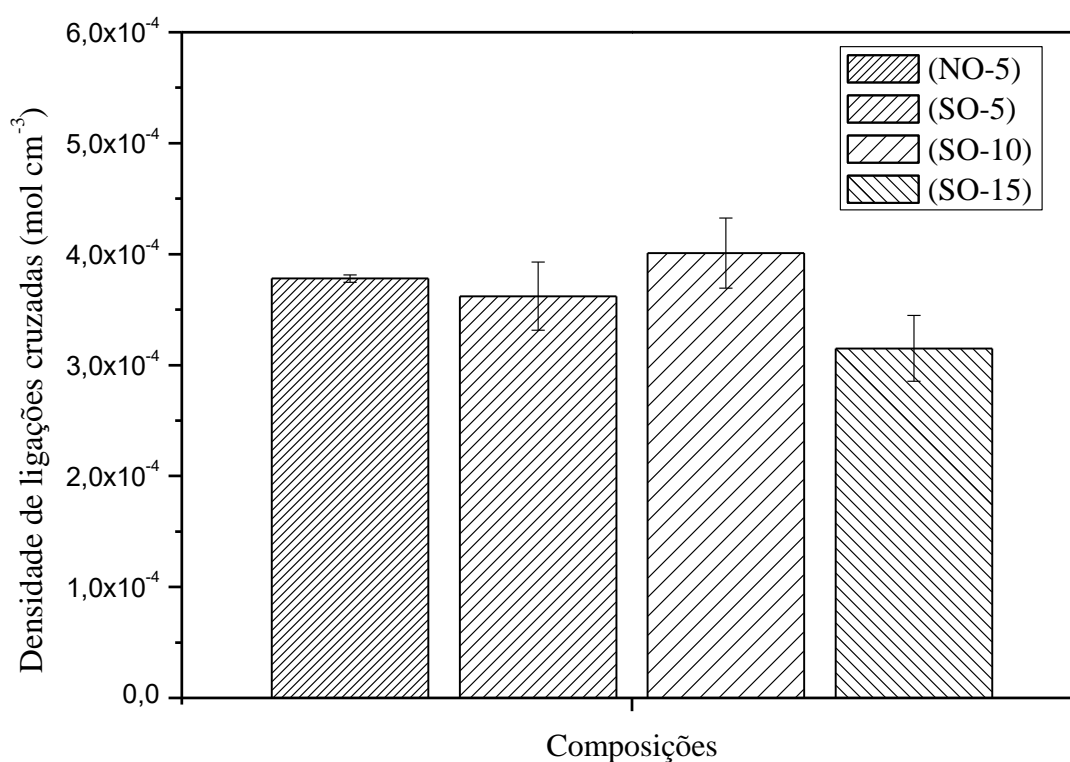
Segundo alguns autores [34], [35], esse efeito de aglomeração causa confinamento de enxofre e de aceleradores (Figura 11), diminuindo sua disponibilidade para a reação de cura e, conseqüentemente, ocorre a diminuição da quantidade de ligações cruzadas, o que foi comprovado pelo menor valor de  $M_H$ .



**Figura 11:** Esquema de confinamento de enxofre e aceleradores entre a carga de sílica.

Em um estudo [12], utilizando negro de fumo como carga de reforço, os autores observaram que o aumento na concentração dos ácidos graxos do óleo de palma elevou o grau de reticulação, devido certamente a um efeito de ativação gerado por esse óleo fazendo um uso mais eficiente do enxofre e aumentando os valores de densidade de ligações cruzadas.

Nessa tese a utilização da carga de sílica silanizada com a incorporação do óleo de soja mostrou efeito contrário ao dos autores; a sílica silanizada não teve boa compatibilidade com o óleo estudado. Como pode ser observado, a maior concentração de óleo gerou uma menor quantidade de ligações cruzadas.



**Figura 12:** Densidade de ligações cruzadas das amostras desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja.

---

#### 2.10.4 Análise dinâmico mecânica

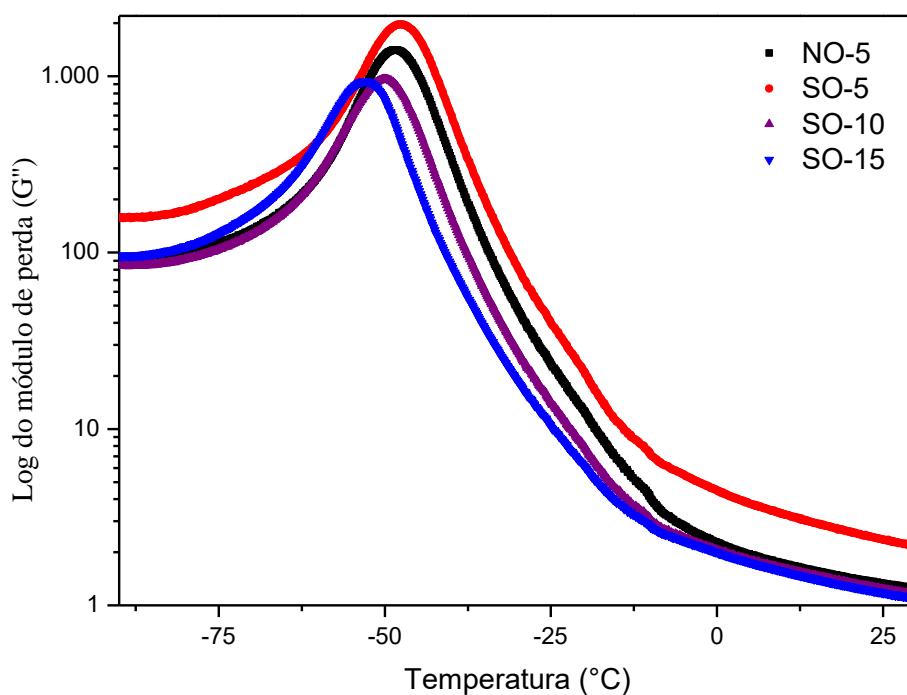
A Figura 13 apresenta as curvas de módulo de perda (representa a parte viscosa da resposta viscoelástica do polímero) em função da temperatura, sendo determinadas as temperaturas de transição vítrea de cada amostra através do ponto de máximo da curva.

Os dados obtidos através das curvas (Tabela 6) mostram claramente a presença de um pico bastante distinto correspondente à transição vítrea da NR. Comparando as amostras com a mesma porcentagem de óleos de diferentes origens, (NO-5 e SO-5), foi observado que ambos os compostos apresentaram valores de  $T_g$  muito próximos.

Já as amostras com maiores porcentagens de óleo de soja apresentaram tendência ao deslocamento de suas  $T_g$ 's para menores temperaturas, principalmente para a amostra SO-15.

Estes resultados indicam que, acima de 10 phr de óleo de soja, as cadeias de NR puderam adquirir mobilidade em temperaturas mais baixas. Conforme visto na literatura, quando um óleo ou qualquer outro aditivo é capaz de deslocar a  $T_g$  de um polímero para temperaturas mais baixas, ele é considerado como um plastificante [36].

Jaeho *et al.* [36] atribuem a diminuição da  $T_g$  a redução da energia coesiva entre as cadeias das borrachas, uma vez que o plastificante entra preferencialmente entre as cadeias do elastômero e reduz a interação intermolecular.



**Figura 13:** Módulo de perda ( $G''$ ) em função da temperatura das composições desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja.

**Tabela 7:** Valores da transição vítrea das composições estudadas

Amostras	$T_g$ (°C)
NO-5	-48
SO-5	-47
SO-10	-50
SO-15	-53

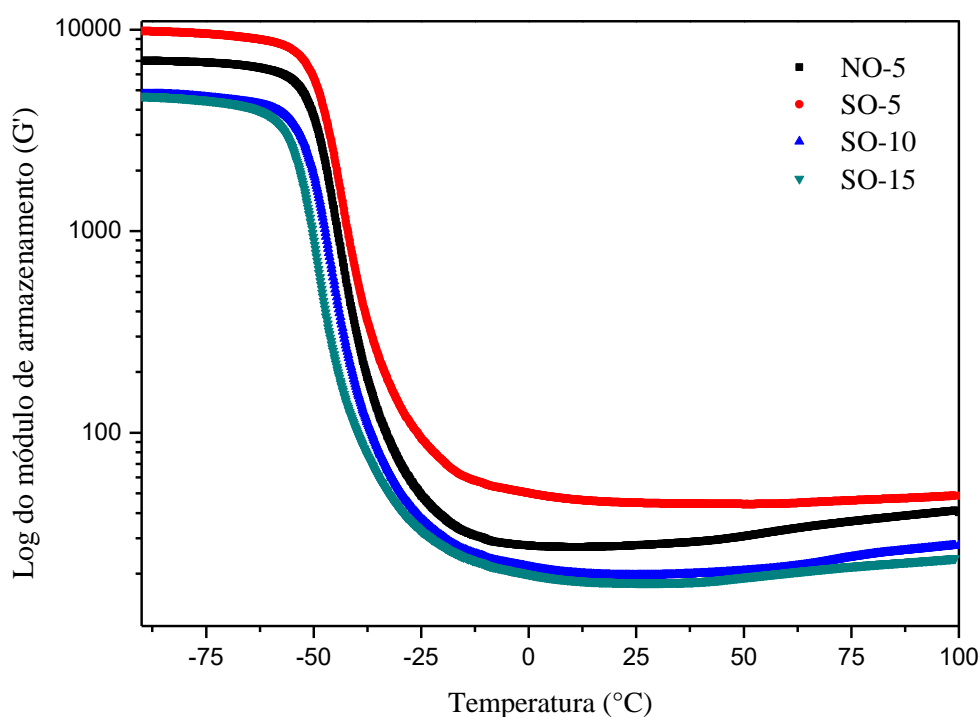
A Figura 14 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (parte elástica da resposta viscoelástica do polímero), a partir das quais será discutida a rigidez molecular de cada material antes e após as  $T_g$ 's.

Ao analisar os resultados obtidos pelas amostras NO-5 e SO-5 é observado que, apesar da mesma quantidade de óleo utilizada, o óleo naftênico apresentou maior redução na rigidez do composto, tanto acima quanto abaixo de  $T_g$ . Este resultado certifica o maior grau de reticulação alcançado pela amostra SO-5.

Comparando a rigidez molecular da amostra SO-10 com a amostra SO-5, foi observado que, apesar da amostra (SO-5) ter apresentado maior grau de reticulação, ela apresentou menor rigidez molecular. Isto mostra que o efeito plastificante ou lubrificante se sobressaiu em relação à densidade de ligações cruzadas.

Em relação às amostras com óleo de soja, foram observadas diferenças mais relevantes acima das  $T_g$ 's.

Quanto maior a concentração do óleo no composto, maior foi à mobilidade dos segmentos das cadeias presentes no NR, como era esperado.



**Figura 14:** Módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da temperatura das composições desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja.

---

### 2.10.5 Microscopia de força atômica

A análise no AFM proporcionou imagens de fase (Figura 15), sendo possível observar os diferentes materiais presentes em cada amostra. Garcia *et al.* (2015) [37], relata que a morfologia pode ser analisada pela diferença de cores nas imagens, sendo que essa diferença de cor representa a escala de dureza. Como as amostras são compostas na maior parte por borracha natural, sílica e óleos, foram observadas, dependendo da formulação, 2 ou 3 escalas de cores.

Como as cargas apresentam um formato esférico, chegou-se à conclusão de que as áreas mais claras representam os materiais mais rígidos (sílica), as áreas com tons intermediários representam a NR e o óleo de processamento, caso onde os óleos estão presentes entre as cadeias da borracha, e as áreas mais escuras (materiais menos rígidos ou materiais “moles”), que representam áreas com os de óleos de processamento que foram segregados da NR.

Para a amostra NO-5, que contem 5 phr de óleo naftênico, foi observada maior homogeneidade e melhor dispersão da sílica silanizada na matriz de borracha natural, o que não é visto nas amostras com óleo de soja.

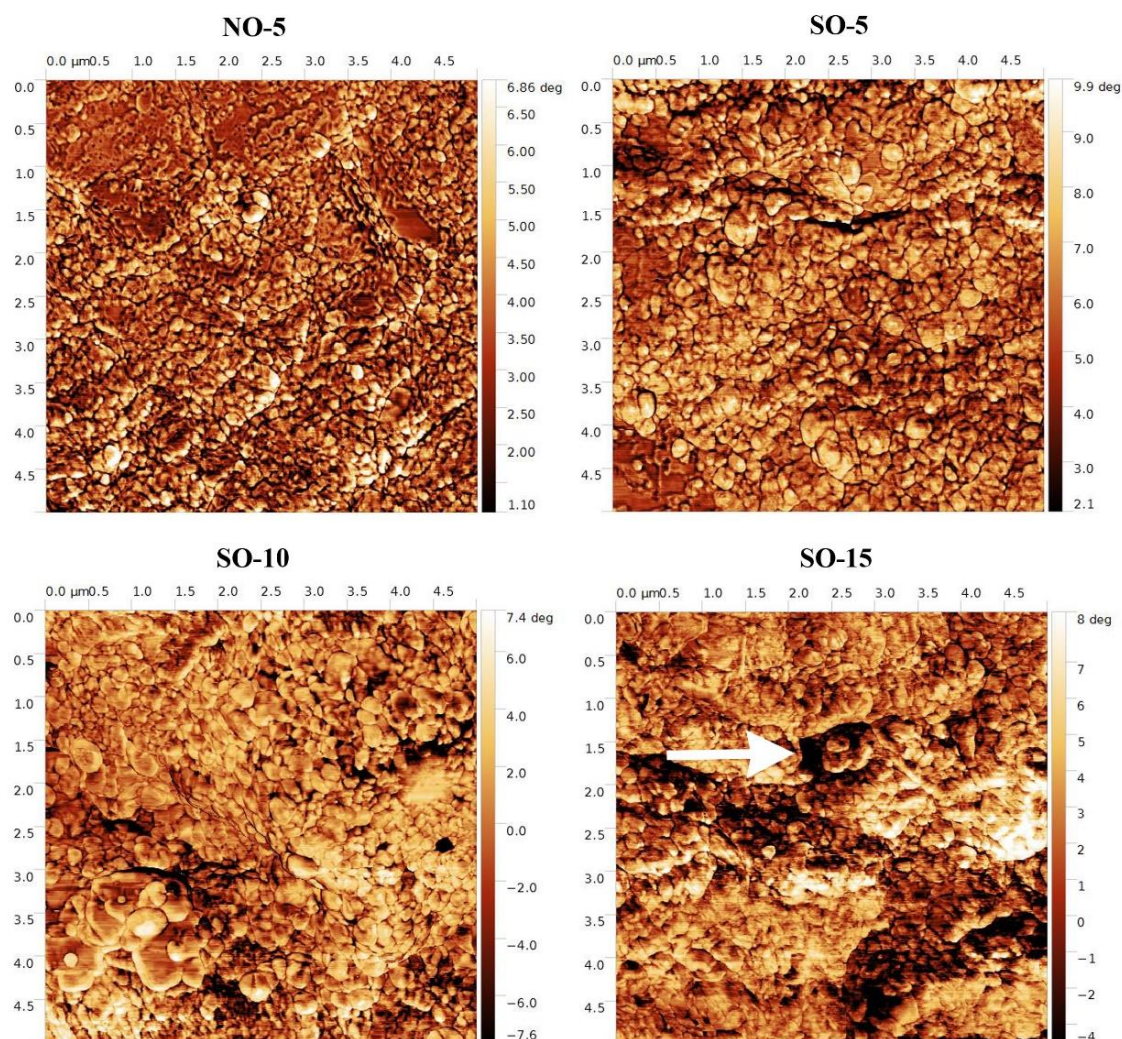
Quanto maior a quantidade de óleo de soja adicionada, pior foi a dispersão da carga no elastômero e foi possível observar também segregação dos óleos de soja na matriz de NR.

Supõe-se que, apesar do tratamento feito na carga (silanização) para melhorar sua compatibilidade com a matriz elastomérica, o processo de silanização também pode ter dificultado a dispersão das cargas, proporcionando sua agregação. Outra hipótese que pode estar acontecendo é que os aditivos de vulcanização podem ser solúveis no óleo de soja. A amostra SO-15 teve maior segregação de óleo, e foi à amostra que apresentou menor valor de densidade de ligações cruzadas; o que pode ter acontecido foi que parte dos aditivos de vulcanização tenham sido arrastados pelo óleo, gerando menores valores dessa propriedade.



Alguns trabalhos na literatura [38], [39] mostram que os óleos naturais ajudam na dispersão e distribuição das cargas no elastômero quando há algum tipo de interação entre o óleo/carga e óleo/matriz elastomérica.

Jayewardhana *et al.* [39] relataram o motivo da melhor dispersão de cargas com negro de fumo em misturas de óleos vegetais com a borracha natural. Neste caso, as interações entre as longas cadeias de ésteres de ácido graxo insaturadas do óleo vegetal com os grupos polares do negro de fumo presentes em sua superfície (fenol, carboxilas e lactonas) e a interação da parte não polar destes óleos com as moléculas do NR proporcionaram este resultado.



**Figura 15:** Imagens de AFM das amostras desenvolvidas com a substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja.

---

## 2.11 CONCLUSÕES

A partir do estudo da substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja em composições de borracha natural contendo sílica silanizada, foi concluído que:

- Os resultados da análise de TGA, permitiram concluir que o óleo de soja é mais termoestável que o óleo naftênico devido à presença de anti-oxidantes naturais no óleo de soja;
- Os resultados de vulcanização mostraram que todas as amostras desenvolvidas com o óleo de soja apresentaram variação significativa na cinética de cura em comparação com aquela preparada com óleo naftênico. O tempo de pré-cura, e o tempo ótimo de cura tiveram aumento quando foi incorporado o óleo de soja;
- Os valores de torque mínimo, que representam diretamente a viscosidade e a rigidez da composição, tiveram diminuição ao se substituir o óleo naftênico pelo óleo de soja;
- A sílica, devido a sua má distribuição no polímero quando adicionada no composto com óleo de soja, encapsulou os reagentes de vulcanização, tendo como consequência uma menor densidade de ligações cruzadas na borracha vulcanizada devido à má dispersão da carga de sílica, o que foi comprovado pelas análises de AFM. Houve segregação do óleo de soja, podendo ter arrastado aditivos de vulcanização no processo, o que também pode ter contribuído para uma menor densidade de ligações cruzadas;
- Os resultados indicam que o óleo de soja é um bom auxiliar de processamento alternativo no lugar de óleos naftênicos à base de petróleo, porém no caso da sílica silanizada o óleo de soja prejudicou a dispersão de carga, gerando compostos com aglomeração das mesmas.

---

## CAPÍTULO 3

### USO DE DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR COMO ATIVADOR DE VULCANIZAÇÃO

---

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Atualmente é conhecida a grande importância dos materiais elastoméricos principalmente, devido à ampla utilização que os mesmos têm. Eles possuem propriedades específicas, como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e à corrosão, que os distinguem dos outros materiais. Sua estabilidade e propriedades mecânicas únicas resultam do processo de vulcanização, através do qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas [40]–[42].

Para que se desenvolva um material elastomérico precisa-se que ocorra a adição de vários componentes, tais como: plastificantes, cargas reforçantes, enxofre, sais metálicos, entre outros, sendo esses convertidos, através do processo de vulcanização em artefatos úteis do ponto de vista de aplicações [3].

Os ativadores do processo de vulcanização, são aditivos empregados para tornar o processo de cura com enxofre e aceleradores mais eficiente [3]. Um desses componentes é o ZnO, que juntamente com o ácido esteárico é considerado indispensável para a vulcanização com enxofre. Recentemente a redução de ZnO em compostos de borracha tornou-se uma questão importante por causa da preocupação com os níveis de zinco detectados em rodovias da Europa e dos efeitos nocivos do zinco para os organismos aquáticos [43].

De acordo com dados coletados recentemente em vários ecossistemas ao redor do mundo, a União Européia e a EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana) classificou o ZnO como um produto perigoso para o ambiente [44]. Portanto a redução do teor

---

de óxido de zinco, em compostos elastoméricos, é importante para minimizar a sua presença principalmente em fontes de água diminuindo assim seu impacto ambiental [45].

O estudo de novos aditivos de fontes sustentáveis em substituição àqueles comumente utilizados, vem se difundindo cada dia mais [4], [5].

O presente trabalho tem como objetivo estudar o desenvolvimento de formulações elastoméricas com a adição de resíduo oriundo da cana de açúcar em substituição ao óxido de zinco e o ácido esteárico.

O material derivado da cana de açúcar utilizado neste trabalho apresenta as seguintes características:

- Derivado da cana de açúcar, composto por 25,6% de Zn na forma de carboxilato de zinco. Este componente tem características definidas em sua estrutura de forma a substituir o óxido de zinco e a estearina, com uma redução prevista de 45% na quantidade a ser utilizada (considerando a soma de ZnO e ácido esteárico). Será utilizado para substituir o ZnO e o ácido esteárico, com a vantagem de utilizar menos Zn contribuindo assim para a diminuição de seu impacto ambiental e preservação da fauna aquática.

O emprego de técnicas de processamento já consolidadas no grupo de pesquisa tornou o projeto tecnicamente viável do ponto de vista de execução. Uma vez que pode haver ganhos em relação ao custo/produção destes materiais com a adição dessa matéria-prima, é de vital importância o conhecimento do ciclo de processamento do material para o delineamento adequado de sua aplicação final.

Por fim, o efeito de materiais de fontes celulósicas em formulações elastoméricas é um fator relevante que pode determinar e promover sua utilização como um novo produto no mercado.

---

### 3.2 Ativadores do processo de vulcanização

Usualmente, as composições de elastômeros empregam como ativadores um óxido metálico na proporção de até 5 partes por cem de borracha (phr) e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3 phr. Um aumento na concentração de ácido graxos e, conseqüentemente um aumento na concentração de Zn, provoca um aumento da taxa global das reações de vulcanização.

O ZnO e o ácido esteárico são considerados ativadores indispensáveis para o sistema de vulcanização com enxofre e constituem o sistema mais utilizado pelas empresas [3], [46].

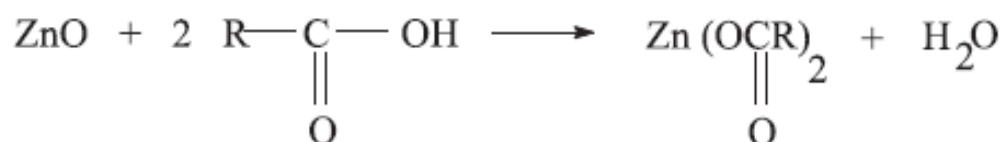
#### 3.2.1 Óxido de zinco, ZnO

O óxido de zinco é encontrado praticamente de forma universal nos compostos de borracha vulcanizados por enxofre. Ele reage com a maioria dos aceleradores para formar compostos de zinco altamente reativos, pela formação do composto de coordenação de zinco com os diferentes aceleradores, sendo fundamental para se obter uma eficiente cura [47].

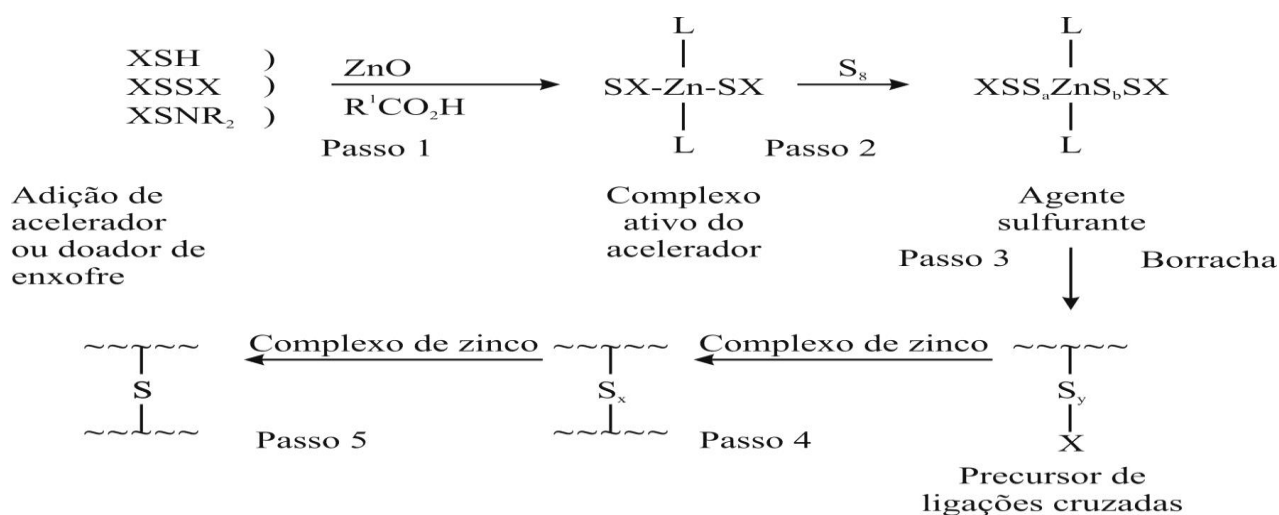
A eficiência de reticulação da borracha natural é largamente aumentada quando o ZnO está presente. Além do seu papel como ativador para a vulcanização com enxofre, há evidências de que a inclusão de ZnO em um composto melhora as propriedades de resistência à abrasão e à deformação [47].

