

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

KARIN JANETE STEIN BRITO

**PLASTIFICANTES SUSTENTÁVEIS ORIUNDOS DA CASCA DA CASTANHA DE  
CAJU EM COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL**

Porto Alegre

2023

**KARIN JANETE STEIN BRITO**

**PLASTIFICANTES SUSTENTÁVEIS ORIUNDOS DA CASCA DE CASTANHA DE  
CAJU EM COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL**

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

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2023

**KARIN JANETE STEIN BRITO**

**PLASTIFICANTES SUSTENTÁVEIS ORIUNDOS DA CASCA DE CASTANHA DE  
CAJU EM COMPOSTOS DE BORRACHA NATURAL**

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

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Coordenador: Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Campomanes Santana – PPGE3M/UFRGS

Prof<sup>a</sup> Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi – ABTB e SLTC

Prof<sup>o</sup> Dr. Diego Lomonaco – DQOI/UFC

### ***Dedicatória***

Dedico esta tese aos meus pais que sempre me incentivaram a estudar. Aos meus filhos Fernando e Eduardo por estarem sempre ao meu lado, mesmo que a distância, me apoiando e incentivando para seguir em frente. Ao Henrique com todo seu amor, paciência e importantes colaborações técnicas e científicas.

## **AGRADECIMENTOS**

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Madalena, por seus ensinamentos, confiança, amizade e orientação, imprescindíveis para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

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

A Prof<sup>a</sup> Marly Jacobi pelas importantes discussões sobre densidade de reticulação em elastômeros.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros - RS pela possibilidade e apoio fundamental para o exercício desta Tese concomitantemente com minhas atividades profissionais, enquanto lá trabalhava.

A Cya Rubber que me apoiou a finalizar o doutorado, flexibilizando meus horários de trabalho e fornecendo diversas matérias-primas para que fosse possível realizar a parte experimental desta Tese.

A Gisele, Gislaine, Marcelo, Gilberto, Eduardo e Giovânio pelas diversas colaborações. Especial agradecimento a Cristiane Mauss e Patrícia Coffferri pelas valiosas contribuições em diversas análises e discussões dos resultados enquanto no ISI Polímeros.

Ao Prof. Dr. Diego Lomonaco por seus ensinamentos e excelentes discussões sobre o líquido da castanha de caju, sempre disposto a auxiliar com suas análises e interpretações dos resultados, além de fornecer as amostras dos óleos vegetais para que este estudo pudesse ser realizado.

Ao Henrique, meu esposo e grande companheiro, que além de ter sido colega de faculdade, também nesta etapa de minha vida tem sido um incentivador constante, conselheiro, e as vezes apenas me ouvindo e acolhendo.

Aos meus filhos Fernando e Eduardo pelo amor e incentivo não deixando me abater para que finalizasse mais este desafio acadêmico.

Aos meus pais por sempre terem me incentivado e apoiado em todas as etapas de minha vida, e agora idosos muito compreensivos, pelas vezes que não pude dar-lhes a devida atenção em função de minha dedicação a este trabalho.

Enfim, o meu reconhecimento a todos que colaboraram direta ou indiretamente durante a realização deste trabalho.

## TRABALHOS PUBLICADOS

**BRITO, K. J. S.**; MAUSS, C. J.; FORTE, M. M. C. Bioflex rubber: a new sustainable plasticizer for natural rubber compounds. **16º CBPol, 2021**, Ouro Preto - MG, BR. [https://cbpol.com.br/?lang=pt\\_BR](https://cbpol.com.br/?lang=pt_BR)

**BRITO, K. J. S.**; MAUSS, C. J.; COFFERRI, P.; FORTE, M. M. C. Sustainable plasticizer from agroindustrial waste for natural rubber compounds: influence on the curing system and compound properties. **Journal of Elastomers & Plastics**, Vol. 0(0) 1–17, 2023, DOI: 10.1177/00952443221150762

## **1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura científica e de patentes de compostos de borracha natural (NR) com negro de fumo (NF) para uso em artefatos de borracha, com foco no uso do Líquido da Castanha de Caju modificado ou não como plastificante, e influência no sistema de vulcanização com enxofre abordando o mecanismo de ativação e de cura no processo de reticulação do elastômero.

### **1.1 Compostos Elastoméricos**

De uma forma geral, para que os elastômeros apresentem propriedades adequadas como material de engenharia, vários insumos são adicionados a matéria-prima borracha (natural ou sintética) visando melhoria das propriedades e processabilidade, o que os torna comercialmente viáveis e úteis. As características das borrachas são modificadas através da mistura destes com diversos ingredientes para se atingir os requisitos tanto do produto como do processo de fabricação, sendo estes na sua grande maioria utilizados na forma de composto de borracha (20). Os compostos de borracha são desenvolvidos segundo uma formulação constituída de vários ingredientes com quantidade e função específicas. Usualmente, os componentes da formulação são classificados quanto à funcionalidade, sendo estes os elastômeros, cargas, plastificantes, sistema de proteção, sistema de cura e outros (21). O tipo e quantidade de cada ingrediente gera um composto de borracha específico, com propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas adequadas a sua aplicação. As propriedades específicas inerentes a borracha, principal ingrediente de uma formulação, determinam o tipo mais adequado a uma dada aplicação. A borracha natural, por exemplo, é uma borracha dita de uso geral com excelentes propriedades de resistência à tração, ao corte, rasgo e abrasão, sendo muito utilizada para banda de rodagem de pneus, além de mangueiras, correias transportadoras, tecidos emborrachados, componentes de absorção de choque ou vibração, entre outros. Sendo a NR um elastômero apolar, este não apresenta boa resistência à óleos e combustíveis, as quais, por exemplo, são características da borracha acrilonitrila-butadieno (NBR).

As cargas, segundo ingrediente mais relevante na formulação de um composto de borracha, são essenciais para um bom processamento e propriedades finais do produto vulcanizado. As cargas podem ter função de enchimento, ser semi-reforçante

e reforçante dependendo da sua estrutura, tamanho de partícula, grau de reforço e incremento nas propriedades dos compostos elastoméricos. As cargas de reforço mais utilizadas são o negro de fumo e sílica precipitada (20–22).

Os plastificantes, também denominados lubrificantes, terceiro ingrediente em maior quantidade na formulação elastomérica, são utilizados principalmente para melhorar a fluidez e facilitar o processamento dos compostos não vulcanizados, com consequente melhora das propriedades, como flexibilidade a baixas temperaturas e resistência ao rasgo dos vulcanizados, entre outras (23). Dentre outros ingredientes em menor quantidade e função diversa para se atingir os requisitos específicos de uma dada aplicação, o sistema de cura tem importância primordial uma vez que é responsável pela interligação das macromoléculas entre si com formação de uma rede tridimensional, processo denominado de reticulação, resultando no aumento da elasticidade do composto de borracha. O sistema de cura amplamente utilizado em composto de NR é a base de enxofre, e requer ativadores, como por exemplo óxido de zinco e ácido esteárico, e aceleradores orgânicos (21,24,25).

A quantidade dos ingredientes em uma formulação de composto de borracha é expressa em partes por cem de borracha ou phr (*parts for hundred of rubber*). A borracha sempre é o ingrediente de referência e de partida numa formulação em quantidade igual ou múltipla de 100 phr. Os demais ingredientes são adicionados em quantidades relativa à de phr do elastômero. Na Tabela 1 apresenta um exemplo de formulação com Borracha Natural utilizada em composto para produção de correia transportadora (26).

Tabela 1. Exemplo de formulação para correia transportadora.

