

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Estudo comparativo entre os aceleradores TMTD, TBzTD e
ZBEC na vulcanização do elastômero isobutileno-isopreno**

Vinícius Guedes Gobbi

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS ACELERADORES TMTD,
TBzTD E ZBEC NA VULCANIZAÇÃO DO ELASTÔMERO
ISOBUTILENO-ISOPRENO**

VINÍCIUS GUEDES GOBBI

Sob a Orientação da Professora

Roberta Helena Mendonça

e Coorientação da Professora

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ

Julho de 2019

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G575e Gobbi, Vinícius Guedes, 1992-
Estudo comparativo entre os aceleradores TMTD,
TBzTD e ZBEC na vulcanização do elastômero isobutileno
isopreno / Vinícius Guedes Gobbi. - Seropédica, 2019.
95 f.

Orientadora: Roberta Helena Mendonça.
Coorientadora: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2019.

1. Isobutileno-isopreno. 2. Dissulfeto de
tetrametil-tiuram. 3. Dissulfeto de tetrabenzil
tiuram. 4. Dibenzil-ditiocarbamato de zinco. I.
Mendonça, Roberta Helena, 1980-, orient. II. Thiré,
Rossana Mara da Silva Moreira, 1971-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

VINÍCIUS GUEDES GOBBI

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 01/07/2019

Roberta Helena Mendonça, D. Sc., UFRRJ
(Orientadora)

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D. Sc., UFRJ
(Coorientadora)

Daniele Cruz Bastos, D. Sc., UEZO

Hélio Fernandes Machado Júnior, D. Sc., UFRRJ

Dedico este trabalho à minha mãe, Rose, por toda a paciência, dedicação, amor e companhia. Obrigado, mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por todas as bênçãos concedidas a mim e a minha família. Agradeço a minha mãe, Rose, por sempre estar ao meu lado nos bons e maus momentos assim como meu irmão, Vitor, inestimável para mim. Agradeço ao meu pai, Almir, por sempre fomentar em mim a importância do conhecimento. Ao meu tio e padrinho, Ricardo, e minha avó, Ieda, por todo suporte, carinho e amor. Não obstante, a todos os meus familiares que contribuíram cada qual, de alguma maneira, em minha formação como pessoa.

Agradeço à minha irmã de vida, Mayara, por sempre estar presente assim como meu melhor amigo, Victor, por todos os conselhos. Aos meus amigos do coração: Elisa, João, Henrique, Guilherme, Luiza, Marco Aurélio, Júlio, Eliseu, Ivan, Antony, Kayo, Thomaz, Felipe, Laís, Renilson, Gabi, Fabricio por fazer meus dias mais engraçados e ter os momentos mais divertidos.

Importante agradecer também a todos os professores que contribuíram significativamente para a minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Em especial, aos professores Mário Geraldo, Hélio Júnior e Renata Nunes. Aos meus amigos de coração e de mestrado que sempre me ajudaram e estiveram presentes em momentos de angústia e momentos de celebração: Eliana, Pedro, Juliana, Vanessa. Em especial, à minha grande amiga, Talita, por toda a ajuda, paciência e atenção comigo.

Aos meus amigos da empresa Levorin por toda a ajuda para o presente trabalho: Sr. José Roberto Strabelli, Sr. Augusto, Elias, André e para a minha amiga de coração Livia pelo incentivo. Aos meus amigos da Michelin por todo o aprendizado, companheirismo e parceria: Lucas, Leonardo, Luziana, Paulo, Pedro, Romulo e Marcelo.

Agradeço à professora Roberta Helena Mendonça não apenas pela sua orientação, seu conhecimento compartilhado e exemplo, mas também, pelos momentos hilários, pelo incentivo ao mestrado, por todos os conselhos e por sempre apoiar nos momentos mais difíceis.

Agradeço à professora Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, pela coorientação e toda ajuda para desenvolver o presente trabalho.

Agradeço à Universidade Rural e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e aprendizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

RESUMO

GOBBI, Vinícius Guedes Gobbi. **Estudo comparativo entre os aceleradores TMTD, TBzTD e ZBEC na vulcanização do elastômero isobutileno-isopreno.** 2019. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

As nitrosaminas são consideradas carcinogênicas por um grande número de organizações internacionais e autoridades reguladoras. Durante o processo de vulcanização, ocorre a formação das nitrosaminas, principalmente os compostos N-nitroso-dimetilamina, a N-nitroso-dietilamina, a N-nitroso-morfolina. Os aceleradores são os principais causadores do surgimento das nitrosaminas, como o dissulfeto de tetrametil-tiuram (TMTD), que contém em sua estrutura molecular grupos de amins secundárias. Alguns aceleradores apresentam o comportamento cinético semelhante ao TMTD como o dissulfeto de tetrabenzil-tiuram (TBzTD) e o dibenzil-ditiocarbamato de zinco (ZBEC) e, de acordo com a literatura, não liberam nitrosaminas nocíveas ao meio ambiente. O objetivo do presente trabalho foi a comparação de compostos apresentando o elastômero isobutileno-isopreno (IIR), através de uma formulação padrão utilizada para confecção de câmaras de ar, e a produção de compostos utilizando os aceleradores TBzTD e ZBEC e o composto padrão utilizando TMTD. Para tal, foi proposto um planejamento experimental para a produção desses compostos em um banbury de laboratório. Através da caracterização reológica notou-se que os aceleradores TBzTD e ZBEC não apresentam o mesmo comportamento cinético, principalmente quando analisado os valores de torque máximo (MH) durante a vulcanização no elastômero IIR. Os dados experimentais de MH obtidos foram correlacionados através do método dos mínimos quadrados (RNL-MMQ) e pela técnica de interpolação (TPSIM) permitindo-se avaliar o efeito dos aceleradores TBzTD e ZBEC nos compostos produzidos. Além disso, através das medidas físico-mecânicas e termo-dinâmicas, notou-se uma diminuição nas propriedades mecânicas para os compostos contendo acelerador TBzTD e ZBEC em comparação ao composto padrão. Tal observação está ligado a diferença de formação de ligações cruzadas durante a etapa de vulcanização entre os aceleradores estudados. Os resultados de FTIR e índice de inchamento realizados corroboraram para a tendência observada de que o acelerador TMTD diferentemente dos aceleradores TBzTD e ZBEC promove uma maior formação de ligações cruzadas que os aceleradores comparados.

Palavras-chave: isobutileno-isopreno; dissulfeto de tetrametil-tiuram; dissulfeto de tetrabenzil-tiuram; dibenzil-ditiocarbamato de zinco.

ABSTRACT

GOBBI, Vinícius Guedes. **Comparative study among TMTD, TBzTD and ZBEC accelerators in the vulcanization of the isobutylene-isoprene elastomer.** 2019. 95p. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Nitrosamines are considered carcinogenic by a large number of international organizations and regulatory authorities. During the vulcanization process, the formation of nitrosamines occurs, mainly *N*-nitroso-dimethylamine, *N*-nitroso-diethylamine, *N*-nitroso-morpholine. Accelerators are the main cause of the emergence of nitrosamines, such as tetramethyl-thiuram disulphide (TMTD), which contains in its molecular structure secondary amine groups. Some accelerators exhibit kinetic behavior similar to TMTD such as tetrabenzylthiuram disulphide (TBzTD) and zinc dibenzyl dithiocarbamate (ZBEC) and, according to the literature, do not release noxious nitrosamines into the environment. The objective of the present work was the comparison of compounds presenting the isobutylene-isoprene (IIR) elastomer by means of a standard formulation used for confection of air chambers, and the production of compounds using the TBzTD and ZBEC accelerators and the standard compound using TMTD. For this, an experimental design was proposed for the production of these compounds in a laboratory banbury. Through the rheological characterization, it was noticed that the TBzTD and ZBEC accelerators do not present the same kinetic behavior, especially when the maximum torque (MH) values were analyzed during vulcanization in the IIR elastomer. The MH experimental data obtained were correlated through the least square method (RNL-MMQ) and the interpolation technique (TPSIM), allowing the evaluation of the effect of TBzTD and ZBEC accelerators on the compounds produced. In addition, through the physical-mechanical and thermo-dynamic measurements, a decrease in mechanical properties was observed for the TBzTD and ZBEC accelerator compounds compared to the standard compound. Such observation is linked to the difference in formation of crosslinks during the vulcanization step between the accelerators studied. The results of FTIR and swelling indexes corroborated to the observed trend that the TMTD accelerator, unlike the TBzTD and ZBEC accelerators, promotes a greater formation of crosslinks than the accelerators compared.

Keywords: isobutylene-isoprene; tetramethyl-thiuram disulfide; tetrabenzyl-thiuram disulfide; zinc dibenzyl dithiocarbamate.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compatibilidade entre óleos minerais e elastômeros.....	9
Tabela 2 - Categoria de aceleradores aplicados a indústria de borracha.	15
Tabela 3 - Energia de quebra de cada tipo de ligação cruzada.....	17
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas dos aceleradores estudados.	24
Tabela 5 - Dados qualitativos e quantitativos da formulação padrão.....	33
Tabela 6 - Planejamento experimental fatorial 2 ²	34
Tabela 7 – Composição em PHR dos compostos IIRa de acordo com planejamento experimental adotado.	34
Tabela 8 – Composição em PHR dos compostos produzidos à base de acelerador TBzTD e ZBEC na Etapa B.	38
Tabela 9 - Composições em PHR para as formulações propostas pela Etapa C.	38
Tabela 10 – Valores adotados para testes dinâmicos através do equipamento RPA.....	42
Tabela 11 - Consolidado dos resultados obtidos de reometria através do reômetro MDR 2000 (20min 150°C) para o par de aceleradores: (a) TBzTD / MBT; (b) XBEC / CBS.....	48
Tabela 12 - Teste-T ($\alpha=95\%$): análise da influência do acelerador TBzTD.	49
Tabela 13 - ANOVA utilizada para par de aceleradores TBzTD e MBT em valores de MH..	50
Tabela 14 - Parâmetros estimados através de software Statistica para o par de aceleradores: TBzTD/MBT.	50
Tabela 15 - Teste-T ($\alpha=95\%$): análise da influência do acelerador ZBEC.	53
Tabela 16 - ANOVA utilizada para par de aceleradores ZBEC e CBS em valores de MH.....	53
Tabela 17 - Parâmetros estimados através de software Statistica para o par de aceleradores: ZBEC/CBS.	54
Tabela 18 – Dados experimentais de medidas de reometria e físico-mecânicas para compostos contendo acelerador TBzTD.....	56
Tabela 19 - Dados experimentais de medidas de reometria e físico-mecânicas para compostos à base de acelerador ZBEC.....	63
Tabela 20 - ANOVA para valores de torque máximo na Etapa C.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo simplificado de síntese do IIR (DICK & RADER, 2014).	6
Figura 2 - Classificação das cargas quanto a seu reforço (OLIVEIRA, 2003).	7
Figura 3 - Incorporação da carga reforçante na matriz elastomérica (MICHELIN, 2003).	8
Figura 4 - Representação da estrutura do: (a) óleo parafínico; (b) óleo naftênico; (c) óleo aromático (PALAORO, 2015).	10
Figura 5 - Formação de ligações cruzadas sulfídricas (CUNHA, 2008).	11
Figura 6 - Comportamento de propriedades mecânicas em função da densidade de ligações cruzadas (CUNHA, 2008).	12
Figura 7 - Esquema genérico entre acelerador, enxofre e borracha (PALAORO, 2015).	15
Figura 8 - Curvas reométricas obtidas de composições de borracha natural a partir de diferentes aceleradores (CUNHA, 2008).	17
Figura 9 - Tipos de ligações sulfídricas formadas (OLIVEIRA, 2003).	17
Figura 10 - Estrutura molecular do dissulfeto de tetrametiltiuram – TMTD (MARKOVIĆ, <i>et al.</i> , 2009).	19
Figura 11 - Mecanismo para funcionalização do TMTD como doador de enxofre (PEKKONEN, 2018).	19
Figura 12 - Formação de nitrosaminas a partir de amins secundárias (INCAVO & SCHAFER, 2006).	20
Figura 13 - Formação de N-nitrosamina a partir do íon nitrito (CANAES, 2011).	20
Figura 14 - Esquema de formação da N-nitrosodimetilamina em borracha vulcanizada através do TMTD (PEKKONEN, 2018).	21
Figura 15 - Estrutura química, massa molar e ponto de ebulição das N-nitrosaminas: NDEA, NDMA e NMOR.	21
Figura 16 - Estrutura molecular do dissulfeto de tetrabenziltiuram – TBzTD (RAKSAKSRI, <i>et al.</i> , 2017).	22
Figura 17 - Estrutura molecular do dibenzil-ditiocarbamato de zinco – ZBEC (BOSCH, <i>et al.</i> , 2017).	23
Figura 18 - Esquema de formação de nitrosamina a partir de ditiocarbamatos (BOTTEGA, 2016).	23
Figura 19 - Etapas realizadas durante o processo de mistura (DIERKES, 2005).	25

Figura 20 - Visão perfilática de um misturador fechado (GOBBI, 2017).....	26
Figura 21 - Esquema de moinho de cilindros: (a) Esquema global do equipamento; (b) Visão perfilática do moinho de cilindros (ONTSUKA & TOH, 2015).....	28
Figura 22 - Valores experimentais interpolados pelo método TPSIM (SILVA, <i>et al.</i> , 2019)..	30
Figura 23 – Etapas adotadas para o presente trabalho.....	31
Figura 24 – Esquema de produção dos compostos de borracha.....	35
Figura 25 - Esquema de teste viscosímetro Mooney (GUERRA, <i>et al.</i> , 2004).....	39
Figura 26 – Ilustração da medida “Scorch time” conforme ASTM D1646.....	40
Figura 27 - Esquema de pratos do reômetro tipo MDR (GUERRA, <i>et al.</i> , 2004).....	41
Figura 28 - Curva reométrica: velocidade vulcanização, torque mínimo, torque máximo, tempo de reversão e ótimo de vulcanização (BACARIN, 2018).....	42
Figura 29 - Esquema de pratos do reômetro torsional dinâmico – RPA (LEBLANC & MONGRUEL, 2001).....	43
Figura 30 - Superfície de resposta para valores de torque máximo variando-se par de aceleradores: TBzTD (A) e MBT (B).....	51
Figura 31 - Curva de superfície utilizando método TPSIM para valores de torque máximo variando-se par de aceleradores: TBzTD (A) e MBT (B).....	52
Figura 32 - Superfície de resposta para valores de MH variando-se par de aceleradores: ZBEC (C) e CBS (D).....	54
Figura 33 – Curva de superfície utilizando método TPSIM variando-se par de aceleradores: ZBEC (C) e CBS (D).....	55
Figura 34 - Correlação entre valores de viscosidade Mooney versus torque mínimo (ML) em compostos com acelerador TBzTD.....	57
Figura 35 - Quantidade (g) de TBzTD versus “Scorch time” para compostos à base de acelerador TBzTD.....	58
Figura 36 - Comparativo do tempo de vulcanização entre 20% e 90% do torque final para os compostos à base de TBzTD.....	58
Figura 37 - (MH-ML) e CRI para os compostos à base de TBzTD.....	59
Figura 38 - Tempos de segurança ts_1 e ts_2 para os compostos à base de acelerador TBzTD (IIRb-01 a IIRb-04) e para o composto padrão.....	60
Figura 39 - Resultados de módulo de alongamento à 100% (MPa) para os compostos à base de acelerador TBzTD.....	61
Figura 40 - Resultados de módulo de alongamento à 300% (MPa) para os compostos à base de acelerador TBzTD.....	61

Figura 41 - Resultados de alongamento a ruptura (%) para os compostos à base de acelerador TBzTD.....	63
Figura 42 - Correlação entre valores de viscosidade Mooney versus torque mínimo (ML) em compostos com acelerador ZBEC.	64
Figura 43 - Quantidade (g) de ZBEC versus “Scorch time” para compostos à base de acelerador ZBEC.....	65
Figura 44 - Comparativo do tempo de vulcanização entre 20% e 90% do torque final para os compostos à base de acelerador ZBEC.....	65
Figura 45 - (MH-ML) e CRI para os compostos à base de acelerador ZBEC.	66
Figura 46 - Tempos de segurança ts_1 e ts_2 para os compostos à base de ZBEC.....	67
Figura 47 - Resultados de módulo de alongamento à 100% para os compostos à base de acelerador ZBEC.	68
Figura 48 - Resultados de módulo de alongamento à 300% (MPa) para os compostos à base de acelerador ZBEC.	68
Figura 49 - Resultados de alongamento a ruptura (%) para os compostos à base de acelerador ZBEC.....	69
Figura 50 - Curva reométrica sob condição I: 5min/195°C utilizada para Etapa C.	70
Figura 51 - Dados experimentais de reometria para parâmetro torque máximo na condição 20min / 150°C.....	71
Figura 52 - Dados experimentais de viscosidade Mooney para Etapa C.	72
Figura 53 - Dados experimentais de módulo de alongamento à 100% para os compostos na Etapa C.	72
Figura 54 - Dados experimentais de módulo de alongamento à 300% para os compostos na Etapa C.	73
Figura 55 - Dados experimentais de tensão a ruptura para os compostos na Etapa C.	74
Figura 56 - Dados experimentais de dureza Shore para os compostos na Etapa C.....	74
Figura 57 - Resultado dinâmico de varredura em frequência (150°C / 7°) para Etapa C.	75
Figura 58 - Resultado dinâmico de varredura em temperatura (1,68 CPM/7°) para Etapa C..	76
Figura 59 - Resultado dinâmico de varredura em oscilação (150°C/7°) para Etapa C.	76
Figura 60 - Resultado dinâmico frequência versus Tan δ (150°C/7°) para Etapa C.	77
Figura 61 – Espectrografia de infravermelho (400-4000 cm^{-1}) para Etapa C.....	78
Figura 62 – Espectro de infravermelho para isobutileno-isopreno (LISOVSKII, <i>et al.</i> , 2002).	78

Figura 63 - FTIR-ATR das membranas híbridas com 5% de sílica Tixosil® 333, irradiadas com raios gama com doses de 5, 10, 15 e 20 kGy (FILHO, <i>et al.</i> , 2011).	79
Figura 64 - Variação de massa (%) para compostos: Padrão; IIRc-05; IIRc-10.	79
Figura 65 - Análises termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais para os compostos: IIRc-05; IIRc-10; Padrão.	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO.....	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1	Formulação de misturas.....	4
3.2	Elastômeros	4
3.3	Isobutileno-isopreno (IIR) - Borracha Butílica	5
3.4	Cargas	7
3.5	Plastificantes.....	8
3.6	Vulcanização	10
3.7	Agentes de vulcanização	13
3.8	Enxofre	13
3.9	Ativadores de vulcanização	13
3.10	Aceleradores	14
3.11	Tiurans e ditiocarbamatos.....	18
3.12	Dissulfeto de tetrametil-tiuram – TMTD	18
3.13	<i>N</i> -nitrosaminas.....	19
3.14	Dissulfeto de tetrabenzil-tiuram – TBzTD	22
3.15	Dibenzil-ditiocarbamato de zinco – ZBEC	23

3.16	Processo de mistura	24
3.16.1	Misturador interno.....	26
3.16.2	Misturador aberto	27
3.17	Planejamento de experimentos	28
3.18	Análise de variância - ANOVA.....	29
3.19	Técnica de interpolação “Thin Splate Line” – TPSIM.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	Materiais	31
4.2	Equipamentos utilizados.....	32
4.3	Etapa A - Planejamento de experimentos para par de aceleradores: (a) TBzTD/MBT; (b) ZBEC/CBS.....	32
4.4	Produção dos compostos a base de isobutileno-isopreno (IIR).....	35
4.5	Método de curva de superfície através de Regressão Não-Linear pelo Método dos Mínimos Quadrados (RNL-MMQ)	36
4.6	Método “Thin Plate Spline” (TPSIM).....	36
4.7	Etapa B - Análise de efeito de aceleradores TBzTD e ZBEC em propriedades reológicas e físico-mecânicas	37
4.8	Etapa C – Análise de efeito no incremento de enxofre presente em formulações à base de TBzTD e ZBEC	38
4.9	Viscosidade Mooney	39
4.10	“Scorch time”	39
4.11	Reometria “Moving Die Rheometer” – MDR.....	40
4.12	“Rubber Process Analyser” (RPA).....	42
4.13	Dureza Shore A	43
4.14	Carga de ruptura/ Alongamento a ruptura/ Módulo de alongamento.....	44
4.15	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR	44
4.16	Determinação do índice de inchamento da borracha.....	44

4.17	Análise termogravimétrica	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Resultados Etapa A – Análise de efeito do par de aceleradores TBzTD e MBT em valores de torque máximo.....	46
5.2	Resultados Etapa A – Análise de efeito do par de aceleradores ZBEC e CBS em valores de torque máximo.....	52
5.3	Resultados Etapa B – Análise de efeito do acelerador TBzTD nas propriedades reológicas e físico-mecânicas	56
5.3.1	Propriedades reológicas	57
5.3.2	Propriedades físico-mecânicas.....	60
5.4	Resultados Etapa B – Análise de efeito do acelerador ZBEC nas propriedades reológicas e físico-mecânicas	63
5.4.1	Propriedades reológicas	64
5.4.2	Propriedades físico-mecânicas.....	67
5.5	Resultados Etapa C – Análise de efeito no incremento de enxofre presente nas formulações	69
5.5.1	Propriedades reológicas	70
5.5.2	Propriedades físico-mecânicas.....	72
5.5.3	Propriedades termo-dinâmicas.....	74
5.5.4	FTIR.....	77
5.5.5	Índice de inchamento	79
5.5.6	Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG).....	79
6	CONCLUSÃO	81
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	83

1 INTRODUÇÃO

Durante a etapa de desenvolvimento de uma formulação elastomérica, a borracha submetida ao processo de vulcanização, apresenta mudanças físicas, mecânicas e químicas que levam à modificação de seu estado previamente plástico para o estado elástico resultante da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. O sistema de vulcanização utilizado, tipo (natureza) do elastômero, presença de aditivos são fatores que influenciam no estado final do material vulcanizado (OLIVEIRA, *et al.*, 2015; CORAN, 2013).

Dentre os componentes da mistura, os aceleradores são substâncias que se adicionam às composições de borracha para alterar a velocidade de vulcanização e/ou diminuir o tempo necessário para atingir o índice satisfatório de cura, desempenhando, deste modo, um papel fundamental. Esses componentes são adicionados às composições de elastômeros para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório nos parâmetros de vulcanização, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-químicas (GRISON, 2010).

Os aceleradores podem ser classificados quanto à cinética de vulcanização podendo ser lentos, médios, rápidos e ultrarrápidos. De maneira geral, no processo de produção de borrachas, aplicadas a fabricação de pneumáticos, é utilizada sistemas binários ou sistemas ternários de aceleradores. A quantidade e a combinação de aceleradores presentes em uma formulação elastomérica proporcionam diferentes propriedades físicas e químicas como, por exemplo, a modificação no tempo de processamento ou também indicada como o tempo limite de pré-vulcanização (SOUZA, HERBST, *et al.*, 2018).

Diante das crescentes preocupações sócio-ambientais, muito dos aceleradores atualmente em uso, particularmente os geradores de nitrosaminas, tendem a ser substituídos por outros que não causem malefícios e problemas à saúde e ao meio ambiente (MARIANO, VISCONTE, *et al.*, 2008). Esse grupo de substâncias pode ser encontrado como subprodutos de reação em produtos manufaturados de vários segmentos de mercado como cosméticos, couro, alimentos e borrachas (NASCIMENTO, 2003; FILHO, 2002). As nitrosaminas são classificadas por um grande número de organizações internacionais e autoridades reguladoras quanto à sua carcinogenicidade (SELIN, 2011).

Segundo Pereira (2008), uma das principais fontes de contaminação ambiental de nitrosaminas é a indústria de borracha. Nesta a formação das nitrosaminas, principalmente os compostos *N*-nitroso-dimetilamina, a *N*-nitroso-dietilamina, a *N*-nitroso-morfolina e a *N*-nitroso-piperidina, ocorre durante o processo de vulcanização.

Os agentes de cura e, principalmente, os aceleradores, como o dissulfeto de tetrametil-tiuram (TMTD), que contém em sua estrutura molecular grupos de aminas secundárias, são um dos grandes responsáveis pela contaminação do ambiente com nitrosaminas. Uma vez em contato com compostos nitrosantes ou grupos NO_x, o TMTD forma substâncias carcinogênicas (MORAES, 2017).

Alguns aceleradores apresentam o comportamento cinético semelhante ao TMTD. Dentre eles, o dissulfeto de tetrabenzil-tiuram (TBzTD) que é um acelerador da classe dos tiurans, apresenta boa eficiência quanto a liberação de quantidades toleráveis de nitrosamina para o meio ambiente (RAKSAKSRI, *et al.*, 2017; SEEBERGER, 1990). Outro acelerador que possui comportamento similar ao TMTD e que é indicado como substituto ao TMTD é o dibenzil-ditiocarbamato de zinco (ZBEC), utilizado, por exemplo, nos trabalhos de Graf, *et al.*, (1995); Berry, (2013).

Nesse contexto, o presente trabalho foi realizado um estudo comparativo da utilização dos aceleradores TMTD, tradicionalmente utilizado no âmbito industrial e dos aceleradores TBzTD e ZBEC visando avaliar o efeito destes em composições aplicadas à produção de câmaras de ar a base do elastômeros isobutileno-isopreno. As escolhas desses aceleradores foram motivadas pelas características semelhantes ao acelerador TMTD na etapa de vulcanização e pelo seu uso difundido tanto no meio acadêmico como pelas indústrias de borracha. Dessa maneira, através de um planejamento experimental, o objetivo do presente trabalho foi produzir compostos de borracha usando aceleradores candidatos à substituição do TMTD; realizar a caracterização desses materiais produzidos; avaliar o efeito dos aceleradores estudados utilizando-se de testes estatísticos e propor a correlação dos dados de reometria (torque máximo) através da modelagem: método dos mínimos quadrados (RNL-MMQ) e técnica de interpolação “Thin Plate Spline” (TPSIM).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da substituição do acelerador – TMTD pelos aceleradores TBzTD e ZBEC no processo de vulcanização, propriedades reológicas, mecânicas e térmicas do composto padrão utilizando-se os aceleradores substituintes TBzTD e ZBEC.

2.2 Objetivos Específicos

- A partir de uma formulação de borracha conhecida de uma indústria de pneus para confecção de câmaras de ar que utiliza o TMTD, produzir compostos de borracha substituindo o TMTD pelos aceleradores TBzTD e ZBEC em diferentes quantidades utilizando o planejamento experimental fatorial de modo a otimizar a análise de dados e as atividades experimentais acima propostas;
- Caracterizar os compostos produzidos através de análises reológica, físico-mecânica, dinâmicas, térmicas e estruturais dos compostos obtidos com diferentes formulações;
- Utilizar testes estatísticos (teste-T e ANOVA) para análise dos dados experimentais obtidos;
- Modelar os dados obtidos de torque máximo (MH) utilizando o método de interpolação “Thin Plate Spline” e curva de superfície pela regressão não-linear por meio do método dos mínimos quadrados (RNL-MMQ);

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Formulação de misturas

A formulação de borracha refere-se à adição de certos produtos químicos chamados de aditivos à borracha (elastômero), a fim de obter as propriedades físicas e mecânicas desejadas. Através da formulação, as moléculas de cadeia longa são quimicamente ligadas umas às outras, formando redes e promovendo transformações à estrutura do elastômero (RAMEZANI e RIPIN, 2012).

Segundo Oliveira (2010), os principais objetivos de uma formulação são:

- Assegurar ao produto final as propriedades físicas, mecânicas e dinâmicas necessárias para as exigências de uso como boa impermeabilidade a gases e boa resistência térmica;
- Obter a processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível.

Há inúmeras formulações diferentes que são usadas na indústria da borracha. Tal diversidade ocorre porque há várias maneiras de se atingir um conjunto de propriedades requeridas para um artefato de borracha. Elastômeros mais utilizados, de forma geral, são a borracha natural (NR), polibutadieno (BR), estireno-butadieno (SBR) e isobutileno-isopreno (IIR) (COSTA, RAMOS e SIRQUEIRA, 2017).

3.2 Elastômeros

Canevarolo (2006) define elastômeros como polímeros que em temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente uma vez retirado o esforço. Tal comportamento deve-se às características borrachosas como a presença de cadeias flexíveis em sua estrutura, consequência das fracas forças intermoleculares secundárias como a força dipolo-induzido, força dipolo-dipolo ou ligação de hidrogênio. Ainda, de acordo com Mano & Mendes (1999), um elastômero pode ser definido como um material que apresenta grande deformação elástica sob baixa tensão, retornando quase instantaneamente à condição inicial sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível

As borrachas ou, alternativamente, os elastômeros são materiais macios, flexíveis e altamente elásticos que são aplicados em uma ampla gama de bens de consumo, tais como pneumáticos, vedações, tubos, luvas etc. As borrachas são compostas de moléculas com cadeias longas altamente flexíveis apresentando temperatura de transição vítrea (T_g) inferior à temperatura ambiente (BONDAN, 2014). De acordo com Neves (2002), um elastômero

caracteriza-se como um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente, capaz de se recuperar rápida e energicamente de grandes deformações.

Uma das vantagens quanto à utilização desse tipo de material está na sua alta capacidade de recuperar as dimensões originais, quando submetidos a esforços ou deformações externas. Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química dentre suas moléculas e sua característica visco-elástica – comportamento esse que permite ao elastômero apresentar uma característica simultânea de sólido elástico e um fluido viscoso (COSTA e PINTAÚDE, 2010).

Elastômeros como copolímeros de estireno-butadieno (SBR), classificado como elastômero sintético, e borracha natural (NR) apresentam interessantes propriedades mecânicas específicas como: elasticidade, deformabilidade, impermeabilidade. Uma das principais diferenças entre esses dois tipos de borracha é a histerese, isto é, a dissipação de energia durante um choque mecânico. De fato, a borracha sintética desenvolve uma histerese muito maior que a borracha natural (BLADE, 2012).

Três características estão presentes em qualquer elastômero:

- A presença de longas cadeias moleculares com ligações que permitem sua livre rotação;
- Forças intermoleculares de fraca intensidade entre as moléculas;
- Ligação entre alguns pontos ao longo das cadeias que permitem a formação de uma rede tridimensional.

No trabalho de Hassine (2013), o mesmo aponta três características que, de forma geral, estão presentes em um elastômero: a elasticidade em temperatura ambiente; estrutura amorfa e uma estrutura de rede tridimensional. Esta estrutura de rede é geralmente obtida através da formação de um número de ligações químicas intermacromoleculares uma vez adicionado os agentes de reticulação na borracha elastomérica que participam da etapa de vulcanização.