O ácido esteárico e o ZnO, quando aquecidos, reagem entre si formando estearato de zinco (Figura 16). Assim, durante a vulcanização, pode ocorrer a formação de complexos com os aceleradores orgânicos e, desta forma, promover uma satisfatória rede de ligações cruzadas polissulfídicas e monossulfídicas na cadeia do elastômero, nas condições de temperatura, pressão e tempo deste processo [48], como é visto esquematicamente na Figura 17. Então, é

esperado que o estearato de zinco possa ter um efeito importante sobre a vulcanização da borracha.



**Figura 16:** Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco [49].



**Figura 17:** Rota geral para o processo de vulcanização com aceleradores e enxofre; X= resíduo de acelerador, L= ligante (nitrogênio básico ou carboxilato de zinco) [50].

Na Figura 17 a reação de vulcanização acelerada por enxofre foi dividida em 5 etapas, conforme descrito abaixo:

**Passo 1-** Um complexo ativo do acelerador é formado através da interação entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco [40].

**Passo 2-** Esse complexo reage com o enxofre, através da abertura do anel de  $\text{S}_8$ , formando um agente sulfurante [40].

---

**Passo 3-** Posteriormente o agente sulfurante reage com as cadeias da borracha, formando um precursor de ligações cruzadas, que é um polissulfeto ligado a um fragmento de molécula do acelerador, pendente na cadeia principal da borracha [40].

**Passo 4-** formação de ligações cruzadas polissulfídicas.

**Passo 5-** Com a decomposição dos precursores, a formação de espécies que não contribuem para a formação de ligações cruzadas, como sulfetos cíclicos dienos e trienos conjugados e grupos monossulfídicos pendentes, podem ser observados. Após a rede de ligações cruzadas formadas sofre maturação, ocorrendo diminuição no tamanho das ligações, levando a ligações di e monossulfídicas [40].

O estearato de zinco é um típico exemplo de sal orgânico, sendo insolúvel em água e em solventes polares, tais como álcool e éter. Quando adicionado diretamente ao composto, ele é também um poderoso agente desmoldante, lubrificante e pode ser utilizado em substituição ao ácido esteárico e óxido de zinco de uma composição elastomérica, porém com menor eficiência e maior custo [48].

De acordo com a diretiva Européia EEC n. 1272/2008, a redução dos níveis de zinco no meio ambiente se tornou muito importante, visto os efeitos tóxicos aos organismos aquáticos. O óxido de zinco é classificado como perigoso ao meio ambiente e muito tóxico, podendo causar efeitos adversos em longo prazo ao ambiente aquático [51].

É interessante a diminuição dos níveis de ZnO nos compostos elastoméricos, não somente para o meio ambiente, mas por razões econômicas também. Essa atitude auxilia no sentido de proteger o meio ambiente, dando origem a uma demanda por produtos que impliquem em um mínimo de impacto ambiental [47].

Atualmente existem estudos que buscam tecnologias para reduzir os níveis de zinco e ZnO de compostos elastoméricos. Experimentos incluindo utilização de carboxilatos de zinco alternativos, ativadores baseados em outros tipos de óxidos metálicos, ZnO ativo com

---

nanopartículas com elevada área superficial e novos ativadores que não incluem metais pesados ou que os usem moderadamente têm sido propostos [47].

Em geral, estas estratégias têm se mostrado sem clara vantagem sobre o uso do ZnO convencional, ou em comprometimento a segurança do processo ou as propriedades físicas desejáveis inerentes ao sistema de ativação de cura com estearato de zinco [47], [52].

Helaly *et al.* [48], estudaram as características de cura e as propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural com estearato de zinco como ativador de vulcanização em substituição ao ZnO e ácido esteárico na presença de diferentes cargas.

O tempo de pré-vulcanização e o tempo de vulcanização apresentaram um aumento com o incremento do teor de estearato de zinco incorporado, devido a reação entre o ácido esteárico e o ZnO, que ao serem aquecidos, reagem entre si formando complexos e consequentemente promovendo uma satisfatória rede de ligações cruzadas.

O torque máximo, por sua vez, diminuiu com o aumento do teor de estearato de zinco, que segundo o autor, pode ser justificado pelo efeito plastificante do mesmo, que não impediu a formação de ligações cruzadas. Em relação às propriedades mecânicas, observaram que o módulo a 100% e 200% de alongação, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, módulo de *Young* aumentaram, enquanto a energia de ruptura diminuiu.

Heideman *et al.* [47], Henning *et al.* [52] e Pysklo *et al.* [51] usaram complexos de zinco e óxidos metálicos alternativos como ativadores de vulcanização com presença de enxofre, monometacrilato de zinco e ZnO ativo com nanopartículas, respectivamente. O uso de estearato e de glicerato de zinco, demonstrou que este último é um melhor substituto para o ZnO como ativador em sistemas de vulcanização por enxofre, sem prejudicar as características de cura e provocando um aumento na densidade de ligações cruzadas dos compostos.



---

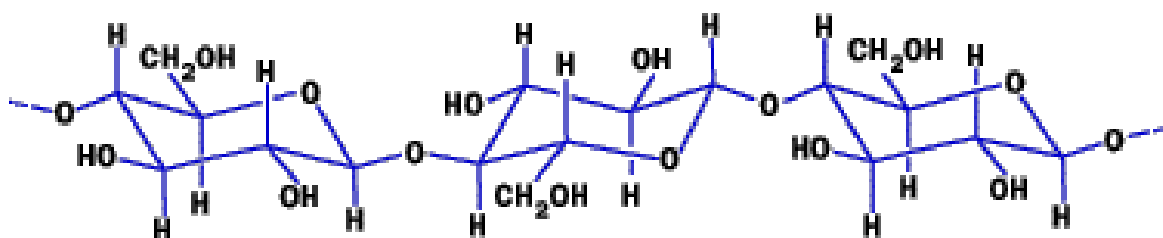
Gujel *et al.* [4], [5] estudaram o efeito de um ativador de vulcanização proveniente da cana de açúcar em substituição ao ZnO e ao ácido esteárico em matriz de EPDM. As propriedades reométricas com a incorporação de 4 phr foram afetadas significativamente, ocasionando uma redução de 75% do teor de zinco; essa composição apresentou um tempo de segurança superior a amostra controle, garantindo menores problemas durante o processo. Esse resultado também foi comprovado pelos maiores valores da taxa de vulcanização (CRI), que é muito interessante do ponto de vista tecnológico, permitindo que os artefatos sejam obtidos em menores tempos, acarretando em economia de processo.

Em relação a seu impacto ambiental, os produtos à base de zinco podem ingressar nos ecossistemas aquáticos de maneira indireta, por meio da erosão do solo, pelo vento, no ato da pulverização dos agrotóxicos, escoamento de água de chuva e contaminações dos lençóis freáticos. O zinco pode ser liberado no meio ambiente através da borracha durante a produção, utilização e reciclagem, principalmente de pneus. Uma fonte potencial de zinco na água e nos solos é o pó de borracha gerado durante o desgaste de pneus nos pavimentos [45].

Desta forma, a redução dos níveis de zinco, nos compostos elastoméricos, tem como objetivo principal minimizar o impacto ambiental. A ação nociva de alguns sais metálicos é nitidamente interna ou intracelular, porém a dos metais pesados, conhecidos pela sua elevada toxicidade, parece ser principalmente externa. Metais como o zinco e o cobre provocam a coagulação do muco sobre as brânquias dos peixes, causando asfixia. Esta constitui uma das causas mais frequentes de intoxicação de peixes em rios de zonas agrícolas [44], [52].

### 3.3 CELULOSE

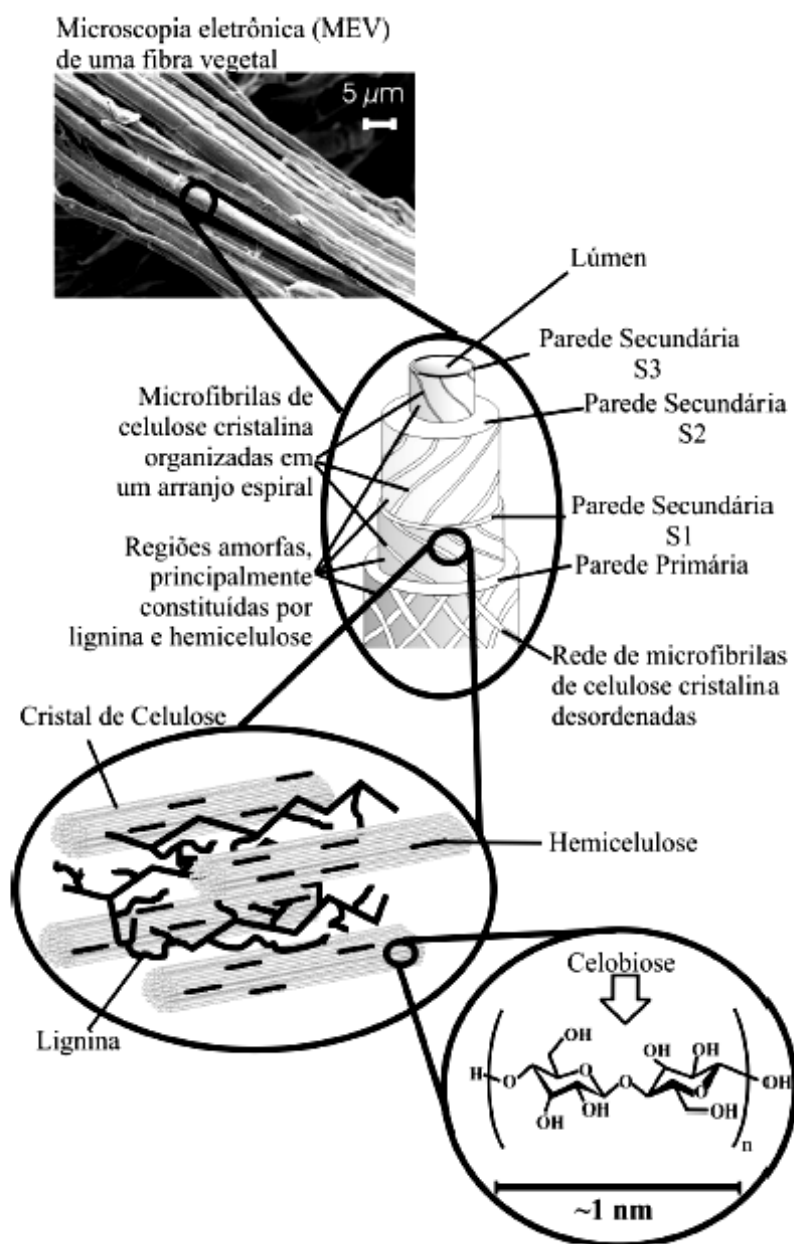
A celulose é o polímero mais abundante da terra, sendo sua fonte oriunda principalmente das plantas. A Figura 18 representa a estrutura da celulose.



**Figura 18:** Estrutura química da celulose [53].

A celulose pode assumir diversas formas cristalinas, dependendo de sua origem e tratamento químico [53], [54].

A Figura 19 apresenta a estrutura hierárquica típica das fibras naturais [55]. Para que se possa chegar a nanoestruturas discretas, a celulose de origem natural deve passar por etapas de branqueamento e tratamentos químicos e/ou físicos específicos. Por exemplo, a forma mais comum de se obter nanocristais de celulose é através da hidrólise ácida. Já as nanofibrilas de celulose são obtidas normalmente por via mecânica (cisalhamento, pressão, ultra-som) com ajuda ou não de agentes químicos.

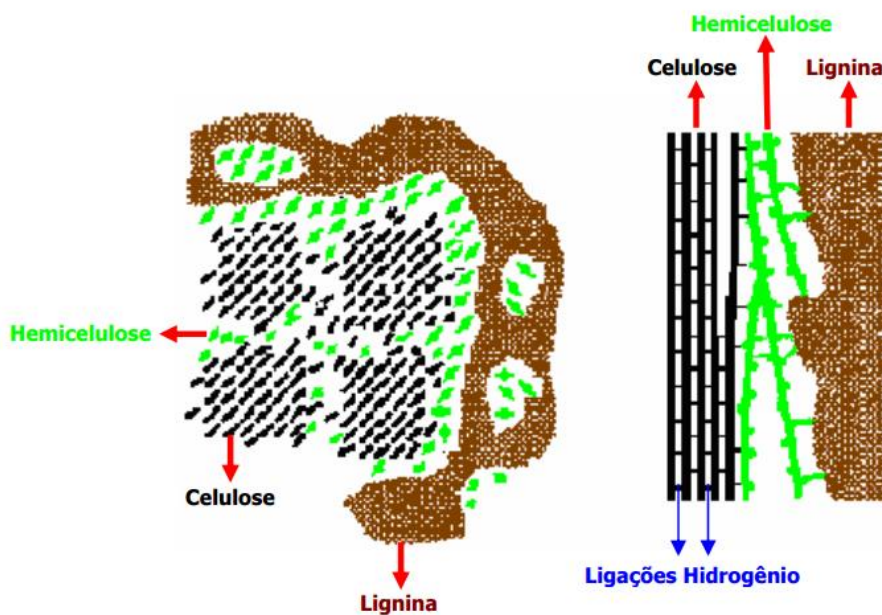


**Figura 19:** Estrutura hierárquica de fibra lignocelulósica (a imagem de MEV se refere à fibra de eucalipto [55]).

A interação entre as moléculas de celulose é bastante forte devido à existência de ligações de hidrogênio formadas pelos grupos OH da cadeia, sendo um material com alto módulo de Young e resistência mecânica.

Apesar de conferir à celulose excelentes propriedades mecânicas, a existência dos grupos OH tornam as moléculas altamente hidrofílicas, o que significa, entre outras coisas, que este material apresenta uma baixa interação com a borracha natural, altamente hidrofóbica (apolar) e tendência à aglomeração pela formação das ligações de hidrogênio [56].

A parede celular de todos os vegetais é composta por fibras de celulose em um matriz lignocelulósica. Outros componentes dessa matriz são a hemicelulose e a lignina. A Figura 20 mostra, de maneira esquemática, um modelo dos componentes macromoleculares na parede celular das fibras naturais. Pode-se observar que as mesmas não apresentam uniformidade, devido a vários fatores como idade da planta, origem e clima. Esses constituintes influenciam diretamente a composição química e a estrutura da fibra de celulose [56].



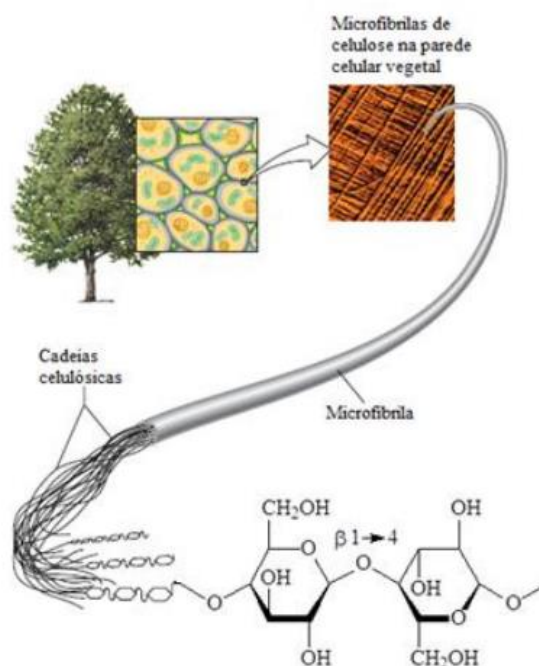
**Figura 20:** Modelo esquemático da parede celular [56].

Na Tabela 8 tem-se as variadas proporções de celulose, hemicelulose e lignina, dependendo da espécie vegetal de origem.

**Tabela 8:** Composição química de vários tipos de matérias-primas lignocelulósicas [57].

Fonte	Composição %			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extratos
Madeira (Eucalipto)	43-47	25-35	16-24	2-8
Bagaço de cana	40	30	20	10
Sabugo de milho	45	35	15	5
Algodão	95	2	1	0,4
Linho	63	12	3	13
Juta	71	14	13	2
Sisal	73	14	11	2
Palha de trigo	30	50	15	5

A celulose constitui-se por cadeias macromoleculares lineares, formadas por monômeros de  $\beta$ -D-glicopirranose, também chamados de unidades de anidroglicose (UAG), unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4, reunidas em conjuntos de aproximadamente 36 cadeias que se agregam lado a lado para formar microfibrilas (Figura 21) [57].

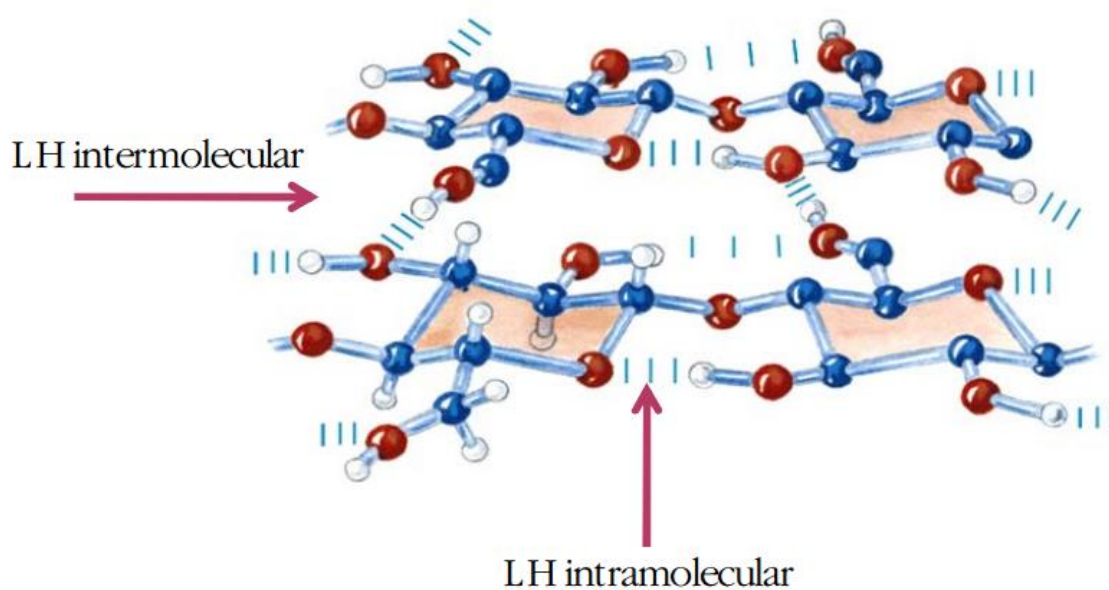


**Figura 21:** Esquema representativo das microfibrilas de celulose. Adaptado de Nelson e Cox [58].

As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. As ligações de hidrogênio intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxila da mesma molécula, enquanto as intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, como representado na Figura 22.

O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal.

As cadeias de celulose se agregam, via as ligações intermoleculares, formando as micro-fibrilas, que por sua vez, agregam-se formando as fibrilas que se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das células das plantas.



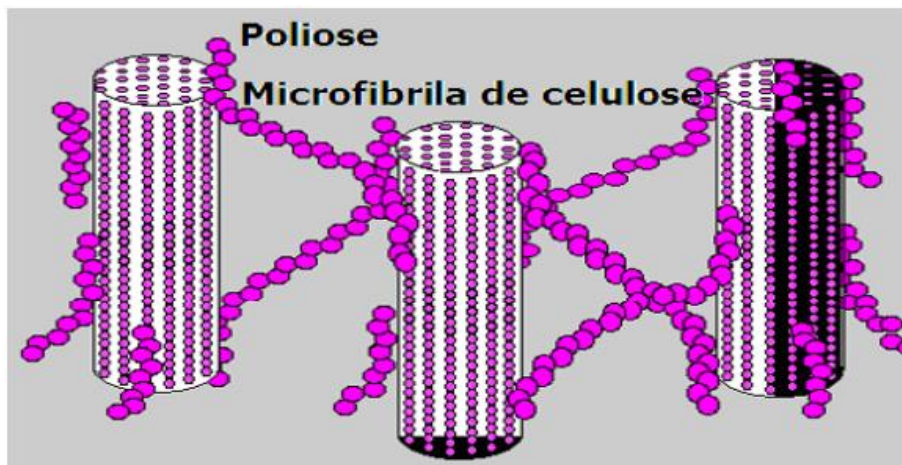
**Figura 22:** Representação das ligações de hidrogênio (LH) presentes na estrutura da celulose [57].

### 3.3.1 Hemicelulose

A hemicelulose promove a flexibilidade das plantas. O termo hemicelulose (ou poliose) refere-se a um grupo de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molar, que atua como agente de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas [59].

São compostas por um ou mais tipos de açúcar, contendo 5 ou 6 átomos de carbono, e classificadas de acordo com sua composição (como por exemplo galactoglucomanana, arabinogalactana, etc). Também contêm grupos substituintes acetil e metil. A hemicelulose tem uma configuração irregular e ausência de cristalinidade, motivo pelo qual absorve água facilmente, contribuindo para o aumento de flexibilidade das fibras assim como para o aumento da área específica ou de ligação das fibras [59].

Na Figura 23 se mostra as ligações polioses com celulose.



**Figura 23:** Ligações polioses com celulose [55], [60], [61].

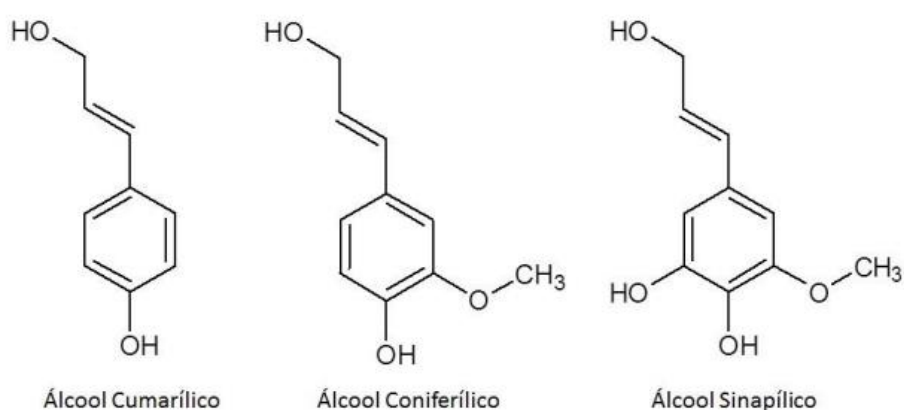
A hemicelulose mais encontrada no bagaço de cana de açúcar é a xilana, sendo o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza. A xilana do bagaço apresenta uma cadeia linear constituída de unidades D-xilopiranosil com ligações  $\beta$ -D-(1,4), podendo ser substituída com  $\alpha$ -L-arabinofuranosil no carbono 2 e 3, sendo que outros grupos funcionais

(O-acetil e 4-O-metil-glucuronil) competem por estas mesmas duas hidroxilas secundárias [59]–[63].

### 3.3.2 Lignina

A lignina, juntamente com a hemicelulose, preenche os espaços entre as fibras de celulose, além de atuar como material ligante entre os componentes da parede celular. Sua estrutura é altamente complexa e não-uniforme, sendo um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol [55], [62], [63].

A lignina é um biopolímero formado pela polimerização de três diferentes precursores fenilpropanóides monoméricos: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que se caracterizam por possuírem um anel aromático com diferentes substituintes, estes precursores estão representados na Figura 24. A lignina possui interação parcial covalente com a hemicelulose e interação secundária com a celulose [60], [62], [63].



**Figura 24:** Estrutura dos álcoois precursores da lignina [55].



---

A lignina é um material de baixa densidade e abrasividade, com características interessantes para o uso como carga em substituição a cargas inorgânicas. Com certos polímeros, em formulações adequadas, a lignina pode formar compósitos parcial ou até completamente biodegradável [64].

Além disso, em virtude de sua natureza fenólica, espera-se que a lignina aumente a resistência de materiais poliméricos em relação à oxidação, irradiação e exposição a temperaturas elevadas. Trabalhos vêm sendo publicados na literatura, reportando a utilização de lignina como estabilizante para plásticos e borrachas, nos quais a lignina atua como antioxidante ou modificador das propriedades mecânicas.

