

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Bruna Ribeiro Teixeira Luz



ESTUDO DE CARGA RECICLADA APLICADA À
FABRICAÇÃO DE PNEUS

RIO DE JANEIRO

2023

Bruna Ribeiro Teixeira Luz

ESTUDO DE CARGA RECICLADA APLICADA À FABRICAÇÃO DE PNEUS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Adriana dos Anjos Silva
Vinicius Guedes Gobbi

Rio de Janeiro
2023

Gerar a página da ficha catalográfica em <http://fichacatalografica.sibi.ufrj.br/> e substituir esta página por ela, no documento final.

Se o documento vier a ser impresso, esta página deverá ser impressa no verso da anterior (folha de rosto).

Bruna Ribeiro Teixeira Luz

ESTUDO DE CARGA RECICLADA APLICADA À FABRICAÇÃO DE PNEUS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado em 19 de dezembro de 2023.

Adriana dos Anjos Silva, D. Sc., EQ/UFRJ

Vinícius Guedes Gobbi, M. Sc., MICHELIN

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D. Sc., EQ/UFRJ

Alex da Silva Sirqueira, D. Sc., UERJ

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rodrigo e Regina, por sempre fazerem de tudo por mim e me incentivarem desde nova a perseguir meus sonhos e me apoiarem.

Ao meu irmão, Pedro, pelo apoio e companhia ao longo dos dias.

Aos meus avós, Nair, Cristiano e Ruth, e ao meu avô Isaías, por quem guardo um grande carinho mesmo não tendo a oportunidade de conhecer.

Aos meus amigos que me acompanham desde a escola e conhecem toda a minha trajetória desde antes de eu decidir o curso de graduação que seguiria.

Aos meus amigos da faculdade, pela companhia e suporte em todos esses anos de curso.

Aos meus amigos do trabalho, por toda a compreensão durante esse momento e pela vontade de me ajudar.

À minha orientadora, Adriana, por todo o suporte dado desde o momento em que iniciamos o trabalho.

Ao Vinícius, meu coorientador, e ao Marcelo, pela disponibilidade em me ajudar com o desenvolvimento do trabalho junto à Michelin.

À Luziana, minha gestora, pela paciência e por todos os feedbacks fornecidos durante esse período que têm sido essenciais para meu desenvolvimento.

A toda a equipe dos laboratórios que foram essenciais para que o trabalho fosse realizado.

RESUMO

LUZ, Bruna Ribeiro Teixeira. **Estudo de Carga Reciclada Aplicada à Fabricação de Pneus**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O pneu é o único ponto de contato ao solo, logo, apresenta elevada importância para a segurança dos passageiros do veículo. Por isso, deve ser realizada a análise das propriedades dos materiais que o compõem para que seja garantida a performance do produto final. Algumas das matérias primas necessárias em sua fabricação são as cargas reforçantes e o óxido de zinco (ZnO), utilizado como ativador da reação de vulcanização. Dentre as cargas reforçantes, se destaca o negro de carbono, proveniente de origens fósseis não renováveis e o óxido de zinco, material tóxico à vida marinha. Desta maneira, o presente trabalho estuda a possibilidade da utilização de um negro de carbono proveniente da pirólise de pneus em fim de vida (ELT), em substituição ao negro de carbono virgem. Esse material é chamado de *Recovered Carbon Black* (rCB), e apresenta determinado percentual de cinzas, compostas por material inorgânico como o zinco. Foi estudado o efeito da presença do zinco na superfície do rCB e sua influência na vulcanização. Foram calculados os parâmetros de vulcanização para as formulações propostas com negro de carbono virgem e recuperado, a diferentes taxas de adição de óxido de zinco. Os resultados mostraram que a vulcanização ocorreu de maneira expressiva nas formulações com o ativador, para os dois tipos de cargas utilizadas, indicando que o zinco presente na superfície do rCB não se encontra na sua forma ativa de ZnO e não pode ser utilizado como substituto nas formulações. Além disso, foi observado um maior reforço para as formulações com o negro de carbono virgem, confirmando o maior potencial reforçante para o material virgem.

Palavras-chave: *negro de carbono, N550, negro de carbono pirolisado, recovered carbon black, óxido de zinco, vulcanização, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, borracha natural.*

ABSTRACT

LUZ, Bruna Ribeiro Teixeira Luz. **Study of Recycled Filler Applied to Tire Manufacturing**. Rio de Janeiro, 2023. Final Paper (Chemical Engineering Graduation) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The tire is the only contact point to the ground, so it's really important to guarantee the passengers' safety. Due to that, the property analysis of the materials that compose the tire has to be made in order to guarantee the performance of the final product. Some of the raw materials required in its manufacture are the reinforcing fillers and zinc oxide (ZnO), used as an activator of the vulcanization reaction. Among the reinforcing fillers, carbon black stands out, coming from non-renewable fossil sources. On the other hand, zinc oxide is a toxic material to marine life. Therefore, the present work studies the possibility of using carbon black from the pyrolysis of end-of-life tires (ELT) to replace virgin carbon black. This material is called Recovered Carbon Black (rCB) and has a certain percentage of ash, composed of inorganic material like zinc. The effect of zinc presence on the surface of rCB and the impact it may have on vulcanization was studied. As a specific objective, the vulcanization parameters were calculated for the proposed formulations with virgin and recovered carbon black, at different zinc oxide rates. The results show that vulcanization occurred significantly in the formulations with the activator, for both types of fillers used, which shows that the zinc present on rCB surface is not in its active form of ZnO and cannot be used as substitute in formulations. Furthermore, greater reinforcement is observed for formulations with virgin carbon black, thus confirming the greater reinforcing potential for the virgin material.

Keywords: *carbon black, N550, pyrolyzed carbon black, recovered carbon black, zinc oxide, vulcanization, mechanical properties, rheological properties, natural rubber.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Componentes de um pneu.	20
Figura 2. Estrutura molecular do composto cis-1,4-poliisopreno.....	22
Figura 3. Reação de polimerização do 1,3-butadieno.	26
Figura 4. Monômeros constituintes do SBR.	27
Figura 5. Estrutura molecular de borrachas butílicas.	28
Figura 6. Efeitos do aumento do teor de Negro de Carbono nas propriedades dos compostos elastoméricos.	30
Figura 7. Morfologia do Negro de Carbono.	32
Figura 8. Diferentes estruturas de um Misturador Interno.	36
Figura 9. Estrutura de um Misturador Externo.....	37
Figura 10. Reação de vulcanização da borracha com Enxofre.	38
Figura 11. Fluxograma dos ensaios realizados.	44
Figura 12. Curva de viscosidade Mooney.	45
Figura 13. Gráfico padrão de torque por tempo na Análise MDR.....	46
Figura 14. Equipamento RPA, da Alpha Technologies.	48
Figura 15. Análise de Resistência ao Rasgo.....	49
Figura 16. Curva tensão versus deformação.....	50
Figura 17. Curva de carga e descarga para um material viscoelástico.	51
Figura 18. Durômetro SHORE.....	52
Figura 19. Análise estrutural do N550.	53
Figura 20. Análise estrutural do rCB.	54
Figura 21. Composição química do N550.	54
Figura 22. Composição química do rCB.....	55
Figura 23. Espectro FTIR para as amostras de N550 e rCB.	56
Figura 24. Amostra de N550 analisada.	57
Figura 25. Amostra de rCB analisada.	58
Figura 26. Gráfico de perda de massa para N550 e rCB (PX500) obtido da análise TGA.....	59
Figura 27. Análise TGA para rCB.....	59
Figura 28. Análise TGA para N550.	60

Figura 29. Gráfico dos valores médios de viscosidade Mooney para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.	63
Figura 30. Curvas de vulcanização obtidas no terceiro ensaio a 130°C.	65
Figura 31. Curvas de vulcanização obtidas no terceiro ensaio a 150°C.	65
Figura 32. Curvas de vulcanização obtidas no terceiro ensaio a 170°C.	66
Figura 33. Curvas de vulcanização obtidas no segundo ensaio a 130°C.....	68
Figura 34. Curvas de vulcanização obtidas no segundo ensaio a 150°C.....	68
Figura 35. Curvas de vulcanização obtidas no segundo ensaio a 170°C.....	69
Figura 36. Retas utilizadas para cálculo de M_t	75
Figura 37. Análise dos valores da constante cinética para as diferentes formulações preparadas às diferentes temperaturas.....	81
Figura 38. Gráfico dos valores médios de módulo de Young a 10% de deformação para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.	84
Figura 39. Gráfico dos valores médios de módulo de Young a 100% de deformação para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.	85
Figura 40. Gráfico dos valores médios de módulo de Young a 300% de deformação para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.	85
Figura 41. Análise dos módulos de Young para as diferentes formulações preparadas a diferentes graus de deformação.....	87
Figura 42. Gráfico dos valores médios de resistência ao rasgo para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.	89
Figura 43. Gráfico dos valores médios de alongamento à ruptura para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.....	93
Figura 44. Gráfico dos valores médios de tensão à ruptura para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.....	93
Figura 45. Gráfico dos valores médios de resiliência para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.....	96
Figura 46. Gráfico dos valores médios de dureza SHORE para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da borracha natural.	24
Tabela 2. Identificação de borrachas TSR.	25
Tabela 3. Norma ASTM D 2227-96 para borrachas do tipo TSR.	25
Tabela 4. Significado do segundo caractere na nomenclatura ASTM de um negro de carbono.	31
Tabela 5. Sistemas de vulcanização com Enxofre.	39
Tabela 6. Materiais constituintes das formulações elastoméricas e seus respectivos fornecedores.	40
Tabela 7. Formulações do primeiro experimento realizado.	42
Tabela 8. Formulações do segundo experimento realizado.	42
Tabela 9. Valores de viscosidade Mooney obtidos nos ensaios.	61
Tabela 10. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para viscosidade Mooney.	63
Tabela 11. Parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 130°C.	70
Tabela 12. Parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 150°C.	71
Tabela 13. Parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 170°C.	72
Tabela 14. Média dos parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 130°C.	73
Tabela 15. Média dos parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 150°C.	73
Tabela 16. Média dos parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 170°C.	74
Tabela 17. Valores de M_t para t_{50} obtidos para a vulcanização a 130°C.	76
Tabela 18. Valores de M_t para t_{20} obtidos para a vulcanização a 130°C.	76
Tabela 19. Valores de M_t para t_{50} obtidos para a vulcanização a 150°C.	77
Tabela 20. Valores de M_t para t_{20} obtidos para a vulcanização a 150°C.	77
Tabela 21. Valor de M_t para t_{50} obtido para a vulcanização a 170°C.	78
Tabela 22. Valores de M_t para t_{20} obtidos para a vulcanização a 170°C.	78
Tabela 23. Valor da energia de ativação e valores de constante cinética k e fator de Arrhenius às diferentes temperaturas estudadas para cada formulação.	80
Tabela 24. Valores de módulo de Young obtidos nas análises.	82
Tabela 25. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores de módulo de Young obtidos para deformação a 10%.	83

Tabela 26. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores de módulo de Young obtidos para deformação a 100%.....	83
Tabela 27. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores de módulo de Young obtidos para deformação a 300%.....	84
Tabela 28. Valores de resistência ao rasgo obtidos nos ensaios.....	88
Tabela 29. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para resistência ao rasgo.	89
Tabela 30. Valores de alongamento e tensão à ruptura obtidos nos ensaios.	91
Tabela 31. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para alongamento a ruptura.	92
Tabela 32. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para carga a ruptura.....	92
Tabela 33. Valores de resiliência obtidos nos ensaios.....	95
Tabela 34. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para resiliência.	96
Tabela 35. Valores de dureza SHORE obtidos nos ensaios.	98
Tabela 36. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para dureza SHORE.....	99