Tais características combinadas com propriedades de impermeabilidade, boas propriedades mecânicas e certa estabilidade às mudanças de temperatura tornam os elastômeros materiais com bom potencial para diversas aplicações industriais (HENRY, 2015).

3.3 Isobutileno-isopreno (IIR) - Borracha Butílica

A borracha butílica (IIR), Figura 1, é um copolímero de isobutileno (98%) e de isopreno (2%). Esta começou a ser produzida de forma comercial em 1942 (MARTIN, 2013). A IIR é

sintetizada a partir de uma polimerização vinílica catiônica de isobutileno, com uma quantidade relativamente menor de isopreno, realizada a temperaturas muito baixas de modo a se obter o controle visto que tal reação é muito exotérmica (DICK e RADER, 2014).

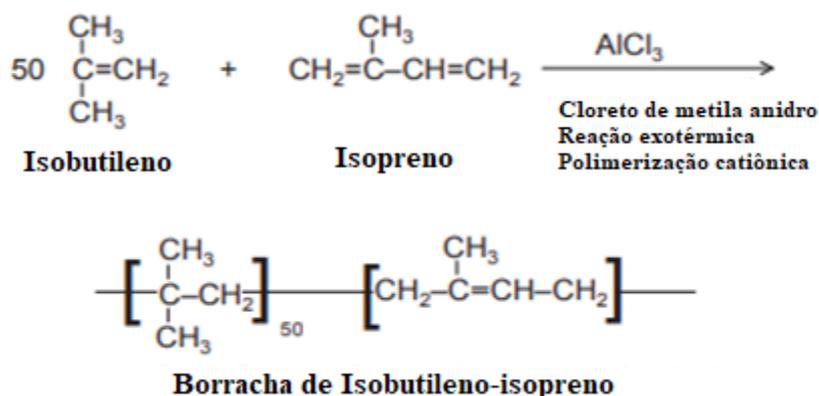


Figura 1 – Exemplo simplificado de síntese do IIR (DICK & RADER, 2014).

A borracha butílica apresenta as seguintes características (BIZI, 2007; CEYLAN *et al.* 2009):

- Menor permeabilidade a gases comparada aos demais elastômeros comuns tais como NR, SBR;
- Alta resistência ao ozônio, a agentes químicos e ao intemperismo;
- Alta resistência à umidade;
- Incompatibilidade com a maior parte dos elastômeros em virtude da baixa taxa de vulcanização (cura) apresentada.

De acordo com Tsutsui (2016), o baixo nível de insaturação na cadeia polimérica do isobutileno-isopreno (IIR) produz um elastômero com grande resistência ao ozônio quando comparado com outras borrachas. Devido à baixa densidade de ligações insaturadas o IIR se vulcaniza de forma lenta e requer aceleradores rápidos (PEKKONEN, 2018).

Como o IIR é amplamente saturado, possui excelente estabilidade ao envelhecimento. Assim, devido a esta característica e as demais supracitadas o IIR é amplamente utilizado em tubos internos e linhas internas de pneus (GENT, 2012).

3.4 Cargas

As cargas (reforçantes ou de enchimento), vide Figura 2, são substâncias usadas para reforçar as propriedades físicas de um elastômero, reduzir os custos de produção do material e promover o reforço do material (GUJEL, 2012).

A adição de cargas de reforço como o negro de fumo e a sílica em compostos de borracha tem um forte impacto sobre o comportamento estático e dinâmico desse material, sendo utilizadas para melhorar propriedades mecânicas tais como a resistência à tração e ao rasgo (OLIVEIRA, CASSU, *et al.*, 2014) justificado pelo grau de reforço adquirido entre a matriz elastomérica e a carga (BRAUM, 2006).

Já a adição de cargas de enchimento tem por função baratear o produto e conferir boas características de processamento. Dois exemplos bastante utilizados em pesquisas e a nível industrial são o caulim (silicatos hidratados de alumínio) e o carbonato de cálcio (VEIGA, 2015).

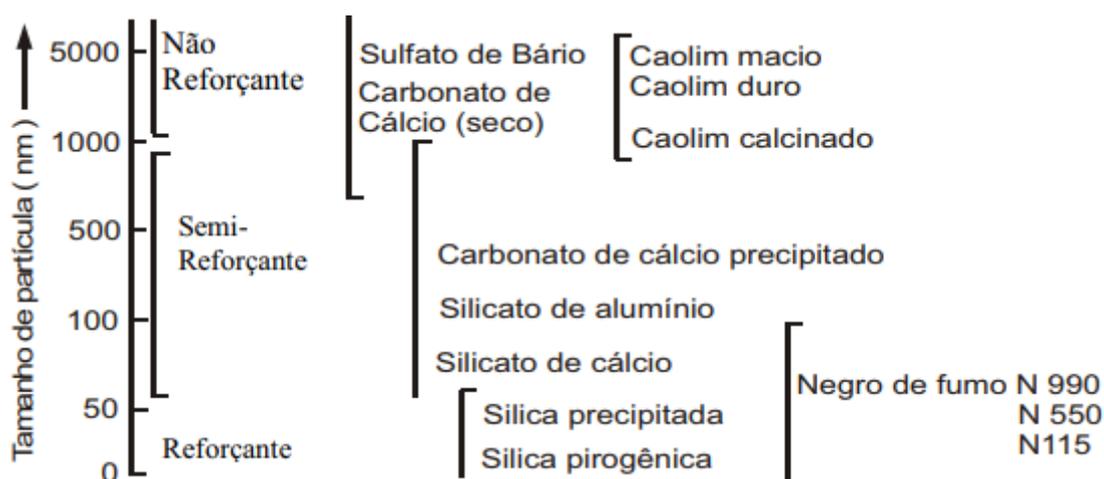


Figura 2 - Classificação das cargas quanto a seu reforço (OLIVEIRA, 2003).

As duas cargas que apresentam capacidade de reforço e são utilizadas de forma abrangente em formulações de borracha na indústria e em projetos de pesquisa são o negro de fumo (NF) e a sílica. Suas respectivas técnicas de obtenção permitem o controle do tamanho de partícula elementar e da estrutura do agregado, características essas que tem influência direta no grau de reforço do composto elastomérico (LEBLANC, 2002).

Uma condição para a carga de reforço é a interação entre as partículas da carga e o polímero, vide Figura 3. Estas interações podem ser fortes, por exemplo, no caso de ligações covalentes entre grupos funcionais na superfície da carga e no polímero, ou fracas como no caso de forças de atração física. Quando o negro de fumo é misturado com os principais

elastômeros utilizados (NR, SBR, IIR), o nível de interação física é alto. Contrário a esse comportamento, a interação entre partículas de sílica e o polímero é muito fraca, e somente pelo uso de um agente de acoplamento é formada uma ligação entre a matriz polimérica e a carga reforçante (DIERKES, 2005).

Os negros de fumo são classificados pelo processo de obtenção como de canal, de decomposição térmica e de fornalha sendo o último o mais utilizado. O óleo aromático, basicamente constituído por hidrocarbonetos de diferentes comprimentos de cadeia, é a matéria-prima utilizada (ROCHA, LOVISON e PIREROZAN, 2002).

A vantagem quanto sua utilização é pela sua boa incorporação em elastômeros devido à sua boa compatibilidade química (HASSINE, 2013).

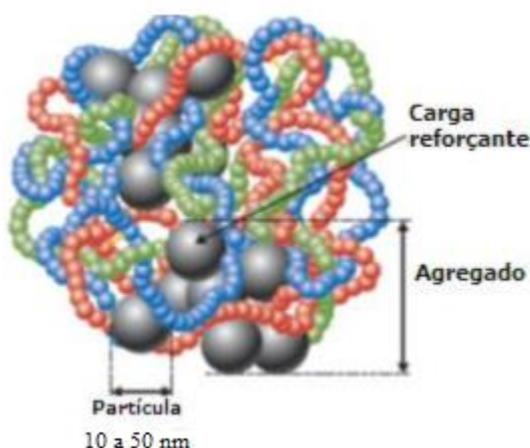


Figura 3 - Incorporação da carga reforçante na matriz elastomérica (MICHELIN, 2003).

3.5 Plastificantes

Plastificantes são utilizados para reduzir a viscosidade do material, melhorando a dispersão e incorporação das cargas durante a etapa de mistura do elastômero e aditivos. Determinados tipos de plastificantes também são adicionados nos compostos de borracha para a melhora de determinadas propriedades físicas do artefato final, como por exemplo: resistência à flexão em baixas temperaturas, diminuir a deformação à compressão, melhorar a resiliência, reduzir a inflamabilidade, aumentar a resistência ao rasgo, entre outros (GARBIM, 2011). Os plastificantes empregados na formulação de um composto elastomérico, como matéria-prima, são denominados de óleos extensores e são aplicados na forma de “masterbatches” (CHIOSSI, 2012).

Outra aplicação de plastificantes está relacionada à melhora do processamento de determinado composto, diminuindo a natureza viscosa do material e, por isso, podem ser classificados como agente de processamento. Além do mais, o uso de plastificantes proporciona um menor desenvolvimento de calor durante a mistura e alteração de duas propriedades no composto elastomérico de importância significativa: a densidade e a temperatura de transição vítrea (Tg) (ÁVILA, 2014; ZANCHET, *et al.*, 2016).

Os óleos minerais são obtidos pelo processo de refino do petróleo e de acordo com sua composição podem ser classificados em: parafínico, naftênicos e aromáticos. Na Figura 4 são apresentadas as estruturas dos três principais tipos de óleos minerais utilizados em virtude da boa compatibilidade tanto em borracha natural quanto em borrachas sintéticas. De maneira geral, são utilizados em escala industrial na produção de artefatos de borracha, ou seja, estão presente em diversas formulações elastoméricas sendo utilizados como agentes de processamento e/ou plastificadores (ÖTER, *et al.*, 2011; GOVEDARICA, *et al.*, 2018).

O efeito plastificante de um óleo mineral aumenta com sua aromaticidade, o que contribui para a dispersão dos demais aditivos presentes em uma formulação, principalmente as cargas reforçantes (PEDRINHA, 2018). De forma mais precisa, uma vez utilizado como plastificante, a compatibilidade dos três principais óleos minerais é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Compatibilidade entre óleos minerais e elastômeros.

Tipo	NR	SBR	BR	NBR	IIR
Parafínico	++	++	++	-	++
Naftênico	++	++	++	+	+
Aromático	++	++	++	++	-

++ Boa compatibilidade; + compatibilidade moderada; - não compatível.

Fonte: Adaptado de Pedrinha, 2018.

Os óleos aromáticos, de natureza mineral, ainda são os plastificantes mais utilizados em compostos elastoméricos. Seu uso abrangente deve-se a sua boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros naturais e sintético e não menos importante, seu baixo preço. Estes óleos têm um alto conteúdo de compostos aromáticos policíclicos (PCA), muitos dos quais são identificados como cancerígenos e com efeitos tóxicos sobre os organismos aquáticos e com o meio ambiente (GUJELA, VEIGAA, *et al.*, 2012).

Os óleos parafínicos são mais utilizados como auxiliares de processos do que plastificantes e são chamados de não-manchantes, pois não afetam a coloração do composto (artefato). Seu emprego limita-se a elastômeros como o próprio IIR. Já os óleos naftênicos ocupam a posição intermediária, e podem ser empregados como plastificantes e extensores

conferindo ao composto final boa resistência mecânica a baixa temperatura (PEDRINHA, 2018).

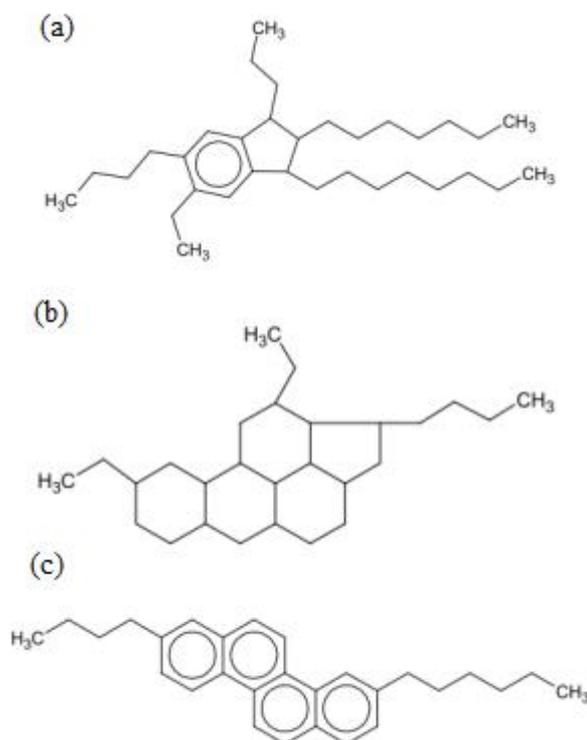


Figura 4 - Representação da estrutura do: (a) óleo parafínico; (b) óleo naftênico; (c) óleo aromático (PALAORO, 2015).

3.6 Vulcanização

A vulcanização é a conversão da borracha por meio de um processo termo-químico de formação de ligações cruzadas, denominada “crosslink”, transformando-a de um estado essencialmente plástico para um estado predominantemente elástico. Podem-se listar três características importantes que ocorrem quando um composto de borracha encontra-se vulcanizado (NAFEESA & AZURA, 2018; PINHEIRO, 2001; FURTADO, *et al.*, 2001):

- Eliminação da plasticidade;
- Eliminação da termoplasticidade;
- Insolubilização do material.

Mais especificamente, a vulcanização consiste na substituição dos hidrogênios alílicos, por uma ligação sulfídrica, vide Figura 5. Além da densidade de ligações cruzadas, o comprimento (tipo) das ligações formadas entre as cadeias poliméricas também exerce influência nas propriedades dinâmico-mecânicas e físicas do composto vulcanizado (CUNHA, 2008; HONORATO, *et al.*, 2013).

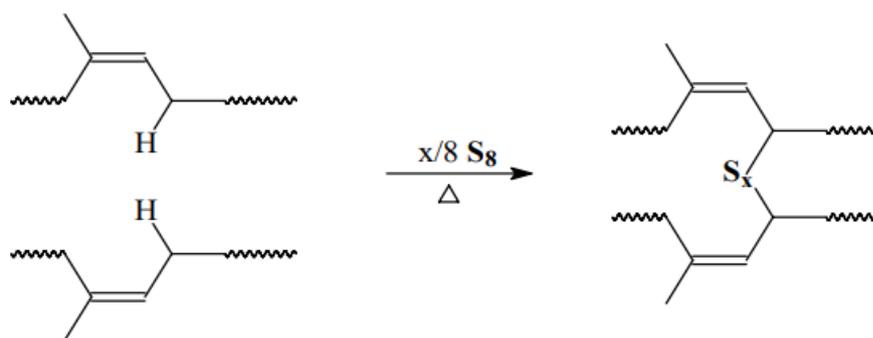


Figura 5 - Formação de ligações cruzadas sulfídricas (CUNHA, 2008).

Segundo Martins, *et al.*, (2002) composições elastoméricas, antes e após a vulcanização, possuem um comportamento intermediário entre a natureza viscosa e a natureza elástica, ou seja, apresentam propriedades visco-elásticas. Tal comportamento está relacionado às propriedades físicas e mecânicas dos elastômeros vulcanizados. A Figura 6 ilustra o comportamento de algumas propriedades mecânicas com o aumento na densidade de ligações cruzadas ou a diminuição da massa molar entre as ligações cruzadas. As propriedades elásticas como módulo de elasticidade e armazenamento, resistência à tensão e a ruptura, resiliência e dureza aumentam, enquanto as propriedades viscosas, associadas ao estado plástico, como histerese diminuem (HIRAYAMA, 2009).

De acordo com Martin (2013) o tipo, a densidade e a distribuição das ligações cruzadas são muito importantes na determinação das propriedades de um composto de borracha. Com o aumento da formação de ligações cruzadas, a massa molar aumenta, podem aparecer ramificações na cadeia molecular acarretando em um aumento da distribuição de massa molar, ocorrendo um acréscimo na força de coesão. Assim também ocorre quando o número de ligações cruzadas é tão alto, e dessa forma, perde-se mobilidade entre as cadeias acarretando em um decréscimo de algumas propriedades mecânicas tais como tensão à ruptura, ou a dificuldade de dissipar energia em forma de calor.

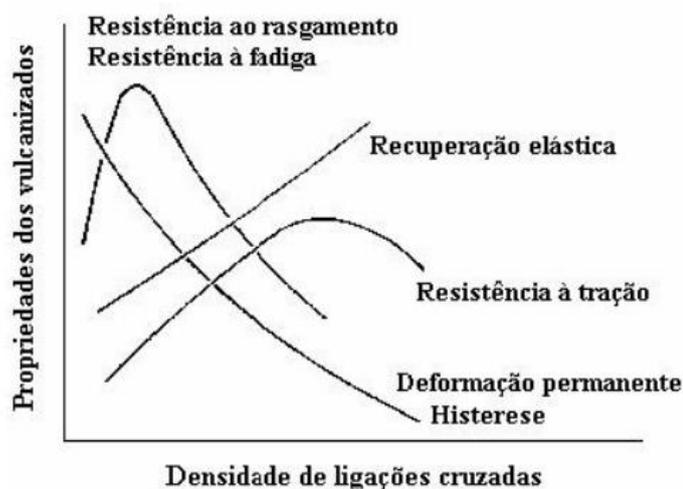


Figura 6 - Comportamento de propriedades mecânicas em função da densidade de ligações cruzadas (CUNHA, 2008).

O processo de vulcanização pode ser dividido em três etapas (PEKKONEN, 2018):

- Indução – etapa correspondente a resistência do compostos a iniciar a vulcanização, ou seja, indica o tempo o qual o material pode ser exposto à temperatura de processamento antes que a vulcanização inicie;
- Cura – neste estágio ocorre a formação de ligações cruzadas, comportamento percebido pelo aumento acentuado nos valores de torque medidos;
- Sobre-cura – Ocorre quando o valor de torque atinge um platô indicando o término da vulcanização. Fenômenos como “marching cure” ou reversão devem ser evitados, visto que indicam a deterioração das propriedades do material vulcanizado.

A reometria é amplamente utilizada para avaliar a rigidez do processo de vulcanização da borracha. Além disso, a rigidez da borracha é um indicador da densidade de reticulação da borracha. Portanto o grau de cura (vulcanização) denominado α pode ser calculado a partir da resposta visco-elástica dinâmico obtida, de forma geral, em temperatura constante (ALWAAN, 2018). A Equação (1) indica a relação entre α e os parâmetros cinéticos obtidos através da reometria.

$$\alpha = \frac{M_t - M_0}{M_{m\acute{a}x} - M_0} \quad (1)$$

Onde:

M_t = Torque em um determinado instante;

M_0 e $M_{m\acute{a}x}$ = torque inicial e torque mximo respectivamente.

3.7 Agentes de vulcanizao

Os dois agentes de vulcanizao mais utilizados em formulaes de borracha so o enxofre e peroxidos. O uso do enxofre  amplamente difundido visto que a utilizao de peroxidos acarreta em um maior custo e, de forma geral, compostos com o peroxido como agente vulcanizante apresentam baixa resistncia mecnica (RODRIGUES, 2010).

3.8 Enxofre

O primeiro passo na vulcanizao por enxofre acelerada  a formao de um complexo ativo do acelerador pela reao do acelerador e do ativador. Subsequentemente, esse complexo reage com a molcula de enxofre para formar a distribuio dos tipos de sulfurantes. Esses sulfurantes ativos, ento reagem com os stios insaturados, em particular com os carbonos allicos, na cadeia da borracha para formar os precursores da ligao cruzada, que so os grupos pendentes de ligaes polissulfdicas presos  cadeia da borracha. Esses precursores das ligaes cruzadas reagem, em seguida, com stios adicionais e insaturados na cadeia da borracha, resultando ento em ligaes polissulfdicas. As ligaes cruzadas polissulfdicas podem eventualmente se dessulfurar formando-se ligaes mais curtas e formar ligaes cclicas ou outras ligaes modificadas na cadeia principal. Ambas as situaes podem causar deterioraes das propriedades do vulcanizado (GHOSH, KATARE, *et al.*, 2003).

O sistema de vulcanizao, utilizando-se o enxofre como agente, pode ser classificado em convencional, semi-eficiente e eficiente. Esta classificao baseia-se na quantidade de enxofre e na razo de acelerador e enxofre. Os diferentes sistemas propiciam quantidades diferentes de ligaes de enxofre entre as cadeias polimricas que podem ser ligaes monossulfdicas, dissulfdicas e polissulfdicas havendo relao direta com as propriedades mecnicas finais do composto (HIRAYAMA, 2009).

3.9 Ativadores de vulcanizao

As reaes de vulcanizao so extremamente demoradas, dessa maneira so adicionados os denominados ativadores de vulcanizao  formulao, os quais so usados em

pequenas quantidades e atuam diretamente sobre os aceleradores, conferindo um notável incremento no grau de vulcanização (TSUTSUI, 2016).

Os sistemas de ativadores mais comuns usados em composições de borrachas é a combinação de um óxido metálico com um ácido graxo (CHANDRASEKARAN, 2007). Normalmente o sistema óxido de zinco e ácido esteárico é o mais utilizado em aplicações industriais em virtude de seu baixo custo e boa disponibilidade. O mecanismo de reação dos ativadores ainda não é bem elucidado, porém supõe-se que se inicia a reação do óxido de zinco com o ácido esteárico formando o estearato de zinco. Este por sua vez reage com os aceleradores formando os chamados sais complexos, que rapidamente reagem nas insaturações das cadeias poliméricas, facilitando as reticulações (TSUTSUI, 2016; COSTA, *et al.*, 2017).

3.10 Aceleradores

Os aceleradores químicos orgânicos não foram utilizados até 1906, 65 anos após o desenvolvimento de Goodyear-Hancock de vulcanização não acelerada quando o efeito da anilina na vulcanização do enxofre foi descoberto (MARIANO, *et al.*, 2008; OENSLAGER, 1933; BERRY, 2013).

A utilização de aceleradores a base de anilina foi constatada como tóxica para uso em artefatos de borracha. O uso de aceleradores menos tóxicos como o dissulfeto de carbono, tiocarbânilda ocorreu a partir de 1907. Em seguida, outros desenvolvimentos surgiram como a utilização da guanidina. Produtos formados a partir da reação entre dissulfeto de carbono e ditiocarbamatos (aminas alifáticas) foram utilizados pela primeira vez como aceleradores em 1919. Já os primeiros aceleradores com ação retardada, apresentando um tempo limite superior para iniciar a vulcanização, foram introduzidos em 1925 com o desenvolvimento dos aceleradores mercaptobenzotiazol (MBT) e dissulfureto de dibenzotiazol (MBTS). Aceleradores de caráter mais retardado e vulcanização mais rápida surgiram em 1937 com a introdução do primeiro acelerador de benzotiazol-sulfenamida (CORAN, 2005).

A vulcanização da borracha com enxofre na ausência de aceleradores é um processo pouco eficaz. Como dito anteriormente, o uso de aceleradores tem por finalidade a melhora na eficiência das ligações cruzadas que ocorrem durante a etapa de vulcanização. Segundo Barbosa (2017) & Palaoro (2015), o enxofre forma um complexo com o acelerador formando polissulfetos monoméricos conforme ilustrado pela Figura 7 na etapa (i), depois, esse complexo reage com a borracha nas duplas ligações ou nos carbonos α -metilênicos para formar o intermediário borracha-Sx-Ac (ii), e finalmente, os polissulfetos ligados à borracha reagem para formar as reticulações entre as cadeias (iii).

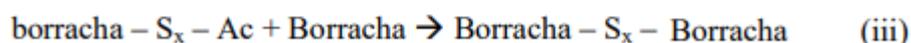
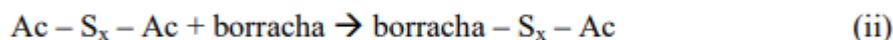


Figura 7 - Esquema genérico entre acelerador, enxofre e borracha (PALAORO, 2015).

De acordo com Tormento (2019), os aceleradores para borracha desempenham um papel importante na vulcanização podendo ser classificados como:

- I. Orgânicos ou inorgânicos;
- II. Ácidos ou básicos;
- III. Pela composição química;
- IV. Pela velocidade de vulcanização (lenta, média, rápida e ultrarrápida).

Vale mencionar que uma forma de classificação mais utilizada por formuladores e pesquisadores é através de sua estrutura química como abordado pela Tabela 2.

Tabela 2 - Categoria de aceleradores aplicados a indústria de borracha.

Classe	Velocidade de vulcanização
Benzotiazóis	Lenta
Sulfenamidas	Rápida mas com ação retardada
Tiurams	Muito rápida
Ditiocarbamatos	Muito rápida
Guanidinas	Lenta
Ditiofosfatos	Muito rápida
Doador de enxofre	Muito rápida

Fonte: (TORMENTO, 2019).

A escolha do acelerador mais adequado a uma composição de borracha deve levar em consideração, além de sua eficiência, fatores como o tempo de pré-vulcanização, que indica o tempo de segurança durante o qual não ocorre a formação significativa de ligações cruzadas (MARIANO, VISCONTE, *et al.*, 2008). A Figura 8 apresenta um reograma obtido a partir de uma composição de borracha natural (NR) utilizando diferentes aceleradores.

Frequentemente as formulações de borracha contêm um sistema binário de aceleradores. Tal combinação, em proporção adequada, pode melhorar significativamente o tempo de

segurança, as características de vulcanização e as propriedades mecânicas finais do material (OLIVEIRA & SOARES, 2002; AHSAN, *et al.*, 2015).

Os tipos de ligações cruzadas em um determinado composto podem afetar notadamente suas propriedades físicas. Rojas (2010) aborda que ligações cruzadas de monossulfetos introduzidos em borracha natural através de dissulfetos de tiuram, produzem resistência ao calor mais alta, porém menor resistência mecânica quando comparadas as ligações cruzadas formadas por dissulfetos ou polissulfetos derivados da vulcanização de enxofre convencional. Ou seja, variando o tipo de acelerador pode-se afetar suas propriedades físicas e mecânicas.

As ligações cruzadas são ligações químicas fortes entre as cadeias dos elastômeros. Estas podem ser mono-, di-, ou polissulfídicas e o tipo de ligação cruzada depende fortemente do sistema de vulcanização adotado. As ligações mono e dissulfídicas são mais fracas energeticamente que as ligações polissulfídicas (OLIVEIRA, PACHECO e VISCONTE, 2010).

De acordo com Oliveira, *et al.*, (2016) a reometria é uma das técnicas mais utilizadas para monitoramento da formação de ligações cruzadas em borrachas. Durante o processo de formação dessas ligações, verifica-se que o aumento do torque na vulcanização é constante até atingir um platô, indicando que o processo de vulcanização está completo e que ocorreu a formação de uma rede tridimensional estável.

Linhares, *et al.*, (2017) & Hirayama (2009) explicam que os sistemas de vulcanização podem ser divididos em três sistemas de acordo com a quantidade de enxofre e acelerador (es) presentes em uma formulação elastomérica.

- Sistema convencional: quando a relação acelerador/enxofre é inferior a 0,7. Ocorre a formação majoritária de ligações polissulfídicas;
- Semi-eficiente: quando a relação acelerador/enxofre está entre 0,8 e 2,5 acarretando na formação de ligações mono-, di- e polissulfídicas semelhantes;
- Eficiente: quando a relação entre acelerador/enxofre é superior a 2,5, tem-se majoritariamente a presença de ligações monossulfídicas.

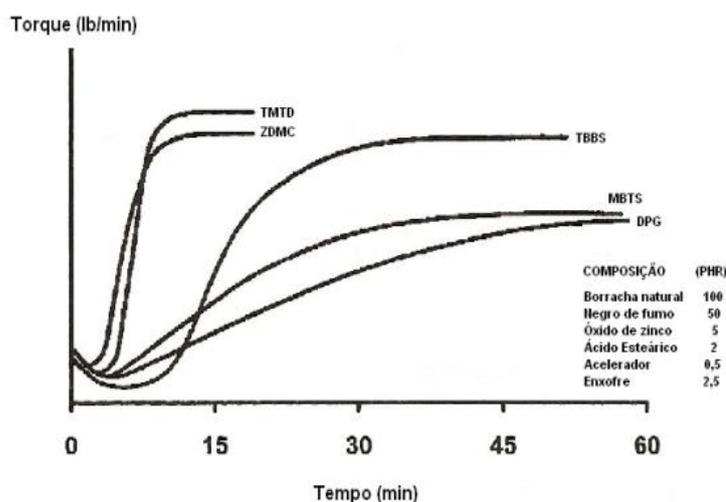


Figura 8 - Curvas reométricas obtidas de composições de borracha natural a partir de diferentes aceleradores (CUNHA, 2008).

Abhitha & Kurian (2017) abordam que as ligações mono e dissulfídicas são relativamente mais fortes e estáveis em altas temperaturas. Uma representação esquemática de reticulações formada por um sistema eficiente de vulcanização é mostrado na Figura 9.

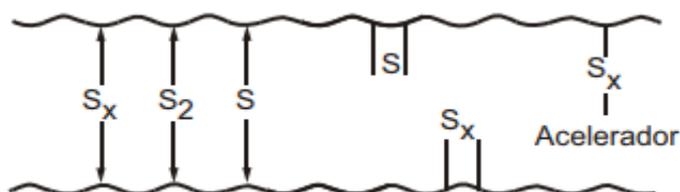


Figura 9 - Tipos de ligações sulfídicas formadas (OLIVEIRA, 2003).

A energia necessária para quebra das ligações varia com o tipo de ligação formada, de forma geral, tem-se: a monossulfídica, dissulfídica e a polissulfídica. A Tabela 3 indica a energia associada necessária para a quebra de cada tipo de ligação cruzada.

Tabela 3 - Energia de quebra de cada tipo de ligação cruzada.

Tipo de ligação	Energia de ligação (KJ/mol)
-C-S-C-	280
-C-S-S-C-	262
-C-S _n -C-	< 262

Fonte: (SILVA, 2008).

Sheth & Desai (2013) abordam que o sistema de aceleração para a vulcanização de compostos butílicos pode ser realizado através dos seguintes grupos:

- Tiurans como o TMTD, DPTT, TBTB, TBzTD e TiBTD;
- Sulfenamidas como o CBS, DCBS e TBBS;
- Ditiocarbamatos como ZDEC, ZDBC, TDEC e ZBEC.