Fernandes e colaboradores [65] determinaram que blendas de poli (vinil álcool) e lignina ou derivados de lignina possuem maior estabilidade térmica em comparação aos componentes puros e, ainda, que a lignina atua como agente antioxidante retardando a foto-oxidação do material quando exposto à radiação UV.

Uma das principais funções da lignina é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais, sendo sempre encontrada em combinação com a celulose [66]. Além disso, a lignina possui um caráter mais hidrofóbico do que a celulose.

Como a lignina possui grupos hidroxila polares e estruturas apolares (anéis aromáticos), acredita-se que a lignina pode ter um papel importante aumentando a adesão fibra/matriz e, com isso as propriedades mecânicas do compósito podem ser melhoradas [66][67]. Essas características, além da grande disponibilidade deste material na natureza, demonstram o potencial da lignina em atuar como um agente compatibilizante entre a fibra natural, que é hidrofílica, e a matriz polimérica hidrofóbica [66].

---

### 3.4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.4.1 Materiais

As matérias-primas para o desenvolvimento deste estudo foram cedidas pela empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda. de Caxias do Sul – RS.

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Borracha natural (NR) do tipo GEB 10, comercializada por Borrachas Quirino, com viscosidade Mooney em torno de 87 ML 1+4 a 100 °C.

- Óxido de zinco da empresa Agrozinco Indústria e Comércio Ltda. -  
Ácido esteárico da empresa Proquitech Indústria de Produtos Químicos S/A.

- Óleo Naftênico: óleo naftênico Agecom 600N da Agecom produtos de petróleo. Possui densidade relativa em 0,9 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fulgor em 200 °C e viscosidade cinemática entre 130 – 150 cSt.

- Enxofre da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda.
- 2,2-Dibenzotiazil Disulfeto (MBT) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

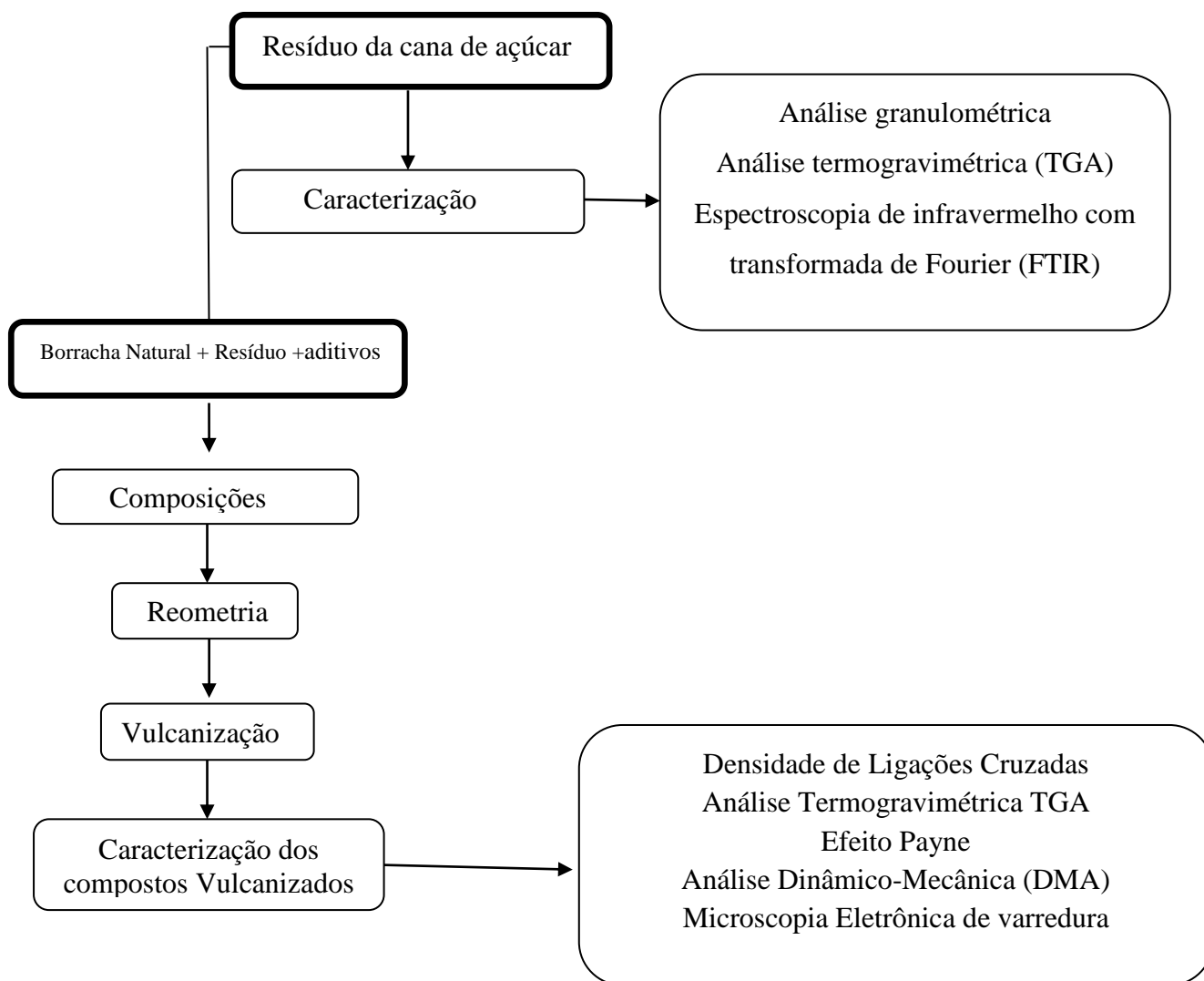
- Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

- Sílica silanizada (GR COUPSIL® 8113/8113) da empresa Evonik.

A celulose derivada da cana de açúcar foi cedida pela empresa Química Madater Indústria e Comércio Ltda. de Estância Velha – RS. Ela é composta por 25,6% de Zn na forma de carboxilato de zinco. Este componente tem características definidas em sua estrutura de forma a substituir o óxido de zinco e a estearina, com uma redução de 45% na quantidade a ser utilizada (considerando a soma de ZnO e ácido esteárico). Será utilizado para substituir o ZnO e o ácido esteárico, buscando-se utilizar menos Zn e reduzindo assim seu impacto ambiental.

### 3.5 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o estudo do derivado da cana de açúcar está demonstrada no fluxograma da Figura 25:



**Figura 25:** Fluxograma da parte experimental da etapa 2.

---

### 3.6 Caracterização do derivado da cana de açúcar

Para melhor compreender a influência desse derivado como auxiliar de processamento das formulações propostas, alguns testes foram realizados a fim de compreender a sua composição química e sua estrutura.

#### 3.6.1 *Análise granulométrica*

A distribuição do tamanho de partícula do derivado da cana de açúcar foi determinada através de análise granulométrica, de acordo com a norma ASTM D 5644-01, utilizando peneiras de 35, 48, 100, 150, 200 e 270 mesh.

#### 3.6.2 *Análise termogravimétrica (TGA)*

É uma análise térmica na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, estimando-se desta forma as reações de decomposição/degradação nos diferentes tipos de materiais utilizados e também permite uma análise de composição da amostra [68].

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a composição parcial do derivado da cana de açúcar, a partir da perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu – modelo TGA-

---

50. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio, na faixa da temperatura ambiente até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para determinar a estrutura química do material estudado. As análises foram realizadas com 64 varreduras e uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , em um espectrofotômetro Nicolet 6700. As amostras analisadas foram preparadas em KBr, maceradas em graal de ágata, prensadas na forma de pastilhas e analisadas.

## 3.7 Desenvolvimento das Composições

As formulações desenvolvidas estão apresentadas na Tabela 9. Foi utilizada uma formulação controle ao longo do estudo, esta formulação foi a mesma do capítulo 2 e que continha o óleo naftênico. As amostras foram desenvolvidas em um misturador do tipo *Banbury* da marca Copé, numa quantidade de 1,20 kg por mistura, com velocidade dos rotores de 50 rpm, com temperatura de descarga de  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após o misturador interno, a mistura foi homogeneizada e os componentes de vulcanização foram incorporados em um misturador de rolos de laboratório da marca Prenmar, na temperatura de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 9:** Formulação das composições estudadas com a adição de derivado da cana de açúcar.

Ingredientes (phr)	Amostra Controle	3 phr de derivado da cana de açúcar	5 phr de derivado da cana de açúcar
NR	100	100	100
Óxido de zinco	5	-	-
Ácido esteárico	1	-	-
Sílica Silanizada	50	50	50
Enxofre	2,5	2,5	2,5
MBT	2	2	2
TMTD	0,5	0,5	0,5
Óleo Naftênico	5	5	5
Derivado da cana de açúcar	-	3	5

\*MBT 2,2-Dibenzotiazil Disulfeto\* TMTD Dissulfeto de tetrametiltiuram

### 3.8 Caracterização das misturas

#### 3.8.1 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos de acordo com sessão **2.8.1** (Capítulo 2) desse trabalho.

#### 3.8.2 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de reticulação [X] foi determinada de acordo com a sessão **2.8.3** (capítulo 2) desse trabalho.

---

### 3.8.3 Análise Termogravimétrica TGA

Para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos desenvolvidos com a adição do derivado da cana de açúcar, análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu – modelo TGA-50. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (fluxo 50 mL/min) da temperatura ambiente até 700 °C a uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min. Para cada medida a quantidade de aproximadamente 10 mg de material foi utilizada.

### 3.8.4 Efeito Payne

A adição de carga em materiais elastoméricos modifica drasticamente as propriedades físicas do mesmo, afetando também as propriedades viscoelásticas e dinâmico mecânica [69], [70]. O efeito Payne está diretamente relacionado com as propriedades dinâmicas do elastômero vulcanizado [71], [72].

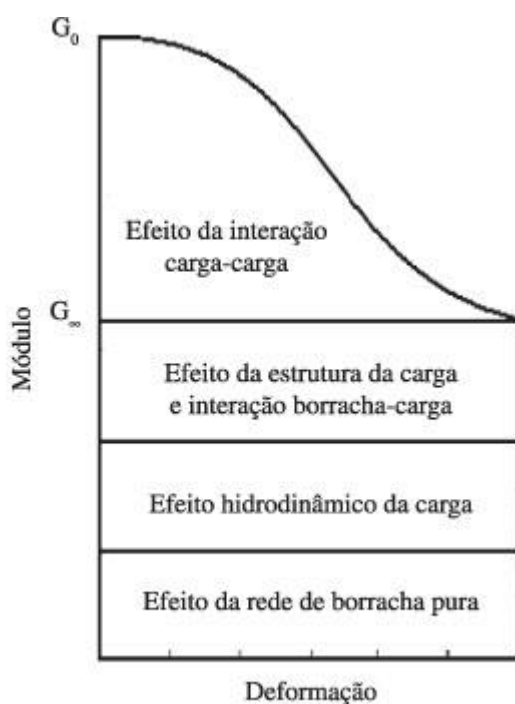
Payne descobriu que a estrutura da rede tridimensional construída pela agregação de partículas de cargas, como o negro de fumo, com comportamento similar para sílica e argilas, é um dos fatores responsáveis pelo desempenho dinâmico de artefatos elastoméricos.

As estruturas formadas pelas cargas (interação carga-carga) é um dos fatores dominantes no aumento da histerese, e está diretamente relacionada à quebra e reconstituição dessas estruturas de agregados secundários em compostos de borrachas com cargas.

Segundo o modelo de Payne o reforço é o somatório das contribuições do efeito da rede de borracha sem carga, do efeito hidrodinâmico da carga, das interações borracha-carga e carga-carga (Figura 26). As análises foram realizadas em um analisador de processamento de borracha (*Rubber Process Analyser- RPA 2000*) da Alpha Technologies) no instituto de Macromoléculas Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

O RPA é um equipamento dinâmico-mecânico que foi projetado para medir de maneira simples e rápida as propriedades viscoelásticas de materiais elastoméricos em uma larga faixa de temperatura, deformação e frequência.

O RPA tem a vantagem de permitir com um mesmo procedimento quantificar propriedades dinâmicas de compostos vulcanizados ou não. O módulo elástico foi obtido em função da variação da deformação, de 0 a 420% para o cálculo do efeito Payne nas composições não vulcanizadas.



**Figura 26:** Efeito das contribuições no reforço segundo Payne [73].

### 3.8.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi realizada de acordo com sessão **2.8.4** (Capítulo 2) desse trabalho.



### 3.8.6 *Microscopia Eletrônica de varredura*

A caracterização da morfologia das amostras foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura FESEM JMS-6701F, JEOL. As amostras foram fraturadas em Nitrogênio e, posteriormente, revestidas com uma fina camada de ouro com a finalidade de evitar o acúmulo de carga eletrostática na superfície do material.

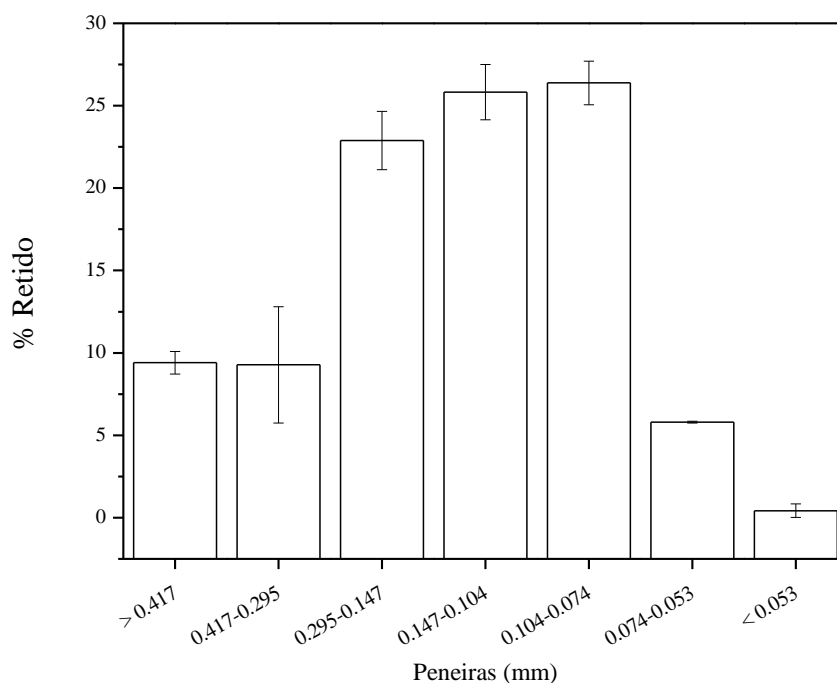
### 3.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização do derivado da cana de açúcar e a caracterização dos compostos desenvolvidos com diferentes teores deste material.

#### 3.10 Caracterização da matéria-prima de fonte renovável (derivado da cana de açúcar)

##### 3.10.1 Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica para o derivado da cana de açúcar estão apresentados na Figura 27.



**Figura 27:** Distribuição do tamanho de partícula do derivado da cana de açúcar.

Verificou-se que na distribuição do tamanho de partícula a maior proporção de celulose encontra-se na faixa de 100 a 200 mesh (0,295 a 0,074 mm).

---

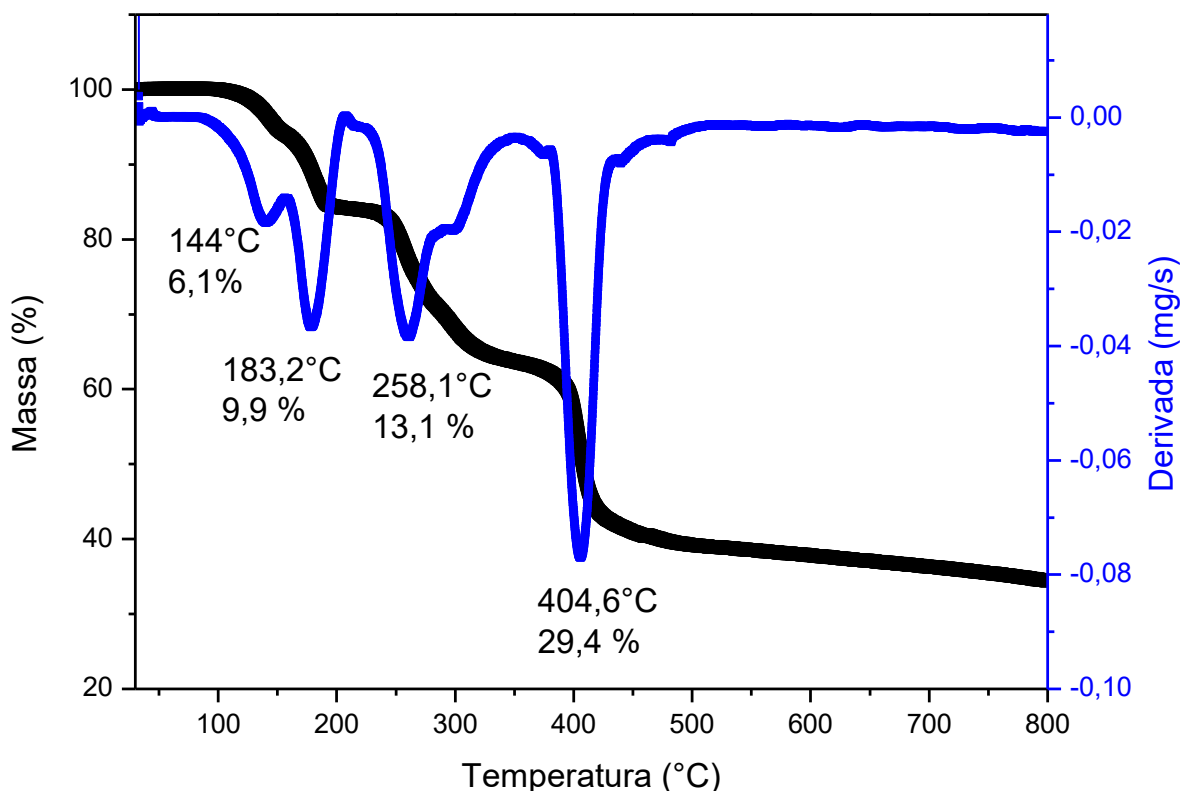
Apenas 9% das partículas possuem tamanho superior a 0,417 mm e 0,42% possuem tamanho inferior a 0,053 mm. Segundo a literatura o derivado pode ser classificado como pó [74].

### **3.10.2 Análise termogravimétrica (TGA)**

A composição parcial do derivado celulósico foi determinada através da análise termogravimétrica (TGA).

De acordo com a Figura 28, na análise realizada sob fluxo de N<sub>2</sub>, quatro eventos de perda de massa foram observados. A primeira perda de massa ocorreu a 144 °C, correspondente à decomposição de água intramolecular presente na amostra (6,1%).

A segunda perda mássica, a 182,4 °C (9,9%) que segundo literatura [75] correspondente à degradação da hemicelulose. A 258,1 °C ocorreu à terceira perda, correspondente à decomposição do ácido esteárico (13,1%) [76]. A quarta perda mássica, a 296,6 °C foi referente à decomposição da celulose presente na amostra (7,2%) e a quinta perda mássica, a 404,6 °C, foi referente à decomposição da lignina (29,4%) [76]. Observa-se que existe uma grande quantidade de lignina, superior até mesmo à quantidade de celulose.



**Figura 28:** Curva de TGA do derivado da cana de açúcar, sob fluxo de N<sub>2</sub>.

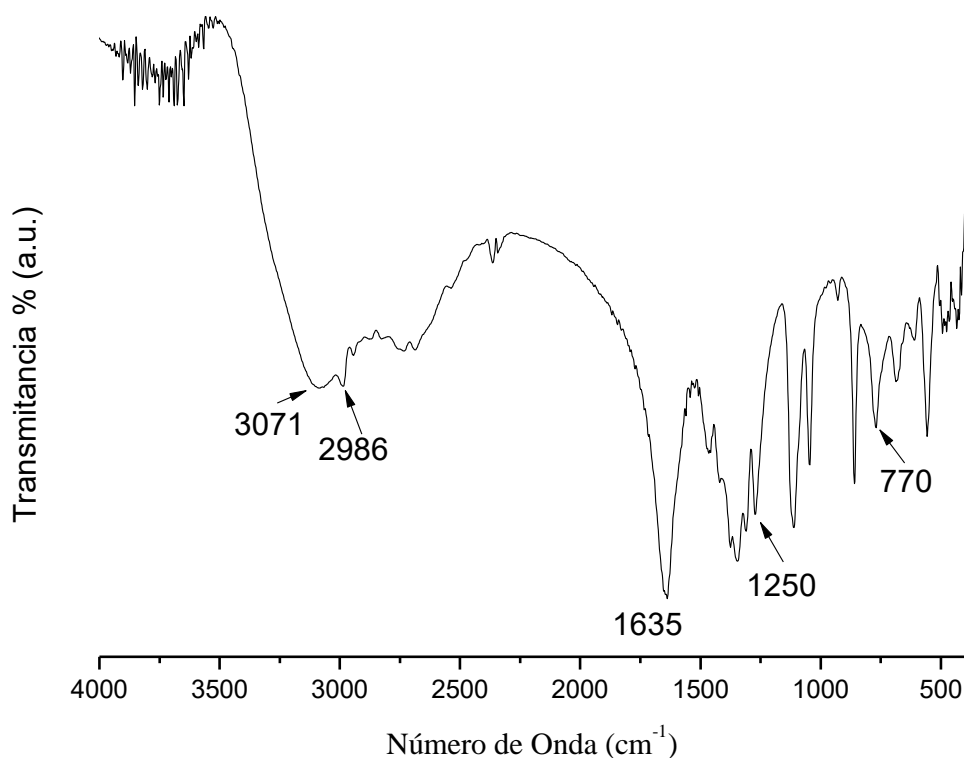
### 3.10.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR foi utilizada para verificar a estrutura química da matéria prima de fonte renovável. A Figura 29 apresenta o espectro de FTIR do derivado da cana de açúcar. Para esta amostra, a absorção na região de  $3071\text{ cm}^{-1}$  está associada à deformação axial dos grupos C-H presentes na estrutura do anel aromático da fibra [77], [78], e a presença de lignina. Absorção em  $1600\text{ cm}^{-1}$  está associada a vibrações de estiramento das ligações C=C do anel aromático no plano.

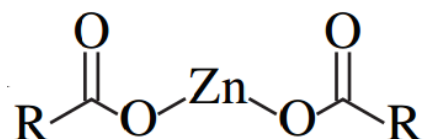
A presença de grupos C-H pode ser determinada pela análise na região de  $1635\text{ cm}^{-1}$ .

Na região de  $1635\text{ cm}^{-1}$ , a banda é atribuída ao estiramento dos grupos C=O e acetil da hemicelulose, respectivamente [78]. Além disso, essa mesma região é característica típica da presença de lignina.

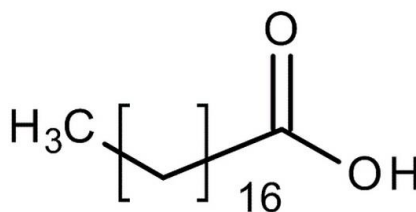
Bandas características próximas de  $770\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular dos hidrogênios do anel aromático da lignina presente nas fibras do derivado da cana de açúcar [34], [77], o pico na região de  $770\text{ cm}^{-1}$  também está relacionado à deformação angular assimétrica no plano ou torcedura ( $\rho\text{CH}_2$  – rocking das metilenas) [79], demonstrando uma estrutura típica de um carboxilato de zinco (Figura 30) com a presença de ácido esteárico (Figura 31).



**Figura 29:** Espectro de FTIR para o derivado da cana de açúcar.



**Figura 30:** Estrutura do carboxilato de Zinco [80].



**Figura 31:** Estrutura do ácido esteárico [81].

### 3.11 Reometria de cura

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas visando à formação de uma rede tridimensional que confere ao material as propriedades mecânicas típicas de um elastômero. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes para a avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem no elastômero [42]. De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria de disco oscilatório.

O  $t_{90}$  é o tempo ótimo de vulcanização, o torque mínimo ( $M_L$ ) está relacionado com a viscosidade das composições não vulcanizadas, e o torque máximo ( $M_H$ ) é relativo à rigidez molecular, isto é, à formação de ligações cruzadas [82].

A Tabela 10 apresenta os resultados de  $t_{s1}$ ,  $t_{90}$ ,  $M_L$ ,  $M_H$  e CRI das amostras desenvolvidas com a adição de 3 e 5 phr de derivado da cana de açúcar em substituição ao ZnO e ao ácido esteárico.

Tabela 10: Características de cura das composições avaliadas com a adição de derivado da cana de açúcar.