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação para cálculo de variância.....	62
Equação 2. Equação para cálculo do desvio padrão.	62
Equação 3. Equação para cálculo do erro.	62
Equação 4. Equação para cálculo de k.	74
Equação 5. Equação de Arrhenius.....	79
Equação 6. Equação para cálculo da energia de ativação.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANIP	Agência Nacional da Indústria de Pneumáticos
S	Enxofre
ELT	<i>End of Life Tires</i>
rCB	<i>Recovered Carbon Black</i>
CB	Negro de Carbono Convencional
ZnO	Óxido de Zinco
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
At	Ativadores
Ac	Aceleradores
USTMA	<i>U.S. TIRE MANUFACTURERS ASSOCIATION</i>
Zn	Zinco
N550	Negro de carbono convencional de <i>grade</i> 550
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
NR	Borracha natural
BR	Borracha de polibutadieno
SBR	Borracha de butadieno-estireno
IIR	Borracha de isobutileno isopreno
BIIR	Borracha de bromobutil
RSS	Borracha de folhas fumadas nervuradas
TSR	Borrachas tecnicamente especificadas
PNP	Para-nitrofenol
EFIG	<i>Emission Factor and Inventory Group</i>
PHR	Partes por cem de elastômeros
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CTAB	Cetiltrimetilamônio
OAN	Índice de Absorção de Óleo
MRP	<i>Micronized Rubber Powder</i>
MI	Misturador Interno
ME	Misturador Externo
EV	Sistema Eficiente de Vulcanização

SEV	Sistema Semi-Eficiente de Vulcanização
CV	Sistema Convencional de Vulcanização
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
LMIC	Laboratório de Microscopia e Microanálises
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com a Transformada de Fourier
IV	Infravermelho
TGA	Termogravimetria
Hz	Hertz
RPA	<i>Rubber-Process-Analyzer</i>
MU	Unidades de viscosidade Mooney
MDR	Reometria de Disco Oscilante
M _l	Torque mínimo
M _h	Torque máximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	17
1.2 OBJETIVO.....	19
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 COMPONENTES DO PNEU	20
2.2 MATÉRIAS PRIMAS DE FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS	21
2.2.1 Elastômeros	21
2.2.1.1 Elastômeros Naturais	22
2.2.1.1.1 Borracha de folhas fumadas nervuradas (RSS)	23
2.2.1.1.2 Borrachas Tecnicamente Especificadas (TSR)	24
2.2.1.2 Elastômeros Sintéticos	26
2.2.1.2.3 Polibutadieno.....	26
2.2.1.2.4 Borracha de butadieno-estireno	27
2.2.1.2.5 Borracha de isobutileno isopreno e borracha de bromobutil	27
2.2.2 Cargas	28
2.2.2.1 Negro de carbono.....	28
2.2.2.1.1 Processos de fabricação	28
2.2.2.1.2 Propriedades e aplicações	30
2.2.2.1.3 Nomenclatura	30
2.2.2.1.4 Características	31
2.2.2.1.4.1 Tamanho da partícula.....	32
2.2.2.1.4.2 Área superficial específica.....	33
2.2.2.1.4.3 Estrutura.....	33
2.2.2.1.4.4 Atividade superficial.....	33
2.2.2.2 Cargas “verdes”	34
2.2.3 Enxofre e Ativadores da Vulcanização	34
2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PNEU	34
2.3.1 Processo de Mistura	35
2.3.2 Processo de Extrusão	37
2.3.3 Processo de Montagem	37
2.3.4 Processo de Cozimento	38
3 METODOLOGIA	40

3.1 MATERIAIS	40
3.2 MÉTODOS	40
3.2.1 Análise das estruturas das cargas negras N550 e rCB.....	40
3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	40
3.2.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.2.1.3 Termogravimetria (TGA).....	41
3.2.2 Formulação	42
3.2.3 Preparo das amostras.....	43
3.2.4 Análises das propriedades dos compostos	44
3.2.4.1 Propriedades Mecânicas	44
3.2.4.1.1 Ensaio de deformação.....	47
3.2.4.1.2 Resistência ao rasgo	48
3.2.4.1.3 Ensaio de tração.....	49
3.2.4.1.4 Resiliência	50
3.2.4.1.5 Dureza SHORE	51
3.2.4.2 Propriedades Reométricas	44
3.2.4.2.6 Viscosidade Mooney	44
3.2.4.2.7 Reometria de disco oscilante (MDR)	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 ANÁLISES DAS ESTRUTURAS DO N550 E DO RCB	53
4.1.1 MEV associado a EDS.....	53
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	58
4.2 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES DAS FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS	60
4.2.1 Ensaio de deformação	61
4.2.2 Resistência ao rasgo.....	87
4.2.3 Ensaio de tração.....	90
4.2.4 Resiliência.....	94
4.2.5 Dureza SHORE.....	97
4.2.6 Viscosidade Mooney	61
4.2.7 Reometria de disco oscilante (MDR)	64

5 CONCLUSÕES	101
6 REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O pneu é um dos materiais mais importantes presentes em veículos, por ser o seu ponto de contato ao solo e apresenta diferentes materiais em sua composição, sendo eles componentes elastoméricos, malhas têxteis e metálicas e o aro metálico. Cada material apresenta uma função específica no pneu, a nível de segurança e performance. Desde a criação dos pneus, no século XIX, várias mudanças têm sido realizadas, a fim de se adaptar às demandas do mercado (Agência Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP), 2018).

A indústria pneumática como é conhecida hoje teve seu início com a descoberta, por Charles Goodyear, por volta de 1830, do processo de vulcanização da borracha. Tal processo tem como princípio o cozimento da borracha a altas temperaturas e pressões na presença de enxofre (S) e resulta em uma mudança nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas. A partir do cozimento, há a formação de pontes de enxofre entre as cadeias poliméricas, conhecido também como *cross-linking*, responsável por modificar seu comportamento. Inicialmente, observa-se um produto com um comportamento plástico, que, após cozido, passa a apresentar um comportamento elástico (ANIP, 2018).

O processo de vulcanização da borracha foi anunciado apenas no ano de 1843 e foi seguido pela criação do primeiro protótipo do pneu, que constituía de apenas uma câmara de ar e uma roda de madeira. Essa criação se deu no ano de 1845 pelo inglês Robert Thompson. O primeiro pneu para bicicletas foi criado pelo escocês John Boyd Dunlop no ano de 1888 e, em 1895, os irmãos Michelin foram os primeiros a patentear o pneu inflado com ar para automóvel. A partir desse evento, começou-se uma utilização em larga escala, com o lançamento do pneu radial no ano de 1946 (ANIP, 2018).

O início da produção em larga escala de pneus culminou em uma problemática de descarte dos pneus de fim de vida (*End of Life Tires*, ELT) associada a ações para tornar essa prática sustentável. No descarte, a maioria dos pneus retorna a algum ponto de revenda, onde ficam estocados temporariamente, até que sejam enviados a uma central de reciclagem específica. Neste local ocorre a retirada dos materiais

metálicos dos pneus inservíveis, seguida por uma etapa de trituração (RECICLA SAMPA, 2018).

Uma das aplicações que vêm sendo estudadas atualmente para o ELT é a reutilização do pó de pneu no próprio pneu. Para isso, esse pó passaria por um processo de pirólise, originando então três materiais. O primeiro no estado gasoso, composto por hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Um segundo material obtido pela pirólise do pó de pneu é um material líquido, similar a uma fração de petróleo, e, por fim, um material sólido, o *Recovered Carbon Black* (rCB), que é uma mistura de negro de carbono (CB), aditivos inorgânicos, como o óxido de zinco (ZnO), e cargas como carbonato de cálcio (CaCO₃), além também de traços de aço. O rendimento dos produtos da pirólise do pó de pneu depende das condições em que a reação ocorre (COSTA, Sebastião M. R., 2022).

O rCB vem sendo usado como uma alternativa ao CB, porém não apresenta um comportamento reforçante similar ao CB virgem (SAGAR, M., 2018). O rCB apresenta um alto percentual de cinzas e é heterogêneo em relação a estrutura e tamanho de partícula, o que pode influenciar em sua capacidade reforçante. Essa heterogeneidade pode ser atribuída à instabilidade do processo de pirólise e à variabilidade da borracha utilizada para sua produção, já que em um pneu são utilizados vários tamanhos diferentes de partícula de negro de carbono (COSTA, Sebastião M. R., 2022).

Uma formulação pneumática é composta basicamente por elastômeros, cargas como negro de carbono ou sílica, ativadores (At) e aceleradores de vulcanização (Ac) e enxofre. O óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico são amplamente utilizados em formulações devido ao poder que o estearato de zinco apresenta de ativar e promover o maior número de pontes de enxofre que formam a reticulação dos elastômeros (U.S. TIRE MANUFACTURERS ASSOCIATION (USTMA), 2020).

O ZnO é um óxido metálico produzido a partir de diferentes processos e é usado como ativador da vulcanização de compostos poliméricos. Apesar de necessário para o processo de vulcanização, sabe-se que partículas de zinco (Zn) podem impactar no crescimento de espécies de fitoplâncton marinho e apresentam um efeito tóxico em algumas espécies marinhas. Deste modo, têm sido feitas várias tentativas de minimizar a liberação desse material no meio ambiente (Thaptong, P., Boonbumrung, A., Jittham, P. et al., 2019). Por isso, a reintrodução do ZnO presente no rCB poderia ser uma forma de diminuir o risco de disposição do ZnO no meio ambiente.

1.2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi estudar as características do rCB e sua utilização em uma formulação para pneus. Além disso, avaliar variações das quantidades de ZnO nas formulações, e o impacto nas propriedades e na cinética de vulcanização dos materiais, devido à presença do zinco na superfície do negro de carbono pirolisado.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as propriedades físico-químicas do rCB e CB;
- Desenvolver formulações elastoméricas previstas na ASTM D 3182-21 à base de negro de carbono do tipo N550 e de rCB;
- Avaliar o efeito da adição de ZnO à formulação;
- Determinar os parâmetros cinéticos de vulcanização dos diferentes negros de carbono a diferentes concentrações de ZnO.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPONENTES DO PNEU

O pneu é composto por diversos materiais elastoméricos, metálicos e têxteis, necessários para a sua performance e segurança em diferentes condições de operação. Cada parte do pneu exige uma performance distinta que depende do tipo de solicitação à qual será exposta, por isso o pneu é composto por várias camadas de diferentes materiais (USTMA, 2020). Pode-se observar na Figura 1 os principais componentes presentes em um pneu:

Figura 1. Componentes de um pneu.



Fonte: Adaptado de BRIDGESTONE, [S.D.].

A banda de rodagem é a parte do pneu que entra em contato com o solo, logo é responsável pela tração e desgaste. O flanco atua na proteção da carcaça presente na parte lateral do pneu, além de proteger contra arranhões e colisões, ataques de ozônio e oxigênio e ataques químicos. Os cintos são responsáveis pela estabilidade e prover dirigibilidade ao pneu. A carcaça tem a função de manter o ar no pneu, mantendo-o inflado. O aro é responsável por conectar o pneu ao eixo do carro que recebe a tração do motor e move o veículo (U.S. TIRE MANUFACTURERS ASSOCIATION, 2020; MICHELIN, [S.D.]). Desta maneira, nota-se que os vários

componentes do pneu apresentam funções diferentes, a depender de onde se encontram.