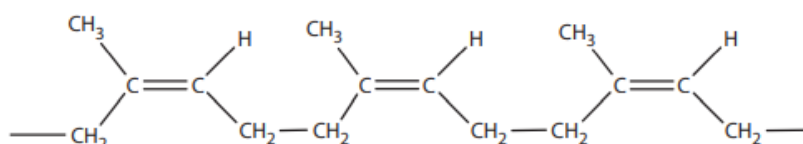
<b>Tipo de Insumo</b>	<b>Matéria-Prima</b>	<b>Quantidade (phr)</b>
Borracha	Borracha Natural (NR)	100,0
Ativadores	Óxido de Zinco (ZnO)	5,0
	Ácido Esteárico	2,0
Carga	Negro de Fumo N 330	55,0
Agente de Proteção	6PPD <sup>(1)</sup>	1,0
Plastificante	óleo aromático	10,0
Agente de Cura	Enxofre	2,5
Acelerador	TBBS <sup>(2)</sup>	0,5
(1)	N-(1,3-dimetilbutil) -N'-fenil-p-fenileno diamina	
(2)	N-terc-butyl-2-benzotiazol-sulfenamida	



### 1.1.1 Características e Aplicações de Compostos de NR

A borracha natural é obtida por coagulação do látex de árvores do gênero *Hevea brasiliensis* e é constituída basicamente de unidades estruturais tipo cis-1,4-poliisopreno (Figura 1), com unidades de repetição (n) que variam de 1.500 a 15.000. A distribuição de peso molecular da borracha *Hevea brasiliensis* mostra uma variação considerável de clone para clone, variando a sua massa molar de 100.000 a mais de 1.000.000. NR apresenta uma distribuição de massa molar larga e bimodal. A polidispersidade ou razão entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica,  $M_w/M_n$ , pode ser tão alto quanto 9,0 para algumas variedades de NR. Esta tende a ser de considerável significância na medida em que a fração de baixa massa molecular facilitará o processamento na fabricação do produto, enquanto a fração de maior massa molecular contribui para alta resistência à tração, resistência ao rasgo e resistência à abrasão (27). A NR é constituída de 94,2% de poliisopreno, com unidades 100% cis, o que torna a NR muito especial e diferenciada. Sob altas deformações tem a capacidade de apresentar o fenômeno da cristalização induzida. Os outros constituintes da NR são: 2,5% de substâncias extraíveis em acetona (extrato acetônico), 2,5% de proteínas, 0,5% de água, 0,3% de minerais(28).

Figura 1. Estrutura cis-1,4-poliisopreno da borracha natural.



Existem vários tipos de borracha natural, comercializadas, que se diferenciam entre si pelo método de obtenção da borracha e são responsáveis pelas diferenças significativas no processamento e nas propriedades do vulcanizado. Normalmente, os tipos de NR obtidos por coagulação controlada do látex apresentam melhor qualidade (21). A NR está disponível em forma de folha, crepe (látex coagulado que é enrolado em folhas enrugadas), folha de borracha tecnicamente especificada, bloco de borracha tecnicamente especificada, concentrados de látex preservados e borrachas especiais que foram modificadas mecanicamente ou quimicamente. Entre esses seis tipos, os quatro primeiros são fornecidos na forma seca e representam mais de 90% do total de NR produzida no mundo. Entre as borrachas tecnicamente especificadas,

baseadas na especificação internacional ISO 2000 (29), a Malásia, como uma das principais produtoras de Borracha Natural na atualidade, introduziu a borracha “SMR” (*Standard Malaysian Rubber*), em 1965, e desde então vários outros países começaram a produção de suas borrachas tecnicamente especificadas baseadas nesta norma internacional. Um dos tipos muito utilizados de NR, que se caracteriza por sua cor clara produzida a partir de látex de alta qualidade com baixo teor de sujidade e cinzas, é a SMR-L. A NR vulcanizada apresenta excelente módulo, tensão e alongamento na ruptura (27).

Devido ao fato da NR apresentar viscosidade demasiadamente elevada há necessidade de reduzi-la através da plastificação mecânica ou peptização química, a um nível adequado para processamento. Para minimizar alguns inconvenientes de processo foram desenvolvidos tipos especiais de borracha natural, os quais já apresentam viscosidade constante e definida e/ou baixa viscosidade tal como a OENR (*Oil Extended Natural Rubber/Borracha Natural Estendida em Óleo*) (30).

Os compostos de NR, no estado não vulcanizado, normalmente apresentam boa pegajosidade e boa resistência mecânica, o que favorece a montagem de pré-formados e a obtenção de tiras, perfis, calandrados, impregnação de tecidos, entre outros. Os artefatos a base de NR vulcanizada apresentam boas propriedades de resistência à tração, inclusive quando o composto está na sua forma de “goma pura (apenas NR e sistema de cura, sem cargas ou óleo). Apresentam também ótima resiliência em temperatura ambiente, boas propriedades dinâmicas, boas propriedades a baixas temperaturas, alta resistência à abrasão. Estas características fazem com que mais de 70% da NR utilizada em artefatos seja para aplicação em pneus e produtos automotivos. Outras grandes aplicações são em produtos de látex (como luvas e preservativos), peças industriais e de engenharia, calçados e adesivos (21,30).

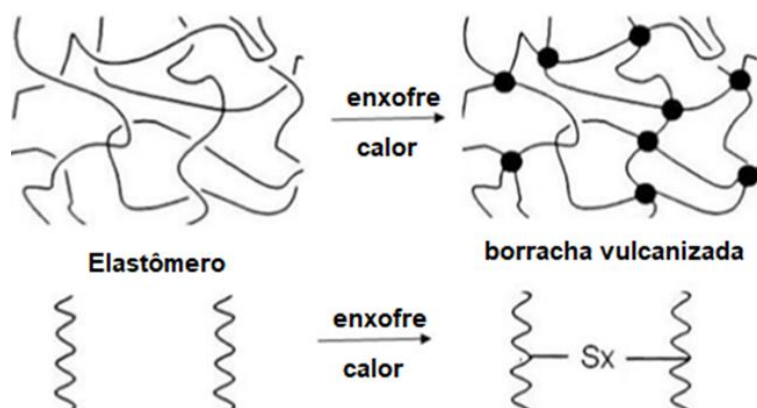
### **1.1.2 Sistema de Cura com Enxofre: Mecanismos das Reações**

Vulcanização é o processo que envolve a interligação química das cadeias poliméricas entre si, tecnologicamente, também chamado de cura, fenômeno que transforma o material de plástico para elástico. Para a cura pode-se utilizar um sistema a base de enxofre, também conhecido por vulcanização. Na vulcanização as macromoléculas individuais da borracha são ligadas quimicamente formando uma

rede tridimensional, através de reticulações cruzadas entre as cadeias interligadas por enxofre (Figura 2).

Embora o processo químico de vulcanização tenha sido investigado por centenas de anos desde sua descoberta por Charles Goodyear e Thomas, o mecanismo da vulcanização ainda não é completamente conhecido (31). O processo de vulcanização avançou com o tempo através de estudos com modificadores de reação, incluindo aceleradores, ativadores e retardadores visando melhorar a produtividade, a processabilidade e as propriedades mecânicas dos produtos de borracha (32).

Figura 2. Esquema de vulcanização da borracha por enxofre.



Fonte: Adaptado de Vulcanization & Accelerators (33)

O agente de cura mais importante para borrachas insaturadas é o enxofre. O teor de enxofre a ser usado em compostos de borracha difere grandemente com a quantidade e tipo de aceleradores e, também, com as propriedades que se desejam no vulcanizado. Para preparação de produtos de borracha com cura por enxofre macios (baixa densidade de reticulação), a dosagem fica na faixa de 0,25 a 5,0 phr, enquanto para compostos muito duros (alta densidade de reticulação) esta dosagem pode ficar na faixa de 25 a 40 phr (24).

Sistemas de vulcanização com enxofre tipicamente são constituídos por ativadores, aceleradores e agente de cura, este último pode ser enxofre elementar ou moléculas orgânicas doadoras de enxofre. Estes sistemas utilizam como ativador, o óxido de zinco (3-10 phr); co-ativador, o ácido esteárico (1-4 phr); aceleradores orgânicos (0,5 – 4 phr) e, como agente de cura, o enxofre e/ou doadores de enxofre (0,25 – 3,0 phr). Os sistemas de cura com enxofre, para borrachas altamente

insaturadas como NR e SBR, são tipicamente classificados como cura convencional (CV), cura eficiente (EV) e cura semi-eficiente (SEV). Esta classificação é baseada na relação entre os teores de enxofre/doador de enxofre e aceleradores. As diferentes combinações entre enxofre e aceleradores são responsáveis pelos diferentes tipos e quantidades de ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros (34) Os níveis de acelerador e enxofre nos sistemas CV, SEV e EV para borrachas diênicas com alta insaturação, como a NR, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas de vulcanização

Sistema de Vulcanização	Enxofre (phr)	Acelerador (phr)	Acelerador/Enxofre (razão)
CV	2,0 – 3,5	0,4 – 1,2	0,1 – 0,6
SEV	1,0 – 1,7	1,2 – 2,4	0,7 – 2,5
EV	0,4 – 0,8	2,0 – 5,0	2,5 - 12