Amostras	$t_{s1}$ (min)	$t_{90}$ (min)	$M_L$ (dNm)	$M_H$ (dNm)	(CRI) (%)
Controle	0,62	4,5	6,72	20,90	25,77
3 phr de derivado da cana de açúcar	0,46	2,5	3,98	17,39	49,019
5 phr de derivado da cana de açúcar	0,54	2,61	3,78	17,23	48,309

Para os resultados do tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), observa-se que esses valores diminuem para as composições com a adição do derivado da cana de açúcar em comparação a amostra controle. Menores tempos de segurança podem acarretar problemas de pré-vulcanização durante o processo. Isso indicou também que o derivado da cana age como um acelerador para o início das reações de cura. A presença de lignina na estrutura do derivado da cana atuou com um acelerador do início da vulcanização, devido à lignina apresentar grupos hidroxilas presentes em sua estrutura [83]. Segundo Jiang *et al.* (2013) [84] a presença do grupo hidroxila da lignina atua como um agente de vulcanização, reduzindo o tempo de segurança ( $t_{s1}$ ).

Para os resultados do tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ) pode-se observar um decréscimo deste valor para as duas composições com a incorporação do derivado da cana de açúcar quando comparados à amostra controle, revelando a interação da lignina com o sistema de vulcanização [83], [84]. Esse decréscimo indica que é possível produzir os artefatos em menores tempos de processo. Como visto nos valores de  $t_{s1}$ , o material derivado da cana pode estar agindo de forma a acelerar as reações de vulcanização, devido a presença do estearato de

zinco e também a presença de lignina. Outra possibilidade é o fato que a sílica contida nas amostras ter caráter ácido, e essa acidez costuma influenciar nos tempos de vulcanização.

Segundo a literatura [49], o caráter ácido da sílica provoca retardamento das reações de vulcanização. No entanto o material derivado da cana pode estar modificando a acidez da sílica e com isso diminuindo o tempo de vulcanização. Esse resultado foi comprovado também pelos maiores valores da taxa de vulcanização, CRI. Outro fator que pode estar ocorrendo é que as partículas de sílica tendem a adsorver os agentes de cura em seus domínios, causando um aumento no tempo de vulcanização e consequentemente uma redução na densidade de reticulação dos compostos [85].

Para os valores de torque mínimo ( $M_L$ ) das misturas verificou-se um decréscimo quando comparados aos da amostra controle, indicando assim uma variação bastante pronunciada na viscosidade e processabilidade das composições. Essa queda na viscosidade das amostras com o material derivado da cana de açúcar, segundo Wang *et al.* [86] é devido à redução das interações sílica-sílica e consequentemente a tendência de aglomeração da carga no composto. Assim, quanto mais aglomerada estiver a carga maior será a quantidade de borracha oclusa nos agregados, resultando em um maior efeito hidrodinâmico. Sabe-se da não compatibilidade de materiais que contem celulose com a matriz elastomérica, contudo a formação desses aglomerados será estudada através de microscopia eletrônica de varredura para comprovar esse efeito.

Em relação ao torque máximo, medida da rigidez da matriz elastomérica, observou-se um decréscimo a partir da substituição do ZnO e ácido esteárico pelo derivado da cana de açúcar. Napolitano *et al.* [87] desenvolveu compósitos utilizando elastômeros com diferentes polaridades com a incorporação de celulose, obtendo uma pequena variação dos torques mínimo e máximo e indicando que, a incorporação de celulose não modificou a matriz de NR [87].



---

Para os resultados da taxa de cura (CRI) as composições desenvolvidas, pode-se observar que todas as amostras, quando comparadas à amostra controle, apresentaram maior valor, corroborando com os resultados do  $t_{90}$  discutido para todas as amostras.

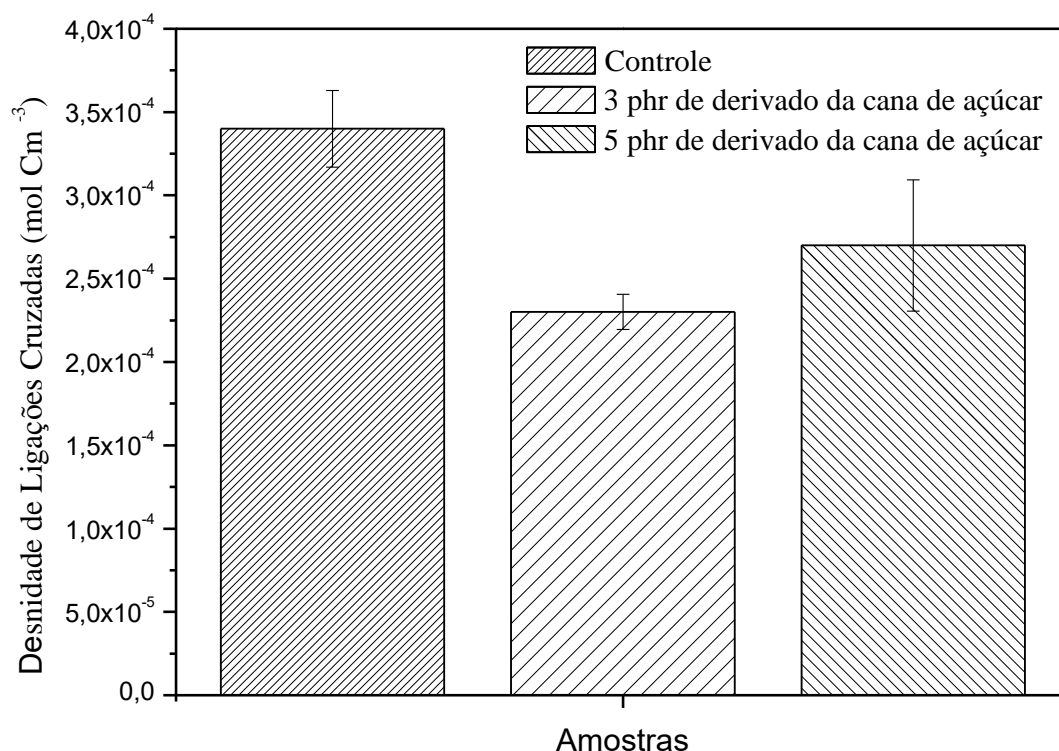
Esse resultado torna-se muito interessante no ponto de vista de vulcanização, pois pode-se obter artefatos em menores tempos, gerando economia no processo [88].

Resultados semelhantes para os valores de  $t_{90}$ ,  $M_H$  e  $M_L$  foram encontrados por Gujel *et.al* [4], [5] em misturas de derivado da cana de açúcar com EPDM.

### **3.11.1 Densidade de ligações cruzadas**

Para a maioria das aplicações, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois levaria a artefatos rígidos e quebradiços [89].

A Figura 32 apresenta os resultados de densidade de ligações cruzadas para os compostos com adição do derivado da cana de açúcar.



**Figura 32:** Densidade de ligações cruzadas para os compostos desenvolvidos com a adição do derivado da cana de açúcar.

Observa-se que os resultados de densidade de ligações cruzadas para as amostras desenvolvidas com a adição de derivado da cana de açúcar foram levemente inferiores quando comparados ao composto padrão, corroborando com os resultados de M<sub>H</sub>. Sabe-se que o derivado da cana utilizado neste trabalho contém íons de Zn<sup>+2</sup> e esses reagem com os aceleradores orgânicos da formulação, formando complexos de zinco-acelerador, sendo este um dos passos da vulcanização. O ácido graxo presente, adicionado juntamente ao ZnO, age como co-ativador da vulcanização e reage formando estearato de zinco, deixando o Zn<sup>+2</sup> livre para formar os complexos com os aceleradores e também reagir com o enxofre presente [47].

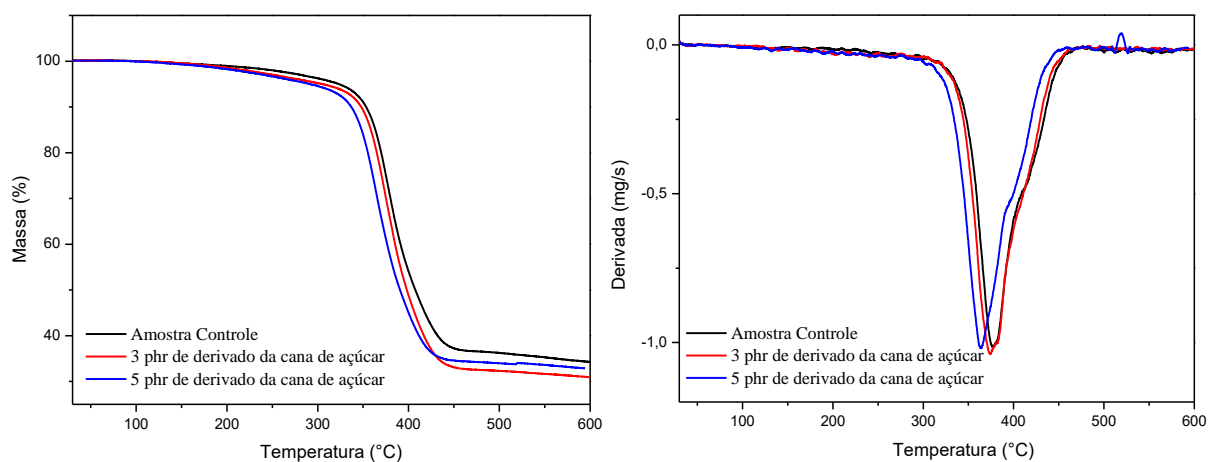
---

A incorporação direta de compostos de estearato de zinco, como é o caso do derivado da cana de açúcar, pode afetar negativamente as características de cura e consequentemente a densidade de ligações cruzadas.

O fato do estearato de zinco possuir menor eficiência como ativador, quando comparado ao sistema convencional, reduz a tendência dos íons de zinco ( $Zn^{+2}$ ) de formar complexos com os aceleradores orgânicos e seguir corretamente com o processo de vulcanização [47], [51]. Os valores mais baixos para a amostra com 3 phr de derivado de cana de açúcar pode ser devido a presença de lignina, a mesma pode ter reagido com os aceleradores durante o processo de vulcanização devido à sua acidez. Desta forma o número de ligações cruzadas é inferior à amostra controle.

### **3.11.2 Análise Termogravimétrica TGA**

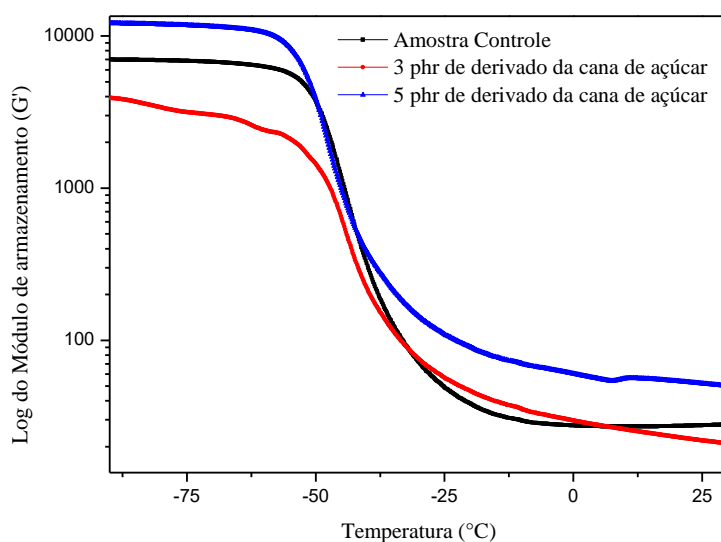
A Figura 33 apresenta os resultados de TGA das amostras desenvolvidas. Pode-se observar que a amostra com 5 phr de derivado da cana de açúcar tem o início da degradação em menores temperaturas quando comparada a amostra com 3 phr e a amostra controle. Sabe-se que a lignina funciona como um retardante à oxidação devido à estabilidade conferida pelos diversos grupos fenólicos na molécula, fazendo com que a fibra tenha uma menor degradação, no entanto esse comportamento não foi observado para as duas amostras com o derivado da cana de açúcar.



**Figura 33:** Curva de TGA das composições com derivado da cana de açúcar, sob fluxo de  $N_2$

### 3.11.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 34 apresenta as curvas de módulo de armazenamento, a partir das quais será discutida a rigidez molecular de cada material antes e após as  $T_g$ 's.



**Figura 34:** Curvas do log do módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar.

---

Com relação à rigidez das composições, observa-se na Figura 34 que ocorreu uma diminuição do  $G'$  quando adicionado 3 phr de derivado da cana de açúcar o que pode estar relacionado com o fato da presença de lignina e a mesma ter reagido com os aceleradores durante o processo de vulcanização devido a sua acidez e desta forma o número de ligações cruzadas é menor se comparado com as ligações presentes na amostra controle. Esses resultados corroboram com os resultados de densidade de ligações cruzadas, pois a amostra com 3 phr de derivado da cana de açúcar foi a que apresentou menor valor.

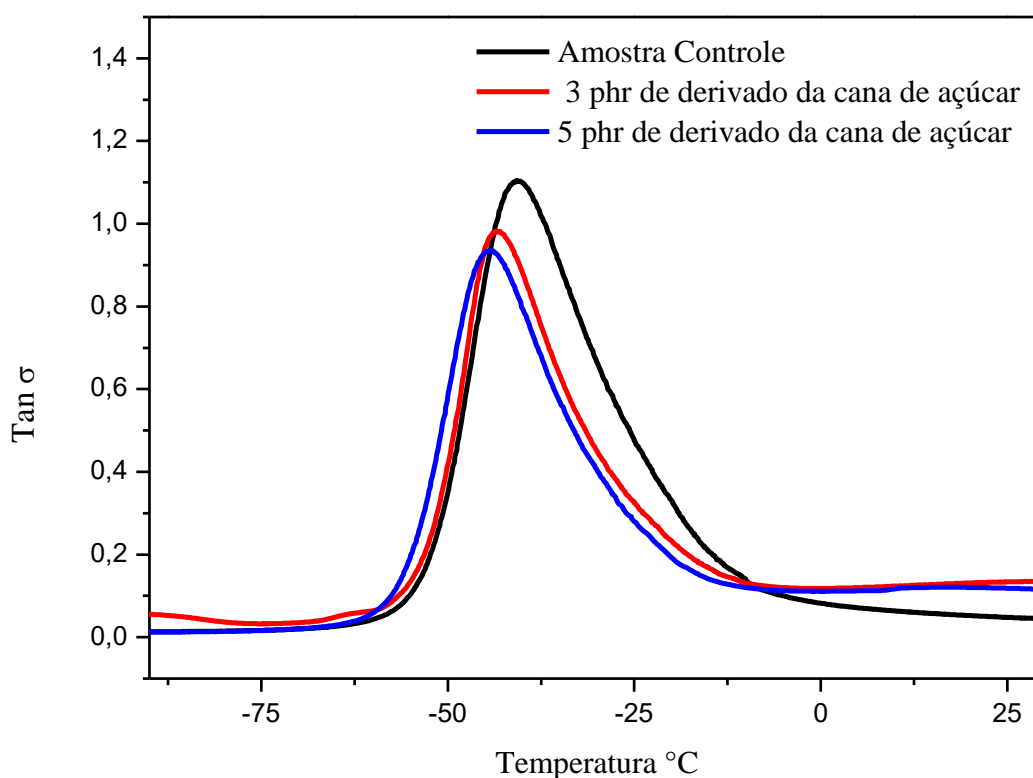
Já para a amostra com 5 phr de derivado da cana de açúcar a rigidez teve um aumento. O resultado da amostra com 5 phr de derivado da cana de açúcar atuou como reforço para a matriz de borracha natural. A mobilidade molecular do polímero diminui com o aumento da incorporação do derivado da cana de açúcar, devido à formação de interações entre as partículas da carga e as cadeias do polímero [90].

Esses resultados corroboram com os valores de densidade de ligações cruzadas, que é indicativo de rigidez das composições. A amostra com 3 phr de derivado da cana de açúcar foi a amostra que apresentou menor valor dessa propriedade quando comparada à amostra controle.

Os resultados de  $G'$  acima da  $T_g$  mostram que a rigidez dos materiais diminui mais fortemente com a temperatura para as composições com o derivado da cana de açúcar quando comparadas à amostra controle. Este efeito faz, inclusive, com que a rigidez da amostra com 3 phr derivado da cana de açúcar seja maior que a amostra padrão em temperaturas abaixo de aproximadamente 10 °C e menor em temperaturas superiores. Isso pode ser um reflexo da densidade de ligações cruzadas. A rigidez do material tem contribuições tanto das ligações químicas primárias entre as cadeias quanto dos emaranhamentos moleculares, que têm caráter físico. Os emaranhamentos, por sua vez, têm maior dependência da mobilidade molecular, que aumenta com a temperatura, enquanto as ligações cruzadas são mais estáveis com a

temperatura. A diminuição da rigidez pode então estar vinculada à contruibuição de emaranhamentos físicos, que é maior para as amostras com derivado da cana de açúcar.

Para os resultados do fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ), vistos na Figura 35, e na Tabela 11, todas as amostras apresentam valores de  $T_g$  menores que a temperatura ambiente, o que denota um comportamento elastomérico nas condições de pressão e temperatura normais. Os materiais com valores de  $T_g$  maiores são os correspondentes a amostra com 5 phr do derivado da cana de açúcar, o que pode ser consequência da interação ocorrida entre as diferentes cargas e a matriz, dificultando ou auxiliando o processo de mudança de conformação da cadeia.



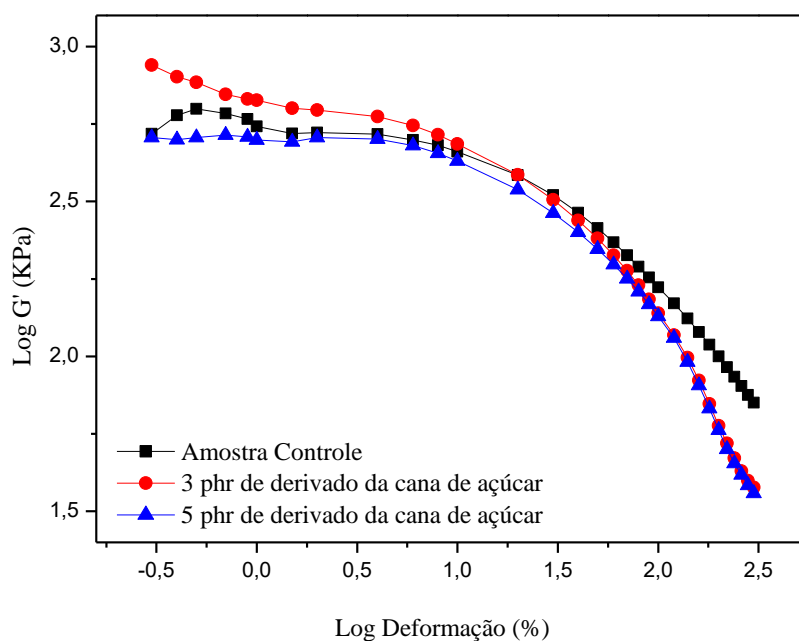
**Figura 35:** Curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar.

**Tabela 11:** Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados com a adição do derivado da cana de açúcar.

Amostras	Tg da NR (°C)
Controle	-40,8
3 phr de derivado da cana de açúcar	-43,2
5 phr de derivado da cana de açúcar	-44,4

### 3.11.4 Efeito Payne

A Figura 36 apresenta o resultado das interações carga-matriz e carga-carga nas composições analisadas pelo efeito Payne através do estudo do módulo elástico em função de uma faixa de deformação, mantendo constantes a frequência e a temperatura.



**Figura 36:** Resultado do Log da deformação versus Log do módulo de armazenamento (G') para as composições com a adição do derivado da cana de açúcar.

Os resultados, tendo como carga a sílica e o aditivo de origem natural, foram analisados em comparação aos estudos feitos com negro de fumo. Sabe-se que a diferença entre os valores de  $G'$  em diferentes níveis de deformação é a medida do efeito Payne atribuída a estrutura da carga e é vista como a interação carga-carga de natureza física que são quebradas em altas deformações. Quanto maior for  $\Delta G$  maior será o efeito Payne, indicando uma maior quebra das interações carga-carga e uma maior quantidade de aglomerados de carga na matriz elastomérica [45,46]. Esse resultado está apresentado na Tabela 12:

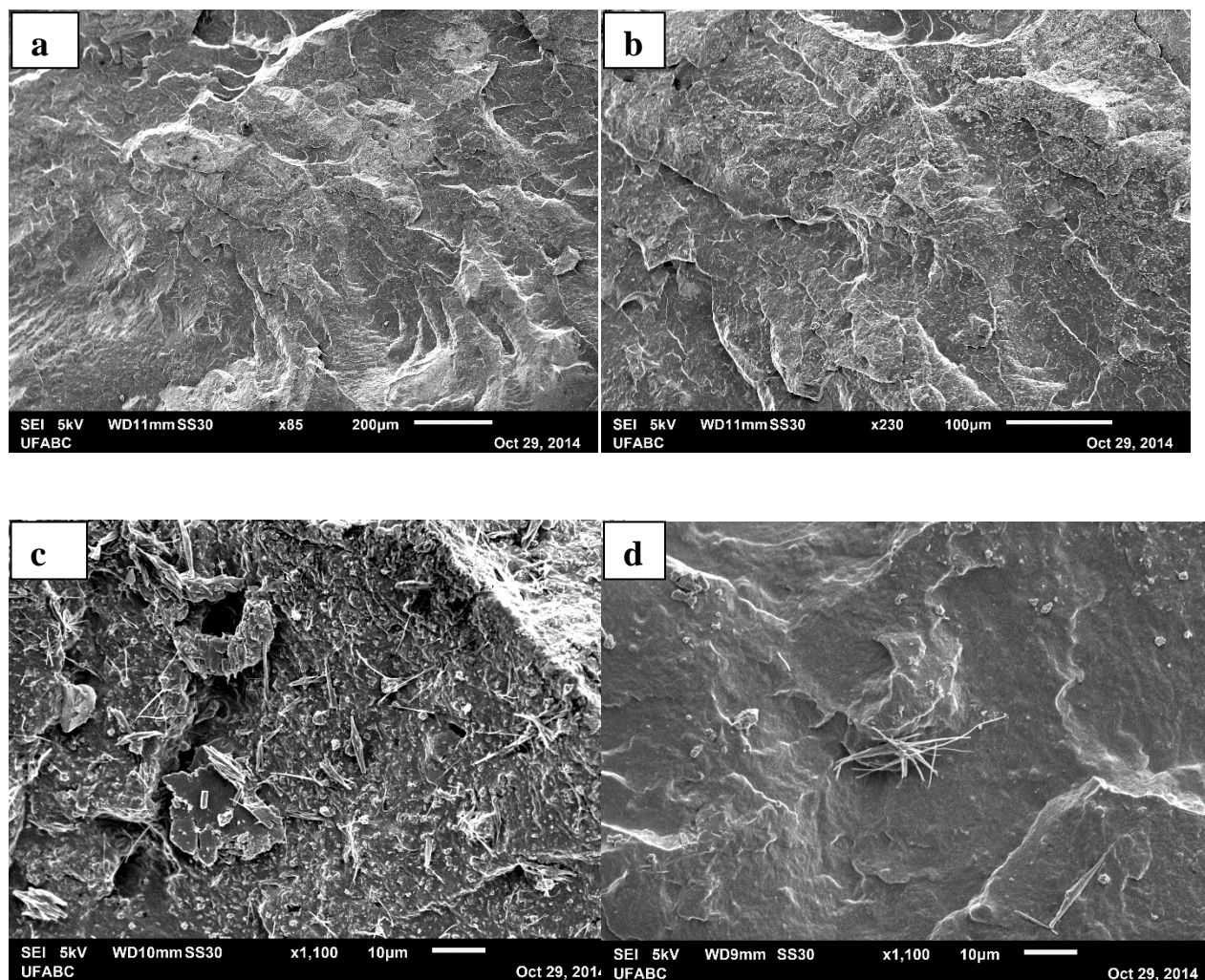
**Tabela 12:** Efeito do teor das cargas no módulo dinâmico em função da deformação (Efeito Payne) das amostras estudadas.

Composições	Efeito Payne ( $\Delta G' = G'_{0,3\%} - G'_{300\%}$ )
Amostra Controle	451,16
3 phr de derivado da cana de açúcar	858,21
5 phr de derivado da cana de açúcar	470,87

Na Tabela 12 são mostrados os valores da diferença de módulo elástico a altas e baixas deformações para estudo do efeito Payne em compósitos não vulcanizados de borracha natural: É possível observar pelos resultados que a diferença do módulo elástico ( $\Delta G' = G'_{0,3\%} - G'_{300\%}$ ) está mais pronunciado nas amostras de 3 phr de derivado da cana de açúcar indicando o rompimento de maior número de interações carga-carga. Estas interações são consequência da formação de aglomerados presentes na matriz de borracha natural.