3.11 Tiurans e ditiocarbamatos

Ditiocarbamatos e tiurans possuem o ácido ditiocarbâmico como estrutura básica. Este ácido é altamente instável em temperatura ambiente. Sua estabilização pode ocorrer através da formação de sais com metais ou aminas, formando a família dos ditiocarbamatos. Outra maneira é através da dimerização entre duas moléculas de ácido ditiocarbâmico, originando a família dos tiurans (OHNUKI, 2015).

De acordo com Ciullo & Hewitt (1999), os tiurans apresentam tempo de processamento baixo a moderado enquanto que os ditiocarbamatos apresentam valores baixos de tempo de processamento. Ambos são classificados como aceleradores ultrarrápidos e propiciam predominantemente a formação de ligações cruzadas de curto comprimento.

3.12 Dissulfeto de tetrametil-tiuram – TMTD

O dissulfeto de tetrametil-tiuram possui densidade de $1,39 \text{ g/cm}^3$, é solúvel em acetona, benzeno e cloreto de metila, apresenta comportamento de acelerador secundário em combinação com sulfenamidas e tiazóis (GRISON, 2010).

Segundo Murakami, *et al.*, (2018); Martin, (2013), entre diversos aceleradores orgânicos contendo enxofre, o TMTD tem sido um dos mais estudados, muito em virtude de sua combinação com o óxido de zinco que promove uma boa estabilidade térmica, alto grau de vulcanização além de apresentar boas propriedades mecânicas ao artefato final.

O TMTD, Figura 10, apresenta uma característica importante onde este pode ser utilizado como doador de enxofre. A Figura 11 apresenta o mecanismo de funcionalização do TMTD. Dessa forma, o processo de vulcanização pode ocorrer com baixos valores ou inclusive na ausência de enxofre presente na formulação (PEKKONEN, 2018). Acredita-se que ao sofrer decomposição, o acelerador TMTD pode gerar até 13% de sua quantidade como enxofre nascente, ou seja, com uma alta reatividade molecular (GRISON, 2010).

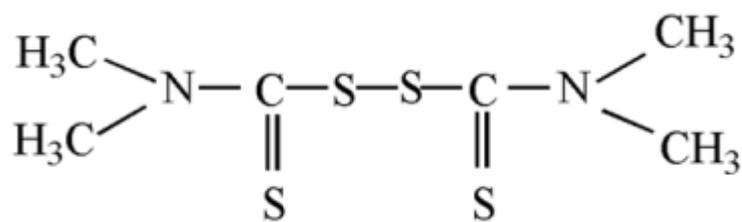


Figura 10 - Estrutura molecular do dissulfeto de tetrametiltiuram – TMTD (MARKOVIĆ, *et al.*, 2009).

Marković, *et al.*, (2009) estudaram formulações de blendas elastoméricas de borracha natural e polietileno clorossulfonado utilizando três aceleradores de natureza química diferentes: CBS, TMTD e MBT. Para valores de torque máximo (MH), todas as composições utilizadas com o acelerador TMTD apresentaram valores superiores em propriedades mecânicas finais ainda que o tempo de processamento também denominado “Scorch time” utilizando o TMTD foi consideravelmente menor.

Já Kim, *et al.*, (2011) propuseram um comparativo entre o efeito dos aceleradores TMTD, MBTS e CBS em composições com borracha natural e sílica como carga reforçante e concluíram que o TMTD apresenta uma cinética de vulcanização muito rápida, altos valores de MH e excelentes propriedades mecânicas.

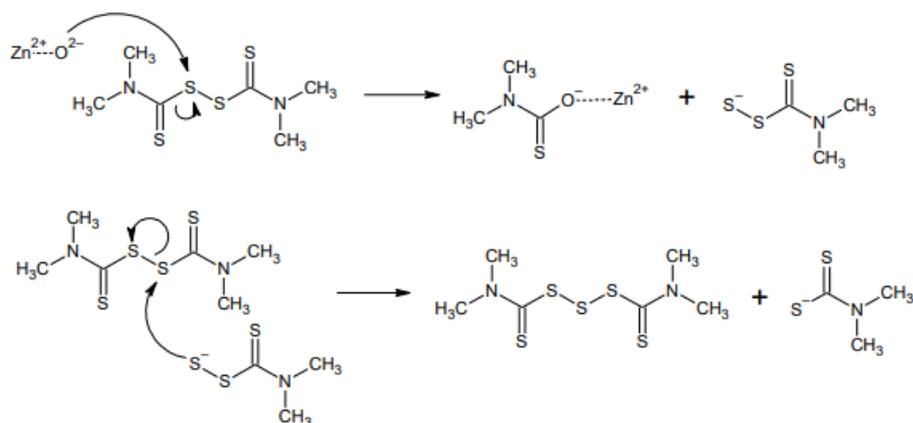


Figura 11 - Mecanismo para funcionalização do TMTD como doador de enxofre (PEKKONEN, 2018).

3.13 N-nitrosaminas

As N-nitrosaminas foram primeiramente reportadas por Geuther em 1863. Elas forma utilizadas ocasionalmente como solventes ou intermediários sintéticos na preparação de hidrazina e diazoalcanos (HOLANDA, 2006).

Em 1956, Magee e Barnes reportaram que a nitrosodimetilamina possuía a capacidade de induzir câncer de pulmão quando ingerida por ratos. Em seguida, foi descoberto que as

nitrosaminas apresentavam a capacidade de alquilar proteínas e ácidos nucleicos. Dessa forma essa classe de substâncias, de forma geral, é considerada carcinogênica (HOLANDA, 2006; SELIN, 2011).

Nitrosaminas são formadas pela reação entre as amins secundárias com os óxidos nitrogenados como ilustrado pela Figura 12 (MORAES, 2017; ABHITHA, *et al.*, 2013). Alguns aceleradores podem sofrer decomposição resultando na formação de amins secundárias que reagem com óxidos nitrogenados presente na atmosfera ou na própria formulação gerando as *N*-nitrosaminas, conhecidas pelo seu potencial carcinogênico (CUNHA, 2008; INCAVO & SCHAFFER, 2006).

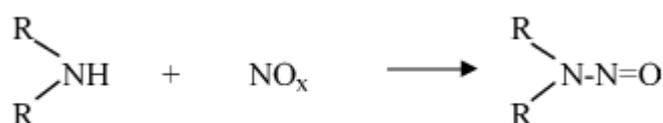


Figura 12 - Formação de nitrosaminas a partir de amins secundárias (INCAVO & SCHAFFER, 2006).

Outra maneira, vide Figura 13, que pode ocorrer para a formação de *N*-nitrosaminas é através da reação de uma amina secundária com agentes nitrosantes, como nitrito sendo menos comum para as amins primárias e terciárias (CANAES, 2011).

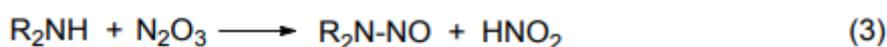


Figura 13 - Formação de *N*-nitrosamina a partir do íon nitrito (CANAES, 2011).

As nitrosaminas uma vez formadas são relativamente estável sendo provavelmente um dos agentes cancerígenos mais distribuídos no ambiente, estando presentes em vários materiais, incluindo os de gêneros alimentícios, produtos farmacêuticos, pesticidas, herbicidas, cosméticos e artefatos de borracha (FILHO, 2002; NASCIMENTO, 2003).

No processo de vulcanização da borracha, as nitrosaminas são formadas em altas temperaturas, quando são usados aceleradores contendo nitrogênio como tiurans, ditiocarbamatos e sulfenamidas. Por serem estáveis, podem permanecer por muito tempo no interior do artefato, sendo lentamente liberadas para a atmosfera (MARIANO, VISCONTE, *et al.*, 2008).

Acetores de vulcanização amplamente utilizados como o TMTD ou dietil-ditiocarbamato de zinco (ZDEC) são bons precursores para a formação de algumas *N*-nitrosaminas (OURY, 1997). O quadro (Figura 14) mostra a formação da *N*-nitrosodimetilamina (NDMA) originado pelo TMTD durante a vulcanização. A Figura 15 apresenta as principais nitrosaminas liberadas durante a etapa de vulcanização nas indústrias de borracha.

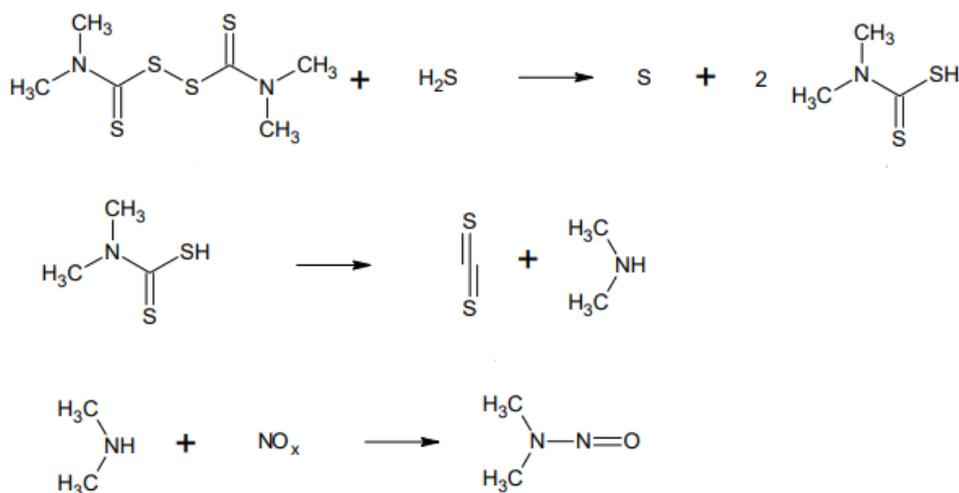


Figura 14 - Esquema de formação da *N*-nitrosodimetilamina em borracha vulcanizada através do TMTD (PEKKONEN, 2018).

Figura 15 - Estrutura química, massa molar e ponto de ebulição das *N*-nitrosaminas: NDEA, NDMA e NMOR.

<i>N</i> -Nitrosamina	Abreviação	Estrutura química	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de ebulição (°C)
<i>N</i> -Nitrosodietilamina	NDEA		102,14	177
<i>N</i> -nitrosodimetilamina	NDMA		74,08	151-153
<i>N</i> -Nitrosomorfolina	NMOR		116,14	225-227

Fonte: (CANAES, 2011).

3.14 Dissulfeto de tetrabenzil-tiuram – TBzTD

O TBzTD, representado pela Figura 16, é considerado um acelerador de vulcanização rápido e que apresenta tempos de pré-vulcanização mais longos que o TMTD e, de acordo com a literatura, é mais seguro quanto a liberação de nitrosamina durante as etapas de vulcanização e pós-vulcanização onde esse tipo de substância tende a migrar para a superfície (ABHITHA, KURIAN, *et al.*, 2013).

Seeberger (1990) apresenta o TBzTD como o primeiro acelerador da família dos tiurans com desempenho similar ao TMTD. O TBzTD contém pequenas quantidades da nitrosamina *N*-Nitrosodibenzilamina (NDBzA), não volátil e não carcinogênica.

Graf, *et al.*, (1995) realizaram o comparativo dos aceleradores TMTD e TBzTD em borracha butílica e para a formulação estudada utilizou-se uma proporção de 4:1 entre os aceleradores TBzTD e TMTD. Tal diferença justifica-se não somente pela estrutura química do TBzTD apresentando grupos volumosos acarretando o impedimento estérico e dificultando a reação deste com enxofre, mas também pelo fato de o TMTD doar uma quantidade de enxofre maior que o TBzTD. Além disso, a presença significativa de grupos benziltiuram pode fornecer um impedimento estérico, tornando desvantajosa a formação de ligações cruzadas (RAKSAKSRI, CHUAYJULJIT, *et al.*, 2017).

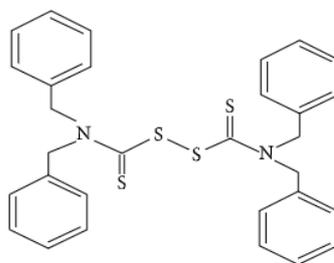


Figura 16 - Estrutura molecular do dissulfeto de tetrabenziltiuram – TBzTD (RAKSAKSRI, *et al.*, 2017).

Virdi, *et al.*, (2019) afirma que aceleradores tiurans como o TBzTD, devido à presença de grupos aminas volumosos em sua estrutura, acabam sendo menos reativos o que justifica em um melhor tempo de processamento, ou seja, um maior tempo de processo sem que se inicie a etapa de vulcanização, quando comparado ao TMTD e valores inferiores em propriedades físicas devido a uma menor taxa de formação de ligações cruzadas.

A não carcinogenicidade do TBzTD em relação ao TMTD é atribuída às diferenças no ponto de fusão, na solubilidade e, principalmente, na decomposição desses aceleradores. TMTD

e TBzTD liberam dimetilamina e dibenzilamina como produtos de decomposição, sendo este último menos volátil e melhor retido na matriz de borracha (ABHITHA e KURIAN, 2017).

Virdi, *et al.*, (2019) abordam que durante a etapa de vulcanização na presença de ácido esteárico e óxido de zinco, principais ativadores utilizados, o TBzTD converte-se em um ditiocarbamato não-carcinogênico: o dibenzil-ditiocarbamato de zinco (ZBEC).

3.15 Dibenzil-ditiocarbamato de zinco – ZBEC

O ZBEC, Figura 17, é um acelerador da família dos ditiocarbamatos, considerado um acelerador não manchante, apresenta maior segurança de processamento comparado aos demais ditiocarbamatos e uma boa facilidade na dispersão (MORTON, 1966). Sendo utilizado tanto para borracha natural como para elastômeros sintéticos (HEPBURN, 2002).

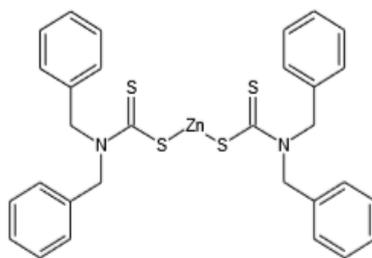


Figura 17 - Estrutura molecular do dibenzil-ditiocarbamato de zinco – ZBEC (BOSCH, *et al.*, 2017).

Os ditiocarbamatos tornaram-se proeminentes em torno de 1918 e apesar de eficientes na indústria de borrachas, os ditiocarbamatos podem gerar compostos carcinogênicos e mutagênicos como as nitrosaminas devido à liberação de amins secundárias (BOTTEGA, 2016). A Figura 18 representa o mecanismo de degradação dos ditiocarbamatos, formação de amins secundárias e o processo de formação das nitrosaminas.

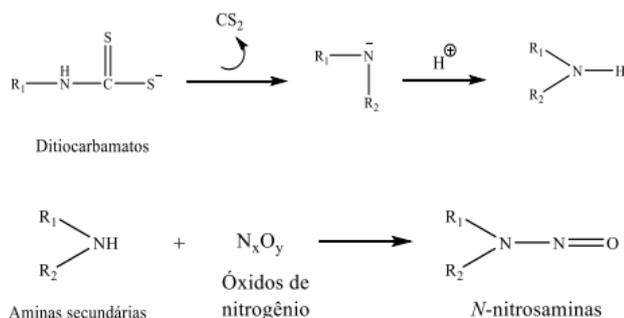


Figura 18 - Esquema de formação de nitrosamina a partir de ditiocarbamatos (BOTTEGA, 2016).

Graf, *et al.*, (1995) utilizaram valores de ZBEC similares à quantidade de TMTD em formulações à base de estireno-butadieno (SBR). O que indica que a ação desses dois aceleradores é também semelhante.

Além disso, Grison, (2010); Datta & Gonlag, (2003); Abhitha, *et al.*, (2013) indicam que o acelerador ZBEC não produz nitrosaminas e é capaz de comportar-se como os seguintes aceleradores: ZEDC, TMTD e TMTM. Sua utilização é indicada como acelerador primário em elastômeros como NR e IIR e SBR. Não obstante, de acordo com ANSES (2018), o acelerador ZBEC não consta como substância tóxica de forma a ser manuseado e utilizado.

No trabalho de Debnath & Basu (1994) o objetivo foi a avaliação de ditiocarbamatos e a sinergia que ocorre dessa família de aceleradores com a dos tiazóis e sulfenamidas em borracha natural. O ZBEC apresenta um bom desempenho em propriedades mecânicas uma vez que seja utilizado em conjunto com o CBS e também o MBTS.

A Tabela 4 resume as principais características físico-químicas dos aceleradores estudados para o presente trabalho.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas dos aceleradores estudados.

Aceleradores	Massa Molecular (g/mol)	Fórmula química	Ponto de fusão inicial (°C)
CBS	264,40	$C_{13}H_{16}N_2S_2$	99
MBT	167,26	$C_7H_5NS_2$	170
TBzTD	554,00	$C_{30}H_{28}S_4N_2$	124
TMTD	240,41	$C_6H_{12}N_2S_4$	140
ZBEC	610,00	$C_{30}H_{28}S_4ZnN_2$	178

Fonte: (RUBBER-ACCELERATORS, 2019).

3.16 Processo de mistura

O objetivo do processo de mistura da borracha é a combinação de todos os ingredientes ou também chamados aditivos em um ou mais elastômeros de maneira a produzir um composto homogêneo e modificar a viscosidade da mistura para um nível desejado. A mistura é um processo complexo e pode ser realizado de várias formas.

Para qualquer tipo de misturador utilizado, o mesmo deve realizar duas funções básicas: a dispersão (misturação intensiva) dos aditivos presentes na borracha e a distribuição

(misturação extensiva) desses aditivos. Para que essas duas etapas sejam satisfatórias, inicialmente esses aditivos precisam ser incorporados à borracha. Ou seja, ocorrem três etapas, ilustradas pela Figura 19, durante o processo de misturação: incorporação, dispersão e distribuição dos aditivos (PEKKONEN, 2018; SHOKEEN, 2015).

Para Dierkes (2005) a misturação ocorre em quatro etapas diferentes: a incorporação, plastificação, dispersão e distribuição. A incorporação é a formação de invólucros de borracha em torno das partículas de enchimento dos espaços vazios na parte interna dos aglomerados presentes e a quebra desses aglomerados em partes menores.

A plastificação é a sequência de placas de borracha em um misturador onde o objetivo é a diminuição nos valores de viscosidade possibilitando dessa forma a agregação dos aditivos. Por sua degradação provocada mecanicamente ocorre uma diminuição da massa molecular média do elastômero em função do tempo (GALIANI, 2010).

Na dispersão ocorre a incorporação de todos os aditivos e é realizada quando o rotor corta a matriz elastomérica com a borda dianteira da asa contra a parede da câmara. Já a distribuição ocorre quando em todas as partes da borracha misturada há a presença dos aditivos em mesma proporção e ocorre no momento que a asa do rotor presente no “banbury” arrasta o material junto ao seu movimento rotacional (MICHELIN, 2016).

A importância da misturação dispersiva e distributiva eficiente torna-se clara quando se tem um mau processamento e má uniformidade da carga produzida, principalmente na saída do misturador interno, acarretando em prejuízo e desperdícios de matéria-prima, aparência inadequada da carga produzida e ao desperdício ou consumo de energia adicional (LIMPER, 2012).

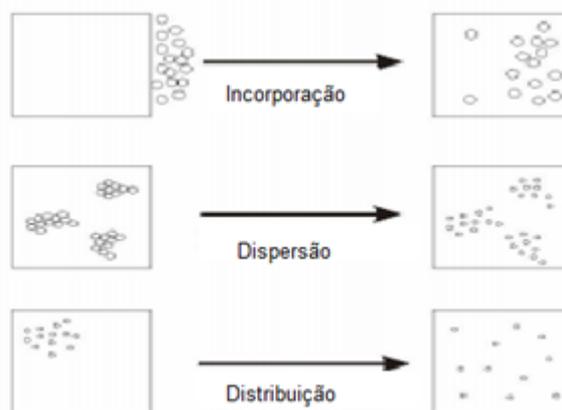


Figura 19 - Etapas realizadas durante o processo de mistura (DIERKES, 2005).

3.16.1 Misturador interno

O misturador fechado, também conhecido como “banbury”, consiste essencialmente de uma câmara de mistura fechada com dois rotores helicoidais, que giram em sentido contrário e com velocidades diferentes. A mistura e o cisalhamento ocorrem tanto entre os rotores como entre a câmara e os rotores (GROSSMAN, 1997).

Em um misturador fechado, a zona de cisalhamento distributiva é distinta da zona de cisalhamento dispersiva. A primeira ocorre entre os dois rotores e permite que os ingredientes sejam fragmentados e distribuídos na mistura. A zona dispersiva encontra-se entre o rotor e a parede tornando-se possível dispersar os aglomerados da carga de reforço presente seja ela negro de fumo ou sílica até a formação de agregados (GRAU, 2014).

O misturador fechado ou também denominado misturador interno possui alguns parâmetros de ajuste que auxiliam na etapa de misturação como:

- Velocidade, temperatura e geometria dos cilindros;
- Pressão do pilão;
- Volume livre;

Com base nesses parâmetros é de conhecimento que a relação entre volume de mistura processado e volume do “banbury” está relacionada ao seu fator de enchimento. Valores considerados baixos (menores que 0,5) assim como valores altos (maiores que 0,9) podem ocasionar dificuldades para que durante a misturação ocorra às etapas de incorporação, dispersão e distribuição dos aditivos na matriz polimérica. A Figura 20 indica a visão perfilática de um misturador fechado.

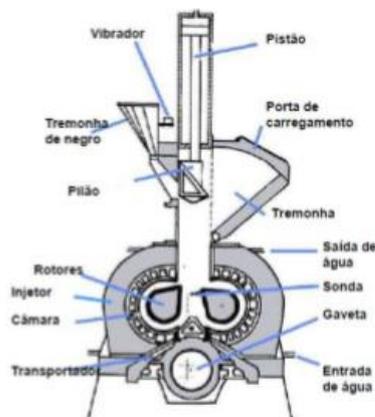


Figura 20 - Visão perfilática de um misturador fechado (GOBBI, 2017).

3.16.2 Misturador aberto

O moinho de cilindros, criado por Chaffe em 1833, é equipamento frequentemente usado em processos de mistura de borracha. Até 1916 foi utilizado como equipamento principal, mas com o surgimento do misturador fechado (“Banbury”), tornou-se um equipamento secundário (ONTSUKA & TOH, 2015; WOOD, 2001). Entre as principais funções que esse equipamento possui três dentre essas são as principais:

- Dar forma ao material (carga) processado no “Banbury” formando-se a napa;
- Resfriar a carga para que se evitem problemas de pré-vulcanização e/ou degradação de aditivos presentes no material processado;
- Melhorar a etapa de dispersão dos aditivos presentes na matriz elastomérica através de uma baixa taxa de cisalhamento comparada ao cisalhamento fornecido pelo “Banbury”, que ocorre entre os cilindros.

Parâmetros importantes para sua configuração são a o diâmetro dos cilindros, taxa de fricção, resultante da diferença de velocidade entre os cilindros, temperatura dos cilindros e sua geometria, podendo ser superfície lisa ou estriada (ONTSUKA e TOH, 2015). O primeiro parâmetro é muito importante para a processabilidade do material uma vez que devido a essa diferença, a carga tende a se fixar no cilindro com velocidade superior. A taxa de fricção, espessura, e tipo de geometria, vão determinar a taxa de cisalhamento imposta ao material. A temperatura e sua geometria estão relacionados a eficiência de troca térmica do moinho com o material.

A Figura 21 ilustra dois esquemas do moinho de cilindros. Em (a) uma visão global do equipamento indicando o diâmetro do cilindro e, no caso, sua superfície estriada. Já em (b) fica indicado os pontos (1) e (2) como a incorporação dos aditivos e carga reforçante presente no material; em (3) a formação do chamado banco, resultante da facilidade de passagem do material por entre os cilindros; em (4) é a aderência do material ao cilindro.

Além disso, em (b) ilustra a condição inicial de processamento. O aumento excessivo do banco, a má adesão da carga ao cilindro podem indicar possíveis problemas de configuração no equipamento e/ou no material trabalhado.

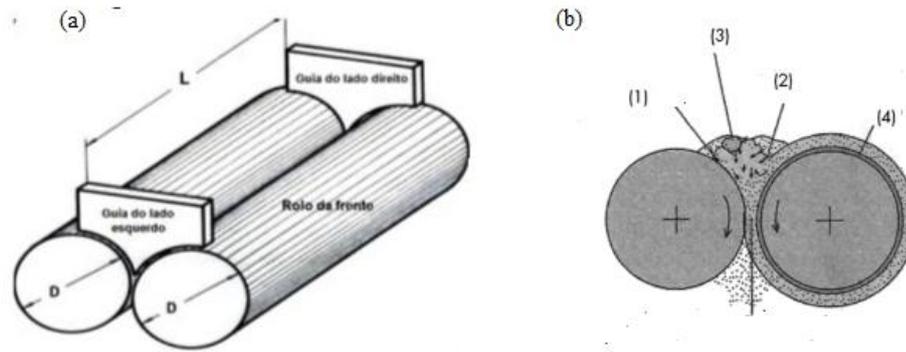


Figura 21 - Esquema de moinho de cilindros: (a) Esquema global do equipamento; (b) Visão perfilática do moinho de cilindros (ONTSUKA & TOH, 2015).

3.17 Planejamento de experimentos

Segundo Schwaab & Pinto (2012), o conjunto de procedimentos que resulta na coleta de um conjunto de observações experimentais é o que se chama de experimento. Um experimento é somente um teste ou uma série de testes sendo realizados em todas as disciplinas científicas e de engenharia e constituem uma importante parte da maneira de aprender sobre como sistemas e processos funcionam. A validade das conclusões que são retiradas de um experimento depende em grande extensão de como o experimento foi conduzido. Conseqüentemente, o planejamento do experimento desenvolve o papel principal na solução futura do problema que inicialmente motivou o experimento (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). Em um contexto amplo, portanto, planejar experimentos pode ser definido como:

- Definir as variáveis a serem observadas e que, portanto, constituem o universo de investigação;
- Definir como e com que equipamentos as variáveis serão medidas e/ou avaliadas.
- Definir o conjunto de medidas a serem feitas e as condições da experimentação;
- Definir a sequência experimental a ser seguida, dado que nem todas as observações podem ser feitas ao mesmo tempo.

A quantidade de ensaios necessários constitui um dos requisitos essenciais para o planejamento de experimento. Este número deve ser tal que minimize os erros experimentais (erros aleatórios) e, ao mesmo tempo, que contribua para a prática do experimento (PALAORO, 2015).

O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e mesmo quantificarem, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas conscientes possam ser realizadas (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A utilização desse tipo de planejamento é indicada quando se supõe uma relação linear entre os fatores considerados e a variável resposta (PALAORO, 2015; AOUADA, *et al.*, 2008).

3.18 Análise de variância - ANOVA

A estatística inferencial compreende as técnicas por meio das quais são tomadas decisões sobre uma população estatística, decisões essas baseadas unicamente na observação de uma amostra probabilística. Devido ao fato de que tais decisões são tomadas em condições de incerteza, requer-se, na estatística inferencial, o uso de conceitos de probabilidade (KAZMIER, 1982).

Para verificação da significância dos efeitos principais e das interações entre os fatores, deve-se realizar uma análise de variância (ANOVA). Tal análise leva em consideração a distribuição F que é a distribuição amostral do quociente entre duas variâncias, com valores tabelados de acordo como o nível de significância. O teste F é normalmente complementado pelo cálculo do coeficiente de correlação múltipla R^2 , quanto mais próximo da unidade, melhor o ajuste do modelo (BIZI, 2007).

Alternativamente, utiliza-se o parâmetro estatístico p , associado ao teste F e, basicamente, se o valor de p é menor que o nível de significância, a hipótese nula (H_0) é rejeitada (PALAORO, 2015).

3.19 Técnica de interpolação “Thin Splate Line” – TPSIM

O método de interpolação “Thin Plate Splines” conhecido como TPSIM é uma solução fechada de um problema variacional que consiste na minimização da soma das derivadas de segunda ordem de uma função de suavização e os desvios entre os pontos de dados e esta função (WIELGOSZ, KRYPIAK-GREGORCZYK e BORKOWSKI, 2017).

Fisicamente o TPSIM pode ser ilustrado fisicamente como sendo uma chapa fina de metal se estendendo para o infinito, fixada em alguns pontos de carga, de tal forma que a energia

necessária para isto seja mínima, desprezando-se a energia elástica e a energia gravitacional (BARBOSA, JR., *et al.*, 2008).

A diversidade de aplicações onde o TPSIM é utilizado pode ser citado em estudos de desenvolvimento craniofacial (LORENZO FRANCHI, STAHL e JR, 2007), no estudo de variação morfológica entre peixes de uma espécie (JUNIOR, 2006) ou para o estudo das variações de propriedades químicas e físicas de madeiras (GAVA, 2009).

Silva, *et al.*, (2019) utilizaram essa técnica de interpolação para adicionar novos pontos de dados dentro de um intervalo de um conjunto de pontos de dados conhecidos e poder, dessa forma, realizar previsões com base nos dados experimentais obtidos. Para tal, avaliou-se o comportamento de variação de massa de blendas poliméricas compostas por polihidroxibutirato e quitosana em função do tempo e da composição, tanto no extrato de água como de arnica. A Figura 22 ilustra o emprego do TPSIM para fornecer previsões acerca das composições de quitosana e polihidroxibutirato.

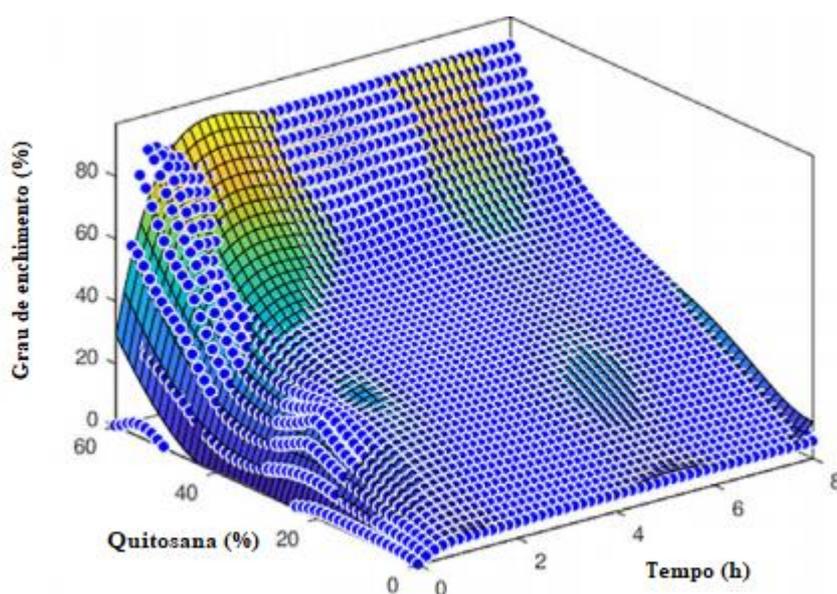


Figura 22 - Valores experimentais interpolados pelo método TPSIM (SILVA, *et al.*, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A sequência experimental conduzida no presente trabalho para a produção de compostos a base de isobutileno-isopreno, utilizando diferentes aceleradores, é esquematicamente representada na Figura 23. Os compostos produzidos foram confeccionados com base em uma formulação rotineiramente utilizada na indústria de transformação objetivando a produção de câmaras de ar. Esta formulação faz uso do seguinte par de aceleradores: TMTD e MBT. O estudo em questão cujos experimentos foram divididos em três grupos fez uso, primeiramente de e, com base no levantamento bibliográfico aqui apresentado, propõe, para efeitos de comparação os pares: TBzTD/MBT e ZBEC/CBS. A caracterização bem como a definição das formulações, sequência de análises foram direcionadas de acordo com a evolução dos experimentos no que tange as características observadas durante a etapa de processamento.