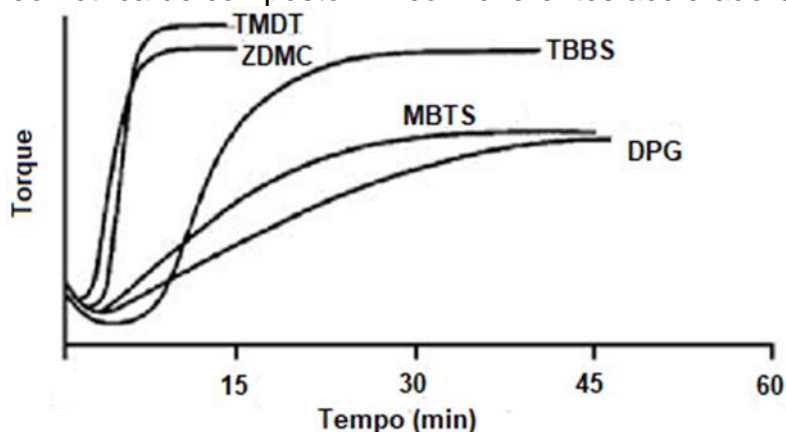
Fonte: Adaptado de Data (26)

Nos sistemas convencionais de vulcanização a dosagem de enxofre é alta e o nível de acelerador é baixo. Neste sistema, dado ao alto teor de enxofre, as interligações com as cadeias do polímero são constituídas, principalmente, por pontes polissulfídicas. Os vulcanizados com cura CV apresentam baixa resistência oxidativa ao calor e flexão em longo prazo, mas boa resistência à tração e ao rasgo, boa resistência a fadiga e a baixas temperaturas. Este sistema tem cerca de 95% de ligações cruzadas poli e dissulfídicas e 5% de ligações monossulfídicas. Os sistemas eficientes de vulcanização são aqueles onde um baixo teor de enxofre e um alto teor de acelerador são empregados no sistema de cura. Nos sistemas EV pode-se utilizar um doador de enxofre em vez de enxofre elementar ou uma combinação destes com baixa concentração de enxofre elementar (menos de 0,5 phr) e alta concentração de aceleradores. O sistema EV faz uso eficiente de enxofre para reticulação e produz uma rede contendo ligações cruzadas predominantemente monossulfídicas. Este tipo de ligação resulta em baixa resistência à tração e ao rasgo, baixo desempenho em fadiga dinâmica e resistência à abrasão dos compostos vulcanizados. No entanto, os sistemas de cura EV oferecem boas resistências ao envelhecimento térmico e à deformação por compressão em temperatura elevada. Este sistema tem cerca de 20% de ligações cruzadas poli e dissulfídicas e 80% de ligações monossulfídicas. Os sistemas semi-eficientes as concentrações de enxofre e acelerador estão entre as do

sistema CV e o EV. Os vulcanizados com sistema SEV apresentam um bom compromisso entre o envelhecimento por calor e resistência a fadiga dinâmica. Este sistema tem cerca de 50% de ligações cruzadas poli e dissulfídicas e 50% de ligações monossulfídicas (26,33,35).

A escolha de um sistema de aceleração depende de muitos fatores, como: solubilidade na borracha, as operações de processamento e as temperaturas a que o composto de borracha será submetido, tempo de pré-vulcanização (*scorch*) adequado para o processamento e estabilidade de armazenamento, os requisitos da taxa de cura, as características de reversão desejadas (degradação em alta temperatura), método de vulcanização a ser usada, temperatura de vulcanização, ciclo de cura desejado, requisitos das propriedades dos vulcanizados, entre outras características conforme aplicação e processo de vulcanização. Diferentes tipos de aceleradores resultam em diferentes perfis de curvas que podem ser monitorados através da análise reométrica na temperatura de cura dos compostos. Na Figura 3, observa-se o efeito do uso de diferentes aceleradores em um composto com NR onde foi utilizado 0,5 phr de acelerador e 2,5 phr de enxofre, mostrados em uma curva reométrica realizada na temperatura de cura de 145°C.

Figura 3. Curva reométrica de composto NR com diferentes aceleradores (145 °C)

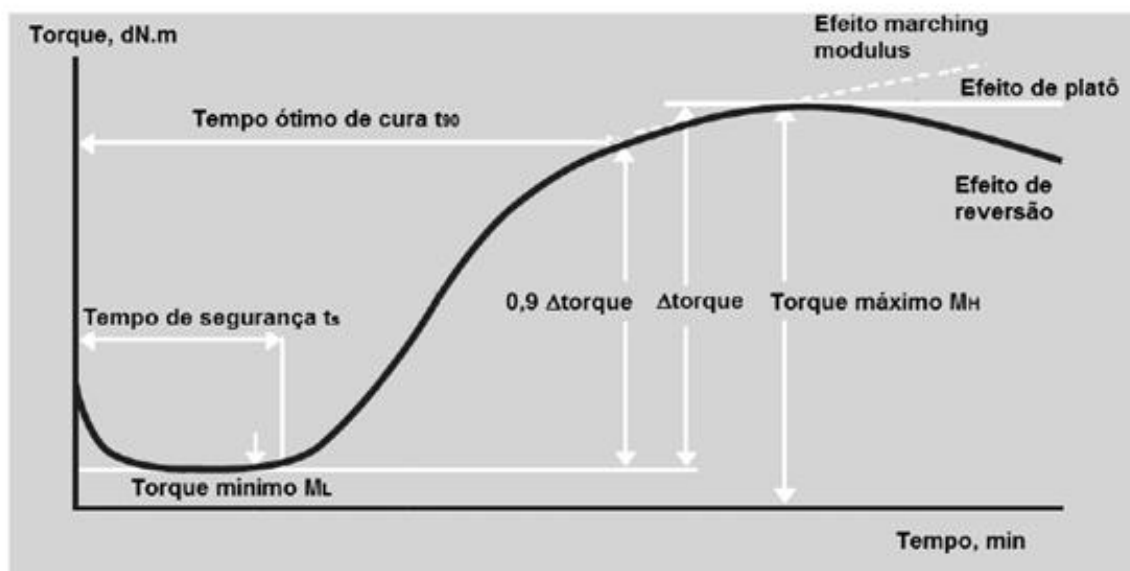


Fonte: Adaptado de Vulcanization & Accelerators (33)

Os diferentes parâmetros de cura obtidos a partir de uma curva reométrica, assinalados na curva gerada na vulcanização de borracha na Figura 4, são o tempo de *scorch* ou segurança ( $t_{s1}$ ), que caracteriza o início do processo de cura; o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), que representa 90% do torque máximo na curva torque-tempo; o torque máximo (MH) e o mínimo (ML) relativo ao maior e menor valor de torque na curva reométrica; e a taxa máxima de cura, determinada pela inclinação da curva (reta tangente) tendo como limites os valores de ML e MH.

A reticulação é um processo que ocorre quando cadeias do polímero são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como “*crosslinking*” ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas do polímero. Interligações podem ocorrer através de ligações C - C ou através de um agente de interligação, como no caso do enxofre, resultando em ligações C - S. Neste caso, o processo é denominado de vulcanização. O processo resulta na formação de uma estrutura em rede, tridimensional fixa. As cadeias não fluem mais e o composto se torna elástico. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida.

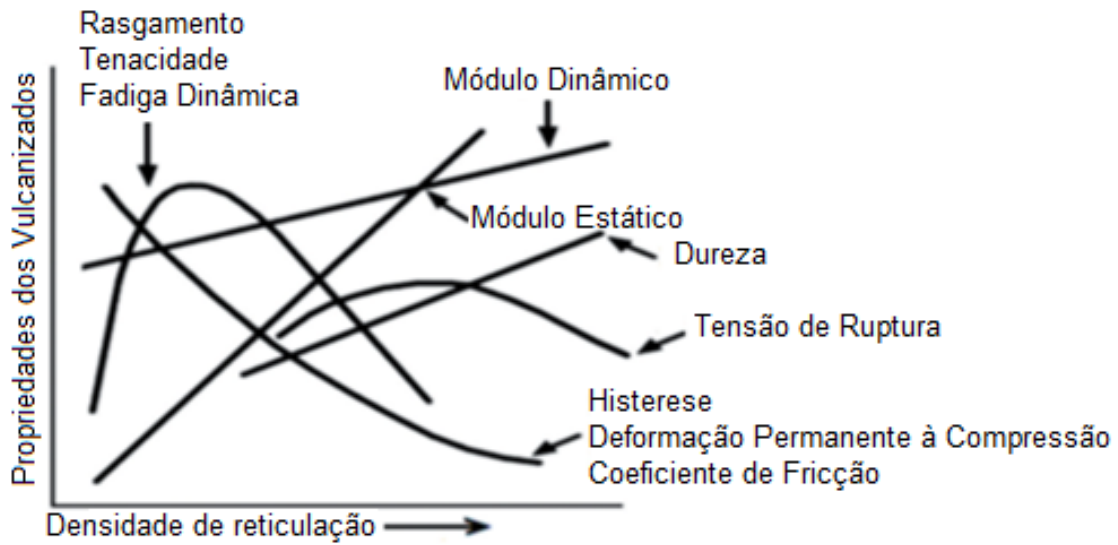
Figura 4. Representação de curva reométrica de vulcanização da borracha.