Com base na literatura [71], [91], [92] e nos resultados de microscopia para essa amostra, conclui-se que grandes teores de aglomerados na matriz elastomérica causam prejuízo às propriedades de uma forma geral, e às propriedades dinâmicas em particular. Esses aglomerados foram comprovados através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 37) da amostra com 3 phr de derivado da cana de açúcar (Figuras 37 c e d).





**Figura 37:** Microscopia para as amostras desenvolvidas: a e b) amostra Controle, c e d) amostra com 3 phr de derivado da cana de açúcar.

Um grande desafio na produção de compósitos com incorporação de materiais de origem celulósicos é alcançar uma boa dispersão da carga na matriz, uma vez que há pouca afinidade entre esses dois materiais. A compatibilidade química entre o derivado da cana de açúcar e a matriz desempenha um papel fundamental na dispersão das partículas da carga na matriz e na adesão entre ambas às fases [93].

---

A presença do derivado da cana de açúcar em matrizes apolares, em função da sua superfície altamente polar, pode conduzir a alguns problemas relativos à baixa compatibilidade interfacial, baixa resistência/barreira à água e a ocorrência de agregados de partículas pela formação de ligações de hidrogênio [94].

Essas ligações de hidrogênio são também responsáveis pela formação de uma estrutura fibrosa com cristalinidade elevada contida em materiais de origem celulósica. Algumas técnicas químicas ou físicas podem ser empregadas para melhorar a dispersão de partículas desses materiais em matrizes hidrofóbicas, entre as quais se encontram modificação química da superfície de matérias celulósicos. Com base nestas informações, a terceira parte desse trabalho tratará da modificação química da superfície do derivado da cana de açúcar por meio de silanização, para que seja melhorada a dispersão e conseqüentemente as propriedades finais dos compostos.

---

### 3.12 CONCLUSÕES

A partir do estudo da substituição do ácido esteárico e do óxido de zinco pelo derivado de cana-de-açúcar em composições de borracha natural (NR) contendo sílica silanizada, foi concluído que:

- Para os resultados do tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), esses valores diminuem para as composições com a adição do derivado da cana de açúcar em comparação a amostra controle, devido a presença de lignina;
- Para os resultados do tempo de vulcanização, pode-se observar um decréscimo para as duas composições com a incorporação do derivado da cana de açúcar. Como visto nos valores de  $t_{s1}$ , a lignina parece estar acelerando as reações de vulcanização. Outra possibilidade é o fato que a sílica contida nas amostras tem caráter ácido, e essa acidez costuma influenciar nos tempos de vulcanização;
- Para os valores de torque mínimo das misturas verificou-se um decréscimo quando comparados aos da amostra controle, indicando assim uma variação bastante pronunciada na viscosidade e processabilidade das composições;
- Em relação ao torque máximo, observou-se um decréscimo a partir da substituição do ZnO e ácido esteárico pelo derivado da cana de açúcar;
- Para os resultados da taxa de cura, as amostras com derivado da cana de açúcar apresentaram maior valor, corroborando com os resultados do  $t_{90}$ ;
- Para os resultados de densidade de ligações cruzadas para as amostras com a adição da carga derivada da cana foram inferiores quando comparados a amostra controle, corroborando com os resultados de  $M_H$ ;
- Pela análise de TGA não foi observado o efeito que a lignina tem como um retardante à oxidação devido à estabilidade conferida pelos grupos fenólicos na molécula;

- 
- Observou-se pelos resultados do módulo de armazenamento que ocorreu uma diminuição quando adicionado 3 phr de derivado da cana de açúcar, demonstrando uma menor rigidez deste composto;
  - Para os resultados do fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ), todas as amostras apresentam  $T_g$  muito menores que a temperatura ambiente, o que denota um comportamento elastomérico nas condições de pressão e temperatura normais;
  - O efeito Payne foi mais pronunciado para a amostra com 3 phr de derivado da cana, indicando o rompimento de maior número de interações carga-carga. Estas interações são consequência da formação de aglomerados presentes na matriz NR, esses aglomerados foram comprovados através da microscopia eletrônica de varredura.

## CAPÍTULO 4

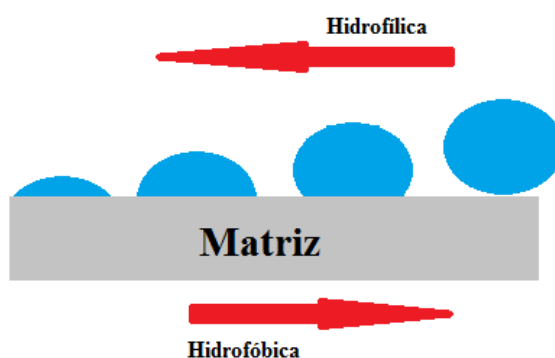
### MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR E POSTERIOR INCORPORAÇÃO EM MATRIZ DE BORRACHA NATURAL COMO ATIVADOR DE VULCANIZAÇÃO E COMO REFORÇO

#### 4.1 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR

A presença de grupos hidroxila na estrutura da celulose presente no derivado da cana de açúcar faz com que a mesma apresente caráter predominantemente hidrofílico, o que limita a sua aplicação a polímeros apolares.

A maioria dos polímeros apresenta caráter hidrofóbico e a incorporação desses materiais celulósicos nessas matrizes pode ocorrer somente com uma redução significativa na área interfacial.

Para aplicações em matrizes hidrofóbicas, é imprescindível que haja um tratamento superficial desses materiais. A Figura 38 representa um possível mecanismo após o tratamento da carga de celulose.



**Figura 38:** Esquema do mecanismo de melhora do tratamento da celulose.

---

O uso dos grupos hidroxila reativos presentes na superfície dos materiais celulósicos é certamente o caminho mais adequado para condução de modificações de sua superfície. A modificação de superfície, ou funcionalização, dos materiais celulósicos pode ser separada em duas principais categorias:

(1) *adsorção do agente modificador na superfície do material celulósico e*

(2) *reação com moléculas para inserí-las covalentemente à superfície da celulose.*

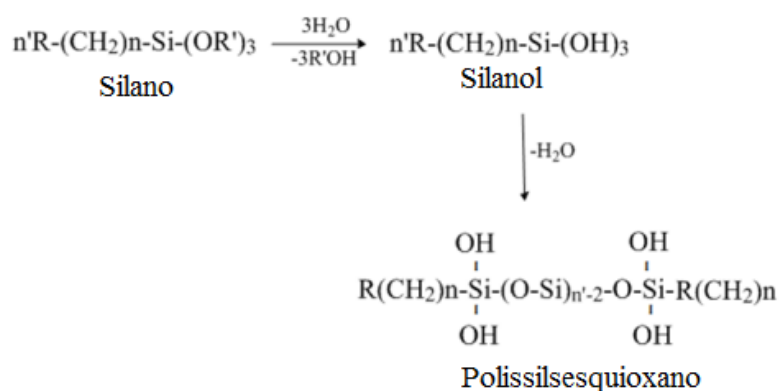
No trabalho de Trovatti *et al.* [95] sobre o estudo desses tratamentos superficiais para aplicação na carga e na matriz (borracha natural e amido), através da oxidação da borracha com permanganato de potássio, foi constatado através de imagens de MEV que a compatibilidade entre a borracha natural oxidada (ONR) e o amido termoplástico (TPS) aumentou. O objetivo do estudo foi aumentar a plasticidade do amido termoplástico com a adição de borracha natural. Foi comprovado que a amostra com mais grupos OH adicionados foi a que apresentou resultado mais satisfatório.

Vale lembrar que a celulose apresenta uma elevadíssima quantidade de grupos OH em sua superfície, semelhante ao que ocorre com o amido, sendo a técnica de compatibilização utilizada por Trovatti *et al.* [95] uma estratégia tecnicamente viável para a compatibilização da borracha natural com a celulose.

Vários trabalhos da literatura apresentaram estudos sobre a modificação da superfície dos nanocristais de celulose com a finalidade de se obter uma melhor adesão superficial com diversas matrizes, dos quais destacam-se o uso de surfactantes [96] aplicações de descargas elétricas [97], acetilação da superfície dos nanocristais de celulose [98], grafitização com macromoléculas [99] e também por reações com silanos [100], [101], a qual será aplicada nesse trabalho.

Os silanos são bastante utilizados como agentes de acoplamento e são representados pela fórmula geral  $\mathbf{R-(CH_2)_n-Si(OR')_3}$  com  $n$  variando entre 0 e 3, em que  $\mathbf{OR'}$  é o grupo facilmente hidrolisável e  $\mathbf{R}$  o grupo orgânico funcional que reage com a matriz.

Quando acontece a hidrólise, o grupo  $\mathbf{OR'}$  gera silanóis que podem sofrer condensação para formar polissilsesquioxanos, como ilustrado no esquema da Figura 39.



**Figura 39:** Esquema de hidrólise seguida de condensação de um silano [102].

O processo de hidrólise é mais rápido que o processo de condensação, de forma que geralmente são utilizados catalisadores para acelerar esse último [102].

Os silanos podem ser aplicados para unir um material hidrofílico a um hidrofóbico sendo assim, são ótimos candidatos para compatibilização de materiais celulósicos com matrizes hidrofóbicas.

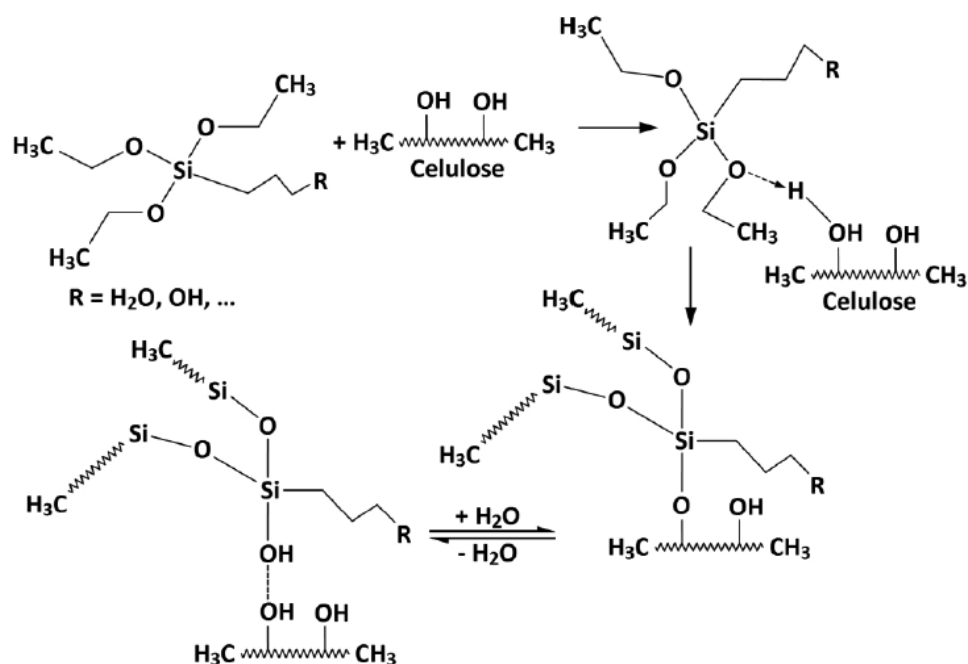
Dada à presença de grupos hidroxila na molécula de celulose, os silanos tornam-se uma alternativa para a modificação da superfície desses materiais.

Os silanos podem se ligar à hidroxila da superfície da celulose, tanto por meio de reação com seu grupo orgânico, quanto por meio da reação com a hidroxila do silanol, formado em uma etapa prévia de hidrólise do silano.

No primeiro caso, as cadeias alquílicas dos silanos podem promover uma maior compatibilidade desses materiais celulósicos com matrizes apolares devido à semelhança de

polaridade. Já no segundo caso, o grupo orgânico pode ser reativo com a matriz apolar e ligar-se covalentemente ou ser apenas compatível.

A reação celulose/silano é mostrada na Figura 40.

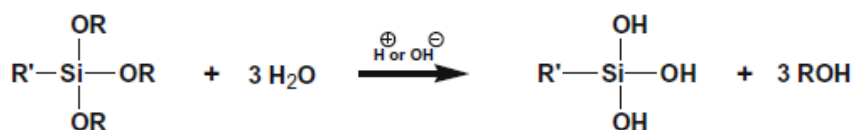


**Figura 40:** Esquema de interação do grupo silano com a celulose [103].

Em geral, a interação dos agentes de acoplamento de silano com fibras naturais como é visto na Figura 40 pode prosseguir, principalmente através das seguintes etapas [104]:

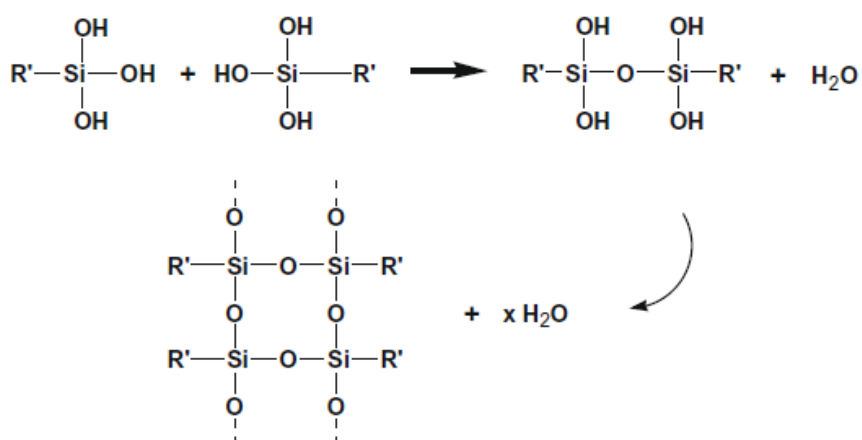
- (1) *Hidrólise* (Figura 41): Os monômeros do silano são hidrolisados na presença de água e catalisador (normalmente ácido ou base) liberando álcool e obtendo-se os grupos silanol reativos.





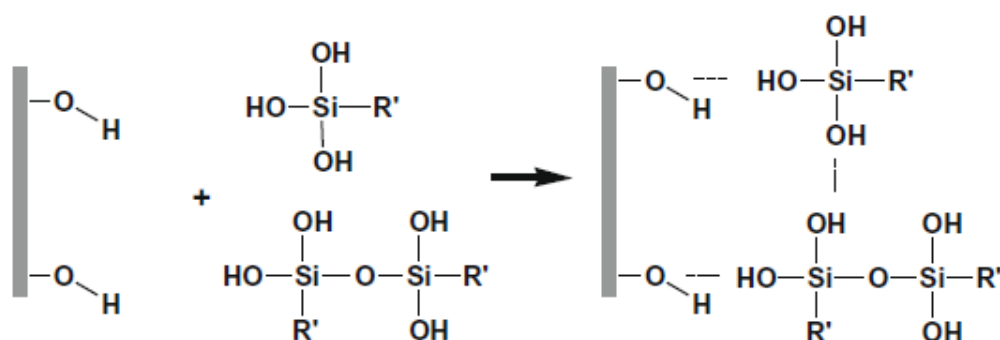
**Figura 41:** Hidrólise [104].

(2) *Auto-condensação* (Figura 42): A condensação deve ser minimizada nesta fase para deixar os silanóis livres para serem adsorvidos aos grupos hidroxila da celulose. Para que a taxa de condensação seja controlável é preciso ter um ajuste do pH do sistema de hidrólise. Um ambiente de pH ácido é geralmente melhor devido à acelerar a taxa de hidrólise do silano e retardar a taxa de condensação dos silanóis [104].



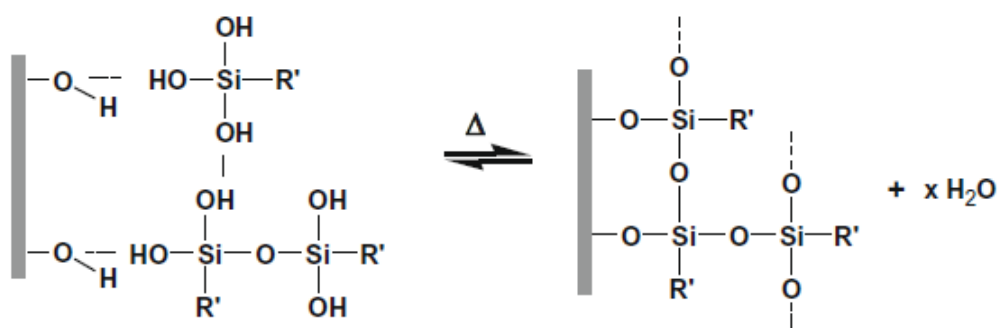
**Figura 42:** Auto Condensação dos grupos hidroxila [104].

(3) *Adsorção* (Figura 43): Os sítios reativos do silanol são fisicamente adsorvidos pelos grupos hidroxila da superfície das fibras da celuloses (revestimento da superfície) e/ou nas paredes celulares (espessante de parede celular), que depende do tamanho molecular dos monômeros / oligômeros de silanol formados durante a etapa 2 [104].



**Figura 43:** Adsorção do Silanol em celulose [104].

(4) *Grafitização* (Figura 44): Em condições de aquecimento, as ligações dos hidrogênios dos silanóis e dos grupos hidroxila de fibras podem ser convertidos nas ligações covalentes  $\text{-Si-O-C}$ , essas ligações podem não ser estáveis durante a hidrólise no entanto, ela é totalmente estável quando a água é removida, elevando-se a temperatura [104].



**Figura 44:** Grafitização dos silanóis e dos grupos hidroxila [104].

Segundo Natinee *et al.* [83] a adição de fibras de celulose e sílica na borracha natural, com ou sem tratamento das cargas com silano, resultam em propriedades interessantes. O módulo de elasticidade da borracha natural com fibras de celulose foi maior do que a borracha natural com sílica. A introdução de mais fibras de celulose também aumentou o módulo de elasticidade, mas diminuiu a resistência à tração e o alongamento na ruptura. A modificação

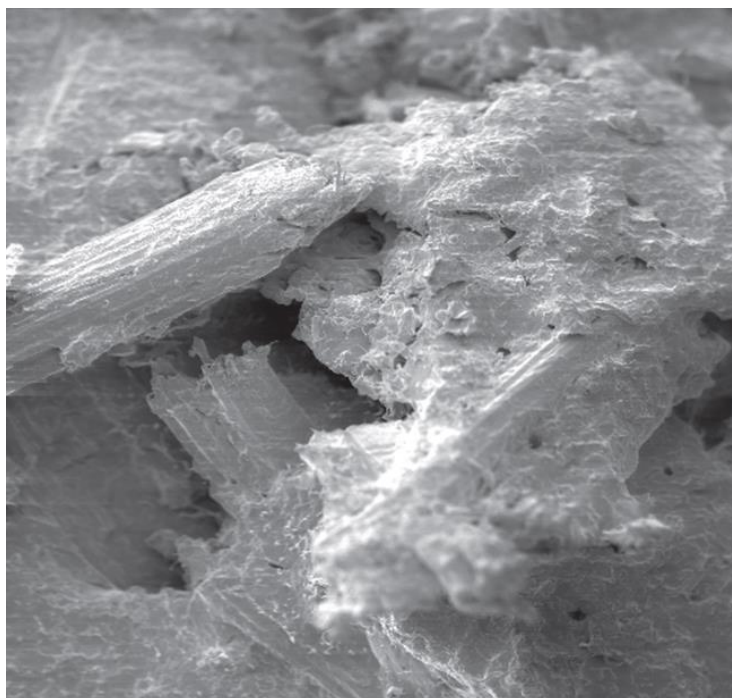
---

da superfície mostrou uma melhora significativa nas características de processamento dos materiais compósitos e uma pequena melhora nas propriedades mecânicas.

A influência de diferentes tratamentos das fibras celulósicas oriundas de sisal nas propriedades dos compósitos de borracha nitrílica/fibras de sisal, e borracha nitrílica/carbonato de cálcio/fibras de sisal foi investigado na literatura [105]. O tratamento de mercerização das fibras contribuiu para elevar as propriedades mecânicas dos compósitos de borracha nitrílica/fibra de sisal. O uso combinado de 67 phr de carbonato com 33 phr de fibras de sisal mercerizadas produziu um compósito com valor de módulo a 10% de elongação cerca de 500% superior ao obtido para a borracha pura e sem perda da resistência à tração na ruptura. As fibras de sisal passaram a exercer uma ação de reforço na matriz de borracha nitrílica a partir do teor de 11 phr. Para a matriz de borracha associada ao carbonato de cálcio este reforço se inicia com teores de fibra da ordem de 5,5 phr. Os compósitos de borracha nitrílica com fibras de sisal e carbonato de cálcio são termicamente estáveis até cerca de 300 °C nas condições estudadas [105].

Martins *et al.* [106], estudaram diferentes tratamentos em fibras de sisal e posterior incorporação em borracha de pneus. As fibras foram tratadas por mercerização e acetilização. Os resultados mostram que a reutilização de borracha de pneu em compósitos com fibras de sisal é uma nova possibilidade para a aplicação destes materiais. O desempenho dos compósitos pode ser melhorado pelo tratamento químico do sisal. Através de MEV os autores constataram uma melhor dispersão das fibras tratadas na matriz de borracha, quando comparada às fibras de sisal não tratadas quimicamente.

Campos *et al* (2011), verificaram a influência de diferentes tratamentos aplicados às fibras de sisal, eles observaram uma melhora da resistência à tração, da estabilidade térmica e, portanto, melhor adesão fibra-matriz [107]. A Figura 45 mostra o resultado que o autor obteve para os compósitos de fibras de sisal com celulose tratada com NaOH.

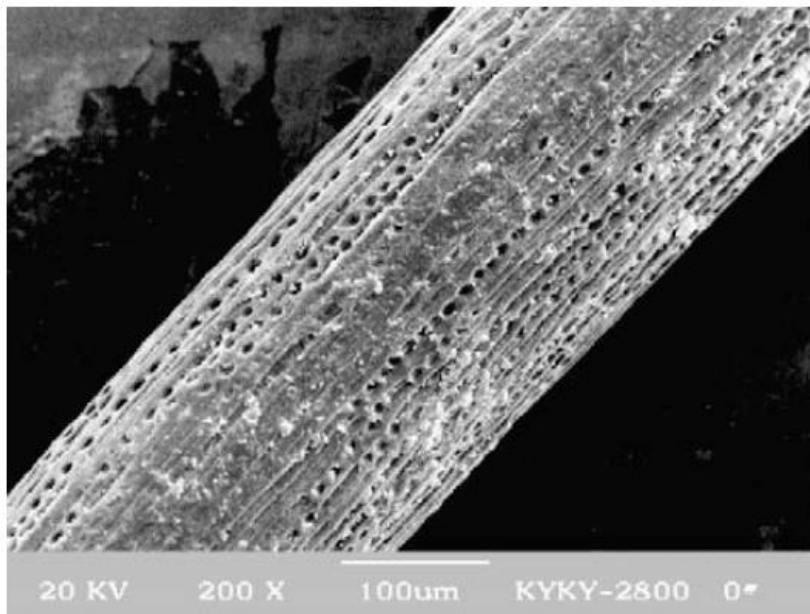


**Figura 45:** Micrografias de MEV do compósito de sisal com celulose tratada com NaOH [107].

Cordeiro *et al.* [108] caracterizaram superfícies de fibras de eucalipto, bagaço e palha de trigo, utilizando a técnica de cromatografia gasosa inversa (CGI). Para obter melhores resultados, as fibras foram tratadas com solução 1% de NaOH e, após este tratamento, foram misturadas ao polímero para formação do compósito. A cristalinidade das fibras e a interação específica entre a fibra e o polímero foi melhorada com o tratamento alcalino. A CGI mostrou um aumento geral na molhabilidade da fibra modificada, quando comparada com as não modificadas. Os melhores resultados nas propriedades das fibras foram obtidos para as fibras de eucalipto, quando comparado com as fibras de madeira.

Huang *et al.* [109] observaram através de microscopia eletrônica de varredura que o tratamento alcalino em altas concentrações (maior que 10%) causa a desestruturação parcial das fibras (Figura 46). O autor sugere que essa desestruturação leva à diminuição da

resistência da fibra, o que se explica pela extração da lignina, o principal componente responsável pela adesão entre si das camadas de celulose.