2.2 MATÉRIAS PRIMAS DE FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

2.2.1 Elastômeros

De acordo com a NORMA ISO 1392, um elastômero é uma macromolécula que recupera rapidamente sua forma e dimensão inicial após cessar a aplicação de uma tensão. É um material polimérico, que, por sua vez, se caracteriza por uma cadeia de repetidas espécies de átomos ou grupos de átomos ligados entre si em quantidade suficiente para conferir um conjunto de propriedades que não variam bruscamente pela adição ou remoção de uma ou algumas unidades constitutivas (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Um elastômero é um polímero amorfo que apresenta Temperatura de Transição Vítreo (T_g) inferior à temperatura ambiente. A T_g é a temperatura na qual o polímero passa do seu estado vítreo para um estado viscoso. No estado vítreo, o polímero apresenta baixo movimento molecular, porém a partir do valor da T_g , o sistema passa a apresentar energia suficiente para que as moléculas do polímero adquiram maior mobilidade, deste modo se observa um comportamento mais maleável (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Materiais elastoméricos apresentam grande importância para formulações pneumáticas devido às suas características, imprescindíveis para pneus. Algumas delas sendo uma alta capacidade de absorver choque e energia vibracional, bem como a de resistir à deformação mesmo após a aplicação de forças em larga escala. Além disso, nos elastômeros observa-se também uma característica de impermeabilidade a líquidos e gases e uma boa resistência química (SUBRAMANIAM, Kanthappu, 2002).

Até o início do século XX, utilizava-se apenas borracha natural (NR) como elastômero, porém a partir dos anos de 1930, a borracha sintética foi finalmente produzida na Alemanha e sua produção foi crescendo ao longo dos anos. Tal crescimento levou a produção de borracha sintética a atingir 55% do mercado atual

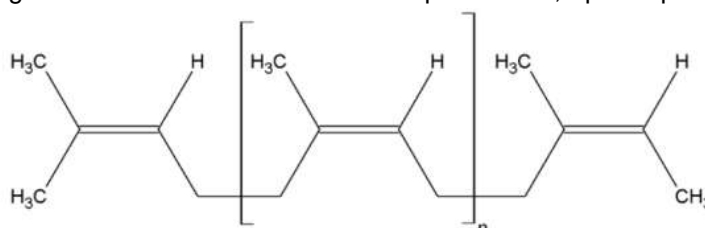
de elastômeros, o que equivale hoje a 15 milhões de toneladas (SUBRAMANIAM, Kanthappu, 2002).

Elastômeros naturais e sintéticos apresentam diferentes propriedades. Deste modo, ambos são utilizados na indústria pneumática a fim de se atingir às performances esperadas pelos pneus. Os tipos de elastômeros mais utilizados em formulações pneumáticas são a borracha natural (NR), polibutadieno (BR), borracha de butadieno-estireno (SBR), borracha de isobutileno isopreno (IIR) e borracha de bromobutil (BIIR) (USTMA, 2020).

2.2.1.1 Elastômeros Naturais

O elastômero natural é um polímero conhecido por apresentar uma característica de “alto-cis”. É formado pelo composto cis-1,4-poliisopreno, cuja estrutura está representada pela Figura 2 e provém principalmente da planta *Hevea brasiliensis*, originária do Brasil (WHITE, J.R., 2001).

Figura 2. Estrutura molecular do composto cis-1,4-poliisopreno.



Fonte: Adaptado de UFSC, 2023.

A NR apresenta uma estrutura altamente regular, devido a isso seu valor de Tg é bem baixo, em torno de -68°C . Suas propriedades são consideradas muito importantes para formulações pneumáticas, como boa resistência à tração e boa elasticidade, boa resistência ao calor até temperaturas em torno de 90°C e boa flexibilidade até temperaturas por volta de -55°C . Abaixo disso, a temperatura atinge valores muito próximos da temperatura de transição vítrea do material, com um comportamento vítreo. Por outro lado, a NR é um material que não possui uma boa resistência química (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Por se tratar de um componente natural, a NR apresenta outros componentes além do polímero, cujas quantidades variam a depender do processo de produção da borracha. Os elastômeros naturais utilizados na indústria pneumática são pertencentes aos grupos de Graus Convencionais, no qual está presente a borracha

de folhas fumadas nervuradas (RSS), e borrachas tecnicamente especificadas (TSR). Entre os dois produtos, a RSS apresenta um valor e nível de pureza superior, o que se deve ao seu processo de produção. Enquanto o TSR é produzido a partir da coagulação natural do látex proveniente da *Hevea brasiliensis*, exposto a impurezas e insetos presentes no meio ambiente, o RSS é produzido a partir da coagulação química do látex, que ocorre rapidamente e, por isso, diminui o tempo de exposição do material ao meio ambiente (WHITE, J.R., 2001).

A borracha natural apresenta excelente processabilidade apesar de apresentar uma alta dureza a temperaturas mais baixas de 100°C. Quando trabalhada, é possível chegar a valores de viscosidade aceitáveis. Além disso, apresenta características como um poder de aderência inerente à borracha e alta força quando crua, o que é muito importante na fabricação de pneus. Sua aderência garante que os componentes do pneu vão se manter juntos até o processo de cozimento e a força quando crua é importante para garantir que o pneu cru não se deforme. A característica da NR responsável pela força na borracha crua é a cristalização sob estresse (WHITE, J.R., 2001).

2.2.1.1.1 Borracha de folhas fumadas nervuradas (RSS)

O processo de fabricação de uma RSS é o mais antigo para processamento do látex proveniente da *Hevea brasiliensis* e ainda é usado devido à sua simplicidade, baixo custo e viabilidade. O material é obtido a partir da coleta do látex, seguida por uma peneiração e diluição, responsável por garantir a sedimentação das impurezas mais densas presentes no material. Reagentes como para-nitrofenol (PNP) são adicionados para prevenir o crescimento de mofo. Em seguida, o material diluído é transferido a tanques de coagulação com ácido fórmico ou ácido acético. Após a coagulação, o material passa por um processo de secagem em câmaras de ar quente (WHITE, J.R., 2001).

Após a produção da RSS, são examinadas e classificadas visualmente em relação à pureza conforme prescrito no Green Book da International Rubber Quality and Packing Conference under the Secretariat of the Rubber Manufacturers' Association Incorporated. Existem 6 possíveis classificações, de RSS1X a RSS5, onde RSS1X apresenta uma especificação com maior teor de pureza. A folha de RSS apresenta massa de 111 kg e é coberta com talco para evitar adesão entre as folhas (WHITE, J.R., 2001). Sua composição geral pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da borracha natural.

Componente	Porcentagem (%)
Polímeros	93 – 96
Cinzas	0,2 – 1,5
Água	0,1 – 0,5
Proteínas	1 – 3
Material orgânico	2 – 3
Impurezas	0,001 – 0,3

Fonte: Adaptado de SUBRAMANIAM, Kanthappu, 2002.

Apesar de ser um processo de produção ainda utilizado, apresenta um tempo de produção muito longo, podendo atingir até uma semana. Além disso, seu processo de classificação não garante uma especificação técnica, apenas visual. Devido a isso, percebe-se a importância da produção de uma Borracha Tecnicamente Especificada (WHITE, J.R., 2001).

2.2.1.1.2 Borrachas Tecnicamente Especificadas (TSR)

Uma TSR apresenta vantagens em relação a RSS em garantia de qualidade de importantes parâmetros técnicos, espaço mínimo de estoque, já que as balas produzidas de TSR chegam a 35 kg, e um processo de embalagem mais simples. Além disso, seu processo de produção é inferior a 24 horas. Uma TSR pode ter origem em vários países diferentes, e sua classificação depende do país onde a borracha foi produzida. Na Tabela 2 observa-se tal identificação (WHITE, J.R., 2001).

Tabela 2. Identificação de borrachas TSR.

País	Nomenclatura
Malásia	Standard Malaysian Rubber (SMR)
Indonésia	Standard Indonesian Rubber (SIR)
Tailândia	Standard Thai Rubber (STR)
Índia	Indian Standard Natural Rubber (ISNR)
Sri Lanka	Sri Lanka Rubber (SLR)
Singapura	Standard Singapore Rubber (SSR)

Fonte: Adaptado de WHITE, J.R., 2001.

Dentre as borrachas do tipo TSR, existem cinco tipos que se diferem em relação às composições e propriedades. Suas especificações são definidas segundo a Norma ASTM D 2227-96, presente na Tabela 3 (WHITE, J.R., 2001).

Tabela 3. Norma ASTM D 2227-96 para borrachas do tipo TSR.

Propriedade	L	CV	5	10	20
Impurezas (máx, %)	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20
Cinzas (máx, %)	0,60	0,60	0,60	0,75	1,00
Nitrogênio (máx, %)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Matéria volátil (máx, %)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Plasticidade inicial (mín)	30	-	30	30	30
Índice de retenção de plasticidade (PRI, mín, %)	60	60	60	50	40
Cor (escala Lovibond, máx)	6,0	-	-	-	-
Viscosidade Mooney	-	60 ± 5	-	-	-

L: cor clara

CV: viscosidade constante

Os números 5, 10 e 20 representam o máximo de impurezas permitido

Fonte: Adaptado de WHITE, J.R., 2001.

2.2.1.2 Elastômeros Sintéticos

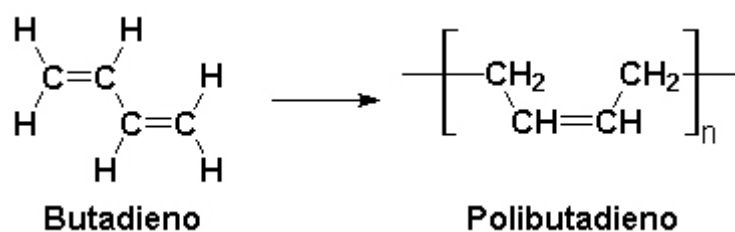
Os elastômeros sintéticos são compostos por cadeias poliméricas que podem ser produzidas a partir da polimerização em solução ou emulsão. O processo por solução tem crescido bastante ao longo dos anos e apresenta vantagens em relação ao processo por emulsão, como maior controle na polimerização, evita reações secundárias, é de mais fácil remoção dos catalisadores, entre outras (WHITE, J.R., 2001).

Os elastômeros sintéticos surgem devido a necessidade de desenvolvimento de materiais com propriedades que a NR não apresenta, como por exemplo uma boa resistência a oxigênio e ozônio e a altas temperaturas. Quando se trata de um polímero sintético, pode-se formular um material com monômeros específicos que apresentem determinadas características (WHITE, J.R., 2001).

2.2.1.2.3 Polibutadieno

A borracha de polibutadieno é obtida a partir da polimerização do 1,3-butadieno e é majoritariamente composta por cis-1,4-polibutadieno. A reação de formação do polímero está representada na Figura 3. Apesar de ser em sua maioria composta pelo polímero do tipo cis, apresenta também um certo percentual de produto trans e vinílico. Essas quantidades dependem bastante do catalisador utilizado na reação de polimerização e influenciam no valor de Tg do elastômero. Elastômeros com cerca de 96% de material cis apresentam uma Tg em torno de -90°C (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Figura 3. Reação de polimerização do 1,3-butadieno.



Fonte: Adaptado de CTB, [S.D.].