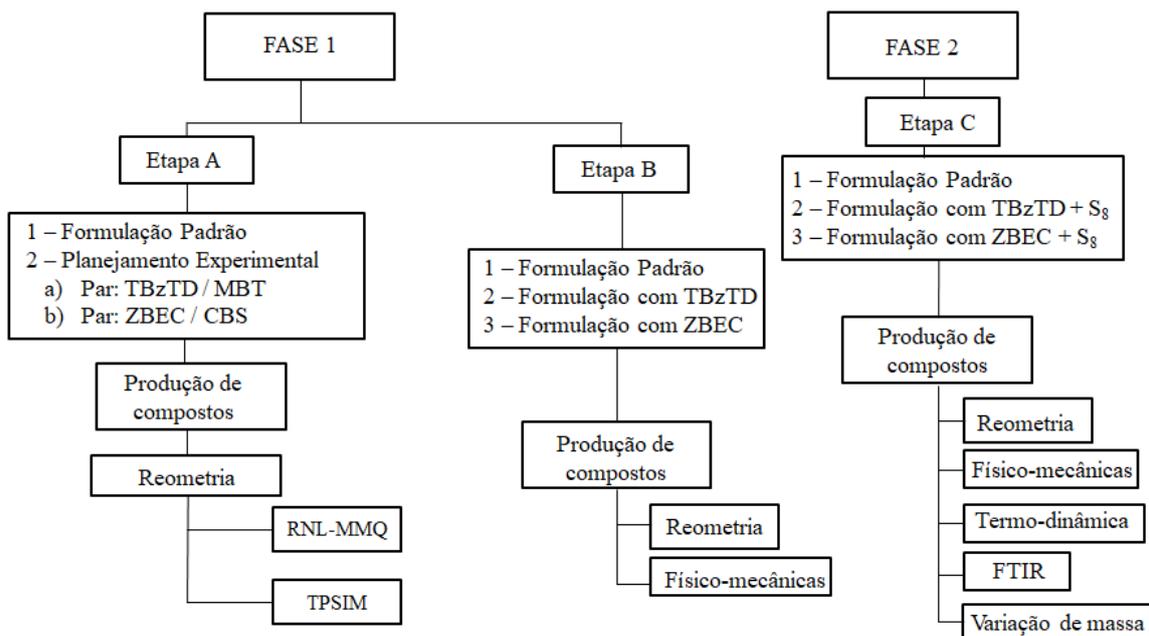


Figura 23 – Etapas adotadas para o presente trabalho.

4.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados na elaboração do presente trabalho encontram-se relacionados a seguir:

- Isobutileno-isopreno (IIR) BK 1675N - Nizhnekamsk;
- Enxofre insolúvel (S₈) super ventilado M325 - Carbotex Química;

- Dissulfeto de tetrametil-tiuram (TMTD) - Huangyan Zhedong;
- 2 – Mercaptobenzotiazol (MBT) Acelerador Chemac - Chemicon;
- Dissulfeto de tetrabenzil-tiuram (TBZTD) – 80% granulado - Parador;
- Dibenzil-ditiocarbamato de zinco (ZBEC) 70% granulado - Sweetgran/Easymix;
- N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) - Tianjin East Richon Rubber Add CO;
- Óxido de Zinco (ZNO) BR500 - Brasóxidos;
- Ácido esteárico AZEWAX DP-10 - A. Azevedo Ind. de óleos;
- Óleo parafínico HBP 460 - Spark Lubrificantes Eireli;
- Negro de fumo (N683) Sterling 105 – Cabot Brasil.

4.2 Equipamentos utilizados

- Balança semi-analítica Ohaus com duas casas decimais;
- Misturador “Banbury”, modelo Farrel;
- Misturador de rolos, General Eletric, modelo Farrel;
- Analisador de Viscosidade, Viscosímetro Mooney MV 2000;
- Analisar de reometria, MDR, modelo Alpha Technologies MDR 2000;
- Analisador de processamento de borracha (RPA), modelo Alpha Technologies;
- Densímetro Alfa Mirage (Eletrônico) – Modelo: MD-300S
- Durômetro Wallace Automático - Modelo: H14/2;
- Máquina universal de ensaios Dinamômetro EMIC – Modelo: DL500, extensômetro e garras Instron;
- Espectrofotômetro de infravermelho Bruker, modelo Vertex 70;
- Analisador Termogravimétrico Perkin Elmer, modelo Pyris 1.

4.3 Etapa A - Planejamento de experimentos para par de aceleradores: (a) TBzTD/MBT; (b) ZBEC/CBS

Um planejamento consiste na realização de experimentos de forma que se possa quantificar a influência das variáveis de um processo sobre as respostas desejadas. Este procedimento permite reduzir o número de experimentos e ao mesmo tempo melhorar a qualidade das informações obtidas, analisar as variáveis simultaneamente permitindo quantificar seus efeitos sinérgicos e antagônicos (RODRIGUES & IEMMA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007). Neste trabalho foi realizado um planejamento experimental fatorial 2^2 com quatro

pontos centrais. Este planejamento foi realizado com auxílio do software Statistica 8.0 para identificação de quais variáveis são significativas para o experimento a um grau de significância igual 0,05 (95% de confiança) e quais os melhores níveis a serem utilizados, através da análise de variância (ANOVA) e das superfícies de resposta (LIMA, 2013; BRASIL *et al.*, 2007, MIOR *et al.*, 2013).

Para obtenção dos compostos de borracha, foi utilizada, como base, a formulação adotada para a confecção de câmara de ar (Tabela 5).

Tabela 5 - Dados qualitativos e quantitativos da formulação padrão.

Componentes	'PHR'	Massa [g]
Butil 301	100,00	734,48
Óleo Parafinico	22,37	164,30
N683	60,00	440,69
ZNO	5,00	36,72
Ac. Esteárico	0,24	1,76
TMTD	1,00	7,34
MBT	0,50	3,67
Enxofre	1,50	11,02
Total	190,61	1400,00

* PHR – “Part per hundred” = partes por cem de elastômero.

Para comparar o efeito do tipo e das proporções de aceleradores no processamento e nas propriedades mecânicas do produto acabado foram realizadas as seguintes fases:

Fase 1: Dividida em Etapas A e B onde foram mantidas todas as proporções dos demais componentes da mistura baseando-se no composto padrão e foi alterado o tipo/par de aceleradores;

Fase 2: Etapa C que, tendo como base os resultados obtidos nas Etapas anteriores A e B, variou-se a proporção de enxofre, também com base na formulação padrão (Tabela 5).

Para todas as formulações propostas, a razão entre acelerador e enxofre variou de forma que o sistema de vulcanização permanecesse o mesmo sistema adotado previamente pela formulação padrão classificado como semi-eficiente. De acordo com Linhares, *et al.*, (2017) quando a relação acelerador/enxofre permanece entre 0,8 e 2,5 formam-se em proporções similares as ligações mono-, di- e polissulfídicas.

Deste modo, na Fase 1, foram avaliados: o efeito do par de aceleradores (A/B) para o caso: TBzTD e MBT e ZBEC e CBS nos valores de torque máximo (MH), mensurado durante a etapa e descrito conforme item 4.12. Além disso, foi avaliado o efeito, em separado, dos

aceleradores TBzTD e ZBEC nos valores de MH. Sendo assim, para definição da composição nas misturas foi realizado um planejamento experimental fatorial. A Tabela 6 apresenta o planejamento para duas variáveis:

Tabela 6 - Planejamento experimental fatorial 2².

Ensaio	A	B
1	-1	-1
2	-1	-1
3	-1	+1
4	-1	+1
5	+1	-1
6	+1	-1
7	+1	+1
8	+1	+1
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0

O acelerador TBzTD utilizado foi fornecido na forma de material pré-disperso em bloco com 80% de acelerador concentrado. Tal percentual foi levado em consideração para o levantamento e cálculo dos níveis para o planejamento adotado. O acelerador ZBEC, apresentava-se na forma de pó. Outro ponto distinto foi quanto à estimativa dos valores adotados para os níveis experimentais. Neste caso, foram estipulados desvios superiores entre os níveis em virtude da troca de dois aceleradores presentes na formulação padrão (Tabela 5). A Tabela 7 informa as quantidades em PHR utilizadas para cada composto produzido.

Tabela 7 – Composição em PHR dos compostos IIRa de acordo com planejamento experimental adotado.

Compostos	TMTD	MBT	TBzTD	ZBEC	CBS	Enxofre	“Masterbatch”
Padrão	1,00	0,50	-	-	-	1,50	189,11
IIRa-01	-	0,40	1,00	-	-	1,50	189,11
IIRa-02	-	0,60	1,00	-	-	1,50	189,11
IIRa-03	-	0,40	1,5	-	-	1,50	189,11
IIRa-04	-	0,60	1,5	-	-	1,50	189,11
IIRa-05	-	0,50	1,25	-	-	1,50	189,11
IIRa-06	-	-	-	1,80	0,90	1,50	189,11
IIRa-07	-	-	-	1,30	0,60	1,50	189,11
IIRa-08	-	-	-	1,30	1,20	1,50	189,11
IIRa-09	-	-	-	2,30	0,60	1,50	189,11
IIRa-10	-	-	-	2,30	1,20	1,50	189,11

*MBT - Benzotiazol-2-tiol/CBS -N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida.

4.4 Produção dos compostos a base de isobutileno-isopreno (IIR)

O processo de mistura das formulações foi realizado em quatro estágios através de dois equipamentos de mistura de borracha:

- Misturador interno – “Banbury”, modelo Farrel 1,5L, velocidade de rotores variável, com controle de temperatura;
- Misturador de rolos modelo Farrel (misturador aberto) nas seguintes condições: temperatura de mistura de 60°C, razão de fricção 1,2:1.

Primeiramente, foram adicionados elastômero, o negro de fumo, óleo parafínico e ativadores no “banbury” durante 200 segundos e com duas etapas de limpeza o material foi retirado; O segundo estágio consistiu da homogeneização do material através de onze passos aplicados no misturador de rolos sendo quatro desses, passes cruzados onde uma extremidade é ligada à sua oposta de modo a melhorar a homogeneização. Uma hora transcorrida, iniciou-se o terceiro estágio onde ocorreu a adição novamente do material no “banbury” com a adição de enxofre e aceleradores e trabalhou-se de modo que o mesmo não ultrapasse 110°C ou 60 segundos de mistura para evitar a pré-vulcanização do material. O quarto estágio foi a passagem do material pelo misturador de rolos da mesma forma mencionada no segundo estágio. Em seguida, o material foi submetido a um tempo de descanso de vinte quatro horas em temperatura ambiente e sem controle de umidade. Parte do composto foi vulcanizada através de uma prensa modelo Hidraemark para caracterização das medidas sobre material vulcanizado e a outra parte encaminhada à caracterização do material em seu estado cru (não vulcanizado).



Figura 24 – Esquema de produção dos compostos de borracha.

4.5 Método de curva de superfície através de Regressão Não-Linear pelo Método dos Mínimos Quadrados (RNL-MMQ)

A análise dados foi realizada utilizando o método de curva de superfície utilizando-se a regressão não-linear através do método dos mínimos quadrados (RNL-MMQ) por meio do Software Statistica® e da ferramenta ANOVA de fator duplo sem repetição através do Software Microsoft Excel® assim como teste-T ($\alpha=0,95$) para análise dos dados de torque máximo obtidos.

O objetivo é avaliar, por meio da construção do planejamento fatorial, a influência desses fatores bem como suas interações sobre as propriedades dos compostos estudados. As Equações (2) e (3) denotam o modelo matemático utilizado para regressão linear para os respectivos pares de aceleradores: TBzTD / MBT e ZBEC / CBS:

$$Y_{AB} = \alpha_0 + \alpha_1 A + \alpha_2 B + \alpha_{12} AB \quad (2)$$

$$Y_{CD} = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 D + \beta_{12} CD \quad (3)$$

Onde:

Y é a variável de saída;

α_0, β_n são os parâmetro n relacionados ao seu fator ou interação entre fatores presentes na Equação (2) e Equação (3);

A, B, C, D são as variáveis de entrada padronizadas.

4.6 Método “Thin Plate Spline” (TPSIM)

O método TPSIM foi utilizado com uma alternativa à modelagem dos dados experimentais obtidos através da caracterização reológica dos compostos produzidos. Sua utilização baseou-se nos seguintes questionamentos e características quanto a sua utilização listada abaixo:

- Confrontar a tendência linear observada para adição dos aceleradores encontrada para o par de aceleradores: TBzTD/MBT e ZBEC/CBS através do método RNL-MMQ;
- Para o presente trabalho, não foi encontrado na literatura a utilização desta técnica de interpolação, que possibilitaria uma alternativa para predição e correlação de dados experimentais;

- A técnica baseia-se na utilização de funções não-lineares para o ajuste aos pontos experimentais e, conseqüentemente, o ajuste através deste método tende a ser mais satisfatório que o método RNL-MMQ onde o mesmo baseia-se na utilização de funções já estabelecidas, apresentando um menor número de parâmetros, e descritas pelas Equações (2) e (3).

O TPSIM baseou-se no polinômio p55 de acordo com a seguinte estrutura proposta pela Equação (4):

$$f(x, y) = \sum_{m=0}^5 \sum_{n=0}^5 p_{mn} x^m y^n \quad (4)$$

A função $f(x,y)$ é representada pelo torque máximo, x e y são as composições para os pares de aceleradores estudados TBzTD/MBT e ZBEC/CBS. Ainda é importante observar que:

- Se $n = 0$ zero e $m > 0$, o termo do polinômio (p_{mn}) depende apenas da variável x (acelerador A);
- Se $m = 0$ zero e $n > 0$, o termo do polinômio (p_{mn}) depende apenas da variável y (acelerador B);
- Se $n > 0$ e $m > 0$, o termo do polinômio (p_{mn}) mostra a interação entre as variáveis x e y, fenômeno conhecido como sinergia entre os aceleradores.

4.7 Etapa B - Análise de efeito de aceleradores TBzTD e ZBEC em propriedades reológicas e físico-mecânicas

A proposta para a presente etapa foi a análise em separado dos aceleradores TBzTD e ZBEC através de medidas reológicas e físico-mecânicas. Através do teste-T para médias e da ferramenta ANOVA foram comparados os efeitos causados pela variação dos aceleradores supracitados em valores de torque máximo (MH) e, através do comparativo gráfico, observado comportamentos tendências associados à variação da quantidade de aceleradores nas medidas físico-mecânicas.

Tabela 8 – Composição em PHR dos compostos produzidos à base de acelerador TBzTD e ZBEC na Etapa B.

Compostos	TMTD	MBT	TBzTD	ZBEC	Masterbatch + Enxofre
Padrão	1,00	0,50	-	-	189,11
IIRb-01	-	0,50	1,00	-	189,11
IIRb-02	-	0,50	1,75	-	189,11
IIRb-03	-	0,50	2,00	-	189,11
IIRb-04	-	0,50	2,50	-	189,11
IIRb-05	-	0,50	-	1,00	189,11
IIRb-06	-	0,50	-	1,75	188,11
IIRb-07	-	0,50	-	2,00	189,11
IIRb-08	-	0,50	-	2,50	189,11

4.8 Etapa C – Análise de efeito no incremento de enxofre presente em formulações à base de TBzTD e ZBEC

Segundo Grison (2010), acredita-se que o TMTD, ao sofrer decomposição, fornece até 13% de sua quantidade em enxofre nascente. Visando avaliar o efeito dos aceleradores TBzTD e ZBEC na ausência de TMTD, foi feita a compensação de enxofre. Ou seja, novas formulações foram propostas para avaliar o aumento da quantidade de enxofre e partindo do mesmo procedimento adotado para os a Etapa B, foram avaliados a variação na quantidade de aceleradores nos valores de propriedades mecânicas, reológicas, dinâmicas e estruturais. A Tabela 9 apresenta as seguintes composições produzidas para a Etapa C.

Tabela 9 - Composições em PHR para as formulações propostas pela Etapa C.

Compostos	TMTD	MBT	TBzTD	ZBEC	Enxofre	“Masterbatch “
Padrão	1,00	0,50	-	-	1,50	189,11
IIRc-01	-	0,50	-	0,5	1,70	189,11
IIRc-02	-	0,50	-	1,00	1,70	189,11
IIRc-03	-	0,50	-	1,50	1,70	189,11
IIRc-04	-	0,50	-	2,00	1,70	189,11
IIRc-05	-	0,50	-	2,50	1,70	189,11
IIRc-06	-	0,50	0,50	-	1,70	189,11
IIRc-07	-	0,50	1,00	-	1,70	189,11
IIRc-08	-	0,50	1,50	-	1,70	189,11
IIRc-09	-	0,50	2,00	-	1,70	189,11
IIRc-10	-	0,50	2,50	-	1,70	189,11

4.9 Viscosidade Mooney

Todos compostos produzidos foram submetidos ao teste de viscosidade Mooney, através do equipamento MV 2000 (Alpha Technologies), conforme norma ABNT NBR ISSO 289-1. A técnica consiste da adição de um corpo de prova condicionado (Figura 25) entre duas matrizes termicamente controladas à temperatura de $100^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ com 1 min de pré-aquecimento adicionado a 4 min de ensaio totalizando 5 min. A viscosidade Mooney é dada pela resistência oferecida pela borracha a esta rotação, medida em uma escala convencionada e definida com viscosidade Mooney. De acordo com Kondo (2014), a curva de viscosidade Mooney apresenta um aumento acentuado no torque logo após a medição, com um declínio gradual após o pico ter sido alcançado. Em outras palavras, o estresse se desenvolve logo após a deformação e depois diminui à medida que o fluxo se inicia indicando o comportamento viscoso do material (OLIVEIRA, 2017).

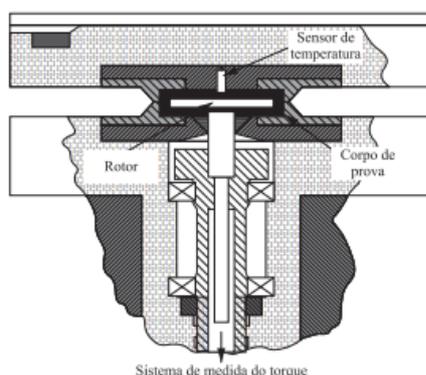


Figura 25 - Esquema de teste viscosímetro Mooney (GUERRA, *et al.*, 2004).

4.10 “Scorch time”

Os compostos produzidos para as Etapas b e c foram submetidos à caracterização através do equipamento MV2000 (Alpha Technologies) conforme ASTM D1646 para medida de “Scorch time”. A técnica consiste da adição de um corpo de prova condicionado entre duas matrizes termicamente controladas à temperatura de $130^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ com 1 min de pré-aquecimento. A medida, Figura 26, indica a quantificação temporal (minutos) a partir da rotação do rotor utilizado, obtendo-se uma elevação no torque, em unidade Mooney, de cinco unidades em relação ao seu valor mínimo.

Significa dizer que o tempo de “Scorch time” indica a vulcanização prematura na qual o composto de borracha torna-se parcialmente vulcanizado antes que o produto esteja em sua forma final e conforme para vulcanização. O que ocorre é a redução das propriedades plásticas

do composto de maneira que este não pode mais ser processado. É comum o uso do termo tempo de queima ou pré-vulcanização para a medida de “Scorch time” (LEE & POH, 1985; ISAYEV, 1989; MOORE, 2006; WEBER, *et al.*, 2011).

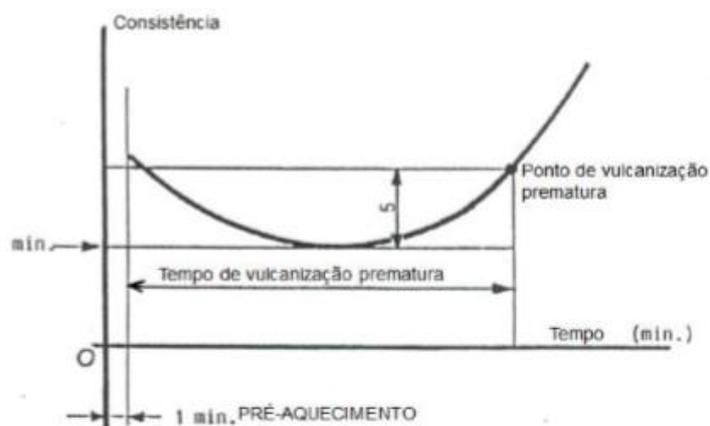


Figura 26 – Ilustração da medida “Scorch time” conforme ASTM D1646.

4.11 Reometria “Moving Die Rheometer” – MDR

Todos os compostos foram avaliados por MDR, a fim de obter os parâmetros cinéticos relacionados ao tipo e quantidade de aceleradores. O método utilizado foi baseado na norma ASTM D5289. As placas foram condicionadas a uma frequência de trabalho de 1,67 Hz e intervalo de oscilação de $\pm 0,5$ ° C. A análise foi realizada no equipamento MDR 2000, sob as seguintes condições: 20 minutos/150°C. Este equipamento é realizado pelo Software Daysi® que fornece parâmetros cinéticos. No presente trabalho, os parâmetros obtidos foram: Torque mínimo (ML); Tempo de segurança ou pré-vulcanização (tsx); Tempo de vulcanização (tx) e torque máximo (MH).

O reômetro, Figura 27, consiste basicamente de dois pratos, que são aquecidos, e de um registrador de torque versus o tempo. A amostra é adicionada em uma cavidade termicamente regulada e apresenta uma resistência ao torque aplicado pela ação de um rotor de meia-cavidade chamado de MDR (GUERRA, FURTADO e COUTINHO, 2004). O método utilizado baseia-se na ASTM D5289, os pratos estão condicionados à uma frequência de trabalho 1.67 Hz e amplitude de oscilação $\pm 0.5^\circ$. Pode-se controlar a temperatura e o tempo de ensaio.

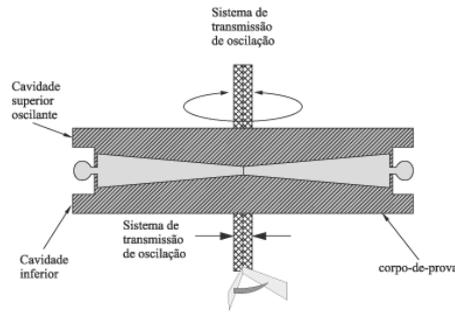


Figura 27 - Esquema de pratos do reômetro tipo MDR (GUERRA, *et al.*, 2004).

Hermenegildo (2013), indica que a curva reométrica obtida através do reômetro, representada esquematicamente pela Figura 28, fornece os seguintes parâmetros:

- Torque mínimo (ML): medida da rigidez da amostra não vulcanizada obtida como ponto mínimo da curva;
- Tempo de segurança ou pré-vulcanização (t_{sx}): medida do tempo no qual começa a vulcanização; indicado pelo aumento de uma unidade de torque acima do torque mínimo (t_{s1}) ou pelo aumento de duas unidades, denominado t_{s2} ;
- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}): tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo na curva reométrica. Pode-se calcular demais tempos de evolução como t_{20} ou t_{50} , que respectivamente indicam o tempo necessário para se atingir 20 ou 50% do material vulcanizado (ou do torque máximo);
- Torque máximo (MH): medida da rigidez ou o módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada, obtida como o ponto máximo da curva.

O torque registrado pelo equipamento é proporcional à densidade de ligações cruzadas geradas na matriz elastomérica após o processo de vulcanização (BACARIN, 2018).

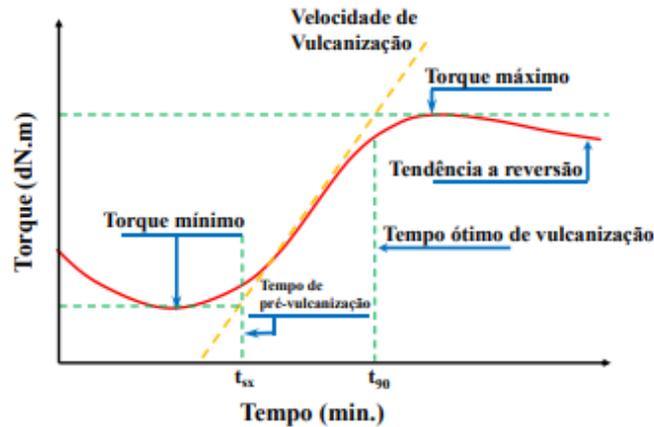


Figura 28 - Curva reométrica: velocidade vulcanização, torque mínimo, torque máximo, tempo de reversão e ótimo de vulcanização (BACARIN, 2018).

Para o presente trabalho, foi escolhida a condição de vulcanização isotérmica - 20 min/150°C para utilização nos compostos estudados. Essa condição é favorável a uma melhor descrição, uma vez que em uma temperatura não tão acentuada e com um intervalo de tempo significativo permitem a obtenção de parâmetros cinéticos mais precisos e condizentes à realidade de processo termo-mecânico realizada no material. O cálculo do índice da taxa de vulcanização A Equação (4) denota os parâmetros cinéticos utilizados para o cálculo do CRI.

$$CRI (s^{-1}) = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (4)$$

4.12 “Rubber Process Analyser” (RPA)

Os compostos produzidos na Etapa C que se aproximaram mais das medidas reológicas e físico-mecânicas foram submetidos às medidas dinâmicas de frequência, oscilação e temperatura conforme descrito no trabalho de (TAHERI e GEZAZ, 2018) e apresentado pela Tabela 10 através do equipamento RPA 2000 (Alpha Technologies).

Tabela 10 – Valores adotados para testes dinâmicos através do equipamento RPA.

Teste	Frequência (CPM)	Oscilação (°)	Temperatura (°C)
Varredura em Temperatura	1,68	0,70	150; 160; 170
Varredura em Frequência	0,50; 1,68; 5,00; 15,00	0,70	150
Varredura em Oscilação	1,68	0,70; 7,00; 14,00; 28,00; 42,00	150

O RPA é um reômetro dinâmico torsional similar ao reômetro de cavidade oscilante (MDR), vide Figura 29, que realiza testes reológicos, dinâmicos e tem seu uso difundido para a caracterização de elastômeros e formulações de borracha (GAO, XIE, *et al.*, 2015; TAHERI e GEZAZ, 2018).

As propriedades visco-elásticas do elastômero estudado podem ser caracterizadas em diversas condições e informar propriedades dinâmicas de grande interesse como a relação entre o módulo de elasticidade (G') versus a frequência. O RPA, comparado ao viscosímetro Mooney pode fornecer valores de viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento. Existem diversas combinações entre esses três parâmetros configuráveis pelo aparelho: ângulo de oscilação, frequência e temperatura (DICK, 1992).

A temperatura pode ser variada de modo a reproduzir de forma mais realística as condições de processamento e/ou aplicações do produto final. Outro diferencial em sua utilização é a capacidade de medir as propriedades de polímeros não-vulcanizados, composições não-vulcanizadas e materiais já vulcanizados (GUERRA, FURTADO e COUTINHO, 2004).

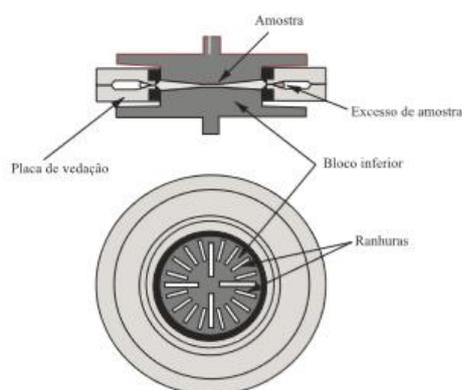


Figura 29 - Esquema de pratos do reômetro torsional dinâmico – RPA (LEBLANC & MONGRUEL, 2001).

4.13 Dureza Shore A

Os compostos produzidos para as etapas B e C foram submetidos à medida de dureza Shore através do equipamento Wallace modelo H14/2 conforme ASTM D 2240. Esse ensaio mede a dureza de elastômeros vulcanizados através da resistência à penetração de uma esfera rígida em um provete normalizado, em condições previamente fixadas (GOBBI, 2017; CALEFFI, 2012).

4.14 Carga de ruptura/ Alongamento a ruptura/ Módulo de alongamento

Os compostos produzidos para as Etapas B e C foram submetidos a ensaios de tração através do tensiômetro EMIC DL 500 conforme ASTM D 412-06a e ASTM D 624-00 para avaliação das propriedades mecânicas como resistência ao alongamento, módulo de alongamento e tração à ruptura.

O ensaio de carga de ruptura informa a carga, em MPa, necessária para romper o material. O teste de alongamento à ruptura indica o quanto foi necessário para o mesmo alongar-se até o seu rompimento. O módulo de alongamento representa a tensão necessária, em MPa, para conferir ao material um alongamento pré-determinado. Os três ensaios fornecem importantes informações de análise quanto à dispersão dos aditivos na matriz elastomérica, de interações físicas entre cargas reforçantes e as cadeias poliméricas entre outros além da rede tridimensional formada pela formação de ligações cruzadas.

4.15 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Os compostos produzidos na Etapa C que se aproximaram mais das medidas reológicas e físico-mecânicas foram submetidos ao FTIR, modelo Vertex 70 (Bruker). Esta técnica é indicada para o estudo de diversos tipos de materiais conforme suas características (SANCHES, PEDRO, *et al.*, 2013). A espectroscopia na faixa do infravermelho apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, pois é capaz de identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais que, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (SKOOG, WEST, *et al.*, 2010).