Fonte: Souza (36)

O número de ligações cruzadas por unidade de volume da rede de polímero é denominado de densidade de reticulação. Dado que as ligações cruzadas intermoleculares são elasticamente eficazes, influenciam grandemente várias propriedades do material elastomérico, conforme pode ser observado na Figura 5. Quanto maior o número de ligações cruzadas maior a densidade de reticulação. As propriedades físicas, químicas e mecânicas dos vulcanizados são afetadas pela densidade de reticulação e os tipos de ligações entre as cadeias do polímero, as quais dependem fortemente do processo e sistema de cura empregado (26,37–39). A densidade de reticulação é um parâmetro estrutural básico para caracterizar as redes poliméricas. As ligações cruzadas podem ter várias estruturas. Ligações curtas e rígidas resultantes da interligação direta entre as cadeias de polímero, são carbono-carbono (C-C) formadas através de um processo radicalar.

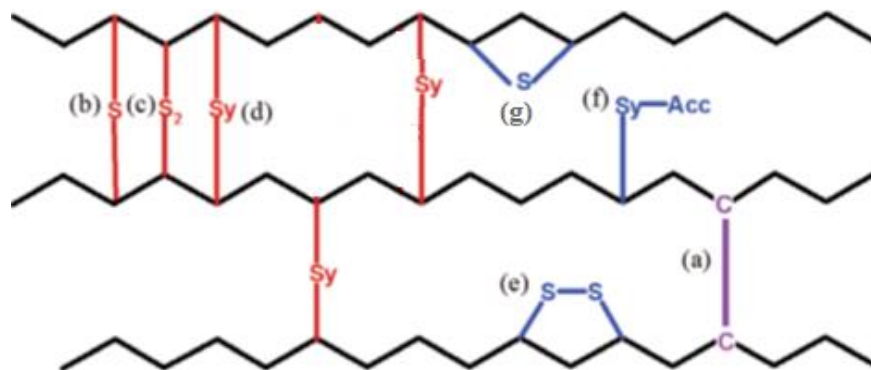
Figura 5. Propriedades do elastômero vulcanizado vs.densidade de reticulação



Fonte: Adaptado de Blume, A. e Kiesewetter, J. (39)

As ligações cruzadas do tipo sulfídicas são mais longas e consistem em átomos de enxofre ligados entre as cadeias do polímero. Dependendo do número destes átomos, essas ligações são classificadas como monossulfídicas, (C – S – C), dissulfídicas (C – S<sub>2</sub> – C) e polissulfídicas (C – S<sub>y</sub> – C, y ≥ 3) reticulações. A Figura 6 mostra esquematicamente a estrutura de rede e as estruturas formadas como resultado da vulcanização com enxofre.

Figura 6. Estrutura de rede e estruturas formadas como resultado da vulcanização com enxofre - reticulações intermoleculares

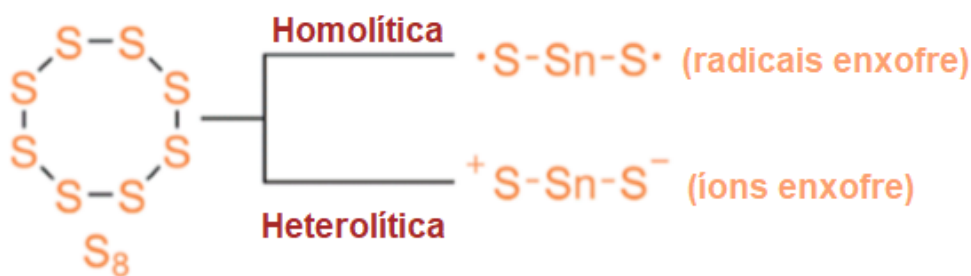


- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>(a) Ligação carbono-carbono (provavelmente ausente na cura com enxofre)</li> <li>(b) Ligações monossulfídicas</li> <li>(c) Ligações dissulfídicas</li> <li>(d) Ligações polissulfídicas</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>(e) Ligações dissulfídicas cíclicas intra-cadeia</li> <li>(f) Grupo sulfídico pendente terminado pela porção derivada do acelerador</li> <li>(g) Ligações monossulfídicas cíclicas intra-cadeia</li> </ul> |
|---|---|

Fonte: Adaptado de Vulcanization & Accelerators (33)

Uma das formas de melhorar o desempenho dos compostos vulcanizados por enxofre é controlar a estrutura das ligações cruzadas na reação de reticulação, sendo que esta estrutura química da rede tridimensional do elastômero reticulado depende do sistema de cura e pode apresentar-se de variadas formas (32). As propriedades físicas, químicas e mecânicas dos compostos vulcanizados podem ser correlacionadas com as quantidades de ligações mono-, di- ou polissulfídicas. Há controvérsia se a reação de vulcanização ocorre predominantemente por mecanismo iônico ou radicalar, visto que o anel de enxofre (S<sub>8</sub>) sofre cisão homolítica (formando radicais) e heterolítica (formando íons), conforme representado na Figura 7. Lian e colaboradores sugerem que radicais derivados da clivagem homolítica do S<sub>8</sub> atuam majoritariamente na vulcanização, visto que a clivagem heterolítica acontece somente acima de 200°C (31,37).

Figura 7. Tipos potenciais de clivagem para o enxofre



Fonte: Adaptado de Lian e colaboradores (31)

Contudo, ânions de enxofre são produzidos através da reação de radicais S· com o hidrogênio α do grupo alila dos elastômeros, possivelmente explicando a controvérsia. Geralmente é assumido que as reações provavelmente ocorram via uma mistura dos mecanismos via radical e iônico (40). Segundo Joseph e colaboradores (41), a vulcanização do elastômero SBR (copolímero de estireno-butadieno) na presença de acelerador tipo sulfenamida e enxofre ocorre por uma mistura de mecanismos via radical e iônico. Isso também foi observado para a borracha NR (33).

#### 1.1.2.1 Formação do complexo ativo de vulcanização

Existem diversos estudos relatando os vários estágios de vulcanização (32,37,38,40). No primeiro estágio de vulcanização, o ativador (ZnO), o co-ativador (ácido esteárico), os aceleradores e os agentes de cura da reação promovem a formação de complexos ativos que, no segundo estágio da vulcanização

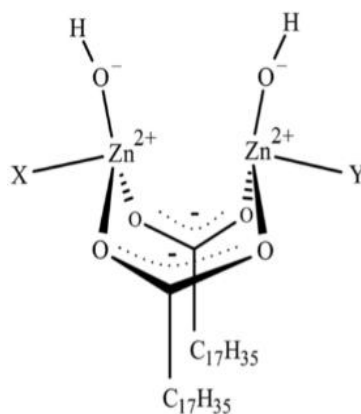


desempenham um papel catalítico na aceleração da formação dos produtos reticulados.

Os ácidos graxos ou sais de zinco de ácidos graxos, como o ácido esteárico ou estearato de zinco, são geralmente considerados indispensáveis em conjunto com o ZnO para solubilizar o ZnO e o acelerador para formar um verdadeiro ativador da reação de vulcanização (41). O papel dos ativadores também depende do tipo de borracha, do acelerador e da carga utilizada (42). O óxido de zinco tem uma maior influência no grau de reticulação, enquanto o ácido esteárico tem maior influência na velocidade da reação de reticulação (43).

O ácido esteárico é introduzido no sistema de aceleração com o propósito de solubilizar o ZnO e gerar íons  $Zn^{2+}$  (40). Segundo Ikeda e colaboradores (32), o óxido de zinco e ácido esteárico (StH) reagem para formar o respectivo carboxilato (estearato de zinco), que na presença de água provavelmente apresenta-se na forma do complexo dinuclear bidentado  $(Zn_2(\mu-O_2CC_{17}H_{35})_2)^{2+}(OH^-)_2.XY$ , onde X e Y podem ser moléculas de água ou de componente da formulação, acelerador ou elastômero (Figura 8).

Figura 8. Estrutura do complexo de zinco/estearato bidentado tipo dinuclear



Fonte: Ikeda e colaboradores (32)

Os complexos ativos do acelerador são formados na presença do óxido de zinco e ácido esteárico. O  $Zn^{2+}$  interage com o acelerador e enxofre para gerar o complexo ativo do acelerador e agente sulfurante ativo, respectivamente (37,40).