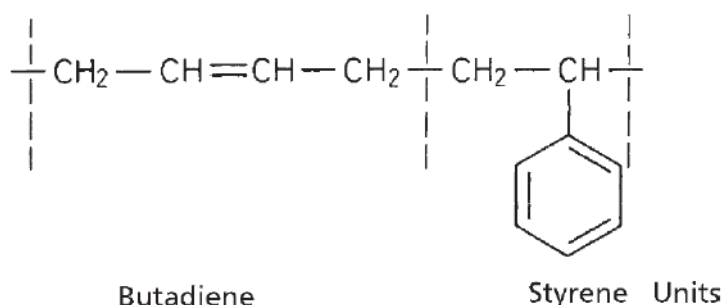
Quanto maior o conteúdo cis de material no polibutadieno, menor o empacotamento das cadeias poliméricas, o que resulta em um valor de Tg mais baixo, por volta de -100°C (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

O BR apresenta alta elasticidade, apesar de mais baixa que a da NR. Essa propriedade resulta em baixos valores de histerese, boa resistência à abrasão e alta flexibilidade a baixas temperaturas. Como resultado dos baixos valores de histerese, observa-se baixa aderência ao solo, não sendo recomendada a utilização de altos teores de BR na banda de rodagem do pneu (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

2.2.1.2.4 Borracha de butadieno-estireno

A borracha de butadieno estireno é a borracha sintética mais utilizada no mundo. É composta pelos monômeros butadieno e estireno, cujas estruturas estão representadas na Figura 4. O teor de estireno no SBR pode variar de 23,5 a 80%, dependendo das propriedades desejadas no composto produzido. Conforme o teor de estireno aumenta, se observa maior comportamento termoplástico (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Figura 4. Monômeros constituintes do SBR.



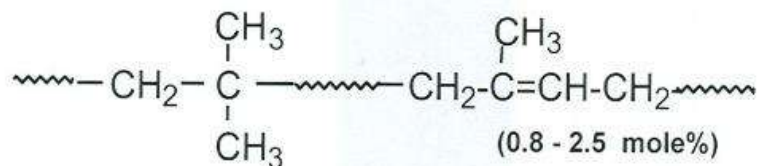
Fonte: Adaptado de WHITE, J.R., 2001.

O SBR é comumente utilizado em pneus de passeio, apresenta uma boa resistência a abrasão e melhor balanço entre custo, performance e processabilidade, quando comparado ao NR e BR. Além disso, o desgaste associado a compostos com SBR é menor em comparação a compostos com NR, além também de apresentarem melhor resistência à iniciação e propagação de cortes em relação aos dois tipos de elastômeros previamente citados. Um dos problemas associados à utilização de SBR é um colante fraco no material cru, o que pode trazer problemas no momento de fabricação de pneus (WHITE, J.R., 2001).

2.2.1.2.5 Borracha de isobutileno isopreno e borracha de bromobutil

A borracha de isobutileno isopreno e a borracha de bromobutil são borrachas butílicas e apresentam a estrutura presente na Figura 5 (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Figura 5. Estrutura molecular de borrachas butílicas.



Fonte: Adaptado de GOMES, Manuel Morato, [S.D.].

Borrachas butílicas apresentam baixos graus de insaturação, o que é responsável pela grande resistência a oxigênio, ozônio e calor. O processo de vulcanização de um composto depende de presença de insaturações na cadeia polimérica, por isso é necessária a adição de uma pequena quantidade de isopreno à borracha butílica (SUBRAMANIAM, Kanthappu, 2002).

O isopreno adicionado é necessário para se obter um grau de insaturação mínimo para vulcanização do produto, porém pode-se, além disso, adicionar um halogênio, como Cloro ou Bromo, para aumentar a cinética de vulcanização e a compatibilidade com outras borrachas (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

2.2.2 Cargas

Segundo a Norma ISO 1382:1996, uma carga é um ingrediente de composição sólida normalmente adicionado em altas quantidades às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou econômicas. As cargas podem ser do tipo reforçantes, a exemplo do negro de carbono convencional, ou de enchimento. As cargas de enchimento são utilizadas a fim de reduzir o custo do composto final (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

2.2.2.1 Negro de carbono

2.2.2.1.1 Processos de fabricação

O negro de carbono é uma carga largamente utilizada em formulações elastoméricas e pode ser produzido a partir de dois processos. O mais importante e utilizado hoje é um processo de combustão parcial, no qual o material sofre uma

decomposição termo oxidativa. O negro de carbono também pode ser fabricado por um processo de forno a óleo (DONNET, Jean-Baptiste, 1993).

O processo de produção por combustão parcial se caracteriza pela decomposição térmica do gás natural pelo processo de craqueamento composto por dois fornos. No primeiro ocorre a decomposição do gás natural em negro de carbono e hidrogênio. O material que sai do primeiro reator é resfriado e o CB proveniente dele é coletado a partir de um processo de filtração, enquanto o gás remanescente é utilizado como combustível para o segundo reator. Conforme o processo de craqueamento avança e o primeiro reator atinge temperaturas muito baixas para realização do processo de craqueamento, os dois reatores invertem a posição. O segundo reator realiza o craqueamento enquanto o primeiro é aquecido com o gás remanescente da filtração do produto de craqueamento. O negro de carbono obtido desse processo é pulverizado e peletizado para aumentar sua densidade aparente (EMISSION FACTOR AND INVENTORY GROUP (EFIG), 1995).

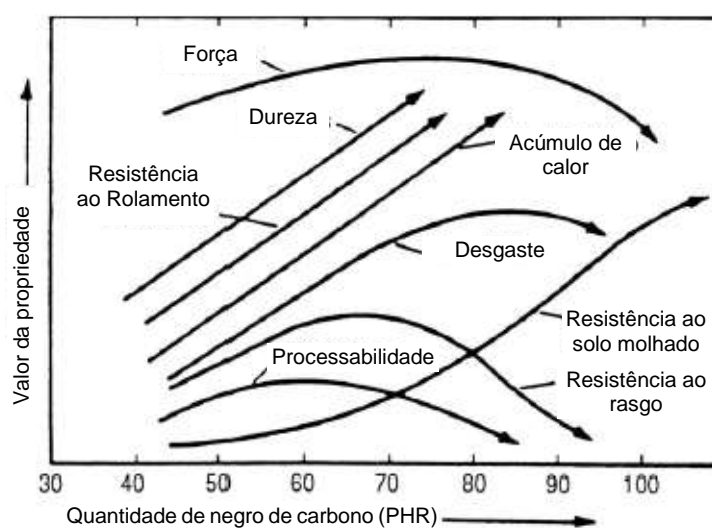
A emissão de gases poluentes ao meio ambiente é em grande parte proveniente da ventilação do processo. A quantidade de gases pode variar bastante com o tipo de negro de carbono fabricado. Para materiais com partículas menores, observa-se uma emissão de compostos orgânicos e monóxido de carbono (CO) maior, já que o rendimento do processo é menor, além disso a emissão de compostos de enxofre depende muito do teor de enxofre presente na alimentação. O sistema de ventilação emite óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e a porção não queimada da alimentação, além dos compostos orgânicos e CO (EFIG, 1995).

Já no processo de forno a óleo, um hidrocarboneto líquido aromático é adicionado continuamente à zona de combustão de um forno a gás natural, onde sofre uma decomposição, produzindo então negro de carbono. Após a finalização do processo de craqueamento, os gases que arrastam as partículas de carbono são resfriados até 230°C ao passar por trocadores de calor. O negro de carbono é separado do fluxo de gás por meio de um ciclone que realiza uma separação primária. Logo em seguida, passa por um filtro para separação final. O negro de carbono obtido desse processo é pulverizado e peletizado assim como no processo de produção por combustão parcial. Os gases poluentes emitidos no processo de forno a óleo são, como no outro processo, em sua maior parte, provenientes do sistema de ventilação (EFIG, 1995).

2.2.2.1.2 Propriedades e aplicações

As características primárias do negro de carbono e suas quantidades são responsáveis pelas propriedades dos compostos utilizados na indústria pneumática (DONNET, Jean-Baptiste, 1993; ERMAN, Burak, 1978). A figura 6 ilustra os efeitos gerais do impacto do aumento da quantidade em partes por cem de elastômeros (PHR) de negro de carbono nas propriedades dos compostos.

Figura 6. Efeitos do aumento do teor de Negro de Carbono nas propriedades dos compostos elastoméricos.



Fonte: Adaptado de ERMAN, Burak, 1978.

O negro de carbono é uma carga reforçante convencional utilizada para melhoria das propriedades dos compostos poliméricos, como bem visto na Figura 6. Além disso, ao longo dos anos tem havido um crescente interesse na utilização de compósitos com propriedades condutivas em células de combustível, em sensores elétricos para impressão 3D, entre outros (SZADKOWSKI, Bolesław, 2020; LEIGH, Simon J, 2012). Uma propriedade observada no negro de carbono é a condutividade elétrica, desta maneira pode ser utilizado nos compósitos a fim de aumentar a condutividade do produto obtido.

2.2.2.1.3 Nomenclatura

A nomenclatura dos negros de carbono segue a Norma ASTM D 1765-96, onde o primeiro caractere é a letra N ou S e identifica o tipo de cinética de vulcanização do negro. A letra N se traduz por uma cinética normal de vulcanização, já a letra S

significa uma cinética lenta de vulcanização. O segundo caractere é um algarismo de 0 a 9 e indica o valor da área superficial, como pode ser observado na Tabela 4 (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Tabela 4. Significado do segundo caractere na nomenclatura ASTM de um negro de carbono.

Segundo caractere	Área Superficial média (BET) (m ² /g)
0	>150
1	121 a 150
2	100 a 120
3	70 a 99
4	50 a 69
5	40 a 49
6	33 a 39
7	21 a 32
8	11 a 20
9	0 a 10

Fonte: Adaptado de GOMES, Manuel Morato, [S.D.].

Finalmente, o terceiro caractere sinaliza a estrutura do negro de carbono, seguindo a seguinte regra:

Para uma nomenclatura do tipo Nabc:

Quando $b > a$, o negro de carbono apresenta uma alta estrutura

Quando $b < a$, o negro de carbono apresenta uma baixa estrutura

Quando $b = a$, o negro de carbono apresenta uma média estrutura

2.2.2.1.4 Características

O negro de carbono convencional é caracterizado pelo seu tamanho de partícula, sua área superficial específica, sua estrutura e finalmente por sua atividade superficial. A nomenclatura dos *grades* de negro de carbono seguem a norma ASTM D 1765-96 (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

2.2.2.1.4.1 Tamanho da partícula

A menor unidade do negro de carbono na indústria é denominada por agregado, que está representada na Figura 7. O agregado é constituído por partículas de negro de carbono em uma estrutura contínua considerada gráfica (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]; DONNET, Jean-Baptiste, 1993).

Figura 7. Morfologia do Negro de Carbono.



Fonte: Adaptado de GOMES, Manuel Morato, [S.D.].

O poder reforçante do negro de carbono está muito relacionado ao tamanho da partícula. Quanto maior esse tamanho, maior o efeito reforçante do material (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Apenas com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode-se determinar de modo direto a dimensão das partículas do Negro de Carbono. Indiretamente existe o método conhecido como poder de coloração, definido pela Norma ASTM D 3265-90 e se relaciona inversamente com o diâmetro do agregado (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

Alguns dos efeitos da diminuição do tamanho da partícula do negro de carbono observado nas performances do pneu são o aumento na resistência a abrasão e na força de rasgo, uma queda na resiliência e um aumento na histerese e no acúmulo de calor (ERMAN, Burak, 1978).

2.2.2.1.4.2 Área superficial específica

A área superficial do CB é considerada a superfície disponível para interagir com as moléculas de borracha. Existem dois tipos de área superficial específica, a total e a não porosa. A área superficial total pode ser medida pelo procedimento BET, definido pela Norma ASTM D 4820-96, enquanto a área superficial não porosa considera a perda da área superficial total na formação de uma ponte entre duas partículas de negro de carbono para obtenção do agregado. A área superficial específica não porosa pode ser medida pelo método com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), definido pela Norma ASTM D 3795 (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

2.2.2.1.4.3 Estrutura

A estrutura do CB está relacionada ao modo como as partículas do negro de carbono se organizam na forma do agregado e é medida pelo método de Índice de Absorção de Óleo (OAN), definido pela Norma ASTM D 2414-04 (SUBRAMANIAM, Kanthappu, 2002; GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

A estrutura do negro de carbono obtida no reator de fabricação é altamente dependente da formação e concentração de partículas sólidas, que, por sua vez, dependem da concentração do vapor de alimentação: quanto mais concentrado em oxigênio, maior a estrutura final do negro de carbono (DONNET, Jean-Baptiste, 1993).