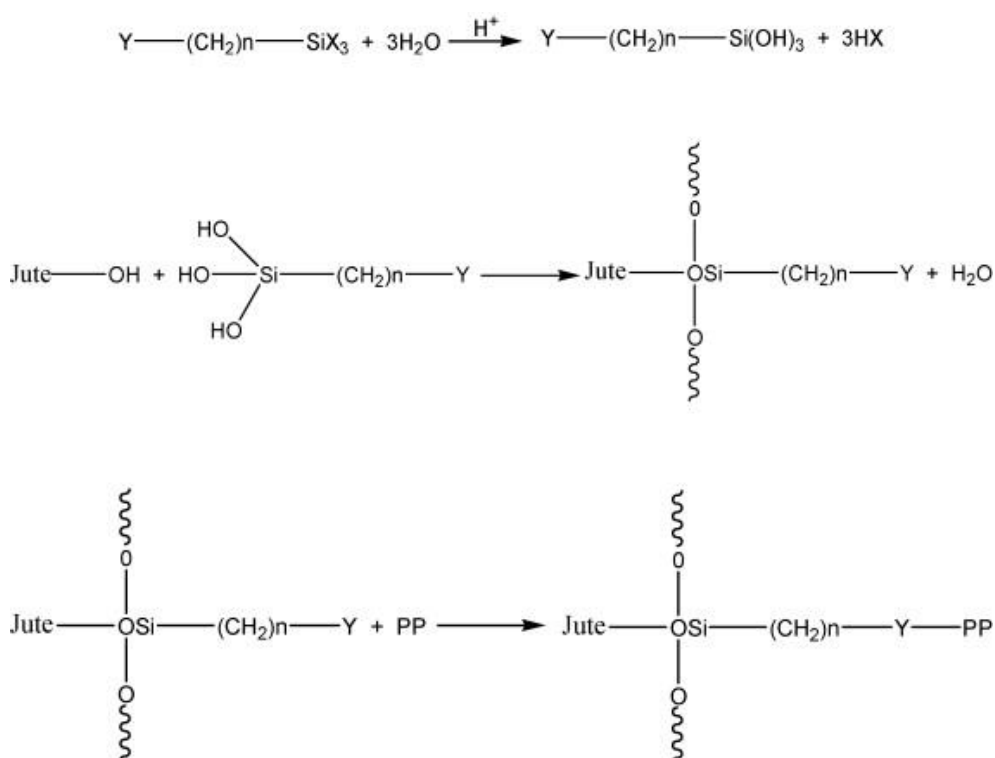


**Figura 46:** Fibra de coco tratada com NaOH [109].

O autor relata que a extração de lignina, entre outros compostos, embora acarrete uma redução na resistência da fibra, amplia sua área superficial, devido ao aumento da rugosidade da superfície. Após o tratamento com NaOH, observa-se um conjunto de orifícios e rugosidades gerados na fibra, que antes do tratamento não eram perceptíveis. Isso aumenta a área de contato entre a matriz e a fibra, colaborando para o estabelecimento de mais pontos de interação e consequentemente aumentado à adesão. Ele também verificou que as fibras de coco apresentam uma melhora nas propriedades mecânicas, quando incorporada em polipropileno (PP), formando compósitos de fibra de coco/polipropileno. Esses compósitos apresentaram propriedades mecânicas melhores que o polímero puro, como consequência do aumento da área superficial causado pelo aumento da rugosidade da superfície, o que provoca uma maior interação entre a fibra e o polímero.

Xie *et al.* [104] mostraram como o tratamento químico utilizando silanos (a maioria trialquiloissilanos) é eficiente na melhoria da interação entre a matriz polimérica e as fibras naturais e como esse tratamento atua, favorecendo e aumentando as propriedades mecânicas (modulo de Young, tensão na ruptura, etc) dos compósitos.

Hong *et al.* [110] comprovaram que o tratamento com silano das fibras de juta aumentou a interação da fibra - matriz por meio de uma reação de condensação entre os grupos silano e hidroxila hidrolisados de celulose juta, Figura 47 [110].



**Figura 47:** Mecanismo de reação do silano com juta incorporado em matriz de PP[110].

Durante o processo de fratura dos compósitos silanizados , as fibras de juta foram quebradas sem arrancamento completo da matriz de PP. O tratamento com silano aumentou as propriedades de tração dos compósitos de juta - PP , causados por uma adesão melhorada entre a fibra de juta silanizada e a matriz de PP [110].

---

Bonelli *et al.* [111] estudaram o tratamento superficial de fibra de piaçava com 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano, utilizando dois métodos diferentes: impregnação direta (fibra-ts) e com solução metanólica (fibra-tms). Os autores perceberam que a adição de fibra não tratada à matriz polimérica de polietileno de alta densidade reciclado (HDPE-r), não ocasionou aumento na resistência à flexão, se comparado ao polímero puro, devido à baixa interação interfacial entre o polímero e a fibra.

Comportamento semelhante foi observado na incorporação de fibra tratada com solução metanólica de silano, devido a uma provável extração da fração lignânica da fibra pelo metanol. Essa fração lignânica é possivelmente a responsável pelo aumento do reforço estrutural da fibra, assim como pela melhor interação entre ela e o compatibilizante. Já a adição de fibra tratada diretamente com silano, sem solução de metanol, promoveu um aumento na resistência à flexão dos compósitos. Os compósitos confeccionados com fibra tratada com silano apresentaram-se mais rígidos e resistentes à flexão (com 5% de deformação) que os demais, conforme o esperado, uma vez que ocorreu provavelmente um aumento de adesão interfacial entre a fibra e a matriz.

Pickering *et al.* [112] utilizaram  $\gamma$ -aminopropiltrietoxissilano (GS) e diclorodietilsilano (DCS) para a modificação da superfície da fibra de madeira. As técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foram utilizadas para caracterizar as alterações nas fibras de madeira. O RMN comprovou a formação da ligação éter entre a hidroxila da fibra e o DCS, provocada pela reação de silanização.

Atualmente muitos trabalhos vem isolando a lignina das fibras vegetais. Esse processo é difícil, principalmente devido às reações de condensação e oxidação que podem ocorrer durante o processo. Todos os processos de extração de lignina levam a algum grau de modificação estrutural que, por consequência, afeta suas propriedades físicas. Industrialmente, a separação da lignina das fibrilas de celulose é realizada no mesmo processo da polpação,

---

portanto, as características da lignina isolada dependem do processo de deslignificação empregado [55].

A lignina é um material de baixa densidade e abrasividade, com características interessantes para o uso como carga em substituição a cargas inorgânicas. Com certos polímeros, em formulações adequadas, a lignina pode formar compósitos parcial ou até completamente biodegradáveis [55]. Além disso, em virtude de sua natureza fenólica, espera-se que a lignina aumente a resistência de materiais poliméricos em relação à oxidação, irradiação e exposição a temperaturas elevadas. Alguns artigos têm sido publicados na literatura, reportando a utilização de lignina como estabilizante para plásticos e borrachas, nos quais a lignina atua como antioxidante ou modificador das propriedades mecânicas.

Fernandes *et al.* [65] determinaram que blendas de poli (vinil álcool) e lignina *Kraft* ou derivados de lignina *Kraft* possuem maior estabilidade térmica em comparação aos componentes puros e, ainda, que a lignina atua como agente antioxidante retardando a foto-oxidação do material quando exposto à radiação UV.



---

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Materiais

As matérias-primas para o desenvolvimento deste estudo foram cedidas pela empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda. de Caxias do Sul – RS.

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Borracha natural (NR) do tipo GEB 10, comercializada por Borrachas Quirino, com viscosidade Mooney em torno de 87 ML 1+4 a 100°C.

- Óxido de zinco da empresa Agrozinc Indústria e Comércio Ltda
- Ácido esteárico da empresa Proquitec Indústria de Produtos Químicos S/A

- Óleo Naftênico: óleo naftênico Agecom 600N da Agecom produtos de petróleo. Possui densidade relativa em 0,9 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fulgor em 200 °C e viscosidade cinemática entre 130 – 150 cSt.

- Enxofre da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda.

- 2,2-Dibenzotiazil Disulfeto (MBT) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

- Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

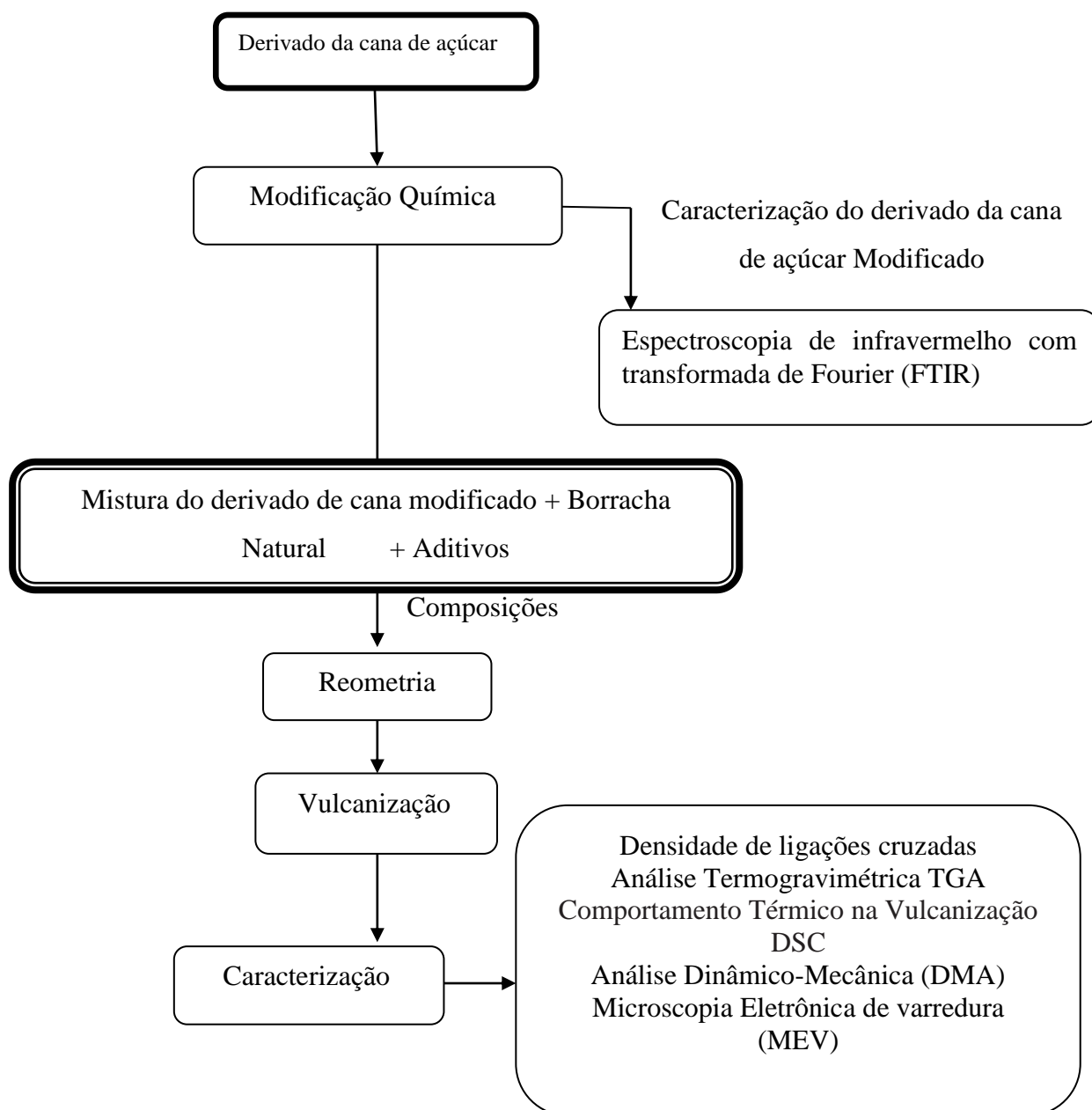
- Sílica silanizada (GR COUPSIL® 8113/8113) da empresa Evonik.

- Triethoxy (ethyl) silano (Aldrich química)

O derivado da cana de açúcar foi cedido pela empresa Química Madater Indústria e Comércio Ltda. de Estância Velha – RS.

### 4.3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o derivado da cana de açúcar está demonstrada no fluxograma abaixo (Figura 48):



**Figura 48:** Fluxograma da parte experimental.

---

#### **4.3.1 Silanização do derivado da cana de açúcar**

Foi utilizada uma solução hidroalcoólica (80/20 (v/v) etanol/água destilada), com pH 8, para pré-hidrolizar o silano por 2 h sob agitação magnética (marca Quimis, modelo 261.2). Após a pré-hidrólise, o derivado da cana de açúcar foi adicionado à solução e dispersada com agitador mecânico por 5 min a 2000 rpm.

A suspensão permaneceu em agitação magnética por 2h à temperatura ambiente sendo posteriormente filtrada e lavada com a solução hidroalcoólica. O processo de secagem ocorreu em duas etapas: a primeira consistiu em deixar o derivado da cana de açúcar secar a temperatura ambiente durante 24 h e na segunda etapa ao derivado foi seco a 120 °C por 2 h.

#### **4.4 Caracterização do derivado da cana de açúcar modificado**

##### *4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para determinar a estrutura química do material derivado da cana de açúcar e também se houve a retirada do carboxilato de Zn durante o tratamento de silanização. As análises foram realizadas com 64 varreduras e uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, em um espectrofotômetro Nicolet 6700.

---

#### 4.5 Processamento por reometria de torque (preparação das amostras)

Reômetros de torque do tipo Haake possuem uma cabeça de mistura com projeto similar ao de misturadores internos, o que torna sua utilização no estudo do comportamento reológico importante na previsão da processabilidade de misturas de borracha

Todas as misturas (Tabela 13) foram realizadas em uma câmara de mistura Rheomix 600, com rotores do tipo CAM 3000.

As condições de mistura foram as seguintes:

Velocidade de rotação: 60 rpm

Tempo de mistura: 10 min

Temperatura de ensaio: 100 °C

O equipamento fornece um gráfico de torque *versus* tempo, a partir do qual pode-se calcular a energia mecânica gasta em cada mistura e, a partir desse dado, a energia específica de mistura, bem como o torque estabilizado, que é um indicativo da viscosidade da mistura nas condições do experimento. A energia mecânica (EM) durante a mistura é obtida a partir da Equação 5:

$$E_M = 2\pi N \int M dt$$

**Equação 5**

onde,

$N$  é a velocidade de rotação, em rotações por minuto;

$M$  é o torque (N.m);

$t$  é o tempo (s).

A integral  $\int M dt$  corresponde ao torque totalizado (TTQ), que é a área sob a curva

torque *versus* tempo. Com base na energia mecânica, a energia específica é obtida dividindo a energia mecânica pela massa de amostra na câmara de mistura.

O torque estabilizado após a mistura a uma determinada temperatura, pode ser tomado como um equivalente aproximado da viscosidade.

A incorporação dos componentes de aceleração nas misturas foi também realizada no DEMa/UFSCar em um misturador de rolos, modelo Mecanoplast, segundo a norma ASTM D 3182-06

**Tabela 13:** Composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado.

Aditivos (phr)	Amostra Controle	1 phr de DCM	3 phr de DCM	5 phr de DCM	7 phr de DCM	10 phr de DCM
NR	100	100	100	100	100	100
Óxido de zinco	5	-	-	-	-	-
Ácido esteárico	1	-	-	-	-	-
Sílica Silanizada	50	50	50	50	50	50
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
MBT	2	2	2	2	2	2
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Óleo Naftênico	5	5	5	5	5	5
Derivado da cana de açúcar	-	1	3	5	7	10

DCM- Derivado da cana de açúcar modificado.

#### 4.5.1 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos de acordo com sessão **2.8.1** (Capítulo 2) desse trabalho.

---

#### 4.5.2 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de reticulação [X] foi determinada de acordo com a sessão **2.8.3** (capítulo 2) desse trabalho.

#### 4.5.3 Análise Termogravimétrica TGA

Para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos desenvolvidos com a adição do derivado da cana de açúcar modificado, análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu – modelo TGA-50. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (fluxo 50 mL/min) da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min. Para cada medida a quantidade de aproximadamente 10 mg de material foi utilizada.

#### 4.5.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi realizada de acordo com sessão **2.8.4** (Capítulo 2) desse trabalho.

#### 4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras com o derivado da cana modificado foi examinada por MEV para se avaliar a dispersão das partículas de celulose na matriz polimérica. A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio FEI Inspect S 50. As amostras foram fraturadas em Nitrogênio Líquido e, posteriormente, revestidas com uma fina camada de ouro com a finalidade de evitar o acúmulo de carga eletrostática na superfície do material.

---

## 4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DO DERIVADO DA CANA DE AÇÚCAR MODIFICADO (DCM)

#### 4.7.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

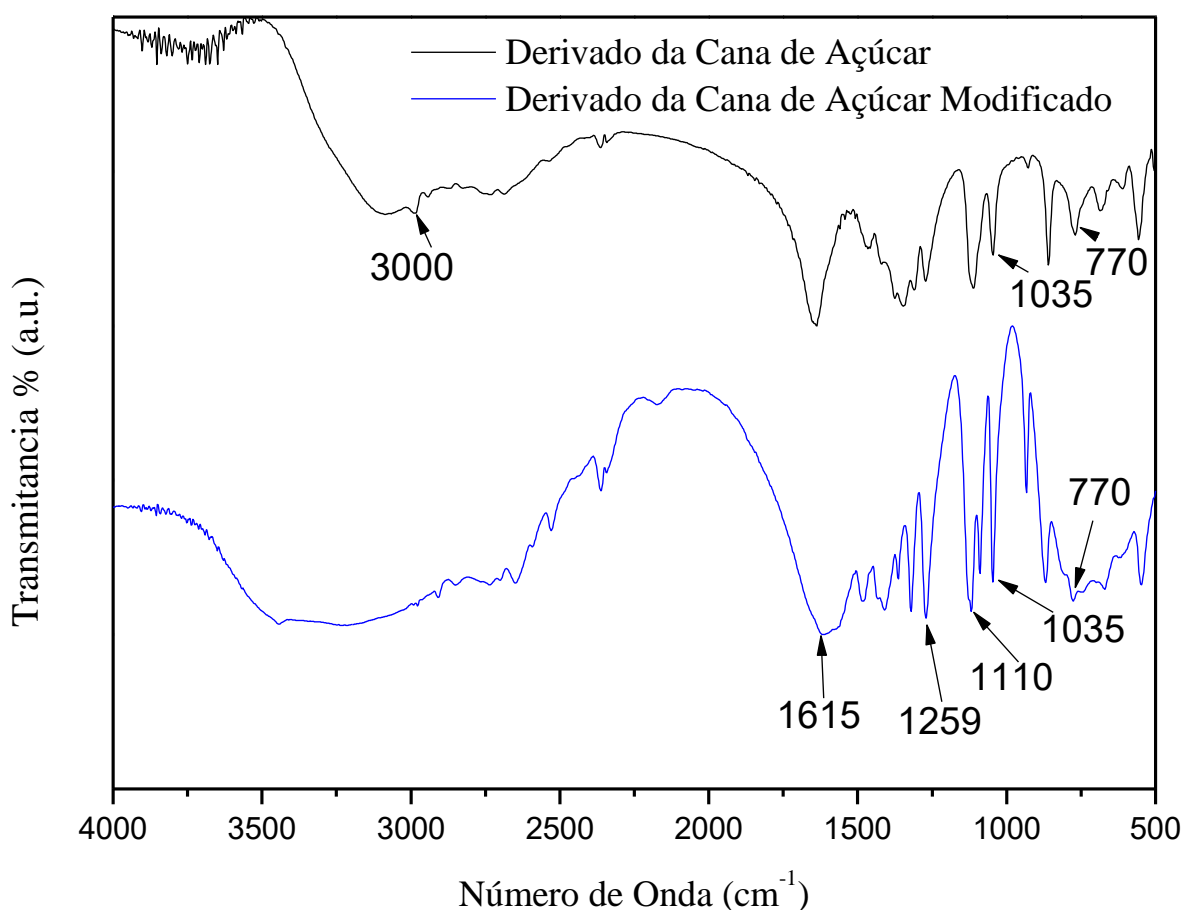
Como o derivado da cana de açúcar foi submetido à modificação química com silano, os espectros de FTIR fornecem evidências de que a reação entre os grupos hidroxila das fibras de celulose presentes no derivado e do silano ocorreu devido à diminuição da intensidade dos picos. A análise comparativa dos espectros de FTIR da celulose modificada e da celulose não modificada (Figura 49) mostra características relevantes, quanto à modificação com silano.

Na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  temos uma diminuição da absorção, que é referente ao estiramento da hidroxila (O-H). Liu *et al.* (2006) e Riyajan *et al.* (2011) [113], [114], também verificaram uma diminuição das absorções nessa região, referente ao estiramento da hidroxila (O-H) ao estudar a modificação das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana com anidrido succínico. Esse resultado foi obtido também por outro grupo de pesquisa, porém pelo tratamento de acetilação [115]. Em  $1615\text{ cm}^{-1}$  é referente ao C-H presente na celulose [116].

A análise da região próxima a  $1259\text{ cm}^{-1}$  mostra um aumento na absorção e o aparecimento de picos. Segundo a literatura essa região é caracterizada pelas ligações Si-O-Si e Si-O. Segundo a literatura a região de  $1035\text{ cm}^{-1}$  é referente à hemicelulose presente nas duas amostras [116].

Já a região próxima a  $1110\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento dos grupos C-S e Si-O-celulose e Si-O-Si, presentes na celulose. Resultados semelhantes foram reportados pela literatura [114], [117]. Pode-se ver picos na região de  $700\text{ cm}^{-1}$  para os dois derivados, logo o

tratamento de silanização não removeu totalmente os grupos carboxilatos presentes na amostra sem tratamento, essa não remoção faz com que o material possa continuar agindo como agente de vulcanização.



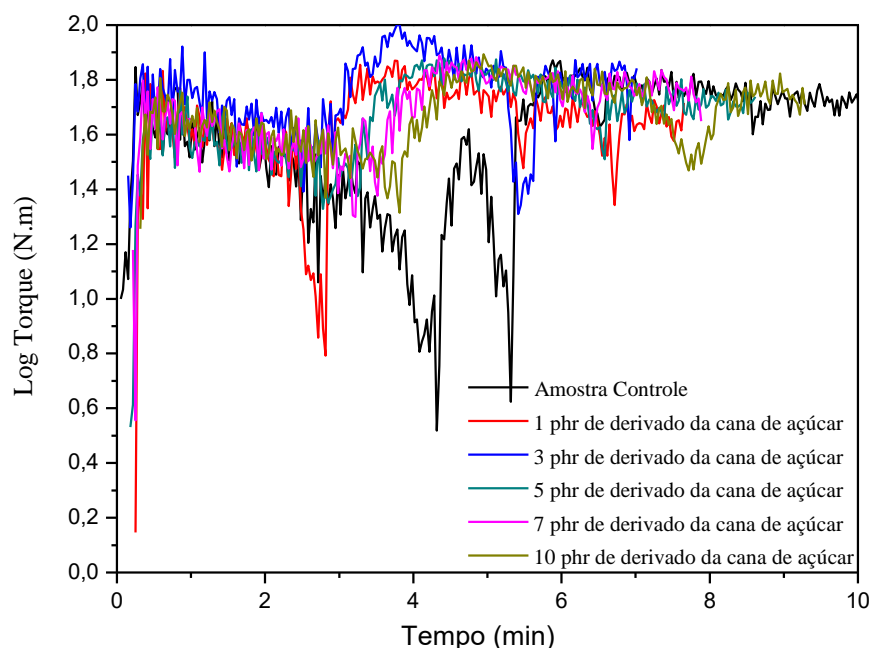
**Figura 49:** FTIR do derivado da cana de açúcar modificado e sem modificação.

#### 4.8 Desenvolvimento das composições por Reometria de torque

Na Figura 50 tem-se as curvas do log do torque *versus* tempo obtidas no reômetro de torque e a Tabela 14 estão listados os dados obtidos a partir do processamento de todas as composições desenvolvidas com DCM para a amostra controle em um reômetro de torque Haake a 100°C e 60 rpm.



O torque estabilizado pode ser relacionado à viscosidade da amostra, o torque totalizado (TTQ) ao trabalho necessário para misturar os componentes, a energia mecânica à energia necessária para realizar a mistura e a energia específica, que é a razão entre a energia mecânica e a massa da amostra.



**Figura 50:** Curvas do log do torque *versus* tempo das composições desenvolvidas com o derivado da cana de açúcar modificado.