Aceleradores do tipo sulfenamida, como por exemplo, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS) e N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS), sofrem degradação térmica e geram 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e a amina correspondente

(Figura 9). O MBT formado pela decomposição térmica da sulfenamida reage autocataliticamente com o restante de sulfenamida, formando 2,2'-ditiobenzotiazol (MBTS) e liberando mais moléculas da amina correspondente (Figura 10). Essas duas reações (decomposição + formação de MBTS) são as responsáveis pela ação retardada, característica destes aceleradores, juntamente com reações de troca entre intermediários de aceleradores (33).

Figura 9. Degradação térmica de aceleradores tipo sulfenamida (CBS e TBBS)

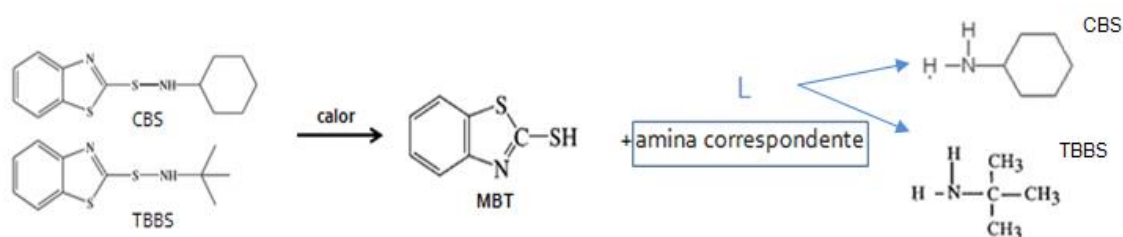
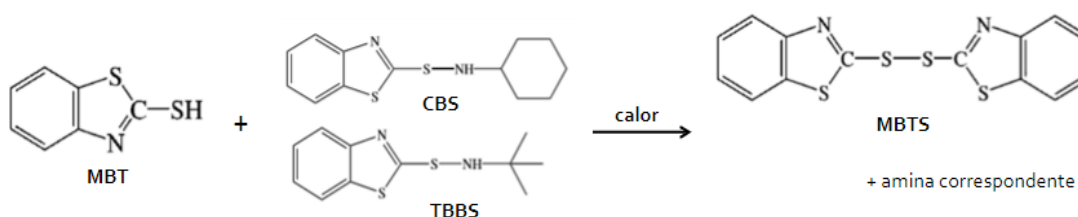
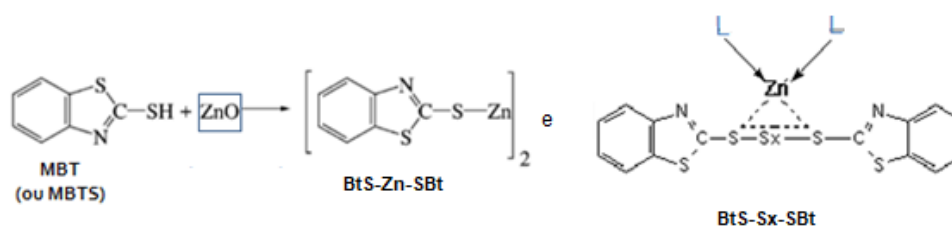


Figura 10. Formação de MBTS a partir de reação auto catalítica do MBT com sulfenamida



O complexo ativo de aceleração formado a partir da decomposição térmica do acelerador tipo sulfenamida na presença óxido de zinco/ácido esteárico está representado na Figura 11. Há mecanismos que propõem a formação do complexo ativo zinco-acelerador através da reação do ZnO/StH com MBT (BtSH) ou a partir do MBTS (Bt-SS-Bt) e posterior coordenação com ZnO/StH. No composto de borracha, sob calor, há formação tanto de espécies providas de átomos de zinco, quanto aquelas sem o metal, independente da presença do ZnO (44,45).

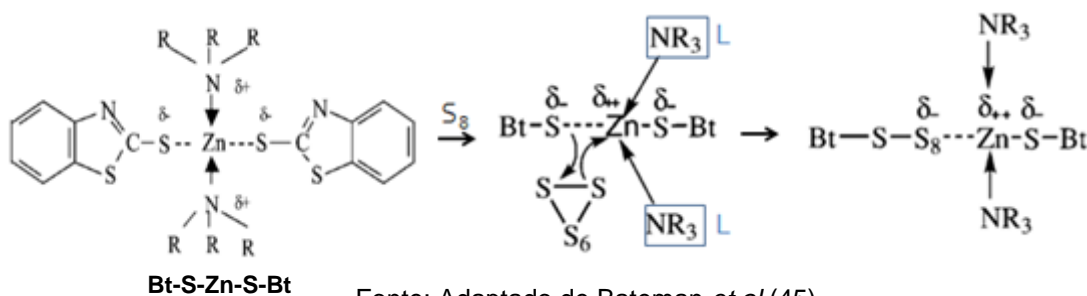
Figura 11. Formação do complexo ativo de aceleração



Fonte: Ghosh *et al* (38)

Shelton e McDonel (46) e Morita e Young (47) concluíram que os sistemas sulfenamida-enxofre apresentam mecanismos de vulcanização mistos radicais/iônicos na presença de ZnO, uma vez que BtS-Sx-SBt reage via mecanismo radical e BtS-Zn-SBt via mecanismo iônico. Bateman *et al* (45) sugerem a formação do agente sulfurante ativo através da clivagem iônica, onde um dos átomos de enxofre no complexo do acelerador de zinco causa um ataque nucleofílico no anel S<sub>8</sub> (Figura 12). Segundo Manick e Banerjee(48) na ausência de ZnO/ácido esteárico, as reações de formação do complexo ativo do acelerador são puramente via radical.

Figura 12. Formação do agente sulfurante ativo na presença de ZnO

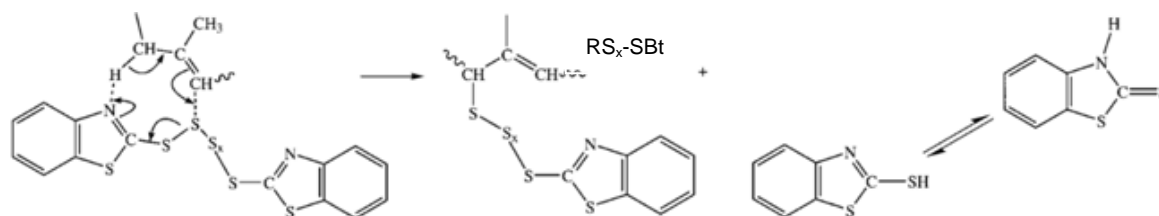


### 1.1.2.2 Formação dos precursores de reticulação

A formação do precursor de reticulação consiste na reação do complexo zinco-acelerador com macromoléculas da borracha insaturada, resultando em estruturas do tipo RS<sub>x</sub>-SBt (R = elastômero). Estas estruturas são moléculas de borracha com grupos pendentes terminais de fragmento do acelerador (38).

Coran (49) propôs um mecanismo não radicalar (Figura 13), baseado no fato de que a maioria dos aceleradores contém um grupo aceptor de prótons (nitrogênio para os tiazóis).

Figura 13. Mecanismo de formação do precursor de reticulação proposto por Coran

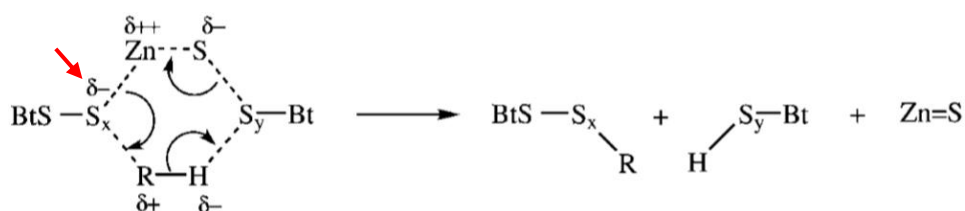


Na presença de ZnO/StH, o mecanismo de formação do precursor de reticulação é tradicionalmente explicado por mecanismo polar ou iônico proposto por Bateman *et al* (45). A presença do zinco no complexo induz característica nucleofílica

ao enxofre ligado ao zinco, conforme Figura 14 (indicado pela seta em vermelho). A presença de aminas aumenta ainda mais a nucleofilicidade do enxofre, aumentando a taxa de formação do precursor. O ataque da espécie nucleofílica na posição alílica da borracha forma o precursor de reticulação, liberando ZnS.