2.2.2.1.4.4 Atividade superficial

A atividade superficial do negro de carbono é uma característica muito importante a ser considerada nas formulações elastoméricas. Essa propriedade está ligada à presença de grupos ativos na superfície do negro de carbono, que apresentam o potencial de realizar reações químicas com a borracha. Quanto maior a quantidade desses grupos, maior a atividade superficial do negro de carbono (GOMES, Manuel Morato, [S.D.]).

A atividade superficial pode ser chamada também de capacidade de adsorção e é uma das causas do efeito de *bound rubber*. Esse efeito é definido como a parte de borracha não vulcanizada que não pode ser extraída por solvente e pode ser uma medida da atividade superficial do negro de carbono (DONNET, Jean-Baptiste, 1993).

2.2.2.2 Cargas “verdes”

Anteriormente, foi mencionado que o negro de carbono convencional é proveniente de fontes não sustentáveis e renováveis, por isso vem-se estudando cargas que apresentem o mesmo teor reforçante apresentado pelo CB. Deste modo, é plausível considerar a utilização de pneus em fim de vida para recuperação do seu negro de carbono.

Outra problemática que seria mitigada com a utilização do ELT seria a recuperação das matérias primas, além do benefício de redução de custo associado à sua utilização.

Dois dos materiais que vem sendo estudados são o *Micronized Rubber Powder* (MRP) e o rCB. Apesar de os dois serem provenientes do ELT, se diferenciam nas propriedades e em seus modos de produção.

O MRP é produzido a partir de um processo criogênico do ELT a uma temperatura abaixo da Tg do polímero (ROSENMYER, [S.D.]). Já o rCB é produzido a partir de um processo de pirólise dos ELT, como já mencionado anteriormente, e em sua composição é conhecida a presença de óxido de zinco. Sabe-se também que o rCB apresenta entre 6 e 20% de cinzas em sua composição (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021).

2.2.3 Enxofre e Ativadores da Vulcanização

O processo de vulcanização da borracha ocorre por meio da adição de enxofre à formulação elastomérica. O enxofre é responsável por realizar a reticulação das cadeias poliméricas em uma condição de alta temperatura e pressão (DATTA, R.N., 2002).

Além do Enxofre, é também adicionado óxido de zinco e ácido esteárico, que, quando combinados, formam o estearato de zinco, componente responsável pela ativação da reação de vulcanização (DISHOVSKY, Nikolay, 2017). Como já citado anteriormente, o Óxido de Zinco é tóxico para algumas espécies marinhas, impactando nas suas taxas de crescimento (MILLER, Robert J., 2010).

2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PNEU

O processo de produção de um pneu se inicia na formulação de uma mistura que represente as propriedades necessárias para garantir a performance desejada do

pneu. Após a formulação, passa-se para a etapa de fabricação da mistura, que compõe das etapas de mistura, extrusão, montagem e cozimento (ERMAN, Burak, 1978).

2.3.1 Processo de Mistura

As matérias primas da formulação elastomérica do pneu geralmente são misturadas em no mínimo duas etapas. Inicia-se com a adição do elastômero, carga, óxido de zinco e ácido esteárico, junto também de quaisquer antiozonantes e antioxidantes necessários na mistura. Após a finalização da mistura, o composto sai a uma temperatura por volta de 160°C. Na segunda parte do processo de mistura, adiciona-se o enxofre, responsável pela vulcanização do composto. A segunda etapa de mistura ocorre a uma temperatura mais baixa que a primeira fase, chegando ao limite máximo de 110°C, o que garante que a mistura não comece a vulcanizar no misturador (HANNON, Martin J., 1997).

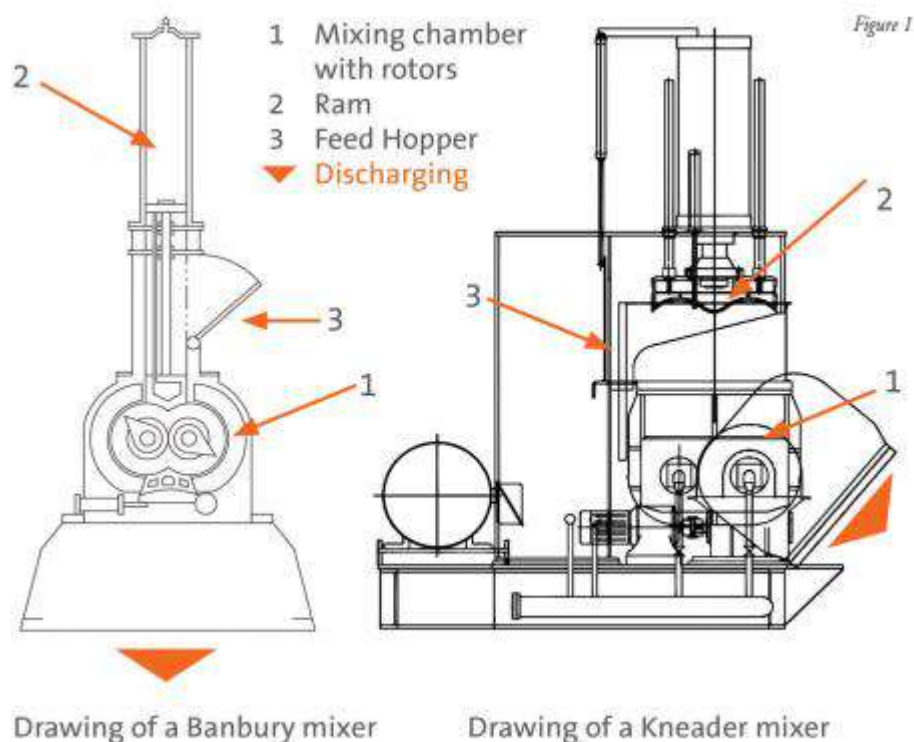
O processo de mistura tem como maior função a obtenção de uma dispersão uniforme das matérias primas no composto final atingindo-se as propriedades necessárias para esse composto considerando a taxa de cisalhamento no equipamento responsável pela mistura (HANNON, Martin J., 1997; ERMAN, Burak, 1978).

Algumas características no processo de mistura variam para cada composto fabricado, são elas o período de trabalho, conhecido como ciclo da mistura, temperatura de trabalho, velocidade de mistura e ordem de adição dos produtos (ERMAN, Burak, 1978).

O equipamento utilizado para realizar a mistura das matérias primas se chama misturador e pode ser do tipo interno ou de rolos. Dentre os misturadores internos (MI), se destacam o Misturador Banbury e Kneader. Os dois tipos apresentam estruturas muito similares, sendo compostos por uma câmara de mistura com rotores, um peso flutuante, também chamado de pilão, e uma tremonha para alimentação (SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.]).

Uma diferença observada entre os dois tipos de MI é o mecanismo de saída das misturas. No Banbury a mistura sai por uma porta de saída e vai direto para o misturador a rolos, enquanto no Kneader a mistura sai direto pela câmara de mistura (SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.]). As estruturas dos dois tipos de misturador interno podem ser visualizadas na Figura 8.

Figura 8. Diferentes estruturas de um Misturador Interno.

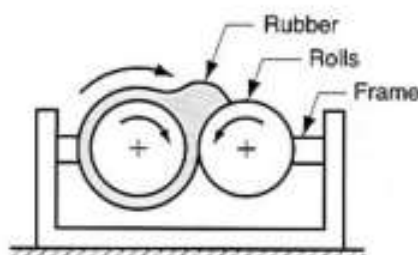


Fonte: Adaptado de SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.].

Apesar de apresentarem estruturas muito parecidas, os dois equipamentos apresentam diferenças importantes que devem ser consideradas para o tipo de aplicação industrial desejada (SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.]).

Além dos misturadores internos, há também os misturadores externos (ME). O misturador externo é composto por dois rolos que giram em direções opostas com um espaço entre eles que pode ser modificado. Apesar de os misturadores externos apresentarem maiores forças de cisalhamento, o que levaria a maiores níveis de dispersabilidade, são preteridos em relação aos misturadores internos pelo maior risco de se ter um espalhamento das matérias primas, o que levaria a um ambiente não seguro de trabalho (SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.]). A estrutura de um misturador externo pode ser observada na Figura 9.

Figura 9. Estrutura de um Misturador Externo.



Fonte: Adaptado de SAPKOTA, Janak, 2011.

O misturador externo, apesar de não ser comumente utilizado para o início do processo de mistura, é muito utilizado como uma etapa subsequente. O composto produzido no misturador interno segue para o externo onde vai ser moldado no formato de uma chapa. Após o ME, o material segue para a máquina de descarga, onde vai ser identificado, mergulhado em um agente anti-colante, resfriado e finalmente cortado e estocado para utilização (SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.]).

2.3.2 Processo de Extrusão

Após a fabricação dos materiais na etapa de mistura, deve-se produzir os componentes do pneu, como a banda de rodagem e o flanco. Para isso, utiliza-se uma extrusora que vai dar a forma aos componentes finais. A extrusão pode ser do tipo a quente ou a frio (ERMAN, Burak, 1978).

Uma extrusão a quente se diferencia da extrusão a frio pela adição da mistura em rolos a altas temperaturas, seguido por um funil de alimentação para finalmente ser adicionado à câmara onde se encontra o parafuso de extrusão. No processo a frio, a alimentação se dá direto no sistema de extrusão (ERMAN, Burak, 1978).

O processo de extrusão se inicia a partir da alimentação do material à câmara de extrusão. Esse material vai ser empurrado pelo parafuso de extrusão até a lâmina, onde o perfil desejado do produto é obtido (ERMAN, Burak, 1978).

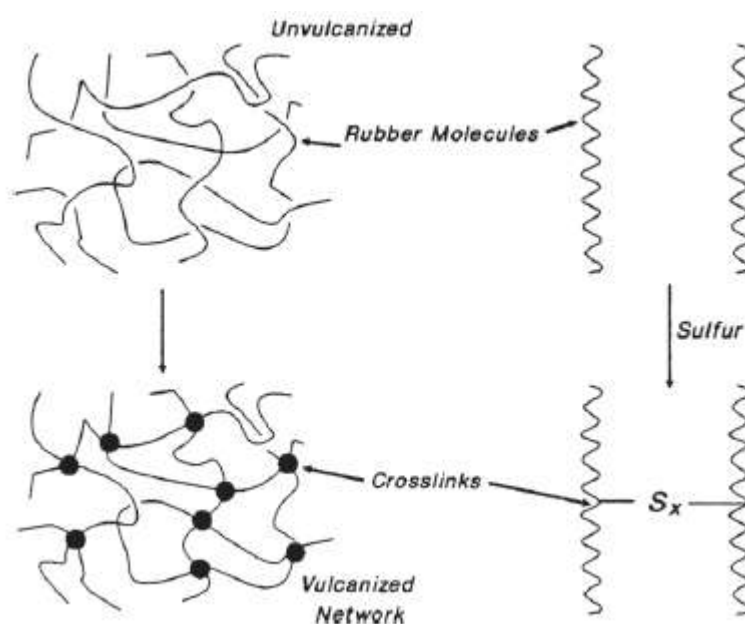
2.3.3 Processo de Montagem

Depois da extrusão, os materiais são finalmente empilhados na ordem específica, da parte interna para a externa para dar forma ao produto. Nesse momento, é possível visualizar o formato final do pneu, é a última etapa antes do seu cozimento (USTMA, 2020).