4.16 Determinação do índice de inchamento da borracha

Corpos de prova para os compostos produzidos durante a Etapa C, apresentando massa de 0,02 g, foram imersos em tolueno P.A. (Vetec) e durante 4 horas tiveram os valores de massa registrados em ambiente termicamente controlado através da Equação (5):

$$Q(\%) = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} \cdot 100 \quad (5)$$

4.17 Análise termogravimétrica

Os compostos produzidos na Etapa C que se aproximaram mais das medidas reológicas e físico-mecânicas quando comparado ao composto padrão foram submetidos a Termogravimetria (TGA), considerada uma das técnicas de caracterização mais utilizadas, principalmente devido a sua rapidez e por exigir uma menor manipulação da amostra comparada a outros métodos de análise convencionais. Especificamente, a termogravimetria diferencial (DTGA) apresenta significativo uso para estimar a composição do material vulcanizado (FERNÁNDEZ-BERRIDI, GONZÁLEZ, *et al.*, 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram produzidos compostos de borracha com diferentes formulações (Tabelas 7, 8, 9). Como mencionado, os experimentos foram conduzidos em duas fases, onde na primeira fase, constituídas pelas Etapas A e B, foram mantidas todas as proporções dos demais componentes alterando-se apenas a proporção dos aceleradores propostos, com base na formulação padrão. Para a segunda fase, constituída pela Etapa C, além da proporção de aceleradores, ajustou-se a proporção de enxofre presente nas formulações.

5.1 Resultados Etapa A – Análise de efeito do par de aceleradores TBzTD e MBT em valores de torque máximo.

Alterando-se o tipo/par de aceleradores, um planejamento experimental foi realizado de modo a obter formulações com proporções pré-definidas e correlacionar os valores de torque máximo, obtidos pelo reômetro MDR 2000 com essas referidas composições. O composto utilizado como padrão também foi avaliado através do equipamento MDR nas mesmas condições de tempo e temperatura para fins de comparação. A Tabela 11 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos: t_{sx} , t_x , ML, MH e $\tan \delta$. Os valores de torque máximo (MH) foram selecionados para análise estatística e o uso de modelos de predição (RNL-MMQ e TPSIM) devido a apresentarem a maior diferença em termos comparativos ao composto padrão quando observado os demais parâmetros cinéticos.

Analisando os valores de torque mínimo (ML), nota-se que não houve diferença nos valores para os compostos produzidos. Esse comportamento já era esperado em virtude da alteração realizada (tipo e quantidade de aceleradores) que, ainda que presentes nos compostos em seu estado não vulcanizado, não apresentam efeito antes do início da etapa de vulcanização. O torque mínimo está relacionado à viscosidade da composição na temperatura de ensaio, e, por conseguinte, é um indicativo da processabilidade do material (NELSON e KUTTY, 2002).

De acordo com Oliveira *et al.* (2010) o torque mínimo está diretamente relacionado à processabilidade das composições não vulcanizadas. O teste de viscosidade Mooney fornece o valor da viscosidade do material não vulcanizado, muito importante para análise de processabilidade do material que muitas vezes é submetido a outros processos de transformação como a calandragem, extrusão e injeção.

Observando os valores obtidos para o tempo de segurança, pode-se afirmar que o par de aceleradores TBzTD/MBT acarreta o aumento de valores desses parâmetros indicando uma menor sensibilidade térmica dos compostos.

Tabela 11 - Consolidado dos resultados obtidos de reometria através do reômetro MDR 2000 (20min 150°C) para o par de aceleradores: (a) TBzTD / MBT; (b) XBEC / CBS.

TBzTD/MBT														
Parâmetros	IIRa-01	IIRa-01	IIRa-02	IIRa-02	IIRa-03	IIRa-03	IIRa-04	IIRa-04	IIRa-05	IIRa-05	IIRa-05	IIRa-05	Parâmetros	Padrão
ML	1,48	1,47	1,51	1,51	1,46	1,45	1,51	1,49	1,49	1,49	1,50	1,50		
ts ₁	344	341	317	319	369	372	332	339	337	335	329	336		
ts ₂	500	502	456	459	471	477	428	434	451	445	446	451		
t ₂₀	309	307	290	290	349	354	320	326	316	316	307	315		
t ₅₀	450	451	429	431	480	487	449	455	450	449	445	450		
t ₉₀	980	985	975	973	974	976	964	968	974	973	974	977	ML	1,47
MH	5,03	5,03	5,23	5,23	5,60	5,60	5,88	5,84	5,48	5,54	5,49	5,49	ts ₁	343
Tan δ	0,132	0,130	0,131	0,132	0,109	0,109	0,112	0,112	0,120	0,119	0,120	0,120	ts ₂	417
XBEC/CBS														
Parâmetros	IIRa-06	IIRa-06	IIRa-06	IIRa-06	IIRa-07	IIRa-07	IIRa-08	IIRa-08	IIRa-09	IIRa-09	IIRa-10	IIRa-10	Parâmetros	Padrão
ML	1,41	1,37	1,39	1,41	1,42	1,43	1,42	1,42	1,44	1,43	1,41	1,42	t ₂₀	367
ts ₁	342	325	346	343	348	346	439	440	268	270	346	345	t ₅₀	499
ts ₂	421	406	425	421	446	443	534	536	337	340	424	422	t ₉₀	963
t ₂₀	345	328	348	345	339	338	432	433	275	277	356	355	MH	7,89
t ₅₀	480	467	482	479	482	483	569	571	421	422	489	486	Tan δ	0,078
t ₉₀	980	974	979	980	988	988	1008	1011	954	957	975	976		
MH	6,55	6,54	6,50	6,54	5,92	5,96	6,09	6,09	6,93	6,90	6,93	6,96		
Tan δ	0,091	0,088	0,090	0,090	0,097	0,098	0,103	0,102	0,084	0,083	0,091	0,091		

Embora a principal atuação dos aceleradores ocorra durante a vulcanização, os mesmos podem interferir diretamente nos valores de MH visto que a associação desses com o enxofre é um dos fatores que determinam tipo e a densidade de ligações cruzadas que irão ocorrer. O aumento do torque máximo está associado ao aumento da rigidez da matriz elastomérica (BACARIN, 2018).

Através da Tabela 11, observou-se a diferença entre os compostos utilizando o par de aceleradores candidatos (TBzTD/MBT) com o composto padrão para os valores de MH e fica evidente a diminuição de valores de MH usando-se o par de aceleradores TBzTD/MBT. Os valores de torque máximo, medidos à pequenas deformações, são normalmente proporcionais à quantidade de ligações cruzadas formadas por volume de borracha, isto é, a densidade de ligações cruzadas (OLIVEIRA e SOARES, 2002).

Para entender a significância de diferença entre os compostos, realizou-se o teste-T ($\alpha=95\%$) de comparação entre a média para os valores observados de MH. Pode-se observar, através da Tabela 12, que o valor de MH aumenta à medida que se aumenta a quantidade do acelerador TBzTD de forma significativa. Além disso, o grau de liberdade para o nível central foi superior aos níveis superior e inferior e, dessa maneira, apresentou um desvio consideravelmente inferior aos demais níveis. Como observado, há um efeito positivo quanto a adição do par TBzTD/MBT nos valores de torque máximo.

Tabela 12 - Teste-T ($\alpha=95\%$): análise da influência do acelerador TBzTD.

Nível	Quantidade(g)	MH média (lbf.in)	Desvio (\pm)
(-)	4,2	5,13	0,179
0	5,25	5,49	0,009
(+)	6,3	5,73	0,240

A ANOVA foi realizada para análise de variância que ocorre entre os fatores estudados, aceleradores TBzTD e MBT, e a variável resposta (MH). Através da Tabela 13, percebe-se que o valor de F calculado (F_{cal}) é superior ao valor de F tabelado (F_{tab}) indicando significância na diferença de valores encontrados para torque máximo.

Tabela 13 - ANOVA utilizada para par de aceleradores TBzTD e MBT em valores de MH.

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média	F _{cal}	valor-P	F _{Tabelado}
Fatores	59,535	1	59,535	128,017	2,12E-07	4,844
Erro	5,116	11	0,465	-	-	-
Total	69,766	23	-	-	-	-

Para melhor entendimento e análise dos dados experimentais obtidos, propôs-se a correlação através do RNL-MMQ, tópico 4.5 abordado, utilizando-se para isso o software Statística 8.0 para a estimação de parâmetros. Os mesmos foram determinados com base na Equação (2) usando-se o método dos mínimos quadrados, pré-configurado na sub-rotina do software.

Na Tabela 14 também são apresentados os coeficientes da Equação (6) ao qual leva em consideração a interação entre os aceleradores (fenômeno de sinergia que ocorre uma vez que dois aceleradores estão presentes na matriz elastomérica). Segundo Abhitha *et al.* (2013) formulações que apresentam o uso de dois aceleradores de natureza química diferentes podem apresentar esse fenômeno, conferindo em melhores propriedades mecânicas ao composto do que seria observada de forma independente a atuação dos mesmos de forma isolada.

Para o par de aceleradores TBzTD/MBT, com base nos parâmetros estimados e em seus desvios padrões, apresentados na Tabela 14, somente o parâmetro independente (α_0) e o parâmetro relacionado ao acelerador TBzTD (α_1) apresentam significância estatística nos valores de torque máximo (MH). Contudo o parâmetro associado a interação entre os aceleradores TBzTD e MBT é significativo o que indica, como esperado, a influência direta do acelerador MBT.

Tabela 14 - Parâmetros estimados através de software Statística para o par de aceleradores: TBzTD/MBT.

Parâmetro	Valor	Desvio Padrão
α_0	3,750	0,318
α_1	0,214	0,059
α_2	0,095	0,149
α_{12}	0,034	0,028

A Equação (6) apresentou um coeficiente de correlação (R^2) de 0,990, o que indica uma boa correlação do modelo proposto com os dados experimentais utilizados.

$$MH = (3,750 \pm 0,318) + (0,214 \pm 0,059)A + (0,095 \pm 0,149)B + (0,034 \pm 0,028)AB \quad (6)$$

A Figura 30 apresenta a curva de superfície de resposta para valores de MH variando-se a proporções dos aceleradores TBzTD (A) e MBT (B). Nota-se um comportamento linear quanto à adição de aceleradores na matriz elastomérica havendo um efeito positivo aos valores de MH.

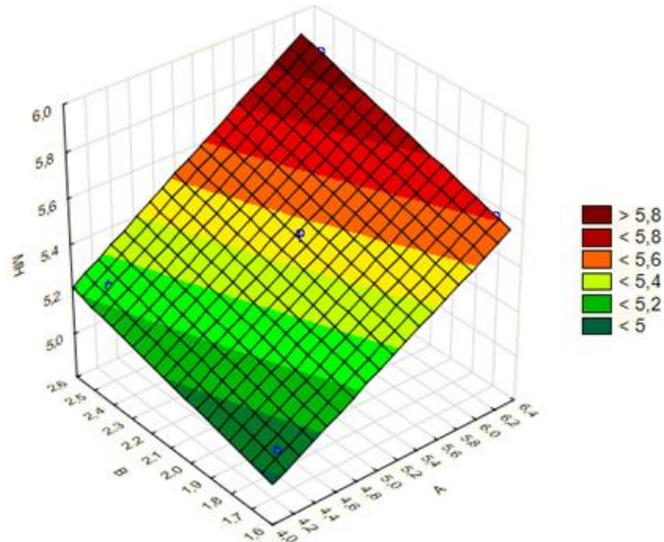


Figura 30 - Superfície de resposta para valores de torque máximo variando-se par de aceleradores: TBzTD (A) e MBT (B).

Utilizando-se o TPSIM, para análise do efeito dos aceleradores TBzTD e MBT nos valores de MH, obteve-se a Equação (7) que correlacionou, de modo satisfatório, os dados experimentais apresentando $R^2 = 0,9997$:

$$\begin{aligned}
 f(x, y) = & (102700 \pm 4740) + (-81010 \pm 4230)x + (-37680 \pm 970)y + \\
 & (25660 \pm 1530)x^2 + (23180 \pm 610)xy + (6147 \pm 249)y^2 + (-4087 \pm 277)x^3 + \\
 & (-5318 \pm 155)x^2y + (-2891 \pm 93)xy^2 + (-451,9 \pm 62,70)y^3 + (328,5 \pm \\
 & 25,20)x^4 + (531,4 \pm 18)x^3y + (481,6 \pm 14,10)x^2y^2 + (-88,82 \pm 11,30)xy^3 + \\
 & (52,14 \pm 11,29)y^4 + (-10,75 \pm 0,92)x^5 + (-18,91 \pm 0,81)x^4y + (-29,25 \pm \\
 & 0,80)x^3y^2 + (-9,621 \pm 0,084)xy^4
 \end{aligned} \tag{7}$$

Comparando-se as Figuras 30 e 31, percebe-se alguns pontos que distinguem o comportamento dos respectivos modelos aos dados experimentais utilizados. Entre os pontos distintos, os valores de R^2 , indicam que o modelo TPSIM ajustou-se de forma mais eficiente aos dados experimentais. Tal diferença é justificada pela metodologia proposta entre os modelos. O método RNL-MMQ apresenta um menor número de parâmetros enquanto que a técnica de

interpolação TPSIM utiliza-se de um maior número de parâmetros. O objetivo do presente trabalho é o entendimento particular do efeito dos aceleradores TBzTD/MBT nos valores de torque máximo e, portanto, mesmo usando-se um polinômio de grau elevado para correlação dos dados, na faixa de massa estudada para os aceleradores, que há uma não-linearidade presente principalmente nas regiões de maior quantidade de aceleradores utilizados.

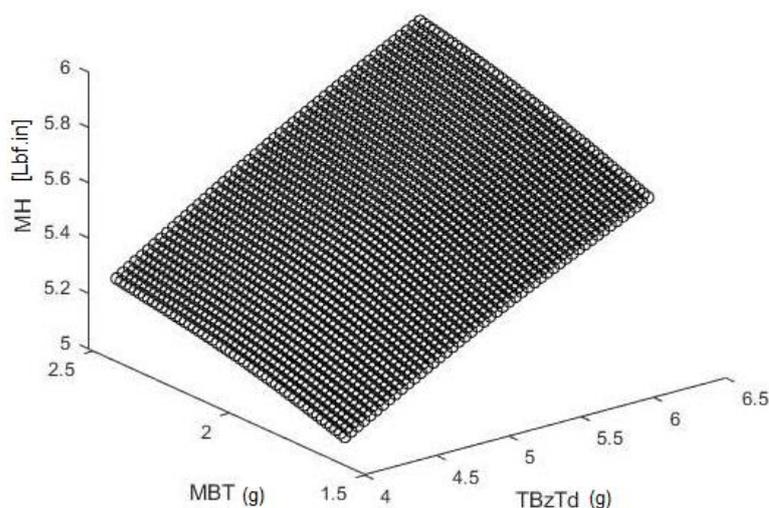


Figura 31 - Curva de superfície utilizando método TPSIM para valores de torque máximo variando-se par de aceleradores: TBzTD (A) e MBT (B).

5.2 Resultados Etapa A – Análise de efeito do par de aceleradores ZBEC e CBS em valores de torque máximo

Analisando os valores de torque mínimo (ML) pela Tabela 11, nota-se que não houve diferença considerável nos valores para os compostos produzidos com o par de aceleradores ZBEC/CBS. Da mesma forma supracitada para o par de aceleradores TBzTD e MBT, tal comportamento já era esperado justificado pela ação dos aceleradores na etapa de vulcanização.

Através da Tabela 11, pode-se inferir a diminuição no tempo de segurança quando utilizado o par de aceleradores ZBEC/CBS. A literatura menciona que ditiocarbamatos apresentam valores de “scorch time” curtos, medida que apresenta relação direta com o tempo de segurança calculado através do reômetro MDR. A utilização de sulfenamidas como o CBS tende a aumentar o tempo de processamento, ou seja, comportamento contrário a adição de ditiocarbamatos. O uso do acelerador CBS é justificado para a correção desse efeito, contudo, percebe-se que para as quantidades utilizadas, o aumento na quantidade do par de aceleradores ZBEC/CBS diminui consideravelmente os valores de tempo de segurança (ts_1 e ts_2) (TSUTSUI, 2016).

Para o par de aceleradores ZBEC e CBS, com base na Tabela 15, o efeito positivo nos valores de MH à medida que se aumenta a quantidade do par de aceleradores ZBEC/CBS. Utilizando o teste-T, percebe-se que os valores são estatisticamente distintos. Da mesma maneira que para o nível central do par de aceleradores TBzTD/MBT, para o par ZBEC/CBS o desvio encontrado para o nível central foi menor do que para os níveis superior e inferior justificado pelo número de medidas a mais observadas, aumentando o grau de liberdade para o nível central.

Tabela 15 - Teste-T ($\alpha=95\%$): análise da influência do acelerador ZBEC.

Nível	Quantidade (g)	MH média (lb.in)	Desvio (\pm)
(-)	5,25	6,02	0,140
0	7,50	6,54	0,001
(+)	9,75	6,93	0,039

Através da Tabela 16, a ANOVA foi realizada para análise de efeito que ocorre entre os fatores estudados, par de aceleradores ZBEC/CBS e a variável resposta (MH). Percebe-se que o valor de F calculado (F_{cal}) é superior ao valor de F tabelado (F_{tab}). Ou seja, a variância entre os dados experimentais é estatisticamente significativa para os valores de MH.

Tabela 16 - ANOVA utilizada para par de aceleradores ZBEC e CBS em valores de MH.

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média	teste-F	valor-P	F Tabelado
Fatores	84,375	1	84,375	36,601	8,31E-05	4,844
Erro	25,358	11	2,305	-	-	-
Total	135,090	23	-	-	-	-

De forma análoga ao par de aceleradores TBzTD e MBT, utilizou-se a Equação (3) para correlação dos dados experimentais através do modelo RNL-MMQ, tópico 4.5 abordado, utilizando-se para isso o software Statistica 8.0 para a estimação de parâmetros. De acordo com a Tabela 17, todos os parâmetros estimados apresentaram significado estatístico.

Tabela 17 - Parâmetros estimados através de software Statistica para o par de aceleradores: ZBEC/CBS.

Parâmetro	Valor	D.P
β_0	4,489	0,177
β_1	0,248	0,023
β_2	0,128	0,045
β_{12}	-0,012	0,006

Assim, a Equação (8) apresentou um coeficiente de correlação (R^2) = 0,994 indicando uma adequação satisfatória do modelo proposto aos dados experimentais e com base nos parâmetros estimados apresenta a seguinte estrutura:

$$MH = (4,489 \pm 0,177) + (0,248 \pm 0,023)C + (0,128 \pm 0,045)D - (0,012 \pm 0,006)CD \quad (8)$$

A Figura 32 apresenta a curva de superfície de resposta para valores de MH variando-se a proporções dos aceleradores ZBEC (A) e CBS (B). Nota-se um comportamento linear quanto à adição de aceleradores na matriz elastomérica ocorrendo um efeito positivo aos valores de MH.

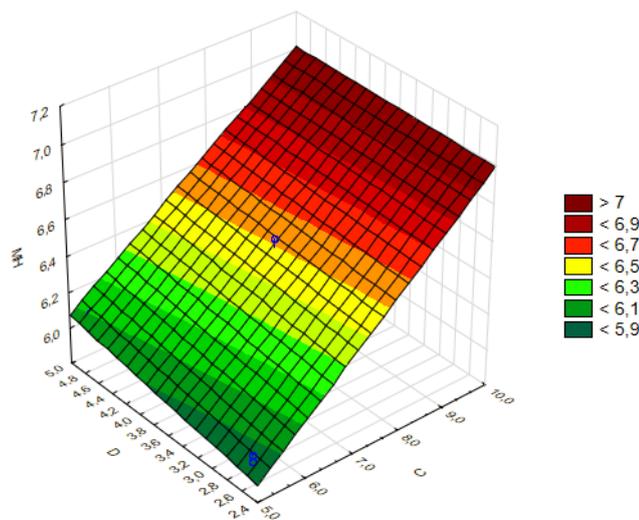


Figura 32 - Superfície de resposta para valores de MH variando-se par de aceleradores: ZBEC (C) e CBS (D).

Utilizando-se o TPSIM para análise do efeito dos aceleradores ZBEC e CBS, Figura 33, em valores de torque máximo (MH), observou-se uma maior não linearidade relacionada ao aumento da quantidade aceleradores ZBEC e CBS com o aumento nos valores de MH. A literatura indica que após uma quantidade limite, os aceleradores não proporcionam diferenças consideráveis em nos parâmetros de vulcanização como MH. A Equação (9) apresenta todos os

parâmetros determinados utilizados na correlação dos dados experimentais apresentando coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9999$):

$$\begin{aligned}
 f(x, y) = & (26070 \pm 2760) + (-17560 \pm 2120)x + (-5058 \pm 192)y + \\
 & (4811 \pm 656)x^2 + (2537 \pm 112)xy + (515,1 \pm 15,9)y^2 + (-677,9 \pm 101,4)x^3 + \\
 & (-449,21 \pm 25)x^2y + (-235,5 \pm 6,2)xy^2 + (-5,505 \pm 1,422)y^3 + (49,76 \pm \\
 & 7,85)x^4 + (31,26 \pm 2,52)x^3y + (37,42 \pm 0,87)x^2y^2 + (-0,3302 \pm 0,295)xy^3 + \\
 & (0,9488 \pm 0,112)y^4 + (-1,540 \pm 0,244)x^5 + (-0,5731 \pm 0,097)x^4y + \\
 & (-2,09 \pm 0,043)x^3y^2 + (0,2236 \pm 0,02)x^2y^3 + (-0,1699 \pm 0,01)xy^4
 \end{aligned}$$

(9)

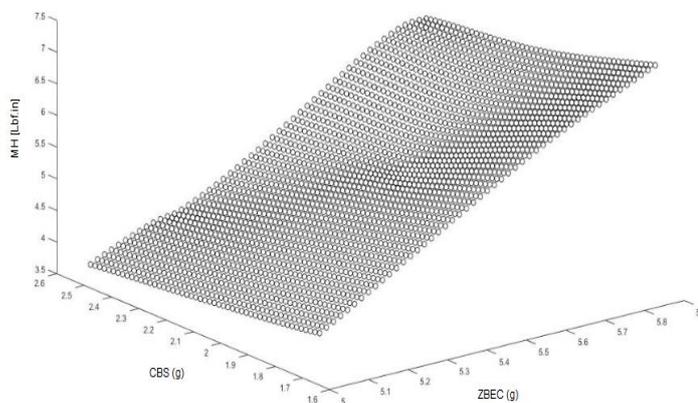


Figura 33 – Curva de superfície utilizando método TPSIM variando-se par de aceleradores: ZBEC (C) e CBS (D).

Outro ponto destacável observado na Figura 33 é o efeito negativo observado em maiores quantidades de acelerador ZBEC e corroborado pelo parâmetro β_{12} apresentado pela Tabela 17 apresentando um valor negativo. Ou seja, ocorre um efeito sinérgico negativo para os valores de torque máximo quando utilizado os aceleradores ZBEC e CBS, principalmente em quantidades intermediárias de ZBEC e em maiores quantidades de CBS para a faixa estudada no presente trabalho.

Assim como para o par de aceleradores TBztD/MBT, os compostos utilizando o par de aceleradores ZBEC/CBS apresentaram valores de torque máximo inferiores ao do composto padrão que utiliza o acelerador TMTD. Além disso, o efeito antagônico encontrado entre os aceleradores ZBEC e CBS dificultou o entendimento do efeito do acelerador ZBEC para os valores de MH estudados através dos compostos produzidos. Dessa forma, para a Etapa B, foi feita a análise de dados reométricos e físico-mecânicos alterando-se apenas o acelerador TMTD

pelos aceleradores TBzTD (compostos IIRb-01, IIRb-02, IIRb-03 e IIRb-04) e ZBEC (compostos IIRb-05, IIRb-06, IIRb-07 e IIRb-08) através da produção desses novos compostos conforme descrito pelo tópico 4.4.

5.3 Resultados Etapa B – Análise de efeito do acelerador TBzTD nas propriedades reológicas e físico-mecânicas

Para o par de aceleradores TBzTD/MBT, notou-se um aumento nos valores de tempo de segurança com base nos resultados de MDR. A formulação padrão apresenta em sua composição os aceleradores TMTD e MBT, conforme Tabela 5. Dessa forma, o objetivo para a Etapa B era avaliar o efeito em separado da substituição do acelerador TMTD pelo acelerador TBzTD variando-se a massa deste acelerador.

Além disso, de modo a compreender de forma mais específica à permuta entre esses aceleradores, realizou-se medidas físico-mecânicas para observação das propriedades finais dos compostos, ou seja, após o processo de vulcanização. Como os aceleradores participam na cinética de vulcanização e na formação das ligações cruzadas presentes no material vulcanizado, procurou observar se, através das medidas físico-mecânicas, a diferença presente entre os compostos que utilizaram o acelerador TBzTD em termos de propriedade mecânica quando comparado ao composto padrão. A Tabela 18 apresenta todas as medidas realizadas (reológicas e físico-mecânicas) para os compostos IIRb-01, IIRb-02, IIRb-03 e IIRb-04.

Tabela 18 – Dados experimentais de medidas de reometria e físico-mecânicas para compostos contendo acelerador TBzTD.

Aceleradores – “PHR”	Padrão	IIRb-01	IIRb-02	IIRb-03	IIRb-04
Densidade (g/cm ³)	1,121	1,122	1,122	1,122	1,121
Dureza (IRHD) - TA °C	50	44	47	47	48
MA100 (Mpa)	1,932	1,296	1,470	1,446	1,534
MA300 (Mpa)	5,604	4,324	4,737	4,582	4,794
CR (Mpa)	11,80	11,46	11,93	11,87	11,81
AR (%)	561,67	650,7	637,2	651	621,6
Visc. Mooney (U.M)	50,8	50,60	49,90	49,20	48,80
ML - (lbf.in)	1,47	1,38	1,37	1,36	1,35
ts ₁ - (seg)	343	332	354	377	398
ts ₂ (seg)	417	517	447	472	491
t ₂₀ (seg)	367	291	340	363	392
t ₅₀ (seg)	499	434	464	490	515
t ₉₀ (seg)	963	980	952	964	957
MH - (lbf.in)	7,89	4,74	5,70	5,71	6,10
Tan δ	0,080	0,160	0,142	0,135	0,128

5.3.1 Propriedades reológicas

Uma das formas de se avaliar a consistência do ensaio experimental proposto é observar a correlação entre os valores de viscosidade Mooney versus os valores de torque mínimo obtido através da curva reométrica (MDR). Analisando a Figura 34 e o valor de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9857$), pode-se inferir que as formulações ainda em seu estado cru, ou seja, não vulcanizados apresentaram uma diminuição em seus valores à medida que se aumentou a quantidade (g) de acelerador TBzTD. Uma possível causa pode estar relacionada à natureza do acelerador utilizado que se encontrava na forma dispersa em elastômero poli-isopreno.

Oliveira, *et al.*, (2010) inferem que o torque mínimo está diretamente relacionado à processabilidade das composições não vulcanizadas. O teste de viscosidade Mooney fornece o valor da viscosidade do material não vulcanizado, muito importante para análise de processabilidade do material em outros equipamentos (calandragem, extrusão, injeção) necessários para a produção do artefato final que é constituído por tal compostos.

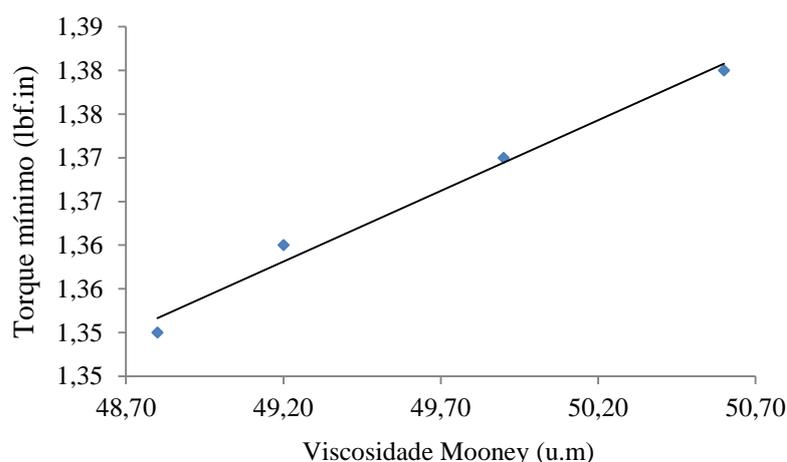


Figura 34 - Correlação entre valores de viscosidade Mooney versus torque mínimo (ML) em compostos com acelerador TBzTD.

Outra medida muito utilizada, principalmente em fábricas de borracha, é o “Scorch time”. Observou-se a correlação satisfatória com base nos valores de R^2 , vide Figura 35, entre a adição de TBzTD e o tempo de segurança ou “Scorch time”. Percebe-se que aumentando a sua quantidade em “PHR” desse acelerador nos compostos estudados, ocorre um aumento nos valores de tempo de processamento dos mesmos. Ou seja, pode-se inferir que o aumento de TBzTD para a formulação estudada aumenta o tempo de segurança do material. que como descrito pelo tópico 4.10, avalia a sensibilidade térmica do material, fornecendo o tempo de

processamento do mesmo antes que se inicie a vulcanização (processo almejado apenas na etapa final do artefato de borracha).

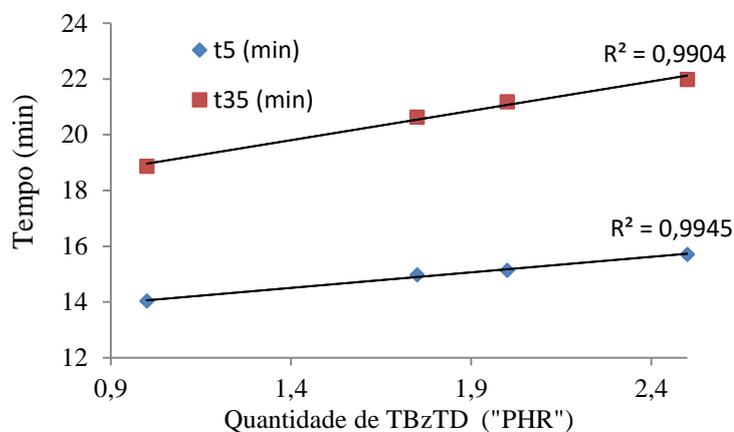


Figura 35 - Quantidade (g) de TBzTD versus “Scorch time” para compostos à base de acelerador TBzTD.