A formação do precursor de reticulação é etapa chave na vulcanização de elastômeros. O precursor pode ser formado tanto da espécie sem zinco (Bt-S-S<sub>x</sub>-S-Bt), quanto daquela com o metal (Bt-S-Zn-S<sub>x</sub>-S-Bt). A natureza e posição exatas onde o zinco complexa no composto de coordenação zinco-acelerador ainda permanecem desconhecidas.

Figura 14. Mecanismo de formação do precursor de reticulação proposto por Bateman na presença de ZnO/StH



Fonte: Bateman *et al* (45)

### 1.1.2.3 Mecanismos da reação de vulcanização ou reticulação

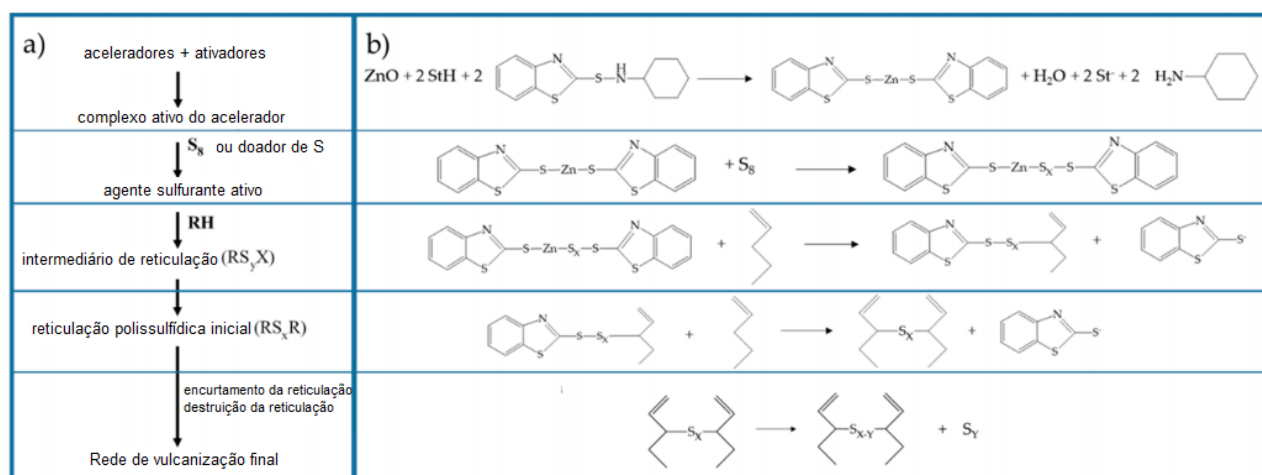
Os precursores de reticulação são altamente reativos, o que torna a observação direta dos mecanismos envolvidos extremamente difícil. Vários são os mecanismos propostos para a formação da reticulação através do precursor (38).

A Figura 15a mostra a proposição de Morrison e Porter (50) para as diferentes etapas da reação de vulcanização, enquanto na Figura 15b são mostradas as etapas de reação e as estruturas intermediárias como um exemplo de vulcanização na presença de ZnO e ácido esteárico (StH) como o ativador e co-ativador, respectivamente, e CBS como acelerador (adaptação de Mostoni *et al* (37)).

Mecanismos de vulcanização semelhantes também foram sugeridos por vários outros autores, com pequenas alterações nas etapas de reação (38,51). Várias teorias diferentes são relatadas propondo as reações que ocorrem durante a vulcanização. A literatura mostra muitas incertezas e até contradições. Até hoje não se conhecem os mecanismos exatos que ocorrem na vulcanização com enxofre na presença de aceleradores, além do que a atuação do zinco e seus complexos ainda não é totalmente compreendida. Recentemente, também foi reconhecida a ecotoxicidade do ZnO, especialmente em relação ao ambiente aquático. Logo a redução ou substituição

do ZnO em compostos de borracha adquirem uma importância crítica tornando os ativadores de vulcanização objetos atraentes para pesquisas (37,40).

Figura 15. (a) Etapas de reação da vulcanização do enxofre da borracha segundo Morrison e Porter; (b) Principais reações e intermediários das etapas de vulcanização na presença de ZnO, como ativador, StH como co-ativador e CBS como acelerador



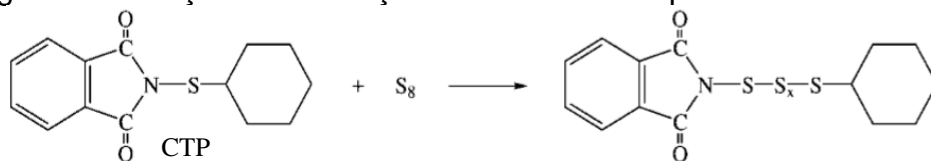
Fonte: Adaptado de Mostoni *et al* (37)

#### 1.1.2.4 Inibidor de pré-vulcanização

Muitas vezes durante a fabricação de compostos de borracha é necessário que o tempo de pré-vulcanização ou tempo de *scorch* seja aumentado para melhorar a processabilidade dos compostos acelerados e prevenir a pré-vulcanização durante sua preparação e conformação. A ação retardada dos aceleradores tipo sulfenamida, devido à decomposição térmica destes aceleradores e formação de MBTS durante a reticulação, resultam em uma importante propriedade destes aceleradores, ou seja, um tempo de *scorch* ou de segurança maior que de outros aceleradores usualmente utilizados na cura por enxofre. No entanto, muitas vezes isso não é suficiente sendo necessário utilizar aditivos para aumentar ainda mais este tempo de pré-vulcanização sem que afete as demais propriedades de cura como, a taxa de cura, tempo ótimo de cura e densidade de reticulação. Este aumento no tempo de *scorch* pode ser alcançado pela adição de pequenas quantidades (0,1 a 0,4 phr) de um inibidor de pré-vulcanização, como por exemplo, a N-(ciclohexiltio)ftalimida (CTP), comercialmente conhecido como PVI (24,33,38). A molécula do CTP é bastante reativa (ligação S-N com grupo de saída ciclohexil) e estável em temperaturas típicas de vulcanização. Segundo Ghosh *et al* (38), o CTP é capaz de abstrair átomos de enxofre na ligação

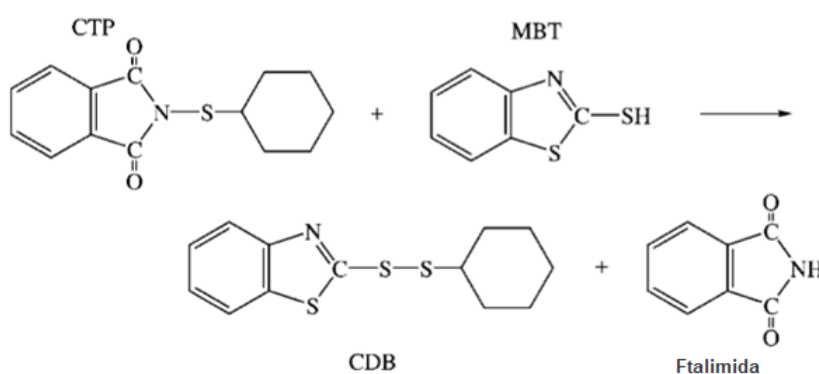
S-N, de forma análoga aos aceleradores sulfenamida, sendo uma das reações responsáveis pela ação inibidora de vulcanização (Figura 16).

Figura 16. Reação de abstração de átomos de S pela molécula de CTP



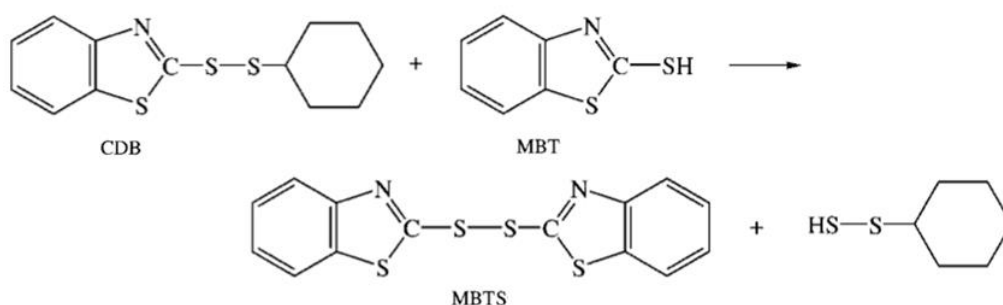
O CTP também é capaz de reagir com moléculas de MBT, formando CDB (2-ciclohexilditiobenzotiazol) e liberando o grupo ftalimida (Figura 17). Essa reação tem cinética mais rápida do que a reação de formação do MBTS a partir da sulfenamida ou MBT. Esta é a segunda reação responsável pela ação inibidora de vulcanização pelo CTP (38).