2.3.4 Processo de Cozimento

O processo de cozimento do pneu é caracterizado pela etapa de vulcanização da borracha. Na vulcanização, se observa a formação de ligações covalentes entre as moléculas dos compostos elastoméricos, como pode ser observado na Figura 10. A borracha passa por uma mudança do estado plástico ao estado elástico. Esse processo ocorre em uma prensa a altas temperaturas e pressões (DATTA, R.N., 2002; SHIBATA FENDER TEAM, [S.D.]).

Figura 10. Reação de vulcanização da borracha com Enxofre.



Fonte: Adaptado de ERMAN, Burak, 1978.

O processo de vulcanização da borracha foi inicialmente desenvolvido por Charles Goodyear, no ano de 1839. Apesar de se observar melhora nas propriedades do material, observava-se necessidade muito grande de tempo para que a vulcanização ocorresse. Ao longo dos anos, esse processo foi evoluindo e outros materiais passaram a ser adicionados para a vulcanização, a exemplo dos aceleradores e ativadores da vulcanização (DATTA, R.N., 2002).

As propriedades que o material apresenta após o cozimento dependem de vários fatores, como a quantidade de enxofre adicionada ao composto, o tipo de elastômero do composto e o sistema de vulcanização escolhido. Esse último é determinado a partir da relação entre a quantidade de aceleradores na formulação do composto e a quantidade de enxofre (DATTA, R.N., 2002).

Existem três diferentes sistemas de vulcanização: são eles o Sistema Eficiente (EV), Semi-eficiente (SEV) e Convencional (CV). A relação entre a quantidade de enxofre e acelerador de cada sistema pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5. Sistemas de vulcanização com Enxofre.

Tipo de sistema	S (PHR)	Ac (PHR)	Razão Ac/S
CV	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
SEV	1,0 – 1,7	2,4 – 1,2	0,7 – 2,5
EV	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 – 12

Fonte: Adaptado de DATTA, R.N., 2002.

Diante de sistemas diferentes, é esperado um impacto na quantidade e tipo de ligações de enxofre. Em um sistema Convencional, onde a quantidade de enxofre é maior comparativamente à de aceleradores, se observa um maior teor de ligações polisulfídicas. Essa maior quantidade de enxofre é responsável pelas diferentes propriedades que os materiais apresentam após o cozimento, como resistência à fadiga, acúmulo de calor e resistência ao rasgo (DATTA, R.N., 2002).

É necessário levar em consideração que, em uma prensa, a temperatura não é igual em todos os pontos, logo os materiais não apresentam uma temperatura única, ao mesmo momento. Portanto, para se realizar um processo de cozimento eficiente, que atenda a todos os materiais do pneu, os sistemas de vulcanização de cada material devem ser adaptados, bem como a temperatura da prensa, pressão e tempo de prensa.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

As formulações foram baseadas segundo a Norma ASTM relativa à formulação de misturas negras para pneus à base de borracha natural. O documento técnico referido é a Norma ASTM D 3182-21. Os materiais que compõem as formulações estão listados na Tabela 6, com seus respectivos fornecedores:

Tabela 6. Materiais constituintes das formulações elastoméricas e seus respectivos fornecedores.

Matéria prima	Fornecedor
Borracha Natural	Braslatex
Negro de Carbono virgem (N550)	Cabot Mauá
rCB (PX500)	Polimix Ambiental
Óxido de Zinco	Bras Óxidos
Ácido Esteárico	Simestearina
Enxofre	Cabotex
TBBS	Sunsine

Fonte: Autoria própria.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Análise das estruturas das cargas negras N550 e rCB

3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A caracterização morfológica das cargas negras (rCB e N550) foi realizada pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). O MEV é um instrumento que possibilita a produção de imagens com alta ampliação e resolução e suas imagens são uma transcodificação da energia emitida pelos elétrons (LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISES (LMIC), [S.D.]).

A Microscopia Eletrônica de Varredura pode ser associada à Espectroscopia por Energia Dispersiva para a caracterização microscópica dos materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de nível energético. Quando retornam para sua posição inicial, liberam a energia adquirida em um comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV é capaz de medir a energia associada a esse elétron. Como cada elétron de cada átomo apresenta uma energia específica, pode-se determinar os elementos químicos que estão presentes no local de aplicação do feixe para identificação do mineral presente na superfície do material observado.

As análises foram realizadas utilizando o MEV de bancada da Hitachi à ampliação de 180x, no LABTeR, na UFRJ.

3.2.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização química das cargas negras (rCB e N550) foi realizada por FTIR a partir das amostras previamente maceradas. Os espectros foram coletados na faixa da região de $4000-650\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} . com o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), no equipamento PerkinElmer Spectrum IR, do LABTeR. Esta técnica de caracterização é responsável por analisar a presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância. A análise é realizada em um espectrômetro de infravermelho (IV) equipado com um interferômetro de Fourier. A amostra da borracha vulcanizada é exposta a um feixe de luz IV, que interage com as moléculas da amostra, causando absorção em frequências específicas correspondentes às vibrações moleculares.

3.2.1.3 Termogravimetria (TGA)

A caracterização térmica das cargas negras (rCB e N550) foi realizada por Termogravimetria em atmosfera oxidante (ar sintético), utilizando uma faixa de temperatura de 20 a 700°C e velocidade de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A análise foi realizada no equipamento Analisador Termogravimétrico – TA Instruments, modelo Q50. Esta técnica apresenta como resultado a variação mássica em relação à temperatura.

O ensaio de TGA é muito importante para se determinar a faixa de temperatura em que o composto apresenta uma composição estável, além disso, pode-se obter os perfis de decomposição obtidos.

3.2.2 Formulação

As formulações preparadas segundo a Norma ASTM D 3182-21 foram caracterizadas pela cinética de vulcanização. O ensaio teve como objetivo a comparação das propriedades dos compostos antes e após seu cozimento. O ensaio foi realizado em triplicata, e as quantidades de cada composto estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7. Formulações do primeiro experimento realizado.

Matéria prima	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
Borracha natural	100	100	100	100
Negro de carbono (N550)	30	-	30	-
rCB (PX500)	-	30	-	30
Óxido de zinco	6	6	-	-
Ácido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre	3,5	3,5	3,5	3,5
TBBS	0,7	0,7	0,7	0,7

As quantidades de cada matéria prima estão em base de partes por 100 de elastômeros

Fonte: Autoria própria.

Um segundo ensaio foi realizado para diferentes quantidades de óxido de zinco nas formulações, com base na Norma ASTM D 3182-21. Nesse caso, o ensaio foi realizado em duplicata. As formulações realizadas podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8. Formulações do segundo experimento realizado.

Matéria prima	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7	Experimento 8
Borracha Natural	100	100	100	100

Negro de Carbono (N550)	30	-	30	-
rCB (PX500)	-	30	-	30
Óxido de Zinco	4	4	2	2
Ácido Esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre	3,5	3,5	3,5	3,5
TBBS	0,7	0,7	0,7	0,7

As quantidades de cada matéria prima estão em base de partes por 100 de elastômeros

Fonte: Autoria própria.

Um último ensaio foi realizado para análise da cinética de vulcanização a diferentes temperaturas para as mesmas formulações do primeiro experimento. O ensaio também foi realizado em duplicata.

3.2.3 Preparo das amostras

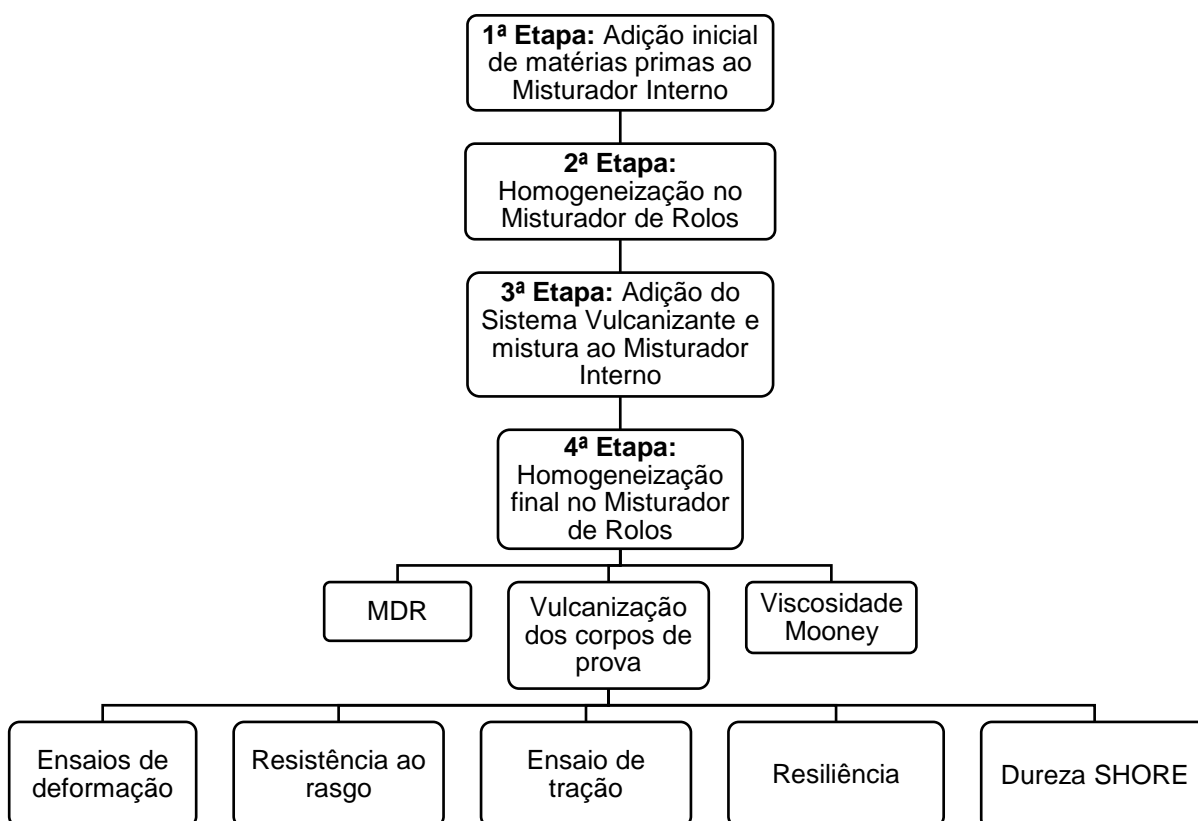
A fim de se obter os compostos necessários na formulação elastomérica pneumática, foi realizado um processo de mistura das matérias primas. A mistura foi realizada em quatro etapas, com início do trabalho em um mini-Banbury de 1,5 litro, do modelo Farrel, seguido de um protótipo de misturador de rolos de modelo Farrel. Na primeira etapa houve a adição de quase todas as matérias primas, à exceção do enxofre e aceleradores, no mini-Banbury, onde foram misturados por um tempo total de 200 segundos.

Seguida da etapa inicial de mistura, foi realizada uma segunda etapa de trabalho do material com o objetivo de realizar sua homogeneização. Essa segunda etapa foi realizada no misturador de rolos, com um posterior descanso das misturas no total de 1 hora. Uma terceira etapa de mistura foi a adição do material ao misturador interno junto com enxofre e aceleradores. Uma atenção especial ao tempo e temperatura dessa etapa é muito importante para garantir que o material não será pré-vulcanizado. O trabalho se deu por um tempo total de 60 segundos à temperatura máxima de 110°C.

A quarta e última etapa foi realizada passando a mistura pelo misturador externo uma segunda vez, seguido de um descanso de 24 horas a temperatura ambiente, sem controle de umidade. Finalmente, para as análises de propriedades do

material cozido, foi necessário realizar a vulcanização dos compostos. A Figura 11 apresenta a metodologia dos experimentos realizados.