Através da Figura 36, calculando a diferença entre os tempos de vulcanização ($t_{90} - t_{20}$), onde o T_{90} indica o tempo ótimo de vulcanização e o T_{20} , tempo ao qual o material já apresentou 20% de vulcanização, nota-se que os compostos IIRb-02 e IIRb-03 apresentam comportamento similar ao composto padrão. Contudo, observa-se que todos os compostos apresentaram uma diferença de até 10% em valores obtidos pela diferença entre esses parâmetros cinéticos indicando um comportamento similar quanto à cinética de vulcanização comparando-se ao composto padrão.

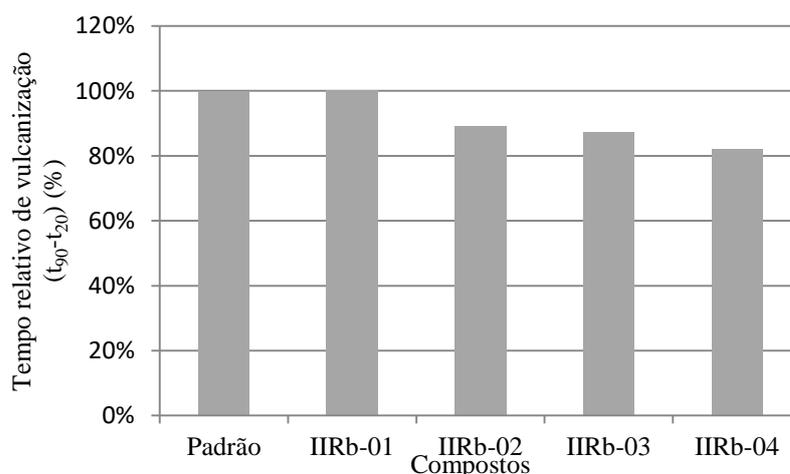


Figura 36 - Comparativo do tempo de vulcanização entre 20% e 90% do torque final para os compostos à base de TBzTD.

Outro ponto destacável é quando comparado à diferença entre os torques máximo e mínimo onde Oliveira, *et al.*, (2010) abordam que tal diferença está relacionada com o grau de vulcanização, valor este que indica a eficiência na formação de ligações cruzadas. Duas formas de se avaliar essas diferenças foram o cálculo do índice da taxa de vulcanização (CRI) e as respectivas diferenças entre o torque máximo e o torque mínimo indicadas pela Figura 37.

Analisando-se os valores de CRI, como esperado pelos valores apresentados pela Figura 36, não se observou diferenças significativas nos valores obtidos o que é corroborado pela diferença entre os tempos de vulcanização ($t_{90}-t_{20}$). Todavia, a diferença entre os torques máximo e mínimo, evidencia a diferença entre os compostos à base de TBzTD e o acelerador TMTD na eficiência em formar ligações cruzadas.

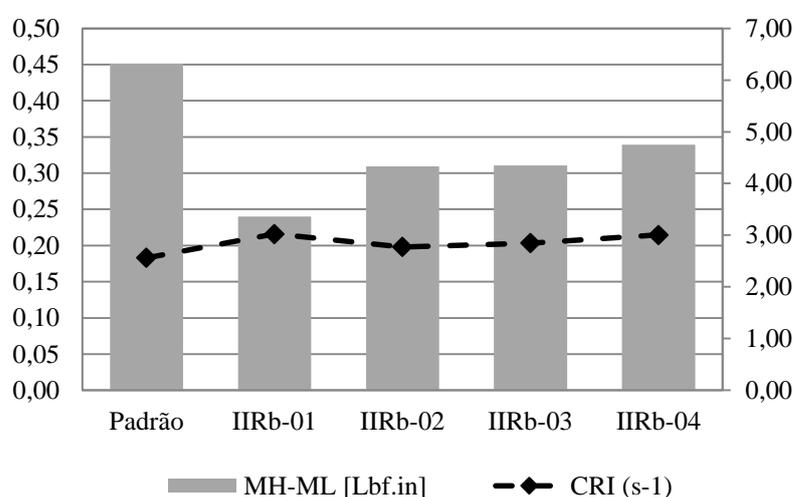


Figura 37 - (MH-ML) e CRI para os compostos à base de TBzTD.

Com base na Figura 38, é possível dizer que a utilização do acelerador TBzTD indica um aumento no tempo de segurança (ts_1 e ts_2) para os compostos contendo esse acelerador em sua composição quando comparado ao composto padrão que contém o acelerador TMTD. Esse comportamento já conhecido foi observado novamente na Etapa B. Tal comportamento pode estar relacionado a reatividade do TBzTD e à sua estrutura química. Viridi *et al.*, (2019) afirmam que o TBzTD, devido à presença de grupos amins volumosos em sua estrutura, este acelerador torna-se menos reativo o que justifica em um melhor tempo de processamento quando comparado ao TMTD.

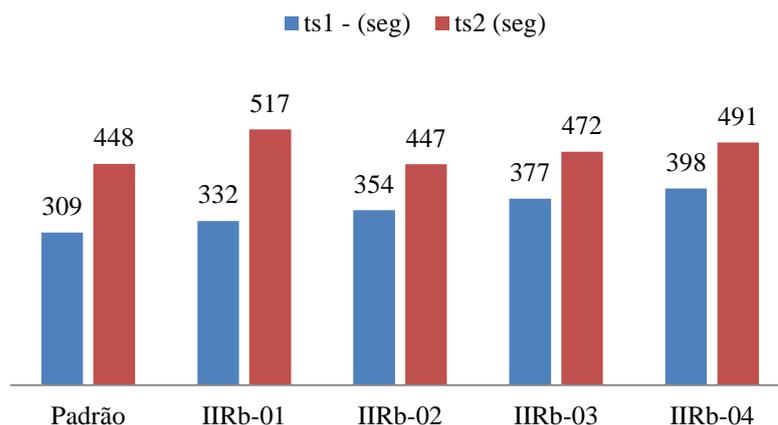


Figura 38 - Tempos de segurança ts_1 e ts_2 para os compostos à base de acelerador TBzTD (IIRb-01 a IIRb-04) e para o composto padrão.

5.3.2 Propriedades físico-mecânicas

Pôde-se observar que as medidas de densidade dos compostos produzidos não apresentaram diferença significativa em seus valores. Dessa maneira, acredita-se que a distribuição das cadeias poliméricas para cada composto não apresentou diferença em seu arranjo e organização polimérica em um determinado volume de controle tanto para os compostos com a presença de TBzTD assim como o composto padrão. Segundo Souza *et al.*, (2018), devido a densidade das matérias-primas utilizadas (troca de tipo e quantidade aceleradores) serem próximas umas das outras, e por serem usadas em quantidades relativamente baixas comparadas às demais matérias-primas como o negro de fumo, por exemplo, não ocasionam mudanças significativas nos valores de densidade

Observando-se os valores de dureza Shore através da Tabela 18, para os compostos IIRb supracitados, nota-se uma diminuição nos valores de dureza Shore. Mesmo em quantidades maiores de TBzTD presentes em formulação do que do acelerador TMTD (compostos IIRb-02, IIRb-03, IIRb-04), os compostos apresentam uma menor resistência à penetração de um ponteira quando comparado ao composto padrão. Acredita-se que o acelerador TBzTD não favoreça da mesma maneira que o acelerador TMTD a formação de ligações cruzadas o que implicaria num maior volume vazio presente, entre as cadeias intermoleculares, apresentando uma menor resistência à ponteira utilizada para medida de dureza Shore.

Comparando-se os valores de módulo de alongamento a 100% (MA100), através da Figura 39, utilizando o teste-T ($\alpha=95\%$) percebe-se que todos os compostos preparados com o acelerador TBzTD apresentaram diminuição nos valores obtidos de pelo menos 20% em

comparação ao composto padrão. Contudo, foi observado que o aumento de acelerador TBzTD na composição dos compostos estudados apresenta relação proporcional aos valores de MA100.

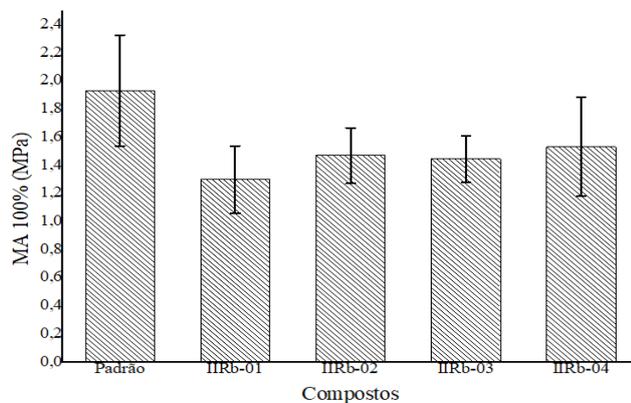


Figura 39 - Resultados de módulo de alongamento à 100% (MPa) para os compostos à base de acelerador TBzTD.

Através da Figura 40, os compostos IIRb destacados, apresentaram o mesmo comportamento observado para os valores de MA100, foi observado para os valores de módulo de alongamento a 300% (MA300). Essa medida está mais ligada às interações intermoleculares, entre as cadeias elastoméricas, uma vez que o corpo de prova medido deforma-se 300% de seu tamanho original. As principais interações presentes entre as cadeias poliméricas de um material borrachoso vulcanizado são as ligações cruzadas presentes.

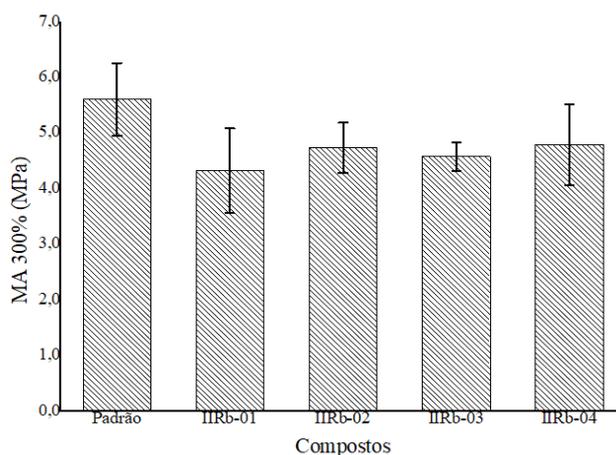


Figura 40 - Resultados de módulo de alongamento à 300% (MPa) para os compostos à base de acelerador TBzTD.

Os valores de alongamento à ruptura (AR), Figura 40, foram analisados e observou-se que os compostos que utilizaram o acelerador TBzTD apresentaram valores superiores ao

composto padrão. O alongamento a ruptura pode ser interpretado como o quanto, em percentual, o composto é capaz de alongar-se em si antes de se romper. Ou seja, sua capacidade de deformar-se sob seu tamanho original. Essa propriedade está relacionada principalmente à densidade de ligações cruzadas, ao reforço adquirido pelo composto principalmente devido à presença de carga de reforço, à presença e/ou quantidade de óleo (plastificante) presente na estrutura. Características presentes no próprio elastômero, como microestrutura, macroestrutura, podem estar relacionadas a essa propriedade. Contudo, a diferença entre os compostos de ensaio está relacionado à troca do acelerador TMTD pelo acelerador TBzTD. Dessa forma, acredita-se que o acelerador TBzTD promove a formação de ligações cruzadas de maneira distinta ao acelerador TMTD.

Em seu estudo quanto a influência das ligações cruzadas na borracha natural, Zhao, *et al.*, (2011) concluíram que a densidade de ligações cruzadas apresenta uma influência direta em termos de propriedades mecânica onde o sistema de vulcanização (aceleradores e enxofre) são dois fatores intrinsicamente ligados à formação dessas ligações cruzadas. Os compostos utilizando-se o acelerador TBzTD apresentaram ordem crescente da razão acelerador/enxofre onde de acordo com Oliveira, *et al.*, (2016) o aumento desta razão propicia um menor número de ligações do tipo polissulfídicas que tornam a mobilidade das cadeias elastoméricas menores, e consequentemente resultam em menores valores de alongamento. Comportamento este não observado para os compostos IIRb analisados pela Figura 41. Ou seja, acredita-se que a diferença encontrada tenha relação com o grau de reticulação (formação de ligações cruzadas) dos compostos com acelerador TBzTD indicando, dessa forma, uma menor densidade de ligações cruzadas por volume de borracha quando comparado ao composto padrão.

Aplicado o teste-T de médias, os desvios associados a cada composto não permitem inferir estatisticamente uma diferença entre os compostos IIRb abaixo, nem uma diferença em valores quando comparado ao composto padrão. Os compostos à base do acelerador TBzTD (IIRb) apresentaram tendência a valores superiores de alongamento à ruptura. Berry (2013) indica que o aumento no grau de ligações cruzadas em compostos de borracha acarreta na diminuição nos valores de alongamento à ruptura. Pode-se associar tal tendência a uma maior mobilidade das cadeias elastoméricas devido a uma possível densidade de ligações cruzadas inferior ao composto padrão.

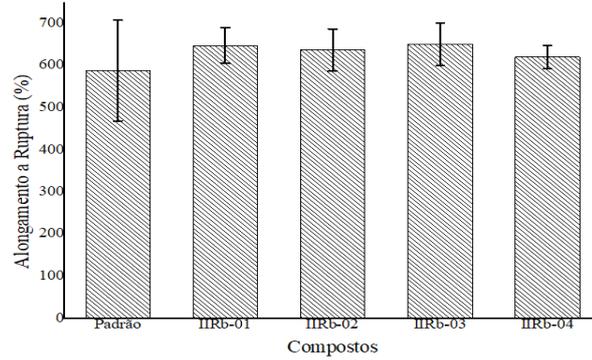


Figura 41 - Resultados de alongamento a ruptura (%) para os compostos à base de acelerador TBzTD.

Para os dados experimentais obtidos, acredita-se que a utilização do acelerador TBzTD favorece a maior formação de ligações cruzadas do tipo polissulfídicas com base no trabalho de Silva (2008) apresentado pela Tabela 3 e/ou a diminuição na densidade de ligações cruzadas por volume de borracha.

5.4 Resultados Etapa B – Análise de efeito do acelerador ZBEC nas propriedades reológicas e físico-mecânicas

Da mesma forma adotada para análise do acelerador TBzTD, realizou-se para análise do acelerador ZBEC confrontando-se os dados experimentais obtidos com o composto padrão. A Tabela 19 apresenta os valores medidos para ensaios reológicos e físico-mecânicos.

Tabela 19 - Dados experimentais de medidas de reometria e físico-mecânicas para compostos à base de acelerador ZBEC.

Aceleradores – “PHR”	Padrão	IIRb-05	IIRb-06	IIRb-07	IIRb-08
Densidade (g/cm ³)	1,121	1,124	1,124	1,124	1,127
Dureza (IRHD) - TA °C	50	47	49	48	50
MA100 (Mpa)	1,93	1,39	1,35	1,32	1,51
MA300 (Mpa)	5,60	4,38	4,38	4,24	4,65
CR (Mpa)	11,80	11,28	11,22	10,57	11,27
AR (%)	561,67	677	654	641	657
ML (1+4) - 100°C	50,8	60,0	60,4	60,7	61,0
ML - (lbf.in)	1,47	1,61	1,63	1,64	1,65
ts ₁ - (seg)	343	215	182	173	150
ts ₂ (seg)	417	468	374	352	297
t ₂₀ (seg)	367	160	152	149	138
t ₅₀ (seg)	499	371	368	364	343
t ₉₀ (seg)	963	952	956	950	930
MH - (lbf.in)	7,89	4,97	5,58	5,74	5,12
Tan δ	0,080	0,150	0,130	0,125	0,120

5.4.1 Propriedades reológicas

A correlação de valores medidos para viscosidade Mooney e o parâmetro torque mínimo obtido através do MDR foi proposto. Analisando a Figura 42 e, com base no valor de $R^2 = 0,9875$, pode-se inferir que os compostos produzidos não vulcanizados apresentaram uma diminuição em seus valores à medida que se aumentou a quantidade (g) do acelerador ZBEC. Tal análise indica uma boa consistência dos dados experimentais obtidos, visto que os valores de viscosidade Mooney tendem a acompanhar os valores de torque mínimo. Além disso, como esperado e diferentemente dos resultados obtidos pelo acelerador TBzTD, a adição de uma maior quantidade de material em pó tende a propiciar um aumento no comportamento viscoso do material, apresentando dessa maneira, maior resistência a deformar-se e, por consequência, um aumento nos valores de viscosidade Mooney.

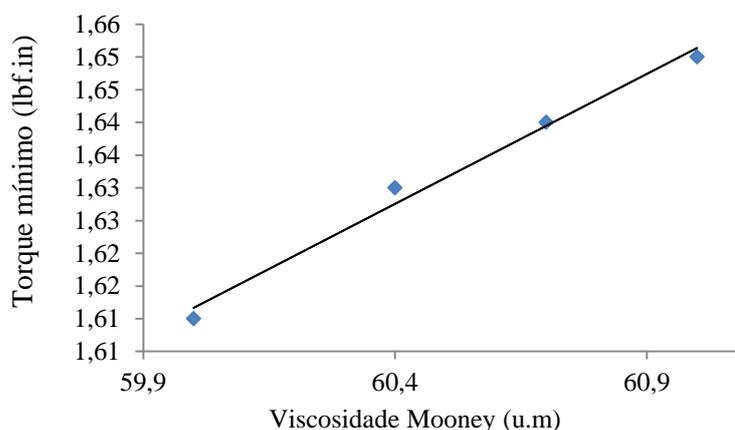


Figura 42 - Correlação entre valores de viscosidade Mooney versus torque mínimo (ML) em compostos com acelerador ZBEC.

Pela Figura 43, nota-se uma boa correlação linear ($R^2 > 0,900$) da quantidade de acelerador ZBEC aos valores de “scorch time” indicando que o efeito desse acelerador diminui o tempo de processamento. Efeito indesejado, todavia já esperado como aborda Ciullo & Hewitt (1999) indicando que o a categoria de aceleradores dos ditiocarbamatos, o qual o ZBEC pertence, apresentam baixos valores de scorch time comparados à outras categorias como os tiurans.

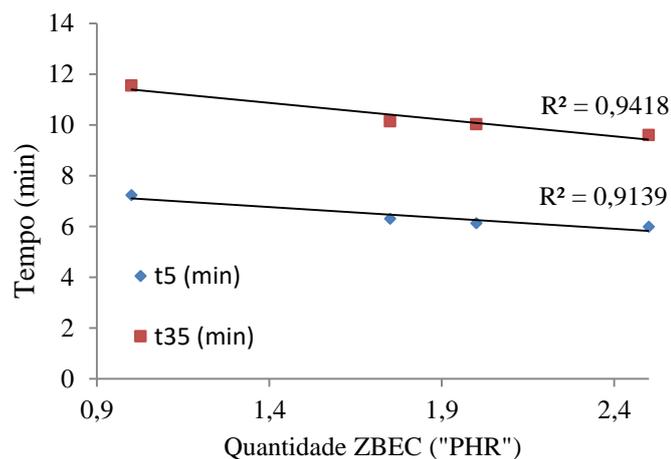


Figura 43 - Quantidade (g) de ZBEC versus “Scorch time” para compostos à base de acelerador ZBEC.

Comparando-se a diferença entre os parâmetros de vulcanização ($t_{90} - t_{20}$), através da Figura 44, nota-se que todos os compostos que utilizaram o acelerador ZBEC apresentam intervalo de tempo 30% superiores o que indica um retardo na formação de ligações cruzadas quando comparado ao composto padrão.

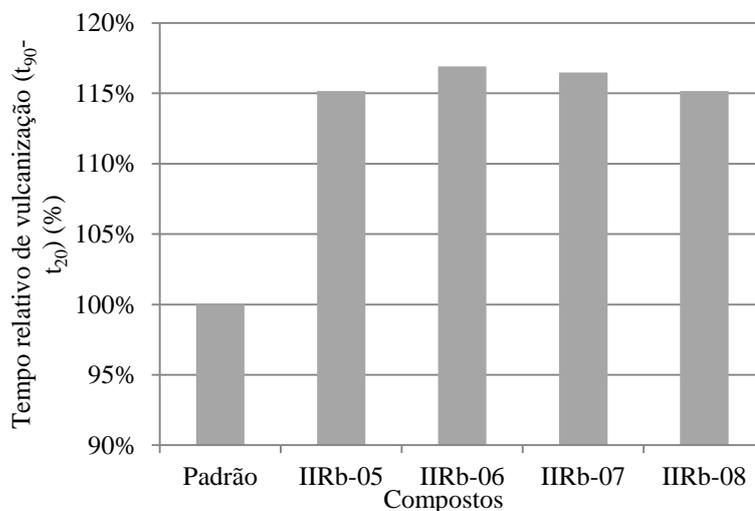


Figura 44 - Comparativo do tempo de vulcanização entre 20% e 90% do torque final para os compostos à base de acelerador ZBEC.

Com base na Figura 45, nota-se uma deriva nos valores de CRI à medida que aumenta-se a quantidade do acelerador ZBEC presente na composição dos compostos estudados corroborado pela diferença encontrada e destacada pela Figura 43 quanto aos parâmetros de vulcanização. Quando a vulcanização está completa atinge-se o torque máximo (MH), e pode-se correlacionar o grau de formação de ligações cruzadas com a diferença entre os torques máximo e mínimo

(MH – ML) (SANTOS, MARIANO, *et al.*, 2011). Os compostos que utilizaram o acelerador TBzTD e ZBEC apresentaram menores valores quanto a diferença entre os torques mencionado, indicando, dessa maneira, uma menor formação de ligações cruzadas quando comparado ao composto padrão.

A semelhança encontrada em termos de formação de ligações cruzadas já era esperada. No trabalho de Viridi, *et al.*, (2019), os mesmos abordam que durante a etapa de vulcanização na presença de ácido esteárico e óxido de zinco, principais ativadores utilizados, o TBzTD converte-se em um ditiocarbamato não-carcinogênico: o dibenzil-ditiocarbamato de zinco (ZBEC).

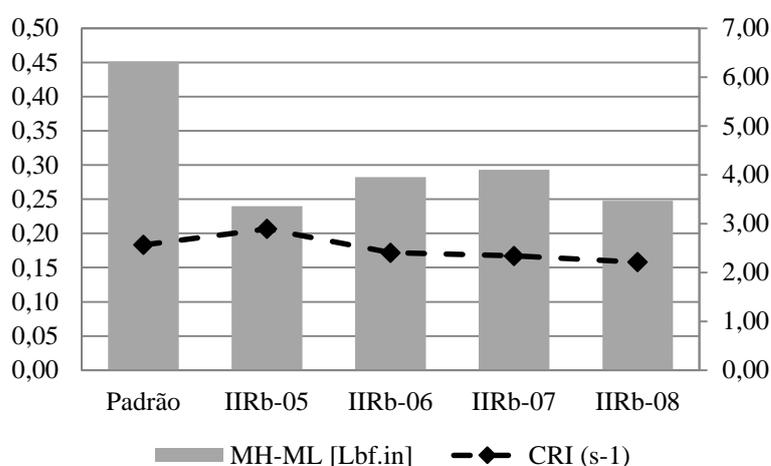


Figura 45 - (MH-ML) e CRI para os compostos à base de acelerador ZBEC.

A Figura 46 apresenta comportamento similar ao já observado nos valores de “Scorch time” apresentado pela Figura 43 ratificando que o uso do acelerador ZBEC diminui os valores de tempo de processamento uma vez adicionado maior quantidade de ZBEC.

A diferença entre tempos de processamento encontrado entre o acelerador TBzTD e o acelerador ZBEC pode ser atribuído como um dos fatores a etapa adicional que ocorre quando utilizado o TBzTD e o TMTD que na presença de óxidos de zinco e ácido esteárico transformam-se em ditiocarbamato. Em seguida, como descrito por Barbosa (2017) & Palaoro (2015), o ditiocarbamato forma um complexo com o enxofre, iniciando dessa forma a vulcanização. Essa etapa adicional pode justificar melhores tempos de processamento encontrado em tiurans quando comparados aos ditiocarbamatos.

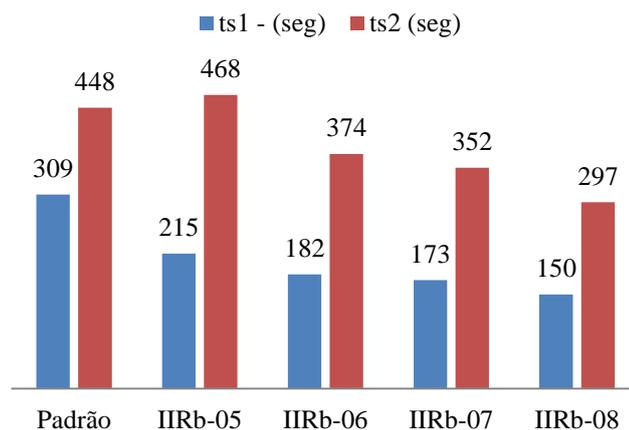


Figura 46 - Tempos de segurança ts_1 e ts_2 para os compostos à base de ZBEC.

5.4.2 Propriedades físico-mecânicas

Pôde-se observar que as medidas de densidade dos compostos produzidos apresentaram diferença em seus valores. Dessa maneira, acredita-se que a distribuição das cadeias poliméricas para cada composto pode apresentar diferença quanto ao seu arranjo e organização estrutural em um determinado volume de controle adotado para o material vulcanizado para os compostos à base de acelerador ZBEC.

Observando-se os valores de dureza Shore, nota-se uma semelhança de valores quando utilizado o acelerador ZBEC para os compostos analisados. Comparando-se ao composto padrão, não se observa diferença significativa indicando que a resistência apresentada aos compostos utilizando ZBEC apresenta comportamento similar ao composto padrão.

Comparando-se os valores de módulo de alongamento à 100% (MA100), através da Figura 47, utilizando o teste-T ($\alpha=95\%$), percebe-se que para as formulações estudadas, todas apresentaram uma deriva de valores acompanhando os valores de torque máximo (MH) encontrados para os compostos estudados. A variação dos resultados em triplicata encontrada permite inferir estatisticamente a diferença entre os valores encontrados apresentando uma tendência negativa de valores de MA100 uma vez trocado o acelerador TMTD, utilizado no composto padrão, pelo acelerador ZBEC (compostos IIRb-05, IIRb-06, IIRb-07, IIRb-08).

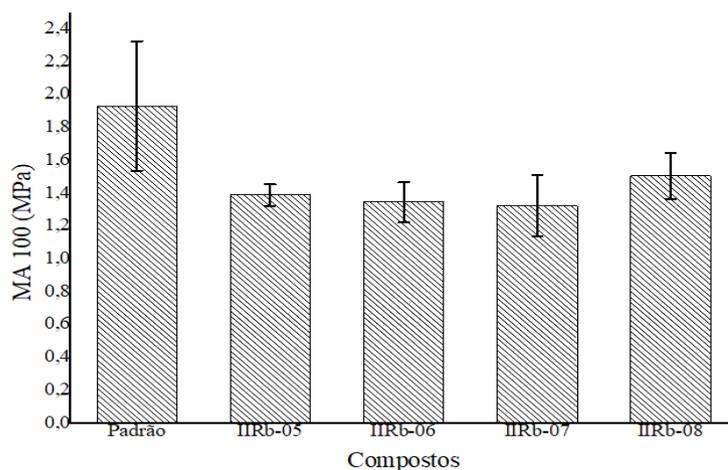


Figura 47 - Resultados de módulo de alongamento à 100% para os compostos à base de acelerador ZBEC.

A Figura 48 apresenta o mesmo comportamento visto nos valores de MA100. Ou seja, tanto os valores de MA100 para menores deformações assim como para os dados experimentais de módulo de alongamento à 300% associado à grandes deformações apresentam deriva dos valores encontrados indicando que os compostos à base do acelerador ZBEC apresentam um menor reforço associado à matriz elastomérica, reforço diretamente ligado à formação de ligações cruzadas visto que utilizou-se o mesmo tipo e mesma quantidade de negro de fumo, outro aditivo presente nas formulações estudadas que poderia influenciar no comportamento observado.

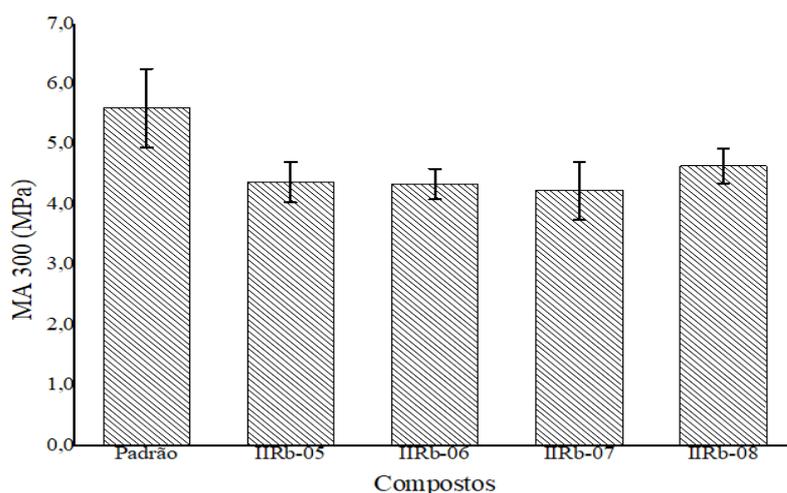


Figura 48 - Resultados de módulo de alongamento à 300% (MPa) para os compostos à base de acelerador ZBEC.

Através da Figura 49, os valores de alongamento à ruptura corroboram para o comportamento mais plástico dos compostos à base do acelerador ZBEC. O acelerador ZBEC

não atende a formação de ligações cruzadas da mesma maneira que o acelerador TMTD. O que se observa é que o maior alongamento à ruptura está ligado a uma melhor flexibilidade dos compostos que utilizaram o acelerador ZBEC, principalmente ligado ao tipo e a densidade de ligações cruzadas, mesma tendência observada para os compostos à base do acelerador TBzTD.

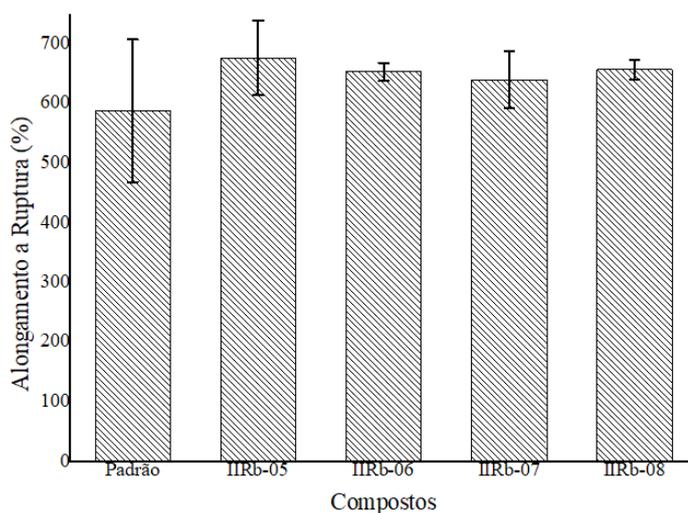


Figura 49 - Resultados de alongamento a ruptura (%) para os compostos à base de acelerador ZBEC.