Figura 17. Reação de formação do CDB e ftalimida a partir do CTP e MBT



A reação entre MBT e CTP para conversão em CDB continua apenas até que o CTP esteja presente. O CDB reage novamente com uma molécula de MBT, formando MBTS e, finalmente, iniciar o processo de formação do agente ativo de vulcanização (Figura 18).

Figura 18. Reação do CDB e MBT formando MBTS para início da formação do agente ativo de vulcanização



O CTP, portanto, elimina a autocatálise do MBT necessária para a formação do precursor de reticulação retardando o tempo de *scorch* ou pré-vulcanização. O próprio CDB é um acelerador de ação retardada e sua quantidade depende da dosagem de CTP adicionado. O CDB, então, participa do processo de reticulação como qualquer outro acelerador de sulfenamida (33).

## **1.2 Plastificantes para Uso em Elastômeros**

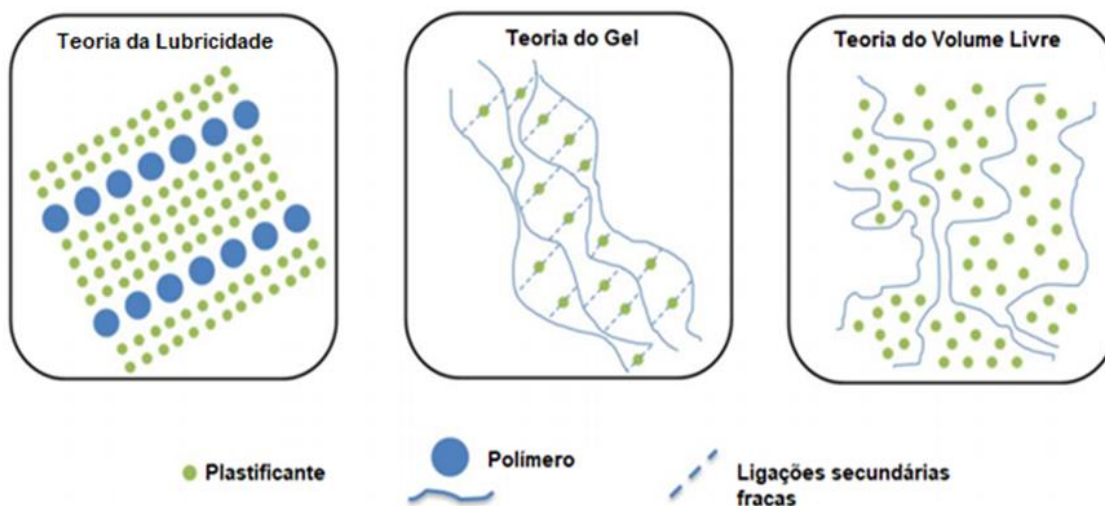
Um plastificante é definido como “uma substância ou material incorporado em um plástico ou elastômero com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade” (ASTM D883) (52). Segundo Hofmann (24), os plastificantes são aditivos ou ingredientes utilizados em compostos de borracha com funções bem específicas, como: facilitar a dispersão das cargas; melhorar a processabilidade; pegajosidade e fluidez do composto não vulcanizado; aumentar a resistência ao rasgo, elasticidade e o alongamento, especialmente a baixas temperaturas, baixando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compostos vulcanizados; diminuir o custo da formulação, entre outras. A seleção do óleo plastificante para a indústria da borracha é baseada em muitos fatores, incluindo o preço, capacidade de produção, compatibilidade com borracha e reatividade química.

### **1.2.1 Teoria da Plastificação e Compatibilidade**

As três principais teorias de plastificação que descrevem o efeito do plastificante nos polímeros são a teoria da lubricidade, teoria do gel e teoria do volume livre (53–55) e estão ilustradas figurativamente na Figura 19. A teoria da lubricidade basicamente estabelece que o plastificante atue como um lubrificante entre as macromoléculas do polímero. Acredita-se que as moléculas do polímero deslizam para frente e para trás com o plastificante lubrificando os planos entre elas, reduzindo a fricção intermolecular. Esta teoria assume que as macromoléculas do polímero têm, no máximo, ligações muito fracas entre si e/ou entre plastificante-polímero, podendo ser representado como camadas alternadas paralelas de polímero e plastificante (53,56). A teoria do gel pressupõe uma estrutura tridimensional com moléculas de plastificante ligadas as cadeias do polímero por forças secundárias fracas. A rigidez do polímero resulta dessa estrutura e o gel é formado por estas ligações fracas que ocorrem em intervalos ao longo das cadeias do polímero. Os pontos de fixação estão próximos e, portanto, fornecem pouco movimento. A elasticidade do polímero é baixa.

O plastificante solvata seletivamente esses pontos de fixação ao longo da cadeia do polímero, portanto, a rigidez da estrutura do gel é reduzida. O plastificante livre que não solvata as ligações de polímero também podem dilatar o polímero, proporcionando mais flexibilidade (53,56).

Figura 19. Representação figurativa das teorias de plastificação de polímeros: teoria da lubrificidade, do gel e do volume livre.



Fonte: Adaptado de Bocqué (53)

A teoria do volume livre é a teoria mais recente baseada no espaço interno disponível em um polímero, o volume livre. Ao se adicionar plastificante a um polímero, este volume livre do polímero aumenta, tornando o polímero macio e elástico, aumentando o movimento das moléculas de polímero, o que é ainda mais pronunciado com o aumento da temperatura. A aplicação mais importante desta teoria para plastificação tem sido para esclarecer a redução da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , por um plastificante. A  $T_g$  mais baixa dos plastificantes tem o efeito de diminuir a  $T_g$  do polímero (25,56,57).

Na maioria das vezes, em compostos com elastômeros ditos de uso geral como SBR (copolímero de estireno-butadieno), BR (polibutadieno) e NR são utilizados plastificantes de origem petroquímica (óleos parafínicos, aromáticos e naftênicos) devido a sua boa compatibilidade e custo. No entanto, estes plastificantes não são ecologicamente adequados, pois além de não serem de origem renovável muitos deles são tóxicos, como os óleos aromáticos não tratados por possuírem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) em sua composição, altamente cancerígenos. Desta forma, os óleos vegetais renováveis, com boa disponibilidade,



baixo custo e menos tóxicos para a natureza e o ser humano surgem como alternativa aos plastificantes minerais (56). No entanto, para que um óleo seja utilizado como plastificante em um polímero é necessário haver compatibilidade entre eles. A indicação de compatibilidade entre plastificante e polímero pode ser indicada através de vários parâmetros como a polaridade, ligação de hidrogênio, constante dielétrica e parâmetros de solubilidade (59).

Um dos principais critérios que tem sido utilizado por diversos pesquisadores para selecionar um óleo plastificante adequado para uma borracha é o parâmetro de solubilidade de Hansen (HSP), como uma forma de prever sua solubilidade (59,60). Segundo Novica Sovtic' *et al.* (60), a compatibilidade entre os óleos vegetais e a borracha pode ser expressa através da diferença nos parâmetros de solubilidade da borracha e do óleo vegetal, aplicando a seguinte equação:

$$\Delta\delta = (\delta_{NR} - \delta_s) \quad (1)$$

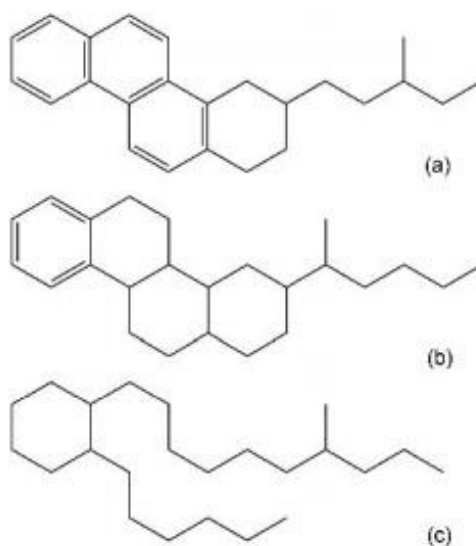
onde  $\delta_{NR}$  é o parâmetro de solubilidade da borracha natural e  $\delta_s$  é o parâmetro de solubilidade do óleo vegetal. Segundo estes mesmos pesquisadores, a maior compatibilidade dos óleos com a borracha corresponde a  $|\Delta\delta| \rightarrow 0$ , concluindo-se que duas substâncias são mutuamente solúveis se tiverem parâmetros de solubilidade iguais. Portanto, quanto menor  $\Delta\delta$ , maior a solubilidade do óleo na borracha, o que significa que a borracha tem um maior nível de absorção de óleo. No entanto, existe uma regra geral para atingir a solubilidade da borracha em diferentes solventes. Segundo Van Krevelen e colaboradores, para a borracha ser considerada solúvel no óleo a diferença da solubilidade entre eles ( $\Delta\delta$ ) deve ser  $\leq 5 \text{ MPa}^{1/2}$  (61).