Figura 11. Fluxograma dos ensaios realizados.



Fonte: Autoria própria.

3.2.4 Análises das propriedades dos compostos

Foi realizada análise das propriedades reométricas dos compostos a fim de se avaliar suas processabilidades e perfil de vulcanização. A influência do rCB e do óxido de zinco nas formulações elastoméricas produzidas também foi analisada pela caracterização das propriedades mecânicas.

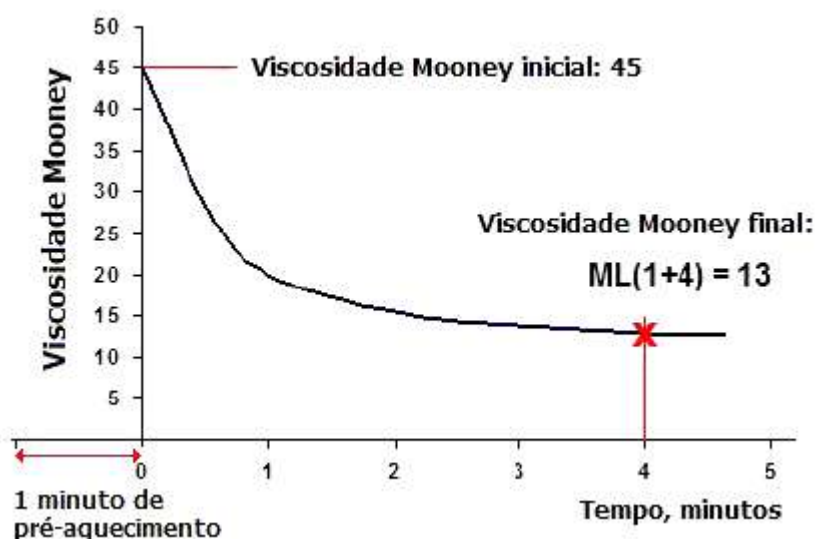
3.2.4.1 Propriedades Reométricas

3.2.4.1.5 Viscosidade Mooney

A análise de viscosidade Mooney segue a Norma ABNT NBR ISO 289, que parte do princípio da análise do torque aplicado a um disco metálico rotativo em uma câmara cilíndrica e formada por cavidade estanque preenchida por borracha.

A medida tem como resultado o valor da resistência oferecida pela borracha à rotação, por isso, é uma medida que apresenta uma grande relação com o tamanho das cadeias moleculares. O resultado da medida é expresso em unidades de viscosidade Mooney (MU), que equivale a um torque de 0,083 N*m (ABNT, 2010). O ensaio foi realizado no equipamento Mooney MV-2000 por 5 minutos, sendo um de aquecimento inicial da amostra, a 100°C. Uma curva de viscosidade padrão pode ser observada na Figura 12.

Figura 12. Curva de viscosidade Mooney.



Fonte: Adaptado de CTB, [S.D.].

A viscosidade Mooney é uma propriedade muito importante para análise da processabilidade do material antes do cozimento. Apesar de não apresentar um impacto no material cozido, sabe-se que é um parâmetro muito importante na indústria, já que materiais com altos valores de viscosidade podem ser difíceis de ser trabalhados.

3.2.4.1.6 Reometria de Disco Oscilante (MDR)

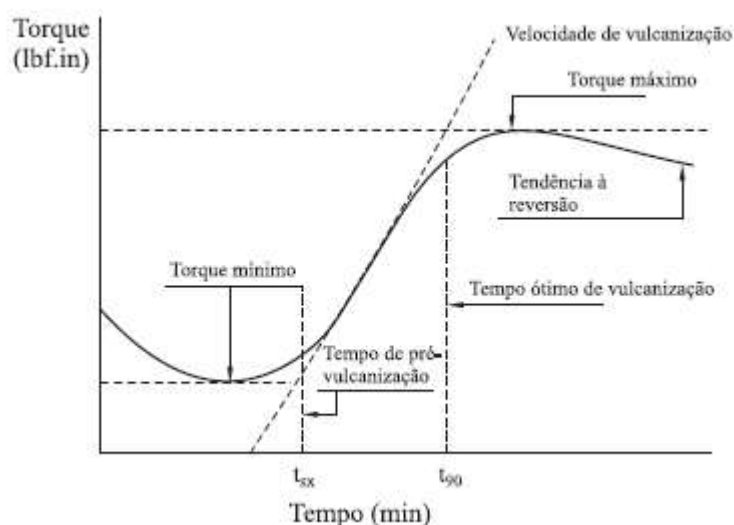
A análise MDR foi realizada para todos os compostos às temperaturas de 130°, 150° e 170°C, a fim de se obter as informações relativas às suas cinéticas de vulcanização e é utilizada para se determinar o tempo ótimo de cozimento do material. A análise seguiu a Norma ASTM D 5289.

O método se baseia na adição de uma amostra a uma cavidade fechada a uma temperatura elevada. A cavidade é composta por duas lâminas, sendo uma fixa e a outra rotativa. O movimento observado é sinusoidal e ocorre em um eixo central a uma baixa amplitude, ocasionando uma deformação sinusoidal alternada no material e um torque de cisalhamento sinusoidal que depende da rigidez do composto (ASTM, 2019).

A rigidez do material cresce conforme sua vulcanização avança e observa-se a finalização do teste ao se atingir o equilíbrio ou um valor pré-determinado ou ao se observar uma reversão no cozimento do material, que resulta na diminuição dos valores de torque.

As análises foram realizadas no equipamento MDR 2000, em três temperaturas diferentes: 130°, 150° e 170°C, por 60 minutos. Associado ao MDR, há o Software Enterprise, responsável por fornecer os resultados dos parâmetros cinéticos. Uma curva típica de uma análise MDR pode ser observada na Figura 13.

Figura 13. Gráfico padrão de torque por tempo na Análise MDR.



Fonte: Adaptado de Guerra, 2004.

Os parâmetros obtidos das análises foram t_{10} , t_{20} , t_{50} , t_{80} , t_{90} e t_{100} , cujos valores representam os percentuais de vulcanização do composto. Além disso, obteve-se o valor de torque mínimo (M_l) e máximo (M_h) e os parâmetros t_{s1} e t_{s2} . Os valores de torque representam o reforço que o material apresenta e sabe-se que o valor de M_h se correlaciona muito bem com o resultado do teste de deformação a 10% (DATTA, 2002).

Os valores de t_{sx} representam o aumento de x unidades de torque acima do valor de ML. O resultado de t_{s1} determina a quantidade de tempo que o material pode ser trabalhado antes de iniciar a pré-vulcanização.

3.2.4.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas analisadas após a vulcanização da formulação elastomérica representam as propriedades finais do composto no pneu cozido. O processo de vulcanização foi realizado em uma prensa do tipo Hidraemark à temperatura de 150°C pelo tempo total de 30 minutos.

3.2.4.2.1 Ensaio de deformação

Os ensaios de deformação foram realizados com base na Norma ASTM D 412-16. Tais ensaios tem como objetivo a análise das forças necessárias para a deformação das amostras. Os testes foram realizados para deformações de 10, 100 e 300%, a fim de se analisar os impactos nos valores de módulo de Young para as diferentes formulações propostas para baixa, média e alta deformação. Os ensaios ocorreram à temperatura de 40°C e frequência constante de 1 Hz.

Os ensaios de deformação foram realizados utilizando o equipamento Rubber-Process-Analyzer (RPA2000) da Alpha Technologies, que permite uma análise muito detalhada e confiável do comportamento dinâmico do material vulcanizado. O equipamento utilizado para o teste pode ser observado na Figura 14. Uma vantagem desse ensaio é seu tempo de duração, muito menor que os ensaios de propriedades dinâmicas usuais (FRÖHLICH, J., 2005).

Figura 14. Equipamento RPA, da Alpha Technologies.



Fonte: Adaptado de ALPHA TECHNOLOGIES, [S.D.].

O valor do módulo para pequenas deformações é resultante das ligações carga-carga dos agregados. Tal ligação se caracteriza por ser uma interação do tipo dipolo induzido-dipolo induzido de Van der Waals. Conforme a deformação aumenta, as ligações carga-carga são quebradas, então o efeito observado relativo à rede de ligações carga-carga é bem menor, observando-se então um maior efeito das ligações carga-elastômero, ocasionando o efeito Payne (BEZERRA, Fernando de O., 2013).

No entanto, para valores de deformação maiores, observa-se um maior efeito da rede de vulcanização, formada no momento do cozimento do material. A vulcanização é responsável pelo aumento do módulo de elasticidade do material e suas ligações apresentam uma alta energia associada.

3.2.4.2.2 Resistência ao rasgo

A análise de resistência ao rasgo seguiu a Norma ASTM D 624-00. O teste se baseia na aplicação de uma deformação a um material a uma taxa constante, e mede a força necessária para romper, iniciar ou propagar um rasgo através do material polimérico cozido (ASTM, 2000). O ensaio foi realizado utilizando o equipamento EMIC DL 500. A Figura 15 demonstra como o ensaio é realizado.

Figura 15. Análise de Resistência ao Rasgo.



Fonte: Adaptado de CTB, [S.D.].

A análise de resistência ao rasgo é altamente dependente da dispersão do negro de carbono no material e de sua homogeneização. Um menor valor de resistência ao rasgo pode significar que os materiais não estão bem dispersos na mistura, e, por isso o composto apresenta pontos de fragilidade. O modo como o rasgo se propaga é um indicativo do grau de homogeneização do composto.

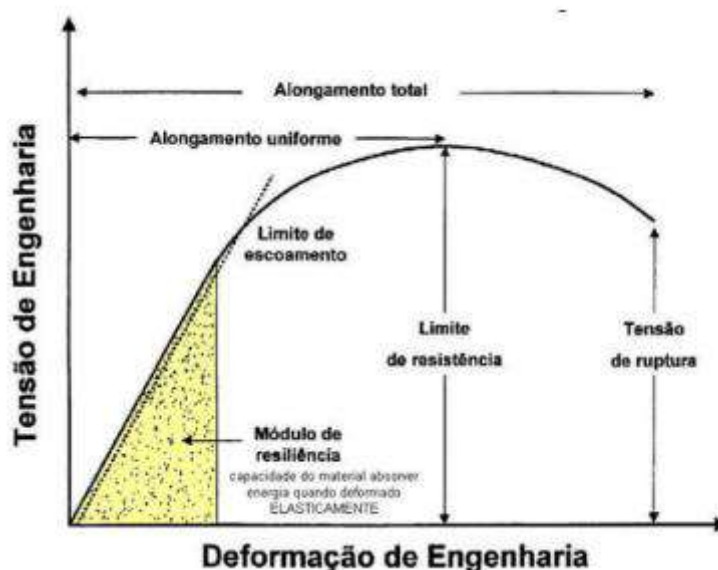
A resistência ao rasgo é, portanto, uma propriedade muito importante de ser analisada em formulações poliméricas, já que representa a capacidade que o material cozido no pneu possui de resistir à agressão quando é atingido por algum material perfurocortante.

3.2.4.2.3 Ensaio de tração

O ensaio de tração seguiu a Norma ASTM D 638-22. O teste se baseia no esticamento das amostras até sua ruptura, obtendo-se assim o resultado da carga necessária para o rompimento, bem como seu alongamento máximo (ASTM, 2022). Essa análise é utilizada para se determinar o limite de tensão ao qual o material pode ser exposto até se romper e foi realizado no equipamento EMIC DL 500.

O ensaio de tração possibilitou a construção do gráfico de tensão versus deformação, representado na Figura 16.

Figura 16. Curva tensão versus deformação.