**Tabela 14:** Resultados do processamento em reômetro de torque à 100 °C.

Amostras	Torque Estabilizado (Nm)	TTQ (Nm.min)	Energia Mecânica (kJ)	Energia Específica (J/g)
Controle	$124,8 \pm 2,3$	$9,94 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,2$	$222,5 \pm 2,3$
1 phr de DCM	$51,9 \pm 0,3$	$5,1 \pm 1,3$	$1,9 \pm 1,7$	$118,7 \pm 2,1$
3 phr de DCM	$69,5 \pm 0,9$	$5,0 \pm 1,7$	$1,9 \pm 1,5$	$116,6 \pm 1,9$
5 phr de DCM	$54,7 \pm 1,3$	$6,2 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,6$	$141,2 \pm 1,2$
7 phr de DCM	$44,7 \pm 1,4$	$6,2 \pm 1,5$	$2,3 \pm 0,5$	$139,3 \pm 0,9$
10 phr de DCM	$51,3 \pm 0,6$	$7,1 \pm 0,4$	$2,7 \pm 1,0$	$157,6 \pm 0,5$

Pode-se observar que, as amostras com adição do DCM quando comparadas a amostra controle possuem valores menores de torque estabilizado, de TTQ, energia mecânica e

---

energia específica em relação à amostra controle. Esses resultados mostram que a viscosidade das composições com o DCM é menor, resultando também em trabalho e energia menores para essas composições.

Sabe-se que a sílica contida nas amostras possui uma elevada área superficial e uma alta porcentagem de volume vazio dentro de sua estrutura. Como a interação direta entre a carga e o polímero é bastante baixa, as cadeias de polímero podem ser conectadas a carga apenas por interações secundárias.

O polímero é preso nos vazios da estrutura resultando em borracha oclusa. Durante a mistura, a adição de sílica resulta em um forte aumento da viscosidade do composto, devido ao efeito hidrodinâmico, seguido por uma diminuição da viscosidade durante a mistura devido ao rompimento da estrutura da carga e liberação de borracha oclusa, esse fenômeno foi intensificado pelo aumento de DCM incorporada a matriz.

O derivado da cana de açúcar rompeu a estrutura carga-carga resultando em uma diminuição da viscosidade [118]. Conforme Ten Brinke *et al.* [119], a viscosidade do composto é influenciada pela silanização, esta é reduzida pela adição de silanos devido à redução na componente específica da energia livre superficial da sílica e da celulose, o que leva uma redução na interação entre as cargas possibilitando melhor dispersão e uma maior interação polímero-carga, o que consequentemente reduz a viscosidade dos compostos.

Os autores ressaltam que a redução da viscosidade ocorre devido à reação dos grupos etóxi presentes nos silanos com os grupos silanóis da sílica e da celulose (presente no derivado da cana), que torna as mesmas mais compatíveis com a matriz elastomérica, e assim o molhamento das partículas, pelo polímero, é facilitado. Sendo assim, a utilização de silanos promove a desaglomeração, molhabilidade e dispersão da sílica, o que reduz a viscosidade dos compostos.

#### 4.9 Análise da Vulcanização por Reometria (RPA)

A Tabela 15 mostra os resultados de reometria das composições.

**Tabela 15:** Características de cura das composições avaliadas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado.

Amostras	t <sub>s1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	M <sub>L</sub> (dNm)	M <sub>H</sub> (dNm)	R (%)	(CRI) (%)
Controle	1,1	2,8	3,3	8,7	7,4	60
1 phr de DCM	1,4	3,2	1,9	6,0	4,0	53
3 phr de DCM	1,3	3,0	2,3	6,8	4,5	61
5 phr de DCM	1,4	3,5	2,0	5,3	3,3	48
7 phr de DCM	1,3	2,3	2,4	6,6	4,2	61
10 phr de DCM	1,3	3,0	2,0	6,9	5,0	57

Os resultados do tempo de segurança das amostras desenvolvidas com o DCM em comparação a amostra controle apresentaram um aumento. A presença da lignina e do carboxilato de zinco nas amostras com DCM contribuíram para esse resultado. Segundo a literatura esse tempo de indução mais longo se dá devido as energias térmicas fornecidas não serem suficientes para superar as energias de ativação de vulcanização [120][121]. O processo de modificação do derivado da cana de açúcar atuou fortemente no início das reações de vulcanização. A presença das hidroxilas da lignina no composto da cana de açúcar parece não ter funcionado como um agente de vulcanização, essa característica se dá certamente ao tratamento com silano, durante o tratamento o silano recobriu as moléculas de lignina, tornando as mesmas menos disponíveis para a reação de vulcanização [84].

Para os resultados de tempo de vulcanização, houve um aumento com a incorporação do DCM, resultado contrario ao das amostras com o derivado da cana de açúcar sem tratamento.

---

Conforme Akiba *et al.* (1997) [50], os ativadores normalmente utilizados em formulações de borracha são o óxido de zinco e o ácido esteárico, que quando combinados reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades da borracha. Os ácidos graxos como o ácido esteárico, são utilizados para a solubilização do zinco no sistema, deixando assim disponíveis íons zinco livres que irão formar complexos com os aceleradores. Através do espectro de FTIR comprovou-se a presença do carboxilato de zinco na forma de estearato, porém o tratamento com silano certamente recobriu o estearato, tornando-o menos disponível para a reação de vulcanização, o que aconteceu com a lignina também, indicando que o tratamento com silano atrasa o tempo de vulcanização, o que é atribuído a a adsorção entre a lignina e os agentes de cura [122].

Para os valores de torque mínimo das misturas verificou-se um decréscimo quando comparados ao da amostra controle, indicando assim uma variação bastante pronunciada na viscosidade e processabilidade das composições. Esse decréscimo é comprovado pelos resultados de torque estabilizado, a incorporação do DCM facilitou o processo de mistura, como já discutido no TTQ (Tabela 15).

Em relação ao torque máximo, medida da rigidez da matriz elastomérica, observou-se um decréscimo a partir da substituição do ZnO e ácido esteárico pelo DCM.

Para os resultados de reversão, podemos ver que a incorporação do DCM diminuiu a chance da degradação das ligações cruzadas. Uma hipótese para isto ter acontecido foi que o silano utilizado para a modificação do derivado da cana tenha atuado como compatibilizante, reagindo com as ligações duplas da borracha natural, resultando em uma forte interação. Outra hipótese é que o silano utilizado no tratamento do derivado da cana de açúcar tenha contribuído para a melhora da degradação por duas maneiras, ou pela influência da melhora na dispersão ou pela presença de antioxidantes na lignina.

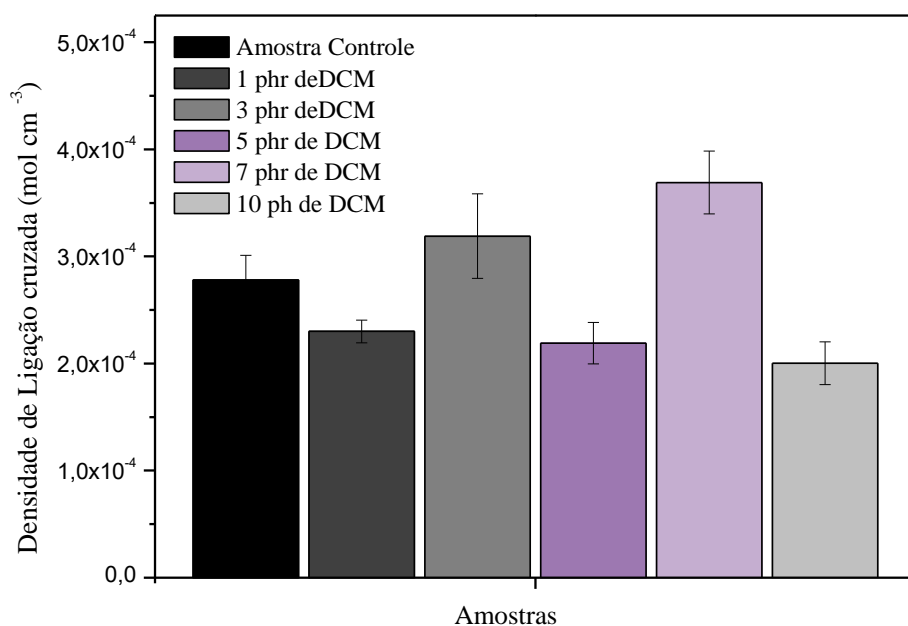
---

Na literatura resultados semelhantes foram encontrados por Sirqueira *et al.* (2006) para misturas de EPDM funcionalizados com tioacetato e mercaptana [123]. Jansen *et al.* (2000) estudaram a influência de EVA modificado com grupos mercapto e borracha natural, os autores observaram melhoria na aderência interfacial entre o EVA e a Borracha Natural. Os autores atribuíram esta melhora à reação dos grupos mercapto com as ligações duplas da borracha natural, melhorando a adesão entre as fases. Os autores também observaram uma melhora das propriedades mecânicas e de resistência ao envelhecimento [124].

Os resultados da velocidade de vulcanização (CRI) mostram que as amostras com 1, 5 e 10 phr de DCM apresentaram um decréscimo nesta propriedade, resultado comprovado pelo tempo de vulcanização, para as quais foi menor.

#### **4.10 Densidade de ligações cruzadas**

O resultado da densidade de ligações cruzadas é apresentado na Figura 51. Comparando a amostra controle com as amostras 3 phr, 7 phr e 10 phr, pode-se dizer que os valores são praticamente iguais considerando o desvio padrão, logo foram as que apresentaram maior rigidez, resultado comprovado pela análise de reometria (Tabela 16). Já as amostras 1 phr e 5 phr foram as que apresentaram menores valores quando comparadas às demais, logo são aquelas com menor rigidez.

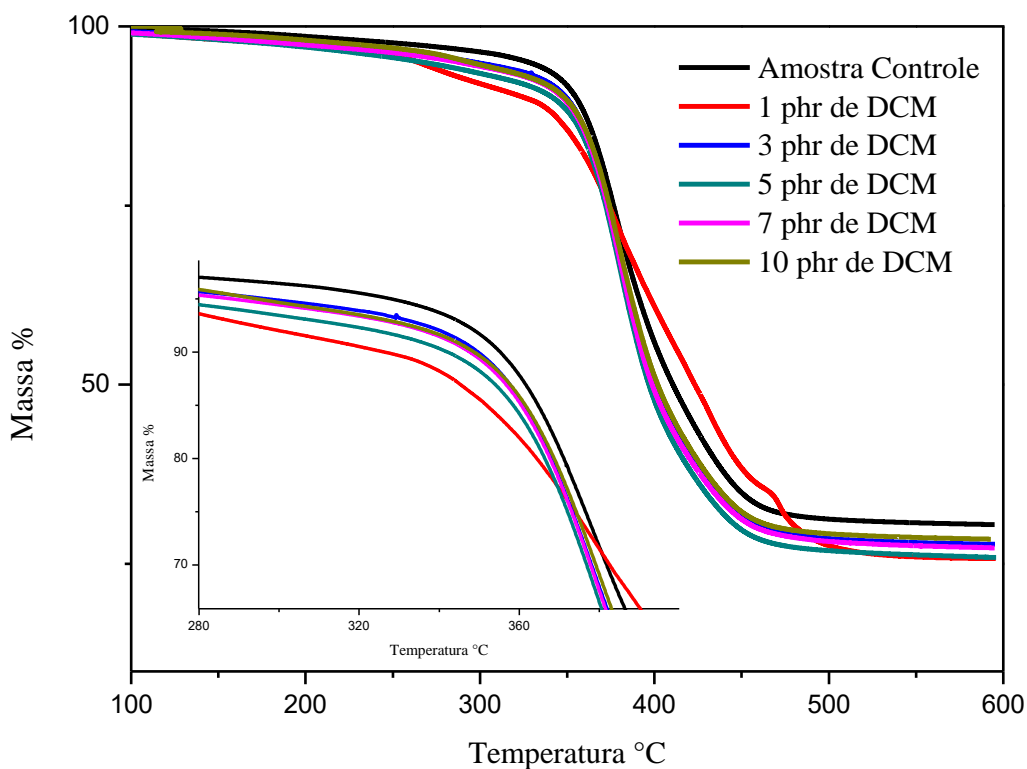


**Figura 51:** Densidade de ligações cruzadas das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado.

#### 4.11 Análise Termogravimétrica TGA

A Figura 52 apresenta os resultados das análises de termogravimetria. Observou-se o comportamento da amostra controle e das amostras com incorporação do DCM. A faixa de degradação inicial da amostra controle ocorre em torno de 341 °C. Observou-se, somente a amostra com 1 phr de DCM apresentou comportamento diferente das demais. A amostra com 1 phr teve uma degradação inicial em torno de 328 °C [125]. O detalhamento do início da degradação é mostrado na figura inserida na Figura 52.

O aumento da estabilidade térmica quando se aumenta o teor de DCM na matriz de borracha natural não é muito significativo. Esse comportamento foi reportado pela literatura [113].



**Figura 52:** Análise termogravimétrica das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado.

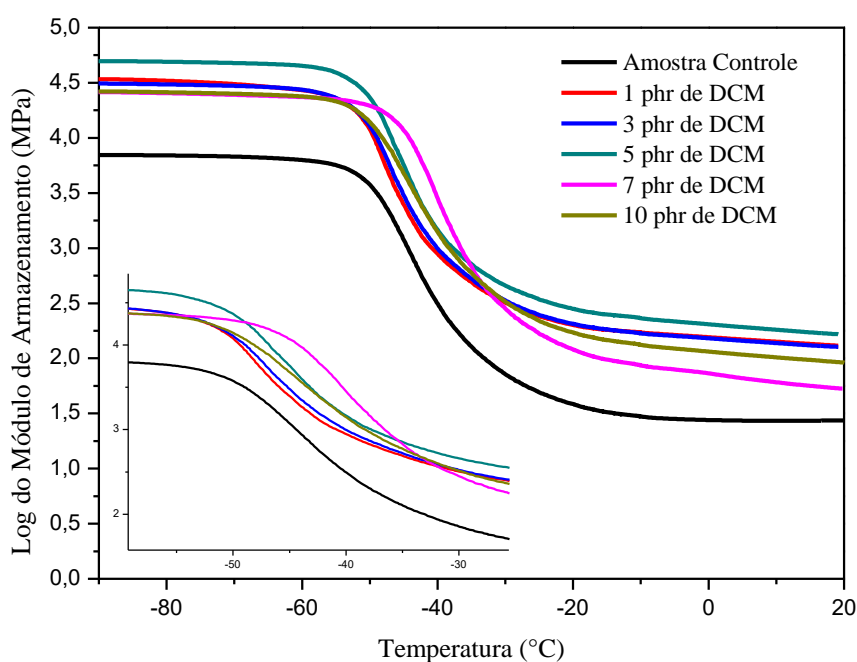
#### 4.12 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O comportamento viscoelástico é uma consequência das interações moleculares e flexibilidade das cadeias poliméricas pelo que resulta numa técnica particularmente excelente para analisar o efeito da carga no compósito. A técnica de DMA, segundo a literatura, é útil para caracterizar as propriedades mecânicas, e também a evolução dessas propriedades durante o processo de cura [126]. O DMA tem o potencial de identificar interações entre as fibras/polímero e avaliar os efeitos de reforço nas propriedades viscoelásticas de nanocompósitos com adição do DCM [126].

As Figuras 53 e 54 apresentam os gráficos de log do módulo de armazenamento e de  $\tan \delta$  dos compósitos estudados. O valor do log de armazenamento (Figura 53) está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com a deformação recuperável sendo análogo ao módulo de flexão. Como observado na Figura 53, ocorre um acréscimo no valor de  $G'$  com a incorporação da DCM.

Xu *et al.* [127] relatam a importância do módulo de armazenamento na avaliação das propriedades mecânicas de um material, devido a sensibilidade das ligações interfaciais da celulose com a matriz.

Os autores relatam que o módulo de armazenamento é melhorado significativamente com a adição da celulose tratada, como resultado do reforço transmitido pela fibra.



**Figura 53:** Log do Módulo de Armazenamento em função da temperatura das amostras analisadas.

Nas composições com a adição do DCM, ocorre uma forte adesão fibra-matriz, o que pode levar a uma eficiente transferência de esforço fibra-matriz, contribuindo para os maiores valores de  $G'$ . Materiais com uma boa interface e uma dispersão tem a capacidade de resposta com maior eficiência em relação a materiais que apresentem baixa compatibilidade e presença

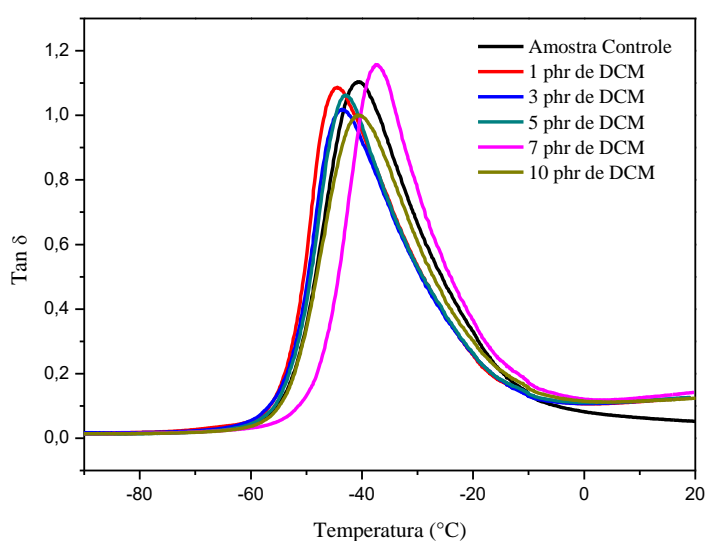


de vazios na interface ou em sua estrutura [128]. Por isso, os valores do módulo de armazenamento para as composições com DCM apresentaram melhores valores quando comparadas a amostra controle.

Segundo Pires *et al.* [77], o aumento nos valores do módulo de armazenamento em função da temperatura com a adição de fibras tratadas com hidróxido de sódio (5% em massa) é devido à restrição da mobilidade das cadeias localizadas, promovendo um material com maior rigidez.

A  $\tan \delta$  representa o fator de perda mecânica que se traduz na capacidade de amortecimento do material e cujo valor máximo caracteriza a temperatura de transição vítrea,  $T_g$  (Figura 54). Este amortecimento está associado ao equilíbrio entre a fase elástica e a fase viscosa em uma estrutura polimérica, no caso a matriz dos compósitos.

A temperatura de transição vítrea (Tabela 16) se modifica com a adição do DCM. Pode ser visto que a adição do DCM diminui a  $T_g$  da borracha natural indicando que, neste caso, o derivado de cana de açúcar tratado promove um afastamento entre as cadeias macromoleculares da borracha, o que acarreta sua maior flexibilidade e, portanto, menor  $T_g$  [129].



**Figura 54:** Curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura das amostras analisadas com a adição do derivado da cana de açúcar modificado.

Segundo Hong *et al.* [110], a relação da energia de amortecimento, é uma indicação dos movimentos moleculares existentes nos materiais. Logo, a interface molecular contribui para amortecimento dos compostos. A redução dos valores de Tg sugere o efeito de retenção de mobilidade das fibras na matriz, esta restrição é reforçada com o tratamento da fibra de juta com silano, a melhora na adesão tende a reduzir a mobilidade das moléculas [110].

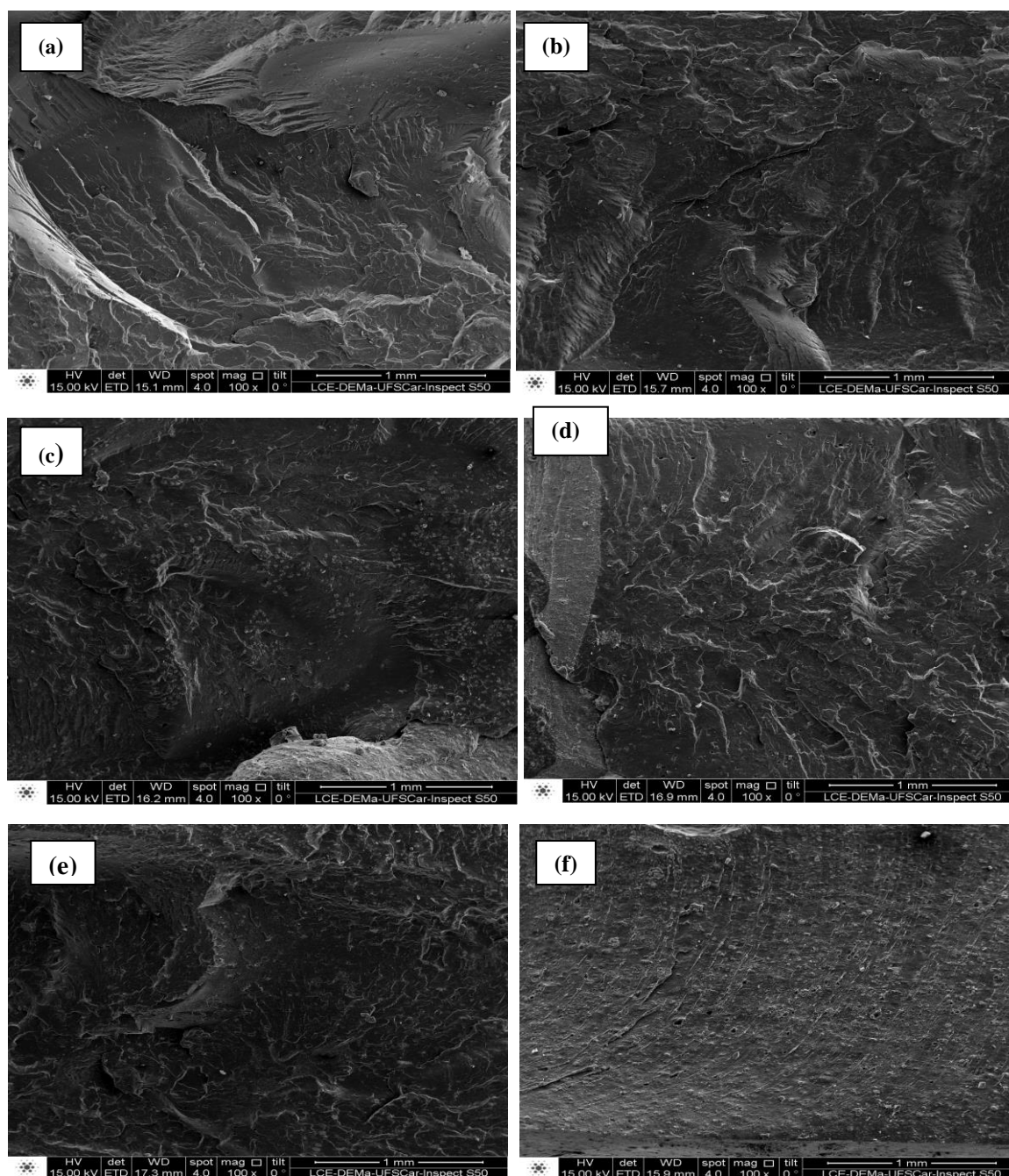
Analisando os valores de G' (Figura 53) e tan delta (Figura 54), apesar da adição de DCM ter aumentado a rigidez das composições, ele aumentou o poder de dissipação de energia visto no gráfico de  $\tan \delta$ . Esse aumento na dissipação de energia pode ser devido a maior interface entre o DCM e a borracha natural e também há um aumento da fricção molecular, possivelmente os processos de fricção fibra/matriz e fibra/fibra tenham contribuído para essa propriedade.

**Tabela 16:** Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados.

Amostras	T <sub>g</sub> (°C)
Controle	-41
1 phr de DCM	-44
3 phr de DCM	-43
5 phr de DCM	-43
7 phr de DCM	-37
10 Phr de DCM	-41

#### 4.13 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 55 estão as imagens da fratura criogênica das amostras com DCM.



**Figura 55:** MEV para as amostras desenvolvidas: (a) amostra controle, (b) mostra 1 phr de DCM, (c) amostra 3 phr de DCM, (d) 5 phr de DCM, (e) 7 phr de DCM e (F) 10 phr de DCM.

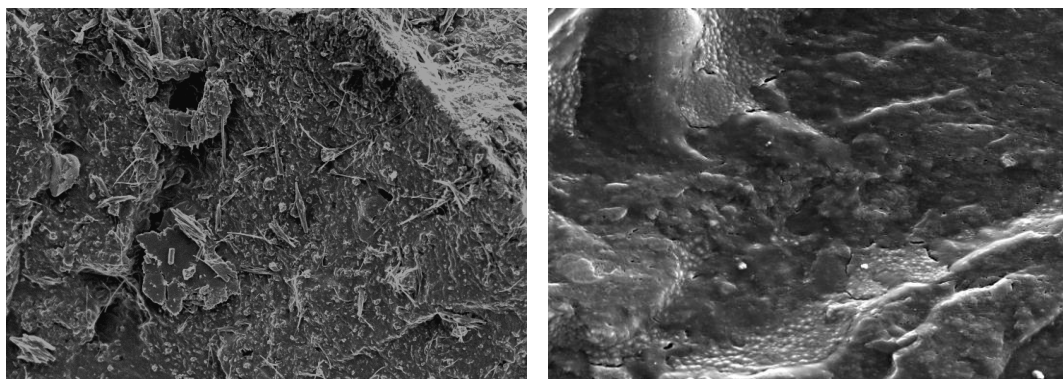
Pode-se observar através das micrografias que para todas as amostras há uma homogeneidade, e uma boa dispersão do derivado da cana modificado que é comprovado pelas análises de DMA. Essa melhora na distribuição das partículas do DCM na matriz

elastomérica pode ser atribuída à eficácia do tratamento que foi submetido, ou seja, esse tratamento demonstrou ter atuado sobre o derivado da cana ocasionando um maior espaçamento entre essas partículas.