### **1.2.2 Plastificantes de Origem Petroquímica**

Os plastificantes de origem petroquímica são destilados e refinados do óleo de petróleo. Estes plastificantes para uso em borracha, também denominados de óleos minerais, são classificados em óleos parafínicos, naftênicos e aromáticos com base nos teores das estruturas de carbono predominantes, denominadas: carbono parafínico (Cp), carbono naftênico (Cn) e carbono aromático (Ca) (Figura 20). A Tabela 3 mostra teores típicos destas estruturas de carbono presentes em cada tipo de óleo de origem petroquímica (62). Os óleos parafínicos apresentam altos níveis de moléculas parafínicas, com cadeias lineares ou ramificadas. Apresentam baixo odor e maior estabilidade oxidativa que os óleos naftênicos e aromáticos, porém

incorporação mais difícil no elastômero devido ao seu baixo poder de solvência. Os óleos naftênicos têm baixo odor, semelhante aos óleos parafínicos, e alto teor de anéis saturados, maior do que os óleos aromáticos, apresentando boa resistência a baixas temperaturas e poder de solvência. Os óleos aromáticos, por sua vez, possuem alto teor de anéis insaturados, com ligações duplas alternadas, sendo elas as responsáveis pela alta compatibilidade com a maioria dos elastômeros de cadeia insaturada. Apresentam forte odor, baixa estabilidade a oxidação e reatividade superior que os óleos parafínicos. Os óleos aromáticos, quando não são tratados, possuem altos teores de compostos policíclicos aromáticos, ou PCAs, os quais são potencialmente carcinogênicos e tóxicos ao homem e ao meio ambiente (55,62–64).

Figura 20. Estruturas químicas dos óleos minerais: aromático (a); naftênico (b) parafínico (c)



Fonte: Li e Isayev (62)

Tabela 3. Estruturas de carbono presentes em cada tipo de óleo mineral: carbono parafínico (Cp); carbono naftênico (Cn); carbono aromático (Ca)

Tipo	Cp, %	Cn, %	Ca, %
Óleo Parafínico	60-75	20-35	0-10
Óleo Naftênico	35-45	30-45	10-30
Óleo Aromático	20-35	20-40	35-50

Fonte: Li e Isayev (62)

### 1.2.3 Plastificantes de Origem Vegetal

Segundo Meier *et al.* (65), o uso de matérias-primas renováveis pode contribuir significativamente para um desenvolvimento sustentável, fornecendo perenemente

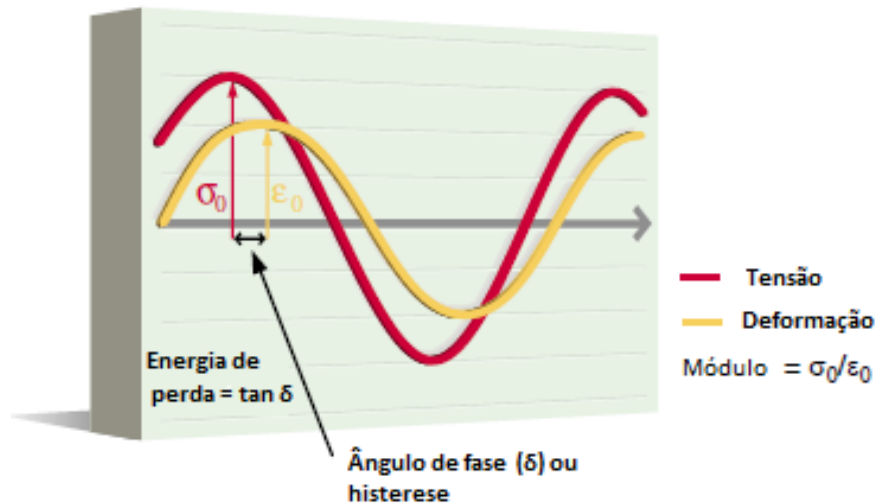
insumos para produtos da vida diária e evitar maiores contribuições para o efeito estufa devido à minimização das emissões de CO<sub>2</sub>. Também a utilização de matérias-primas renováveis, pode (em alguns casos) atender a outros princípios da química verde, como biodegradação ou uma toxicidade mais baixa que os produtos petroquímicos. Os óleos vegetais para serem utilizados como plastificantes em borracha, devem idealmente ser atóxicos, ter boa miscibilidade com o polímero, ser tão eficientes quanto plastificantes usuais, apresentar alta resistência à lixiviação do polímero com um custo relativamente baixo (53). Os óleos vegetais mais comuns são principalmente à base de triglicerídeos, prensados ou extraídos de suas sementes ou frutos. Muitas pesquisas estão sendo realizadas com diferentes tipos de óleos de origem vegetal, como: soja (66,67), palma (68), sementes de linhaça (69), sementes de colza (70), além de vários outros óleos derivados de amêndoas, como óleo da castanha de caju e seus derivados (16,71–73). A seleção de uma nova fonte de óleo para a indústria da borracha é baseada em muitos fatores, incluindo o preço, capacidade de produção, compatibilidade com borracha e reatividade química (62).

### **1.3 Propriedades Viscoelásticas dos Elastômeros**

O elastômero sendo um material viscoelástico é um material deformável com um comportamento que se situa entre um líquido viscoso e um sólido elástico. Se aplicarmos uma tensão do tipo compressão-extensão, a deformação fica defasada da tensão aplicada em um ângulo de fase ( $\delta$ ) ou histerese (Figura 21). A energia de perda ou  $\tan \delta$  é determinada pela razão do módulo de perda ( $E''$ ) pelo módulo de armazenamento ( $E'$ ). A adição de plastificantes e cargas nos elastômeros causam alterações consideráveis nas propriedades viscoelásticas de compostos elastoméricos, com variação no comportamento dos módulos de perda e de armazenamento, e influencia o desempenho do elastômero vulcanizado (106,107). Assim para o desenvolvimento de material elastomérico adequado a uma dada

aplicação, a correlação do comportamento viscoelástico do composto de borracha vulcanizado com certas características do produto tem sido imprescindível.

Figura 21. Representação esquemática da energia de perda ou  $\tan \delta$



Fonte: Adaptado de Michelin Grip (105)

No desenvolvimento da banda de rodagem de pneus, características como aderência, economia de combustível e dirigibilidade podem ser estimadas pela correlação das propriedades viscoelásticas do composto elastomérico com duas importantes propriedades do pneu, a resistência ao rolamento e a aderência ao piso molhado. A resistência ao rolamento está relacionada com a distorção estrutural do pneu e corresponde à deformação a uma frequência de 10-100 Hz e uma temperatura de 50-80°C, e a aderência do pneu está relacionada a distorção da superfície do pneu no solo, sendo que esta tração é gerada pela resistência da superfície da estrada e o movimento da borracha na superfície da banda de rodagem do pneu. A frequência desse movimento, normalmente muito alta, depende da rugosidade da superfície da estrada e fica na faixa de  $10^4$  a  $10^7$  Hz à temperatura ambiente (105,106). Uma vez que estas propriedades envolvem frequências muito altas para serem medidas, elas são reduzidas a um nível mensurável em temperaturas mais baixas aplicando o Princípio de Conversão Temperatura-Frequência WLF (Williams-Landel-Ferry). Mesmo que em compostos vulcanizados com cargas os fatores de deslocamento para a construção da curva mestra do módulo de armazenamento não são exatamente os mesmos da curva mestra do módulo de perda (106). Segundo a literatura, considerando-se a propriedade viscoelástica, um material ideal capaz de atender aos requisitos de um pneu de alto desempenho deve apresentar um baixo valor de  $\tan \delta$

em temperatura entre 50° e 80°C para reduzir a resistência ao rolamento e economizar energia e, uma alta histerese em temperaturas inferiores, por exemplo, entre -20 a 0°C, para uma alta resistência à derrapagem e aderência em piso molhado (106,108). Desta forma pode-se avaliar as propriedades viscoelásticas dos compostos vulcanizados através da análise dinâmico-mecânica (DMA) e correlacioná-las com o possível desempenho dos pneus em estradas de rodagem.