5.5 Resultados Etapa C – Análise de efeito no incremento de enxofre presente nas formulações

A partir das Etapas A e B, notou-se que a troca do acelerador TMTD pelos aceleradores TBzTD e ZBEC mantendo-se todos os demais aditivos presentes e constantes não apresentou valores de torque máximo (MH) similares, as propriedades mecânicas analisadas também apresentaram diferenças significativas tanto em baixas como em grandes deformações.

Como descrito no tópico 3.2, o acelerador TMTD funciona não apenas como acelerador durante a etapa de vulcanização, mas também, como doador de enxofre. Significa dizer que o processo de vulcanização, uma vez adotado o TMTD, pode ocorrer com baixos valores ou inclusive na ausência de enxofre presente na formulação (PEKKONEN, 2018). Grison (2010) indica que ao sofrer decomposição sob ação de temperaturas acima de 100°C, o acelerador TMTD pode decompor-se em até 13% de sua quantidade em enxofre reativo.

A Etapa C foi realizada com base nas informações supracitadas, aumentando aproximadamente 15% o valor em “PHR” de enxofre presente na formulação estudada, vide Tabela 9. Da mesma forma como na Etapa B, variou-se apenas o tipo e quantidade de acelerador presentes na formulação conforme Tabela 9. As quantidades utilizadas de aceleradores foram similares à Etapa B tendo em vista a manutenção do sistema de vulcanização utilizado, neste

caso, sistema semi-eficiente. Tal medida foi adotada para que, quando confrontado as medidas de reologia e físico-mecânicas, não fosse levado em consideração o sistema de vulcanização como possível causa de variação das medidas realizadas.

5.5.1 Propriedades reológicas

Utilizou-se o equipamento MDR em duas condições para o par de variáveis tempo/temperatura utilizados nas Etapas A e B (condição I: 5 min / 195°C; condição II: 20 min/150°C). Observando-se as curvas reométricas obtidas sob condição I, Figura 50, que os compostos que utilizaram o acelerador TBzTD apresentaram um comportamento reométrico mais semelhante ao composto padrão. Também nota-se que os compostos contendo acelerador ZBEC iniciam a etapa de vulcanização num tempo inferior ao composto padrão e aos compostos contendo TBzTD. Além disso, quanto aos valores de torque máximo, a adição de enxofre à formulação, para as quantidades de aceleradores TBzTD e ZBEC estudados não atendeu aos valores de torque máximo de modo similar ao composto padrão.

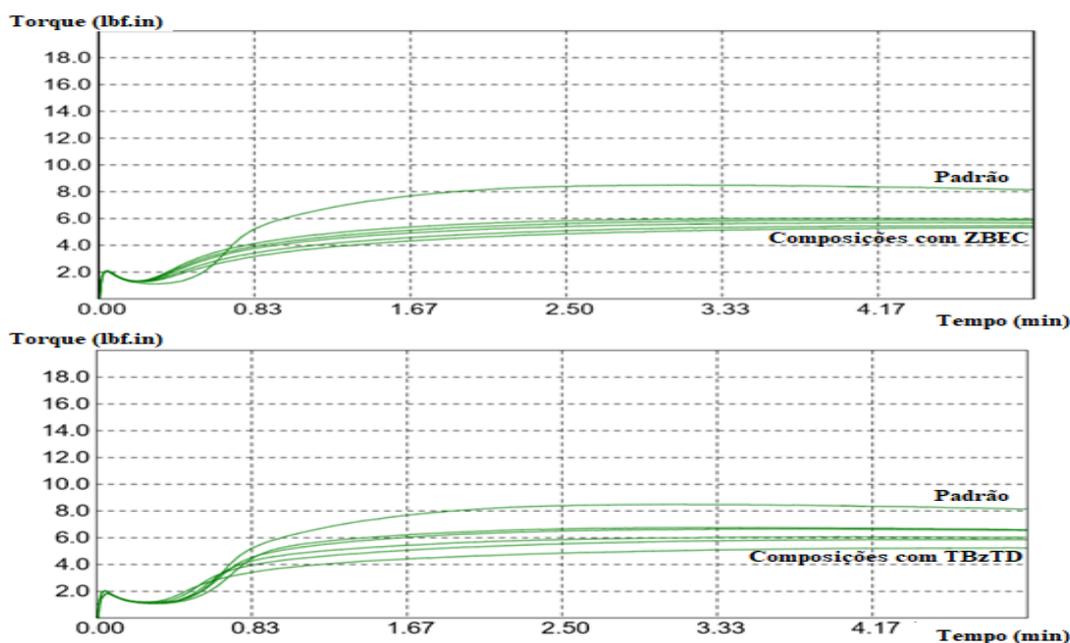


Figura 50 - Curva reométrica sob condição I: 5min/195°C utilizada para Etapa C.

Sob a condição II, através da Figura 51, observando-se os valores de torque máximo obtidos, constata-se que a utilização dos aceleradores TBzTD e ZBEC aumentam os valores de torque máximo, efeito estatisticamente notado através do teste-T de médias ($\alpha=95\%$).

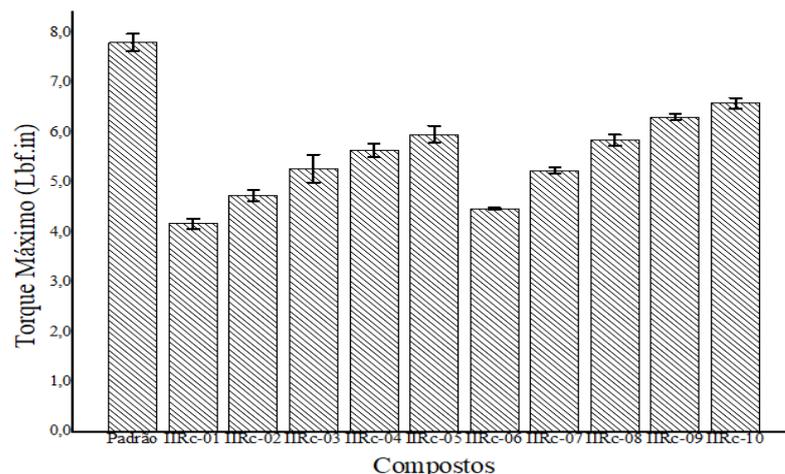


Figura 51 - Dados experimentais de reometria para parâmetro torque máximo na condição 20min / 150°C.

Através da ANOVA, pode-se verificar através dos valores de F_{cal} , que o efeito da adição dos aceleradores é estatisticamente significativo como comprovado pela Tabela 20. A ferramenta ANOVA foi utilizada em virtude do erro experimental encontrado na Etapa B na maioria das medidas realizadas acima de 10%. Dessa forma, ao invés de um comparativo entre médias estimadas, procurou-se analisar a variância das medidas de modo a embasar as inferências realizadas pelo presente trabalho.

Tabela 20 - ANOVA para valores de torque máximo na Etapa C.

ZBEC						
Fonte da variação	SQ	Grau de liberdade	MQ	F	valor-P	F crítico
Colunas	62,71572	1	62,71572	253,9222	9,07E-05	7,708647
Erro	0,987952	4	0,246988	-	-	-
Total	64,77421	9	-	-	-	-
TBzTD						
Fonte da variação	SQ	Grau de liberdade	MQ	F	valor-P	F crítico
Colunas	62,15049	1	62,15049	237,4298	0,000104	7,708647
Erro	1,047054	4	0,261764	-	-	-
Total	65,1445	9	-	-	-	-

Através da Figura 52, os valores de viscosidade Mooney obtidos não foram medidos em triplicata, dessa maneira, utilizou-se o erro padrão experimental para que fosse possível a comparação entre os valores. Observou-se uma diferença de até duas unidades Mooney entre os compostos estudados e o composto padrão o que para o presente estudo não foi considerado significativo.

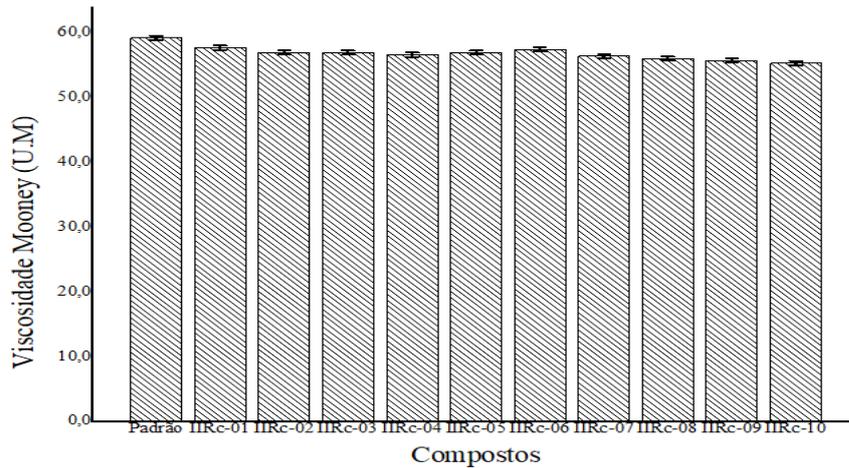


Figura 52 - Dados experimentais de viscosidade Mooney para Etapa C.

5.5.2 Propriedades físico-mecânicas

Quando analisado os valores de módulo de alongamento à 100%, MA100, percebeu-se a correlação que existe entre os valores de MH supracitados com os valores de módulo. Essa medida está relacionada à interação entre a carga reforçante e a matriz elastomérica, mas também, a densidade de ligações cruzadas. Os valores apresentados reafirmam a tendência já observada nas etapas anteriores. Observando a Figura 53, notou-se uma proporcionalidade entre a adição de acelerador aos valores de MA100, tendência anteriormente já verificada e corroborada com base nesses compostos (IIRc) avaliados.

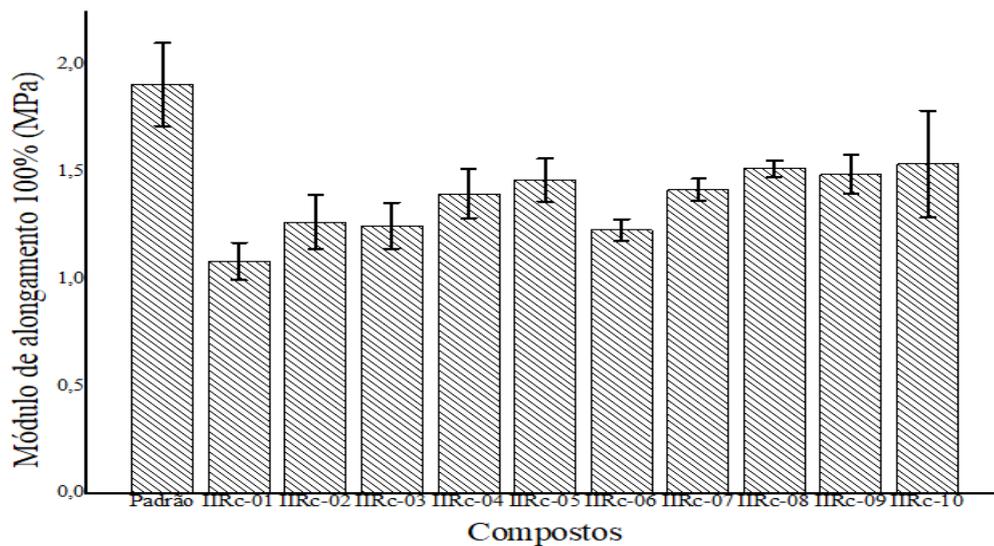


Figura 53 - Dados experimentais de módulo de alongamento à 100% para os compostos na Etapa C.

O mesmo comportamento pôde ser identificado quando analisado os valores experimentais obtidos de módulo de alongamento à 300%, MA300, através da Figura 53. O módulo de alongamento, relacionado à elasticidade do material, denota a resistência que determinado material possui uma vez submetido a uma condição de tensão. A diferença entre as condições de 100% e 300% justifica-se quanto à fenômenos distintos que ocorrem em baixa e grande deformação. O MA100 é definido como uma medida em baixa deformação e avalie-se, de maneira geral, pelo volume de carga reforçante e a presença de ligações cruzadas. Em alta deformação, MA300, avaliam-se as interações entre as cargas de reforço e a matriz elastomérica assim como a rede tridimensional formada pelas ligações cruzadas do material (MICHELIN, 2012).

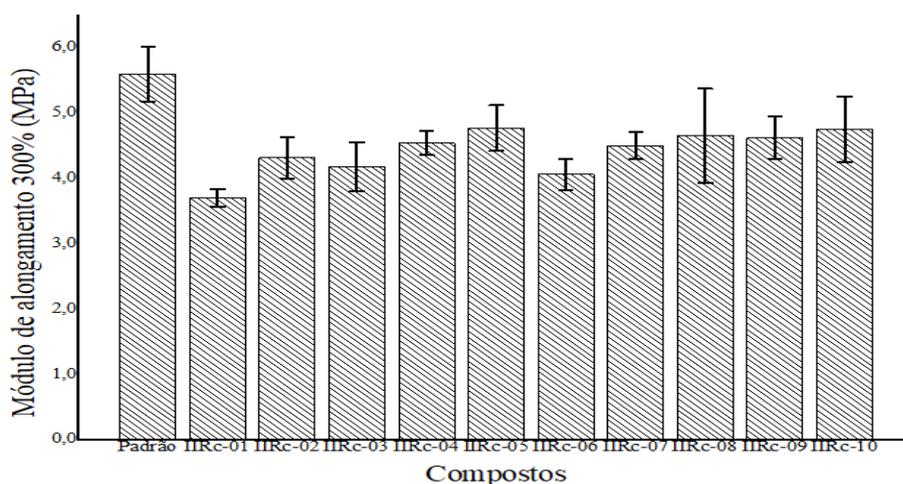


Figura 54 - Dados experimentais de módulo de alongamento à 300% para os compostos na Etapa C.

Através da Figura 55, não se observou diferença estatística nem uma tendência clara quanto a ação dos aceleradores TBzTD e ZBEC nos valores de tensão à ruptura. A tensão à ruptura indica a força necessária para que o material se deforme até apresentar ruptura em sua estrutura. Este tipo de medida é sensível a alguns fatores como: reforço do material, à rede ligações cruzadas, material estranho presente no material entre outros.

Os valores de dureza Shore, Figura 56, apresentaram o mesmo comportamento já observado na Etapa B. À medida que aumentou a quantidade de acelerador, observou-se o aumento nos valores dureza Shore, tendência observada também para outras medidas mecânicas como MA100 e MA300.

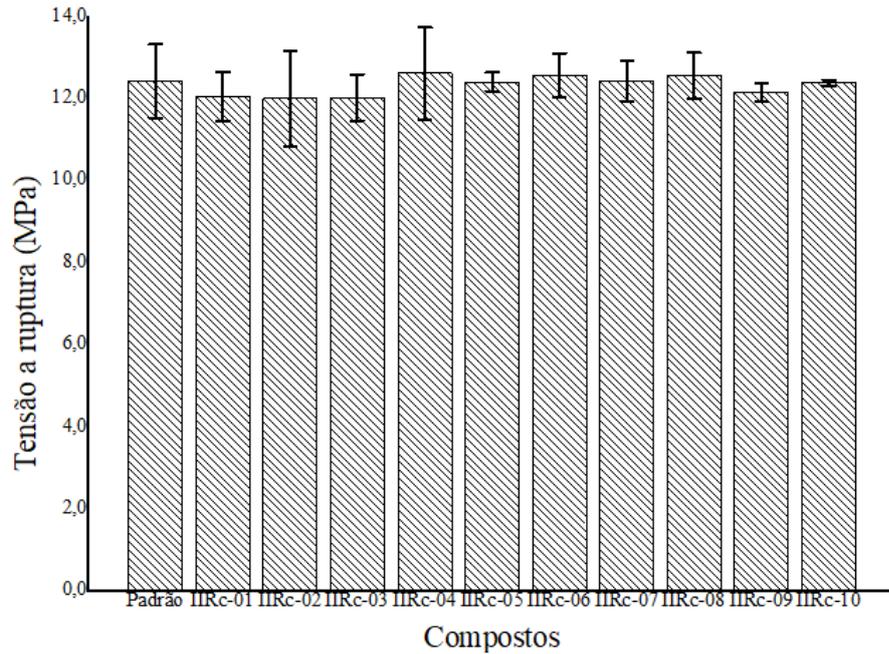


Figura 55 - Dados experimentais de tensão a ruptura para os compostos na Etapa C.

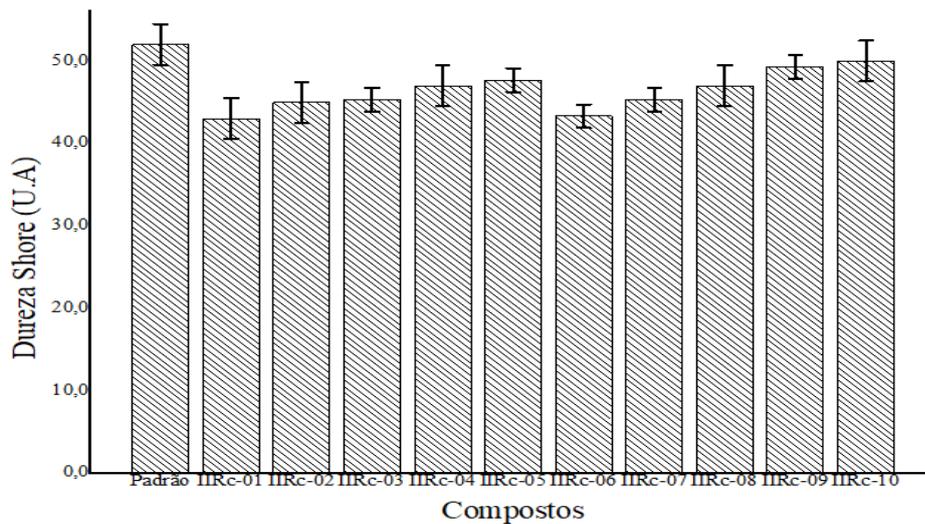


Figura 56 - Dados experimentais de dureza Shore para os compostos na Etapa C.

5.5.3 Propriedades termo-dinâmicas

Analisando a Figura 57, notou-se que a composição IIRc-05 apresenta um comportamento dinâmico similar ao composto padrão e diferente da composição IIRc-10. Ou seja, o acelerador ZBEC conserva o comportamento dinâmico do composto padrão. Outro ponto destacável são os valores de torque encontrados para a composição IIRc-10 apresentando torque

elástico e torque plástico inferior em toda faixa de cisalhamento estudado. O torque elástico preserva a propriedade elástica do material, muito importante para o material vulcanizado. O torque plástico refere-se à plasticidade dos compostos e está ligado, de maneira geral, a processabilidade do composto.

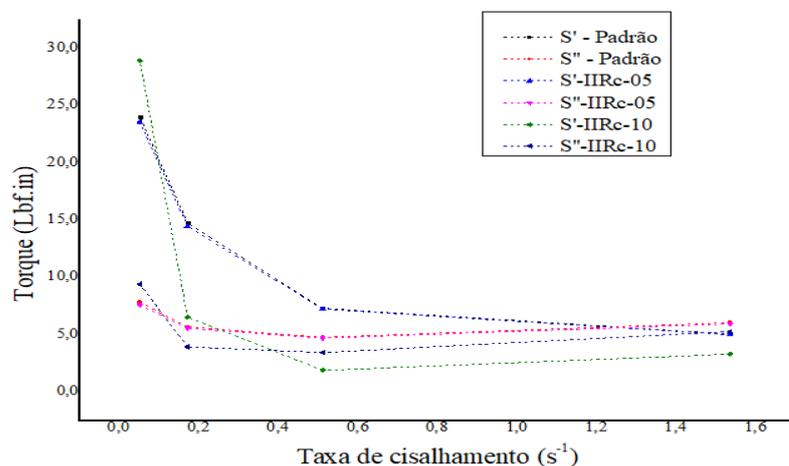


Figura 57 - Resultado dinâmico de varredura em frequência (150°C / 7°) para Etapa C.

Com base nas condições utilizadas no estudo de (TAHERI & GEZAZ, 2018), analisando o comportamento visco-elástico das composições estudadas, que na faixa de temperatura utilizada, as composições contendo o acelerador ZBEC apresentam comportamento mais plástico que as composições com TBzTD. A viscosidade está relacionada com a massa media molar do polímero que, por sua vez, está ligada à densidade de reticulações cruzadas.

Através da Figura 58, notou-se que o composto padrão apresenta por toda faixa de temperatura analisada valores de viscosidade superiores às demais composições. Uma vez apenas alterado o Sistema de vulcanização, pode-se inferir na diferença em termos de densidade e tipo de ligações cruzadas que ocorrem. Contudo, Linhares, et al., (2017) explicam que os sistemas de vulcanização podem ser divididos em três sistemas de acordo com a razão entre a quantidade de enxofre e quantidade de aceleradores presentes em uma formulação elastomérica. Visto que as composições apresentaram o mesmo sistema de vulcanização ($0,8 < \text{Razão} < 2,5$), classificando-se como semi-eficiente, acredita-se que há principalmente uma diferença em termos de densidade de ligações cruzadas entre o TMTD, TBzTD e ZBEC.

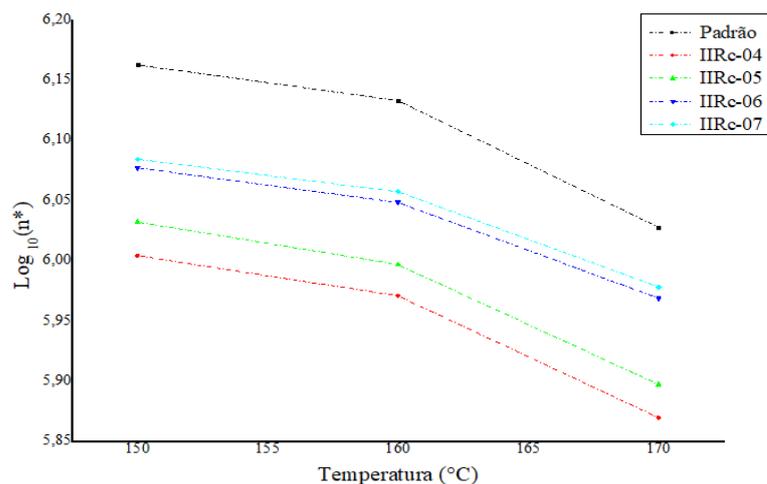


Figura 58 - Resultado dinâmico de varredura em temperatura (1,68 CPM/7°) para Etapa C.

Analisando a variação em termos de torque complexo sob uma faixa de deformação. Principalmente em altas deformações, é possível avaliar a rede de ligações cruzadas. Através da Figura 59, notou-se que os compostos contendo o acelerador ZBEC apresentaram melhor estabilidade mecânica. Já os compostos utilizando o acelerador TBzTD, apresentaram comportamento similar ao composto padrão e, em altas deformações, mostraram-se mais instáveis em valores de torque complexo quando comparado aos compostos com acelerador ZBEC.

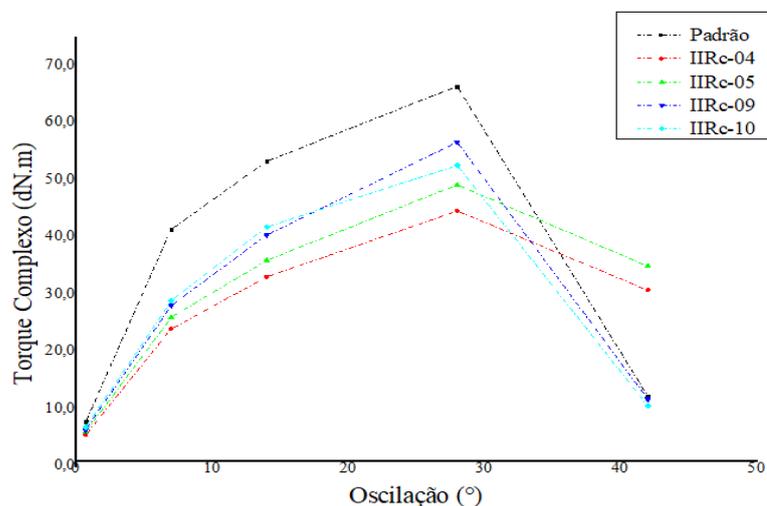


Figura 59 - Resultado dinâmico de varredura em oscilação (150°C/7°) para Etapa C.

Segundo Piersol (2002), o valor de $\text{Tan } \delta$ corresponde a razão entre a resposta viscosa e a elástica relacionada a histerese do material. Os compostos produzidos foram submetidos a diferentes taxas de cisalhamento variando-se a frequência através do RPA 2000. Percebe-se

através da Figura 60 que o composto IIRc-10 que utiliza o acelerador TBzTD apresenta maiores valores de $\text{Tan } \delta$ em toda faixa estudada. De acordo com Pedrinha (2018), os valores de $\text{Tan } \delta$ apresentam relação inversamente proporcional a resiliência do material, ou seja, quanto maior o seu valor, maior o desenvolvimento de calor.

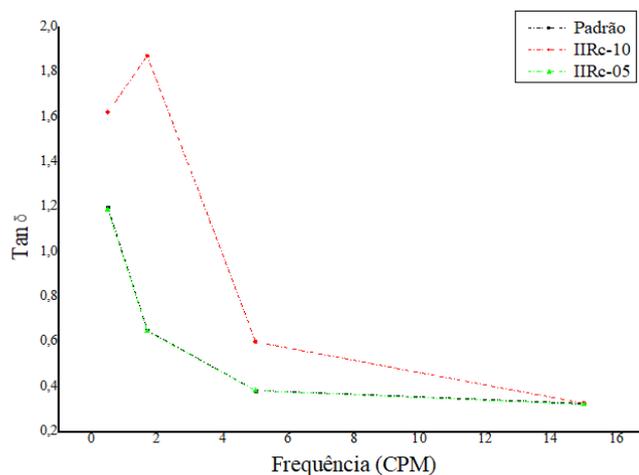


Figura 60 - Resultado dinâmico frequência versus $\text{Tan } \delta$ (150°C/7°) para Etapa C.

5.5.4 FTIR

Analisando a espectrografia de infravermelho, Figura 61, percebe-se que as três composições estudadas: o composto padrão, IIRc-05 (ZBEC) e IIRc-10 (TBzTD) apresentam as mesmas regiões de bandas, corroborando para a interpretação de que a mudança majoritária entre os compostos é justificada pela densidade de ligações cruzadas presentes nas composições. Do contrário, acredita-se que bandas distintas se formariam entre as composições. Outro ponto destacável está relacionado aos valores de Transmitância (T%). A transmitância é definida pela razão entre a energia transmitida e a energia incidente na amostra analisada (LITVINOV e DE, 2002). A composição IIRc-10 apresentou um deslocamento superior na região de bandas.

De acordo com Lisovskii, *et al.*, 2002, com base na Figura 62, tem-se as regiões de bandas características da copolimerização do isobutileno com isopreno confirmando a estrutura presente (isobutileno-isopreno). No trabalho de Filho, *et al.*, (2011) indicam que a banda a 1169 cm^{-1} , Figura 63, está associada às vibrações dos estiramentos assimétricos dos grupamentos sulfônicos presente para os compostos analisados (IIRc-05, IIRc-10, padrão).

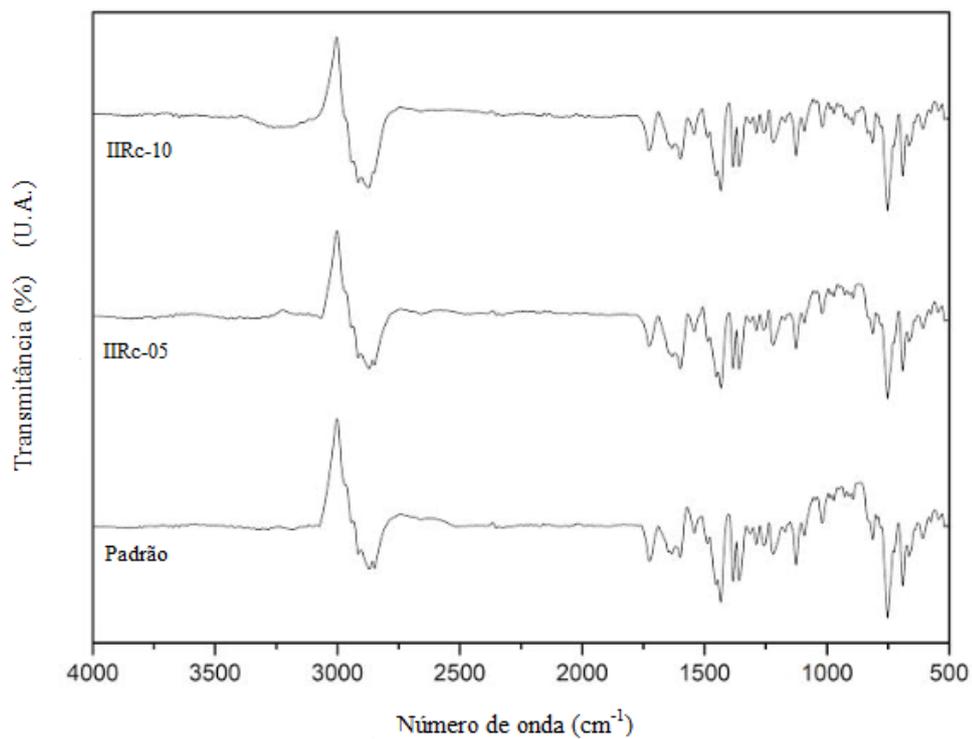


Figura 61 – Espectrografia de infravermelho (400-4000 cm⁻¹) para Etapa C.

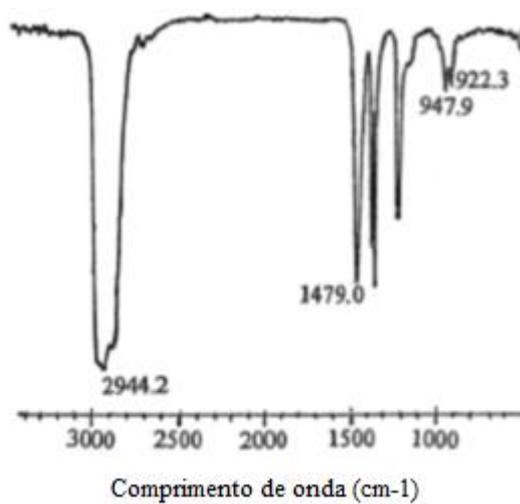


Figura 62 – Espectro de infravermelho para isobutileno-isopreno (LISOVSKII, *et al.*, 2002).