Esse maior espaçamento provavelmente foi o responsável pela dissolução de parte dos agregados das partículas do derivado da cana que foram observados nas amostras sem tratamento (capítulo 2). Resultados semelhantes foram relatados por Santos *et al.* [130], que avaliaram a influência do tratamento de celulose para incorporação em poli (ácido lático).

Para fins de comparação, abaixo estão apresentadas as imagens de microscopia para a amostra com 3 phr de derivado da cana de açúcar (Figura 56). A amostra (a) é a amostra desenvolvida com o derivado da cana não tratada e amostra (b) com o derivado da cana tratado, com 1500x de aumento.

Comprovou-se através da análise de FTIR e pelas micrografias a eficiência do processo de modificação química do derivado da cana de açúcar.



**Figura 56:** Imagens de Mev das amostras com 3 phr do derivado da cana de açúcar antes e após silanização, com aumento de 1500x.

---

## 5. CONCLUSÕES

O tratamento químico (silanização) utilizado para modificação da estrutura do derivado da cana de açúcar mostrou-se eficiente para melhorar a interação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica de borracha Natural. Os resultados indicaram que os compósitos preparados a partir de fibra modificada quimicamente apresentaram melhor desempenho que os preparados com fibras não tratadas.

A análise de FTIR comprovou a reação entre os grupos hidroxila do derivado da cana de açúcar e do silano devido à diminuição da intensidade de alguns picos.

Pelos resultados de reometria de torque, observou-se que as amostras com adição do derivado da cana de açúcar, quando comparadas à amostra controle possuem valores menores de torque estabilizado, de TTQ, energia mecânica e energia específica em relação à amostra padrão. Esses resultados mostram que a viscosidade das composições com derivado da cana de açúcar é menor, resultando também em trabalho e energia menores para essas composições.

Para o tempo de segurança das amostras desenvolvidas com o derivado da cana de açúcar em comparação a amostra controle apresentaram um aumento, isso certamente aconteceu devido ao tempo de indução ser mais longo para as amostras com o derivado da cana de açúcar, pois as energias térmicas que foram fornecidas não foram suficientes para superar as energias de ativação de vulcanização.

No tempo de vulcanização, houve um aumento com a incorporação do derivado da cana de açúcar modificado, mesmo possuindo em sua estrutura o estearato de zinco.

Verificou-se um decréscimo para os valores de torque mínimo quando comparados ao da amostra controle, indicando assim uma variação bastante pronunciada na viscosidade e processabilidade das composições. Esse decréscimo é comprovado pelos resultados de torque estabilizado, a incorporação do derivado da cana de açúcar facilitou o processo de mistura.

---

Em relação ao torque máximo ( $M_H$ ), medida da rigidez da matriz elastomérica, observou-se um decréscimo a partir da substituição do ZnO e ácido esteárico pelo derivado da cana de açúcar.

Comprovou-se pelos resultados de reversão, que a incorporação do derivado da cana de açúcar tratado diminuiu a chance da degradação das ligações cruzadas, resultado contrário das amostras desenvolvidas com o derivado sem tratamento. Uma hipótese para isto ter acontecido foi que o silano utilizado para a modificação tenha atuado como compatibilizante, reagindo com as ligações duplas da borracha natural, resultando em uma forte interação.

Os resultados da velocidade de vulcanização (CRI) mostram que as amostras com 1, 5 e 10 phr de derivado da cana de açúcar apresentaram um decréscimo nesta propriedade, resultado comprovado pelo tempo de vulcanização, para as quais foi ligeiramente menor.

Para a densidade de ligações cruzadas os valores foram praticamente iguais para todas as amostras com o derivado da cana de açúcar, considerando o desvio padrão.

Para os resultados de TGA não foi observado aumento na estabilidade térmica com a incorporação do derivado da cana de açúcar modificado.

Os resultados de DMA. A adição do derivado da cana de açúcar tratado, como resultado do reforço transmitido pela fibra. A adição do derivado da cana de açúcar aumentou a rigidez das composições. A temperatura de transição vítrea diminuiu com a adição do derivado da cana de açúcar, indicando que o derivado da cana de açúcar modificado promoveu um afastamento entre as cadeias macromoleculares da borracha, o que acarretou sua maior flexibilidade e, portanto, menor  $T_g$ .

Observou-se, através das micrografias, que para todas as amostras houve uma homogeneidade, e uma boa dispersão do derivado da cana de açúcar, que foi comprovado também pelas análises de DMA. Essa melhor distribuição das partículas do derivado da cana na matriz elastomérica pode ser atribuída à eficácia do tratamento a que o derivado da cana de

---

açúcar foi submetido, ou seja, esse tratamento demonstrou ter atuado sobre o derivado, resultando num maior espaçamento entre essas partículas.

---

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

O desenvolvimento do estudo sobre a Obtenção e Caracterização de Artefatos Elastoméricos Contendo Aditivos Provenientes de Fontes Renováveis pretende ter atingido seu objetivo principal. Através desse trabalho conclui-se que é possível o uso de materiais alternativos em composições de borracha natural. O uso do óleo de soja em substituição ao óleo naftênico é viável. O uso do derivado de cana de açúcar em substituição ao ácido esteárico e ao óxido de zinco trouxe resultados interessantes, porém o tratamento químico desse derivado é indispensável para uma melhora nas propriedades e principalmente na dispersão.



---

## 7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, pode-se sugerir os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos:

Estudar as propriedades mecânicas dos compósitos desenvolvidos com a adição do óleo de soja e do derivado da cana de açúcar;

Estudar melhor através de microscopia eletrônica de transmissão a dispersão do óleo de soja e das cargas derivadas da cana de açúcar;

Estudar a influência de outros tratamentos da sílica na dispersão da carga nos compósitos com óleo de soja;

Estudar o envelhecimento das composições desenvolvidas por dois métodos, em câmara com circulação forçada de ar e em UV;

Caracterizar os compósitos envelhecidos por TGA e FTIR.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] PETCHKAEW, Anida. **Implications of non-carcinogenic pah-free extender oils in natural rubber based tire compounds**. University of Twente, 2015.
- [2] JOSEPH, R., *et al.*, Use of epoxidized rubber seed oil as a coupling agent and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, no. 6, p. 3531–3536, 2004.
- [3] ROCHA, E. C. da. *et al.* **Tecnologia dos Elastômeros**. São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros, 2000.
- [4] GUJEL, A. A.; BANDEIRA, M.; GIOVANELA, M.; BRANDALISE, R. N.; CARLI, L. N.; CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part II – Chemical, physical-mechanical and aging characterization of elastomeric compositions. **Materials and Design**, v. 53, p. 1119-1123, 2014.
- [5] GUJEL, A. A.; BANDEIRA, M.; GIOVANELA, M.; BRANDALISE, R. N.; CARLI, L. N.; CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I – Additives characterization and processing and cure properties of elastomeric compositions,” **Material and Design**, v. 53, p. 1112–1118, 2014.
- [6] BEZERRA, A., A. C. SANTOS, H. COSTA, AND V. D. RAMOS, “Efeito do Óleo de Linhaça e do Óleo de Amendoim sobre a Vulcanização da Borracha Natural (Nr). Parte I: Modelo Generalizado,” *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 23, p. 395–401, 2013.
- [7] COSTA, H. M. *et al.* Óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 46-50, 2004.
- [8] CHOI, Sung-Seen *et al.* Influence of Kinds of Fatty Acids and Poly (ethylene glycol) s on Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds. **Korea Polymer Journal**, v. 9, n. 2, p. 92-99, 2001.
- [9] DASGUPTA, S. *et.al.* Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II. **Polymer Testing**, v. 27, p. 277-283, 2008.

- 
- [10] DASGUPTA, S. *et al.* Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part I. **Polymer Testing**, v. 26, p. 489–500, 2007.
- [11] DASGUPTA, S. *et al.* Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improved mileage in tyre tread, **Polymer. Testing**, v. 28, p. 251–263, 2009.
- [12] ISMAIL, H.; SALMIAH, I.; TSUKAHARA, Y. Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: effect of vulcanization system. **Polymer International**, n. 44, p. 523-529, 1997.
- [13] SUNIL, K. Narayanankutty. A Study on the Use of Coconut Oil as Plasticiser in Natural Rubber Compounds.v.10, 2007.
- [14] BOCQUÉ, Maëva *et al.* Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 11-33, 2016.
- [15] VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato *et al.* Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, 2011.
- [16] RAHMAN, Mustafizur; BRAZEL, Christopher S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 1223-1248, 2004.
- [17] MADALENO, E. *et al.* Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 263-270, 2009.
- [18] NISKA, Kristiina Oksman; SAIN, Mohini (Ed.). **Wood-polymer composites**. Elsevier, 2008.
- [19] SANTOS, M. L. *et al.* Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.
- [20] <http://www.santarosa.agr.br/produtos-e-servicos/aceso>. Acesso: 26 de Janeiro de 2016.

- 
- [21] <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/soja/soja.php>. Acesso: 25 de janeiro de 2016.
- [22] <http://www.cnpso.embrapa.br/sojaemnumeros/app/graf4.html>. Acesso: 01 de Fevereiro de 2016.
- [23] COSTA, A. “Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis, 2007. 147f. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [24] LI, R. C., F.; HANSON, M. V.; LAROCK, “Soybean oil – divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships,” **Polymer**, v. 24, p. 1567–1579, 2001.
- [25] LI, Fengkui; LAROCK, Richard C. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers. I. Synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 4, p. 658-670, 2001.
- [26] H. Anuar and Y. Tsukahara, “Various Natural Rubber Compounds,” *Polym. Int.*, vol. 613, no. February, pp. 607–613, 1999.
- [27] FLORY, P. J. Principles of polymer chemistry. Cornel University: New York, 1953.
- [28] DWECK, J.; SAMPAIO, C. M. S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 385-391, 2004.
- [29] SANTOS, J. C. O. et al. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. **Journal of food science**, v. 67, n. 4, p. 1393-1398, 2002.
- [30] DA CUNHA LIMA BATISTA, Francisco Samuel; SILVA FONSECA, Maria Dalva; DE SOUSA RIOS, Maria Alexsandra. Avaliação da Degradação Térmica e Oxidativa de um Fosfato Éster e de um Óleo Naftênico. **GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 5, n. 2, p. 2167-2180, 2015.

- 
- [31] SANTOS, J. et al. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 419-428, 2004.
- [32] Ramalho, V. and N. Jorge, “Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos,” *Quim. Nova*, v. 29, no. 4, p. 755–760, 2006.
- [33] GOTTHARDT, P. et al. Volume change of glassy polymers by sorption of small molecules and its relation to the intermolecular space. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 8058-8065, 1997.
- [34] CARLI, L. N.; BONIATI, R.; TEIXEIRA, C. ; NUNES, R. C. R. ; CRESPO, J. S. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**. v. 29, n. 15, p. 383-386, 2009.
- [35] MIČICOVÁ, Zuzana et al. Inorganic Materials and their Use in Polymeric Materials. **Procedia Engineering**, v. 136, p. 239-244, 2016.
- [36] OH, Jaeho et al. Effect of plasticizer and curing system on freezing resistance of rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 2, 2014.
- [37] GARCIA, P. *et al.*, Devulcanization of ground tire rubber: physical and chemical changes after different microwave exposure times, **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 11, p. 1–21, 2015.
- [38] GHOSH, P., S. S. FERNANDEZ, S. KUNCHANDY, “Linseed Oil Plasticizer Based Natural Rubber/Expandable Graphite Vulcanizates: Synthesis and Characterizations,” **Journal Polymer Environmental**., v.23, p. 526-533, 2015.
- [39] JAYEWARDHANA, W. G. D. et al. Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon black filled natural rubber. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, v. 37, n. 3, 2009.
- [40] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v.13, n.2, p. 102-106, 2003

- 
- [41] PAPAUTSKY, D. Borracha: recuperação e regeneração. Borracha Atual. São Paulo, n. 46, p. 43-50, 2003.
- [42] BORONAT, T. et al. Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. **Materials & Design**, v. 68, p. 177-185, 2015.
- [43] CHAPMAN, A.V., Safe rubber chemicals: reduction of zinc levels in rubber compounds, TARRC/MRPRA, p. 20, 1997.
- [44] BRANCO, S. M. Efeitos da poluição sobre a exploração de recursos naturais vivos. Revista DAE, v. 35, n. 101, p. 37-41, 1974.
- [45] TORMENTO, P., L.; MASTANDREA, “Redução do teor de ZnO em compostos de borracha bom para o meio ambiente,” 2013. [Online]. [http://www.ltquimicos.com.br/Apresentacao\\_Zinco\\_Organico-IRC.pdf](http://www.ltquimicos.com.br/Apresentacao_Zinco_Organico-IRC.pdf).
- [46] SILVA, I. B. Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos. São Leopoldo: SENAI-CETEPPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- [47] HEIDEMAN, G.; NOORDERMEER, J. W. M.; DATTA, R. N.; BAARLE, B. V. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. Macromolecular Symposia, p.657-667, 2006.
- [48] HELALY, F. M. et al. Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. **Materials & Design**, v.32, p. 2835 – 2843, 2011.
- [49] MORAES, Carlos AM et al. Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 11, p. 1034-1048, 2014.
- [50] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, v. 22, p. 475-521, 1997.
- [51] PYSKLO, L.; PAWLOVSKI, P.; PARASIEWICZ, W. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds part I. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, v. 60, n. 10, p. 548-553, 2007.

- 
- [52] HENNING, S. K. Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization. Cleveland: Cray Valley USA; 2007.
- [53] MOON, J., R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites." Chemical Society Reviews," *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p. 3941–3994, 2011.
- [54] BEHIN, M., J. E ZEYGHAMI, "Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox unit," *Chem. Eng. J.*, v. 152, p. 26–35, 2009.
- [55] SILVA, R., S. K. HARAGUCHI, E. C. MUNIZ, AND A. F. RUBIRA, "Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos," *Quim. Nova*, vol. 32, no. 3, p. 661–671, 2009.
- [56] ASIM, M., K. ABDAN, M. JAWAID, M. NASIR, Z. DASHTIZADEH, M. R. ISHAK, AND M. E. HOQUE, "A Review on Pineapple Leaves Fibre and Its Composites," *Int. J. Polym. Sci.*, p. 1–17, 2015.
- [57] HON, D., Chemical Modification of Cellulose, in Chemical Modification of Lignocellulosic Materials. New York, 1995.
- [58] COX, M., D.L.NELSON, *Principles of Biochemistry*, 5a Ed. New York, 2008.
- [59] CARVALHO, W., et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1-5, 2009
- [60] GÍRIO, F., M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.
- [61] CARVALHEIRO, FLORBELA; DUARTE, LUÍS C.; GÍRIO, FRANCISCO M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific & Industrial Research**, p. 849-864, 2008.
- [62] VANHOLME, R., et al. Lignin biosynthesis and structure. **Plant physiology**, v. 153, n. 3, p. 895-905, 2010.
- [63] CESARINO, I., et al. An overview of lignin metabolism and its effect on biomass recalcitrance. **Brazilian Journal of Botany**, v. 35, n. 4, p. 303-311, 2012.

- 
- [64] NERY, A., L., BASSI, A., B., S., The first law of homogeneous processes thermodynamics. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 522-529, 2009.
- [65] FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, AA Winkler; PINEDA, EA Gómez. Kinetic study of the thermal decomposition of poly (vinyl alcohol)/kraft lignin derivative blends. **Thermochimica acta**, v. 441, n. 1, p. 101-109, 2006.
- [66] GRAUPNER, Nina et al. Improvement and analysis of fibre/matrix adhesion of regenerated cellulose fibre reinforced PP-, MAPP-and PLA-composites by the use of Eucalyptus globulus lignin. **Composites Part B: Engineering**, v. 66, p. 117-125, 2014.
- [67] HILBURG, Shayna L. et al. A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties. **Polymer**, v. 55, n. 4, p. 995-1003, 2014.
- [68] CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1 ed. LTC: São Paulo, 2004.
- [69] DE PAIVA, L. B. et al. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, 2008.
- [70] MANNA, Ajay K. et al. Bonding between precipitated silica and epoxidized natural rubber in the presence of silane coupling agent. **Journal of applied polymer science**, v. 74, n. 2, p. 389-398, 1999.
- [71] Payne, A. R. - J. Appl. Polym. Sci., v. 19, p.57 (1962). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1962.070061906>
- [72] Payne, A. R. & Whittaker, R.E. - Rubber Chem. Technol., v. 44, p.440 (1971). <http://dx.doi.org/10.5254/1.3547375>
- [73] BEZERRA, F. de O.; NUNES, R. C. R.; GOMES, A. S.; OLIVEIRA, M. G.; ITO, E. N. Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 223-228, 2013.
- [74] GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares**. v.1. São Paulo: R. Gomide, 1983.



- 
- [75] BIANCHI, Otávio et al. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, p. 395-400, 2010.
- [76] DOS SANTOS, Moacyr L. et al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.
- [77] PIRES, Eduardo N. et al. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 339-344, 2012.
- [78] JUNIOR, Fernando G. de S. et al. Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de curauá modificada com polianilina. **Polímeros**, v. 20, n. 5, p. 377-382, 2010.
- [79] SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In: **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Ltc, 2007.
- [80] RODOLFO JR, Antonio; MEI, Lúcia Helena I. Mechanisms of PVC thermal degradation and stabilization. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 263-275, 2007.
- [81] <https://www.merckmillipore.com>. Acesso em: 03 de Maio de 2016
- [82] BALASUBRAMANIAN, Maridass. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire—natural rubber blends. **Journal of polymer research**, v. 16, n. 2, p. 133-141, 2009.
- [83] GUO, Chuigen; ZHOU, Lin; LV, Jianxiong. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. **Polymers & Polymer Composites**, v. 21, n. 7, p. 449, 2013.
- [84] JIANG, C. et al. Nano-lignin filled natural rubber composites: Preparation and characterization. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 5, 2013.
- [85] AL-HARTOMY, Omar A. et al. Comparative Study of the Dynamic Properties of natural Rubber Based COMposites, Containing Carbon-Silica Dual Phase FillerS Obtained by Different Methods. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 50, n. 5, p. 567-

---

576, 2015.

[86] AL-HARTOMY, Omar A. et al. A Comparative Study of the Phase Distribution in Carbon-Silica Hybrid Fillers for Rubber Obtained by Different Methods. **Materials Sciences and Applications**, v. 2014, 2014.

[87] NAPOLITANO, Bruno de A. et al. Compósitos de borracha natural ou policloropreno e celulose II: influência do tamanho de partícula. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 223-229, 2004.

[88] ZANCHET, A., et al. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 23-27, 2007.

[89] ESCÓCIO, Viviane A. et al. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.

[90] DALL'ANTONIA, Ana C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, p. 63-71, 2009.

[91] CENTI, Gabriele; LANZAFAME, Paola; PERATHONER, Siglinda. Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 14-30, 2011.

[92] AGRAWAL, Pankaj; ARAÚJO, Edcleide M.; DE MÉLO, Tomás JA. Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 383-389, 2011.

[93] HUBBE, Martin A. et al. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

[94] FREIRE, Carmen SR et al. Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15, p. 3358-3364, 2008.

- 
- [95] TROVATTI, Eliane; CARVALHO, Antonio José Felix; GANDINI, Alessandro. A new approach to blending starch with natural rubber. **Polymer International**, v. 64, n. 5, p. 605-610, 2015.
- [96] PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11, p. 2535-2544, 2007.
- [97] GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. Possibilities to Improve the Properties of Natural Fiber Reinforced Plastics by Fiber Modification–Jute Polypropylene Composites–. **Applied Composite Materials**, v. 7, n. 5-6, p. 373-385, 2000.
- [98] SASSI, Jean-François; CHANZY, Henri. Ultrastructural aspects of the acetylation of ucellulose. **Cellulose**, v. 2, n. 2, p. 111-127, 1995.
- [99] JEAN, Bruno et al. Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM. **Langmuir**, v. 24, n. 7, p. 3452-3458, 2008.
- [100] SIQUEIRA, Gilberto; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2008.
- [101] GOUSSÉ, Cécile et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. **Polymer**, v. 43, n. 9, p. 2645-2651, 2002.
- [102] DANIELS, M. W.; FRANCIS, L. F. Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings. **Journal of colloid and interface science**, v. 205, n. 1, p. 191-200, 1998.
- [103] ALBINANTE, Sandra Regina; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, Leila Lea Yuan. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- [104] XIE, Yanjun et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806-

---

819, 2010.

[105] IOZZI, Marco A. et al. Study of the influence from chemical treatments of sisal fibers on the properties of composites with nitrile rubber. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 25-32, 2010.

[106] MARTINS, Maria Alice; JOEKES, Ines. Tire rubber–sisal composites: effect of mercerization and acetylation on reinforcement. **Journal of applied polymer science**, v. 89, n. 9, p. 2507-2515, 2003.

[107] CAMPOS, A. de et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

[108] CORDEIRO, Nereida et al. Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2367-2375, 2012.

[109] GU, Huang. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials & Design**, v. 30, n. 9, p. 3931-3934, 2009.

[110] HONG, C. K. et al. Mechanical properties of silanized jute–polypropylene composites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 71-76, 2008.

[111] BONELLI, Claudia MC et al. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256, 2005.

[112] PICKERING, Kim L. et al. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 10, p. 915-926, 2003.

[113] LIU, C. F. et al. Structural and thermal characterization of sugarcane bagasse cellulose succinates prepared in ionic liquid. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 12, p. 3040-3047, 2006.

[114] RIYAJAN, S.; INTHARIT, I. Characterization of modified bagasse and investigation properties of its novel composite. **Journal of Elastomers and Plastics**, p. 440, 2011.

- 
- [115] LUZ, S. M. et al. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362-1369, 2008.
- [116] TERPAKOVA, E. et al. Chemical modification of hemp shives and their characterization. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 931-941, 2012.
- [117] LY, B. et al. Surface functionalization of cellulose fibres and their incorporation in renewable polymeric matrices. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15, p. 3193-3201, 2008
- [118] DIERKES, Wilma Karola. **Economic mixing of silica-rubber compounds: interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing**. University of Twente, 2005.
- [119] TEN BRINKE, J. W. et al. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 8, p. 1165-1174, 2003.
- [120] YAN, Hexiang et al. Effects of silane coupling agents on the vulcanization characteristics of natural rubber. **Journal of applied polymer science**, v. 94, n. 4, p. 1511-1518, 2004.
- [121] YAN, Hexiang et al. Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 5, p. 573-584, 2005.
- [122] YU, P. et al. Reinforcing styrene butadiene rubber with lignin-novolac epoxy resin networks. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 1, p. 36-48, 2015.
- [123] SIRQUEIRA, Alex S.; SOARES, Bluma G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 299, 2006.
- [124] JANSEN, Paulo; SOARES, Bluma G. Mercapto-modified copolymers in polymer blends. II. The compatibilization of NBR/EVA blends. **Journal of applied polymer science**,

---

v. 79, n. 2, p. 193-202, 2001.

[125] VISAKH, P. M. et al. Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2156-2168, 2012.

[126] CANDAN, Zeki; GARDNER, Douglas J.; SHALER, Stephen M. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of cellulose nanofibril/nanoclay/pMDI nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 90, p. 126-132, 2016.

[127] XU, Y. et al. Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites. **Express Polymer Letters**, v. 3, n. 10, p. 657-664, 2009.

[128] MALAS, Asish; DAS, Chapal Kumar. Carbon black–clay hybrid nanocomposites based upon EPDM elastomer. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 4, p. 2016-2024, 2012.

[129] MARTINS, Agnes F.; VISCONTE, Leila LY; NUNES, Regina CR. Propriedades reológicas e dinâmicas de composições não-vulcanizadas de borracha natural com celulose regenerada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 295-300, 2002.

[130] DOS SANTOS, Fernanda A.; TAVARES, Maria Inês B. Preparo e Caracterização de Filmes Obtidos a Partir de Poli (Ácido Lático) e Celulose Microcristalina. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013.