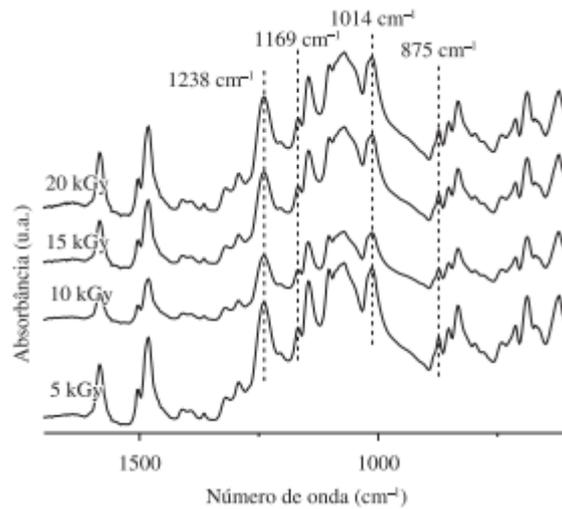


Figura 63 - FTIR-ATR das membranas híbridas com 5% de sílica Tixosil® 333, irradiadas com raios gama com doses de 5, 10, 15 e 20 kGy (FILHO, *et al.*, 2011).

5.5.5 Índice de inchamento

Observando a Figura 64, os compostos IIRc apresentaram maiores índices de inchamento do que o composto padrão o que sugere uma menor densidade de formação de ligações cruzadas quando comparado ao composto padrão. Quanto mais reticulado encontra-se o material, menor a facilidade que o mesmo possui para sofrer o inchamento.

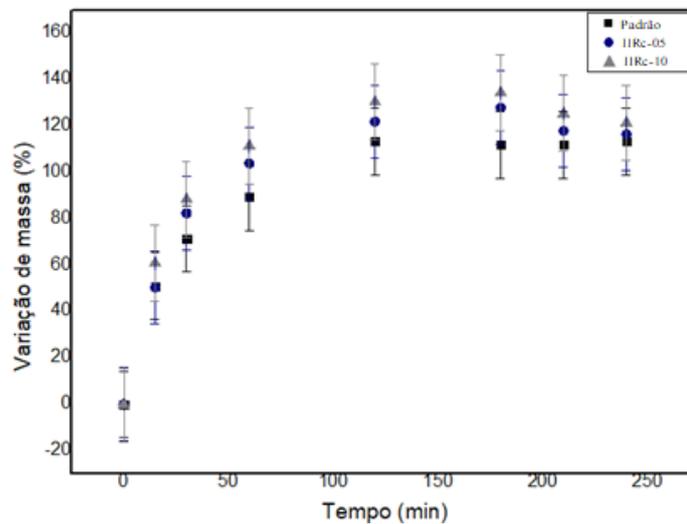


Figura 64 - Variação de massa (%) para compostos: Padrão; IIRc-05; IIRc-10.

5.5.6 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG)

As análises termogravimétricas (TGA) e termogravimétricas diferenciais (DTG) foram propostas para avaliar se a diferença esperada em termos de densidade de ligações cruzadas fosse

identificado para os compostos IIRc-5, IIRc-10 e composto padrão. Todavia, as análises obtidas, Figura 65, não apresentaram diferenças significativas para os compostos estudados. Todos os compostos apresentaram intervalo similar de temperatura de degradação (Td), mais precisamente $T_d = 450^\circ\text{C}$ de acordo com o pico encontrado nas curvas diferenciais analisadas, não justificando a diferença suscitada anteriormente acerca da densidade de ligações cruzadas para os compostos.

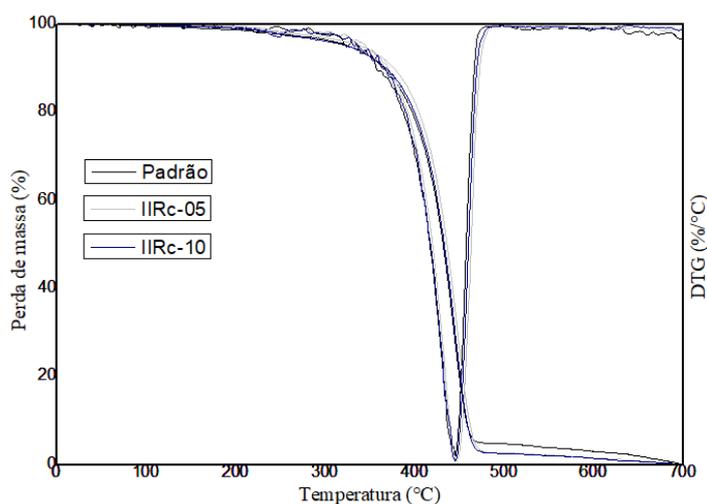


Figura 65 - Análises termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais para os compostos: IIRc-05; IIRc-10; Padrão.

6 CONCLUSÃO

Os compostos estudados utilizando os aceleradores TMTD (composto padrão) TBzTD e ZBEC (compostos IIRa) foram produzidos de forma satisfatória. O planejamento experimental fatorial auxiliou para otimização de experimentos. Através do teste-T e ANOVA, foi possível inferir o efeito positivo na adição dos aceleradores TBzTD e ZBEC em valores do parâmetro torque máximo. Comparando-se as medidas realizadas entre o composto padrão e os compostos propostos, percebe-se que em termos de propriedades físico-mecânicas, os compostos utilizando-se acelerador TBzTD e ZBEC não apresentaram de forma satisfatória o comportamento do acelerador TMTD em borracha butílica.

O TPSIM utilizado para as composições com acelerador ZBEC e TBzTD indicou um efeito sinérgico positivo na adição desses aceleradores em conjunto com outros aceleradores utilizados, respectivamente o CBS e MBT, ainda que para faixa de alta quantidade de aceleradores ZBEC e CBS tenha ocorrido um efeito antagônico. As medidas de “Scorch time” indicaram, como previsto, o efeito positivo, aumento no tempo de processamento, quanto à adição do acelerador TBzTD e o efeito negativo, redução do tempo de processamento, quando adicionado o acelerador ZBEC.

Os dados experimentais de torque máximo e de medidas físico-mecânicas para os compostos IIRb apresentaram desvios de até 20% quando comparado aos valores obtidos pelo composto padrão. Para uma eventual substituição do composto padrão pelos compostos IIRb, os mais indicados levando-se em consideração as propriedades inerentes ao composto durante o processo e de modo a apresentar características finais mais similares ao composto padrão seriam os compostos IIRb-03 e IIRb-04. Os compostos com acelerador ZBEC em sua composição apresentaram valores significativamente inferiores ao composto padrão e, eventualmente, apresentariam um aumento de complexidade quanto ao processamento desses compostos.

As análises termo-dinâmicas assim como FTIR corroboraram para a interpretação de que, a mudança mais evidente entre os compostos estudados (IIRc) estudados e o composto padrão está justificado pela densidade de ligações cruzadas presentes por unidade de borracha. Além disso, o incremento de enxofre presente nos compostos IIRc não atendeu à uma melhora significativa nos valores de torque máximo e propriedades mecânicas finais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a obterem-se valores de torque máximos mais similares assim como propriedades mecânicas semelhantes ao composto padrão, acredita-se que a alteração apenas no sistema de vulcanização seja incipiente visto a faixa de quantidade em massa e tipo de aceleradores estudados e avaliados pelo presente trabalho. A literatura indica que o aumento na quantidade de carga reforçante assim como a diminuição da quantidade de óleo em uma formulação, tende a aumentar propriedades mecânicas como: tensão à ruptura, módulo de alongamento, dureza Shore tendo relação direta com os valores de torque máximo. A partir disso, sugere-se que estudos quanto ao teor de carga reforçante e quantidade de óleo parafínico, ambos presentes na formulação padrão adotada sejam avaliados.

8 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ABHITHA, K. et al. Studies on Non-regulated Safe Binary Accelerator System for Efficient Vulcanisation of Natural Rubber. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 29, p. 99-108, 2013.

ABHITHA, K. et al. Studies on non-regulated safe binary accelerator system for efficient vulcanisation of natural rubber. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 29, p. 99-108, 2013.

ABHITHA, K.; KURIAN, T. **Safe accelerator incorporated non-cytotoxic vulcanizates based on natural rubber**. Kerala: [s.n.], 2017.

AHSAN, Q.; MOHAMAD, N.; SOH, T. C. Effects of accelerators on the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering (IJAME)**, v. 12, p. 2954-2966, 2015.

ALWAAN, I. Rheological characterization and modeling of vulcanization kinetics of natural kinetics of natural rubber/starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, p. 1-8, 2018.

ANSES. **Scientific and technical support on the possible risks related to the use of materials derived from the recycling of used tyres in synthetic sports grounds and similar uses**. [S.l.]: [s.n.], 2018.

AOUADA, F. A. et al. Caracterização de Hidrogéis Condutores Constituídos por PAAm e PEDOT/PSS por meio de Planejamento Fatorial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 126-131, 2008.

ÁVILA, M. C. D. **Desenvolvimento e avaliação do desempenho e compatibilidade de formulações de NBR quando em contato com óleo mineral isolante e éster natural isolante**. Curitiba: [s.n.], 2014.

BACARIN, G. B. **Reaproveitamento do resíduo grits proveniente da indústria de celulose kraft de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural**. Presidente Prudente: [s.n.], 2018.

BARBOSA, R. Desenvolvimento de novos compostos de borracha natural a partir da desvulcanização em extrusora com rosca dupla. São Carlos: [s.n.], 2017.

BARBOSA, R. L. et al. ANÁLISE ESTATÍSTICA DA QUALIDADE DE UM MODELO DIGITAL DO TERRENO GERADO COM THIN PLATE SPLINE. *Revista Brasileira de Cartografia*, v. 60, Agosto 2008.

BATMAN, L. et al. The chemistry and physics of rubber-like substances. London: [s.n.], 1963.

BERRY, K. I. the quest for a safer accelerator for polychloroprene rubber. [S.l.]: [s.n.], 2013.

BERRY, K. I. The quest for a safer accelerator for polychloroprene rubber. Birmingham: [s.n.], 2013.

BIZI, C. M. P. Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno. São Paulo: [s.n.], 2007.

BIZI, C. M. P. Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural / estireno butadieno. São Paulo: [s.n.], 2007.

BLADE, T. Synthèse, caractérisation et évaluation en caoutchouc de nouvelles charges hybrides renforçantes. [S.l.]: [s.n.], 2012.

BONDAN, F. Preparação e caracterização de elastômeros reticulados dinamicamente de PA 6-12 / EVA. Caxias do Sul: [s.n.], 2014.

BOSCH, R. M.; ELIZABETH, P.; WILLIAMS, D. Compositions suitable for use in the vulcanization of rubber. US 2017 / 0298195 A1 , 2017.

BOTTEGA, F. C. Síntese, caracterização, atividade fungicida e aceleradora da vulcanização da borracha nitrílica de organometálicos de estanho (IV) com ditiocarbamatos. Viçosa: [s.n.], 2016.

BRAUM, M. V. Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada. Porto Alegre: [s.n.], 2006.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2003.

CALEFFI, F. D. S. U. **Caracterização de compostos elastoméricos a base de EPDM com cargas híbridas**. São Paulo: [s.n.], 2012.

CANAES, L. D. S. **Desenvolvimento de métodos para determinação de N-nitrosaminas em amostras de xampu por cromatografia líquida acoplada à detecção por arranjo de diodos, eletroquímica e espectrometria de massas**. Campinas: [s.n.], 2011.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2ª. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CEYLAN, D. et al. Evaluation of Butyl Rubber as Sorbent Material for the Removal of Oil and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Seawater. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 3846-3852, 2009.

CHANDRASEKARAN, V. C. **Essential rubber formulary**. Nova Iorque: William Andrew Publishing , 2007.

CHIOSSI, W.; ET, A. Óleo Naftênico Pesado e Borracha de Estireno-Butadieno (SBR). **Borracha Atual**, v. 65, p. 54-57, 2012.

CIULLO, P. A.; HEWITT, N. **The Rubber Formulary**. Nova Iorque: William Andrew Publishing, 1999.

CORAN, A. Y. **Science and technology of rubber**. 3ª. ed. [S.l.]: Academic Press, 2005.

CORAN, A. Y. **The Science and Technology of Rubber**. 4ª. ed. [S.l.]: Academic Press, 2013.

COSTA, H. M. D.; RAMOS, V. D.; SIRQUEIRA, A. S. Influência dos óleos vegetais e da cera de abelha sobre a vulcanização do copolímero de estireno-butadieno (SBR). **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, p. 955-974, 2017.

COSTA, P. F. M.; PINTAÚDE, G. Efeito do envelhecimento no módulo elástico elastômeros EPDM determinado em ensaios instrumentados de dureza com geometria esférica. **III Seminário Anual do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais** , 2010.

CUNHA, L. M. G. **Síntese de complexos de metais com ditiocarbimatos e estudo de sua atividade como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. Viçosa: [s.n.], 2008.

DATTA, J. Effect of starch fillers on the dynamic mechanical properties of rubber biocomposite materials. **Polymers & Polymer Composites**, v. 23, p. 109-112, 2015.

DATTA, R.; GONLAG, A. T. Studies on vulcanization systems used in the manufacture of latex products. **GAK Gummi Fasern Kunststoffe**, v. 56, p. 768-775, 2003.

DEBNATH, S. C.; BASU, D. K. Studies on Cure Synergism. 1. Effect of Safe Zinc Dithiocarbamates on NR Vulcanization Accelerated by Thiazole-Based Accelerators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p. 597-603, 1994.

DEBNATH, S. C.; BASU, D. K. Studies on cure synergism. I. Effect of safe zinc dithiocarbamates on NR vulcanization accelerated by thiazole-based accelerators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p. 597-603, 1994.

DICK, J. Viscoelastic characterization of rubber with a new dynamic mechanical tester. **Rubber World**, p. 1-5, 1992.

DICK, J. S.; RADER, C. P. **Raw materials supply chain for rubber products**. [S.l.]: Hanser, 2014.

DIERKES, W. **Economic mixing of silica-rubber compounds**. [S.l.]: Print Partners Ipskamp, 2005.

EXXON™. **Model vulcanization systems for butyl rubber and halobutyl rubber manual**. [S.l.]: [s.n.], 2017.

FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. et al. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. **Thermochimica Acta**, v. 444, p. 65-70, 2006.

FILHO, A. A. M. F. et al. Estudo da Formação de Ligações Cruzadas por Irradiação Gama em Membranas Híbridas de Polissulfona Bisfenol-A e Sílica Precipitada. **Polímeros**, v. 21, p. 137-142, 2011.

FILHO, P. J. S. **Desenvolvimento de procedimentos para extração e determinação de nitrosaminas em alimentos**. Porto Alegre: [s.n.], 2002.

FOLLE, A. B.; VOLPATO, J.; CRESPO, J. S. Influência da temperatura de vulcanização nas propriedades físico-mecânicas dos componentes de um pneu de motocicleta. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Setembro 2016. 1-8.

FURTADO, A. M. et al. avaliação do processo de cura de borracha nitrílica (NBR) pela resina fenólica através do cálculo da constante de cura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 9-15, 2001.

GALIANI, P. D. **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia**. São Carlos: [s.n.], 2010.

GAO, T. et al. Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. **International Journal of Polymer Science**, p. 1-6, 2015.

GARBIM, V. J. Plastificantes para compostos de borracha. **Borracha Atual**, v. 61, p. 14-29, 2011.

GAVA, M. **Método da Thin-Plate Spline - TPS aplicado ao estudo de deformações específicas de retração da madeira de Eucalyptus urophylla, E. saligna e E. urograndis**. Piracicaba: [s.n.], 2009.

GENT, A. N. **Engineering with rubber - How to design rubber compounds**. 3^a. ed. [S.l.]: Hanser, 2012.

GHOSH, A. **Efficient Thin Plate Spline Interpolation and its Application to Adaptive Optics**. Linz: [s.n.], 2010.

GHOSH, P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reactional mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 26, p. 592-689, 2003.

GOBBI, V. G. **Estudo da Utilização da Sílica nos Compostos de Borracha como carga reforçante**. Seropédica: [s.n.], 2017.

GOVEDARICA, D. et al. The influence of extender oil properties. **Applied solid state chemistry**, p. 2-6, 2018.

GRAF, H. J.; JOHANSON, A. H.; CHEMIE, R. Thiophosphates - helpful in the design of nitrosamine-free accelerator systems. **Rubber World**, 1995.

GRAU, M. P. **Etude de la structuration de mélanges d'élastomères chargés silice; impact sur leurs propriétés dissipatives et de renfort**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

GRISON, É. C. **Borracha e seus aditivos**. Porto Alegre: Letra & Vida, 2010.

- GROSSMAN, R. F. **The mixing of rubber**. 3^a. ed. [S.l.]: Chapman & Hall, 1997.
- GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 289-294, 2004.
- GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 289-294, 2004.
- GUJEL, A. A. **Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis**. Caxias do Sul: [s.n.], 2012.
- GUJELA, A. A. et al. Compostos elastoméricos empregando matérias-primas de fontes renováveis em substituição às de origem sintética. **20° CEBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Novembro 2012.
- HASSINE, M. B. **Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid**. Paris: [s.n.], 2013.
- HENRY, A. **Compréhension des mécanismes de modification de surface d'élastomères non réticulés consécutifs à une exposition plasma et ses conséquences sur le comportement adhésif**. Strasbourg: [s.n.], 2015.
- HEPBURN, C. **Rubber compounding ingredients - need, theory and innovation, part II**. [S.l.]: Rapra Technology Limited, 2002.
- HERMENEGILDO, G. **Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha clorobutílica / borracha natural com montmorilonita para aplicação em revestimentos internos de pneus sem câmara de ar**. Caxias do Sul: [s.n.], 2013.
- HIRAYAMA, D. **Estudo da desvulcanização do SBR por microondas**. Lorena: [s.n.], 2009.
- HOLANDA, A. K. M. **Síntese, caracterização e estudo da liberação fotoquímica de óxido nítrico por nitrosilo complexos de Ru e Fe e pelo composto cyclam(NO)₄**. Fortaleza: [s.n.], 2006.
- HONORATO, L. et al. Reologia das formulações de borracha natural com sistemas de cura eficiente. **12° Congresso Brasileiro de Polímeros - 12°CBPol**, 2013.
- INCAVO, J. A.; SCHAFFER, M. A. Simplified method for the determination of N-nitrosamines. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, p. 256-261, 2006.

- ISAYEV, A. I. **Comprehensive Polymer Science and Supplements**. [S.l.]: [s.n.], 1989.
- JUNIOR, J. L. G. **Variação na forma e tamanho corporal em *Poecilia vivipara* (Teleostei, Poeciliidae) em lagoas da região Norte Fluminense**. Campos dos Goytacazes: [s.n.], 2006.
- KAZMIER, L. J. **Estatística aplicada à administração e à economia**. São Paulo: MacGraw-Hill, 1982.
- KHANG, T. H.; ARIFF, Z. M. Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables. **Journal Therm. Anal Calorim**, v. 109, p. 1545-1553, 2012.
- KIM, S. M.; NAM, C. S.; KIM, K. J. TMTD, MBTS, and CBS Accelerator Effects on a Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization Properties. **Applied Chemistry for Engineering**, v. 22, p. 144-148, 2011.
- KONDO, H. Evaluation of rubber processing in unvulcanised. **Nippon Gomu Kyokaishi**, p. 16-21, 2014.
- LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 627-687, 2002.
- LEBLANC, J. L.; MONGRUEL, A. A thorough examination of a torsional dynamic rheometer with a closed oscillating. **Progress in Rubber and Plastics Technology**, v. 17, p. 162-185, 2001.
- LEE, C. H.; POH, B. T. Temperature dependence of mooney scorch time of rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p. 71-81, 1985.
- LIMPER, A. **Mixing of rubber compounds**. München: Hanser Publisher, 2012.
- LINHARES, F. N. et al. Effect of different sulphur-based crosslink networks on the nitrile rubber resistance to biodiesel. **Fuel**, v. 191, p. 130-139, 2017.
- LISOVSKII, A. et al. Polymerization of isobutylene and copolymerization of isobutylene with isoprene promoted by methylalumoxane. **Inorganica Chimica Acta** , v. 334, p. 243-252, 2002.
- LITVINOV, V. M.; DE, P. P. **Spectroscopy of rubbers and rubbery materials**. 1^a. ed. [S.l.]: Rapra Technology, 2002.

LORENZO FRANCHI, T. B.; STAHL, F.; JR, J. A. M. Thin-plate Spline Analysis of Craniofacial Growth in Class I and Class II Subjects. **Angle Orthodontist**, v. 77, p. 595-601, Julho 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2^a. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1999.

MARIANO, R. M. et al. Avaliação de bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 297-301, 2008.

MARIANO, R. M. et al. Avaliação de Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 18, p. 297-301, 2008.

MARIANO, R. M. et al. Avaliação de bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 297-301, 2008.

MARKOVIĆ, G. et al. The Effect of Accelerators on Curing Characteristics and Properties of Natural Rubber/Chlorosulphonated Polyethylene Rubber Blend. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 24, p. 1224-1228, 2009.

MARTIN, S. R. S. **Recuperação/reciclagem de compostos de borrachas butílica e halobutílica por meio de radiação ionizante**. São Paulo: [s.n.], 2013.

MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades reológicas e dinâmicas de composições não-vulcanizadas de borracha natural com celulose regenerada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 295-300, 2002.

MICHELIN. **Résistance au roulement et baisse consommation**. Clermont Ferrand: [s.n.], 2003.

MICHELIN. **Curso de tecnologia de borracha**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2012.

MICHELIN. **Melangeur Interne**. Clermont Ferrand: [s.n.], 2016.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4. ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.

- MOORE, A. L. **Processing of Fluoroelastomers**. [S.l.]: [s.n.], 2006.
- MORAES, C. T. D. **Substituição de aceleradores formadores de Nitrosaminas na produção de compostos elastoméricos**. Porto Alegre: [s.n.], 2017.
- MORTON, M. **Introduction to rubber technology**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1966.
- MURAKAMI, L. M. S. et al. Characterization of additives in NR formulations by TLC-IR (UATR). **Polímeros**, v. 28, p. 205-214, 2018.
- NAFEESA, M. S.; A.R.AZURA. The Influence of Different Types of Rubber on Curing Behaviour and Dynamic Properties of Rubber Compound. **Journal of Physics: Conf. Series**, v. 1082, p. 1-6, 2018.
- NASCIMENTO, H. D. L. D. **Desenvolvimento de método para determinação de nitrosaminas em águas de interesse à saúde pública**. São Paulo: [s.n.], 2003.
- NELSON, P. A.; KUTTY, S. K. N. Cure characteristics and mechanical properties of butadiene rubber/whole tyre reclaimed rubber blends. **Progress in rubber**, v. 18, p. 85-97, 2002.
- NEVES, C. H. **Estudo do processo produtivo de poliestireno utilizando água como agente de expansão física**. Florianópolis: [s.n.], 2002.
- OENSLAGER, G. Organic accelerators. **Industrial and engineering chemistry**, v. 23, 1933.
- OHM, R. F. **Rubber Chemicals**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- OHNUKI, T. The vulcanizing system of diene rubber. **International Polymer Science and Technology**, v. 42, p. 39-46, 2015.
- OLIVEIRA, I. D. **Reciclagem de pneus através da conversão em baixa temperatura**. Lorena: [s.n.], 2003.
- OLIVEIRA, I. T. D. D.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de AN. **Polímeros**, v. 20, p. 366-370, 2010.
- OLIVEIRA, L. M. D. **Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose**. São Paulo: [s.n.], 2017.

OLIVEIRA, M. A. D. S. et al. Influência do teor de negro de fumo nas propriedades dinâmico-mecânicas de borracha natural. **Congresso Brasileiro de Engenharias e Ciências dos Materiais**, Novembro 2014. 6943-6950.

OLIVEIRA, M. A. D. S. et al. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 1-6, 2015.

OLIVEIRA, M. A. D. S. et al. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polímeros**, v. 26, p. 43-48, 2016.

OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 11-19, 2002.

OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 11-19, 2002.

OLIVEIRA, V. **Métodos de processamento de Bandas de Rodagem de Baixa Resistência ao Rolamento**. [S.l.]: [s.n.], 2010.

ONTSUKA, H.; TOH, M. Mill behaviour of rubber on two roll mill with temperature. **International Polymer Science and Technology**, v. 42, p. 1-6, 2015.

ÖTER, M.; KARAAGAC, B.; DENIZ, V. Substitution of Aromatic Processing Oils in Rubber Compounds. **KGK Rubberpoint**, v. 64, p. 48-51, 2011.

OURY, B. Assessment of exposure to carcinogenic N-nitrosamines in the rubber industry. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 70, p. 261-271, 1997.

PALAORO, D. **Desenvolvimento de uma metodologia experimental para a obtenção e caracterização de formulações de compostos de borracha EPDM**. Joinville: [s.n.], 2015.

PEDRINHA, I. **Tecnologia da Borracha**. Rio de Janeiro: IPG - Inovation Progress Group, 2018.

PEKKONEN, J. **Nitrosamine free rubber-compounds-replacing a hazardous thiuram accelerator with safe alternatives**. Sastamala: [s.n.], 2018.

PEREIRA, A. M. **Estudo Ab-Initio e DFT das nitrosaminas**. João Pessoa: [s.n.], 2008.

PIERSOL, A. G. Harris' Shock and Vibration Handbook. In: _____ **Mechanical properties of rubbers**. [S.l.]: he McGraw-Hill Companies, 2002.

PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**. São Paulo: [s.n.], 2001.

RAKSAKSRI, L. et al. Use of TBzTD as Noncarcinogenic Accelerator for ENR/SiO₂ Nanocomposites: Cured Characteristics, Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Oil Resistance. **International Journal of Polymer Science**, p. 1-11, 2017.

RAMEZANI, M.; RIPIN, Z. M. Characteristics of elastomer materials. **Processes, Rubber-Pad Forming**, p. 43-64, 2012.

RIBAA, J.-R. et al. Composition determination of rubber blends by applying diifferential scanning calorimetry and SPA-PLS treatment. **Materials Research**, v. 22, p. 1-8, 2019.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIREROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2^a. ed. São Leopoldo: [s.n.], 2002.

RODRIGUES, E. B. **Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo**. São Paulo: [s.n.], 2010.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3. ed. Campinas: Cárita, 2014.

ROJAS, G. J. A. **utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos**. São Carlos: [s.n.], 2010.

RUBBER-ACCELERATORS. rubber-accelerators.com, 2019. Disponível em: <<http://www.rubber-accelerators.com>>. Acesso em: 11 Maio 2019.

SANCHES, N. B. et al. Infrared spectroscopy applied to materials used as thermal insulation and coatings. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 5, p. 421-430, 2013.

SANTOS, L. F. V. D. et al. Avaliação do Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutylamônio como Acelerador no Processo de Vulcanização do Elastômero Polibutadieno. **Polímeros**, v. 21, p. 299-304, 2011.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais II planejamento de experimentos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2012.

SEEBERGER, D. B. A new safe thiuram, TBzTD. **Rubber world**, p. 1-6, 1990.

SELIN, N. E. **Environmental Guidelines and Regulations for Nitrosamines: A Policy Summary**. Massachusetts: [s.n.], 2011.

SHETH, P.; DESAI, R. N. Replacing TMTD with Nitrosamine Free TBzTD- Accelerator in Curing of Rubber. **International Journal for Scientific Research & Development**, p. 532-535, 2013.

SHOKEEN, S. A review on rubber compound mixing in banbury mixer at tire industries. **International Journal of Innovative Research in Technology**, v. 2, p. 232-236, 2015.

SILVA, G. F. et al. Swelling degree prediction of polyhydroxybutyrate/chitosan matrices loaded with “Arnica-do-Brasil”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, p. 2-10, 2019.

SILVA, M. V. O. D. **Avaliação da cinética de vulcanização para borracha nitrílica carboxilada**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8ª. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SOUZA, S. G. D. et al. Avaliação de diferentes formulações de compostos elastoméricos SBR/NR visando minimizar a pré-vulcanização. **Revista Matéria**, v. 23, 2018.

SOUZA, S. G. D. et al. Avaliação de diferentes formulações de compostos elastoméricos SBR/NR visando minimizar a pré-vulcanização. **Revista Matéria**, v. 23, p. 1-11, 2018.

TAHERI, M.; GEZAZ, S. M. Curing Characterization of EPDM Rubber Compounds using RPA: Effects of Cure Conditions. **Progress Petrochem Sci**, p. 1-7, 2018.

TORMENTO, L. A. **Química para indústria de borracha**. 4ª. ed. São Paulo: LT Químicos, 2019.

TSUTSUI, C. M. **Avaliação Técnica de Substituição de Plastificante Aromático por Naftênico para Fabricação de Pneus de Caminhão**. São Paulo: [s.n.], 2016.

TSUTSUI, C. M. **Avaliação técnica de substituição de plastificante aromático por naftênico para fabricação de pneus de caminhão.** São Paulo: [s.n.], 2016.

VEIGA, V. D. **Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de badas de rodagem de pneu carga.** Caxias do Sul: [s.n.], 2015.

VIRDI, R.; GROVER, B.; GHUMAN, K. Nitrosamine safe thiuram disulfide. **Rubber chemistry and technology**, v. 92, p. 90-109, 2019.

WEBER, T. et al. Caracterização de Artefatos Elastoméricos obtidos por Revulcanização de Resíduo Industrial de SBR. **Polímeros**, v. 21, p. 429-435, 2011.

WIELGOSZ, P.; KRYPIAK-GREGORCZYK, A.; BORKOWSKI, A. Regional Ionosphere Modeling Based on Multi-GNSS Data and TPS Interpolation. **IEEE**, p. 287-291, Outubro 2017.

WOOD, P. R. **Rubber mixing.** [S.l.]: Rapra Technology , 2001.

ZANCHET, A. et al. Sustainable Natural Rubber Compounds: Naphthenic Oil Exchange for another Alternative from Renewable Source. **International Refereed Journal of Engineering and Science**, v. 5, p. 10-19, 2016.

ZHAO, F.; BI, W.; ZHAO, S. Influence of crosslink density on mechanical properties of natural rubber vulcanizates. **Journal of Macromolecular Science**, v. 50, p. 1460-1469, 2011.