Fonte: Adaptado de GONÇALVES, Eduardo, 2021.

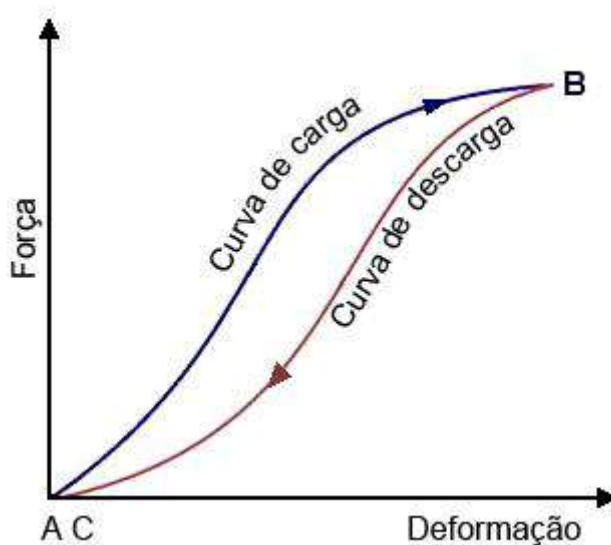
3.2.4.2.4 Resiliência

A medida de resiliência seguiu a Norma ASTM D 2632-15. A análise é realizada ao se soltar um êmbolo de metal ao encontro de uma amostra de borracha. A altura em que o êmbolo é solto e a altura para qual ele retorna são medidas. A razão entre as duas alturas referidas é chamada de resiliência e representa a quantidade de energia restaurada após o choque com a amostra. A resiliência é inversamente proporcional à fração viscosa do material polimérico (ASTM, 2015).

A quantificação da resiliência é utilizada para determinar a perda dinâmica de energia, a histerese, após o choque com o material. A borracha é um material que apresenta um comportamento viscoelástico. Quanto maior o seu módulo viscoso, maior sua capacidade de dissipar energia. Em um pneu cozido, essa perda de energia apresenta uma relação direta com a resistência que o pneu apresenta ao rolamento, o que impacta diretamente no consumo de combustível.

A Figura 17 apresenta o gráfico de histerese de um material viscoelástico. A curva de carga representa a energia fornecida na fase inicial e a curva de descarga representa a energia restituída pelo material na fase final.

Figura 17. Curva de carga e descarga para um material viscoelástico.



Fonte: Adaptado de CTB, [S.D].

3.2.4.2.5 Dureza SHORE

A análise de dureza SHORE foi realizada segundo a Norma ASTM D 2240 utilizando-se um durômetro do tipo Shore-A, modelo Wallace H14/2. Tal procedimento é utilizado para determinação da dureza de indentação de uma substância polimérica vulcanizada (ASTM, 2015). A medida de dureza SHORE se relaciona com o nível de reforço do material, portanto é uma medida de resistência assim como os testes de deformação.

O teste é realizado adicionando-se uma amostra de mistura já vulcanizada ao equipamento conhecido como durômetro. A amostra é então penetrada pelo indentador do equipamento sob condições especificadas. A dureza medida pelo indentador é inversamente proporcional à penetração no material e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material (ASTM, 2015). O equipamento utilizado para a análise da dureza SHORE pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18. Durômetro SHORE.



Fonte: Adaptado de TQC SHEEN BV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES DAS ESTRUTURAS DO N550 E DO RCB

4.1.1 MEV associado a EDS

A caracterização morfológica das cargas negras por análise de MEV associada a EDS mostrou duas características importantes das matérias primas analisadas: o tamanho de partícula e a composição química de cada um. O tamanho de partícula pode ser visto nas Figuras 19 e 20.

Figura 19. Análise estrutural do N550.

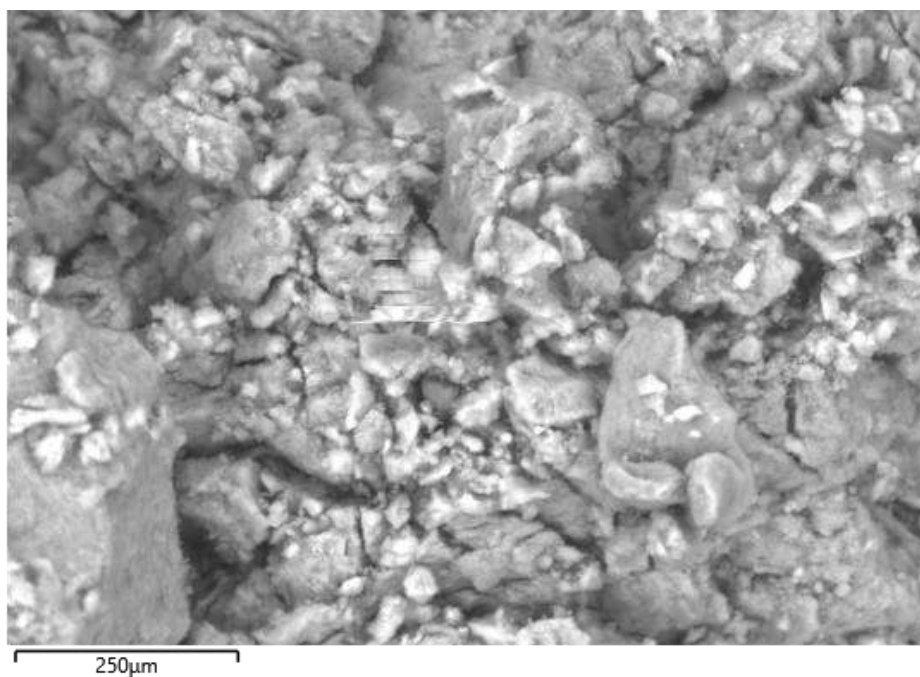
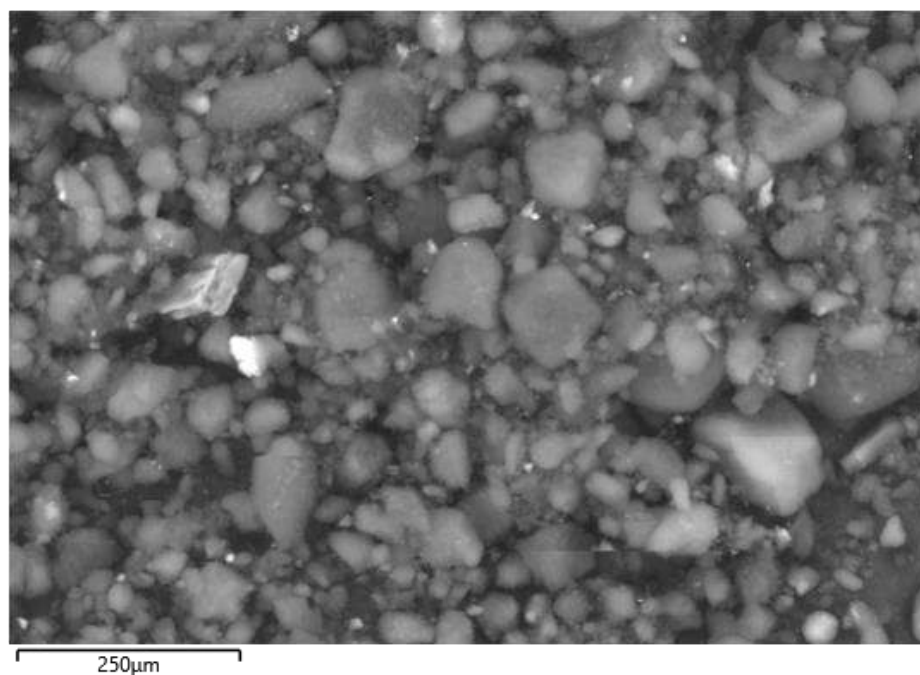


Figura 20. Análise estrutural do rCB.



Na Figura 9, foi observado que a carga N550 apresentou tamanho maior e uma estrutura mais complexa que o rCB, Figura 10, o qual apresenta partículas muito regulares.

Além disso, foi identificada também a composição química de cada carga. As Figuras 21 e 22 apresentam o resultado obtido na análise.

Figura 21. Composição química do N550.

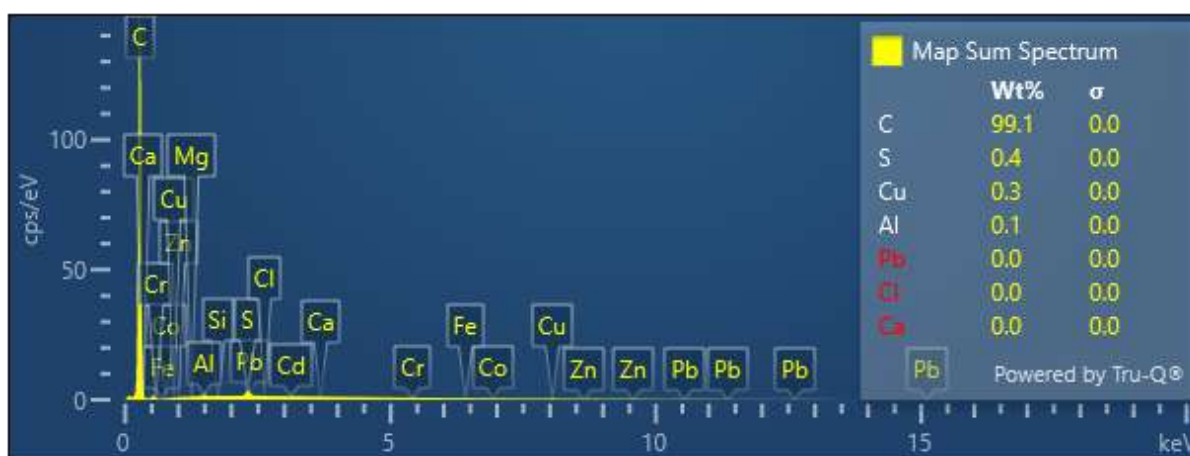
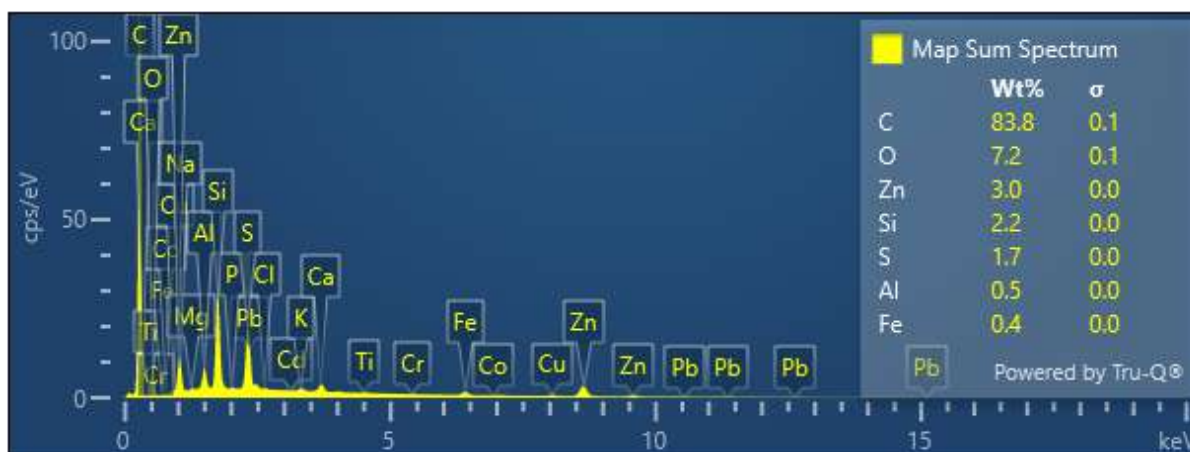


Figura 22. Composição química do rCB.

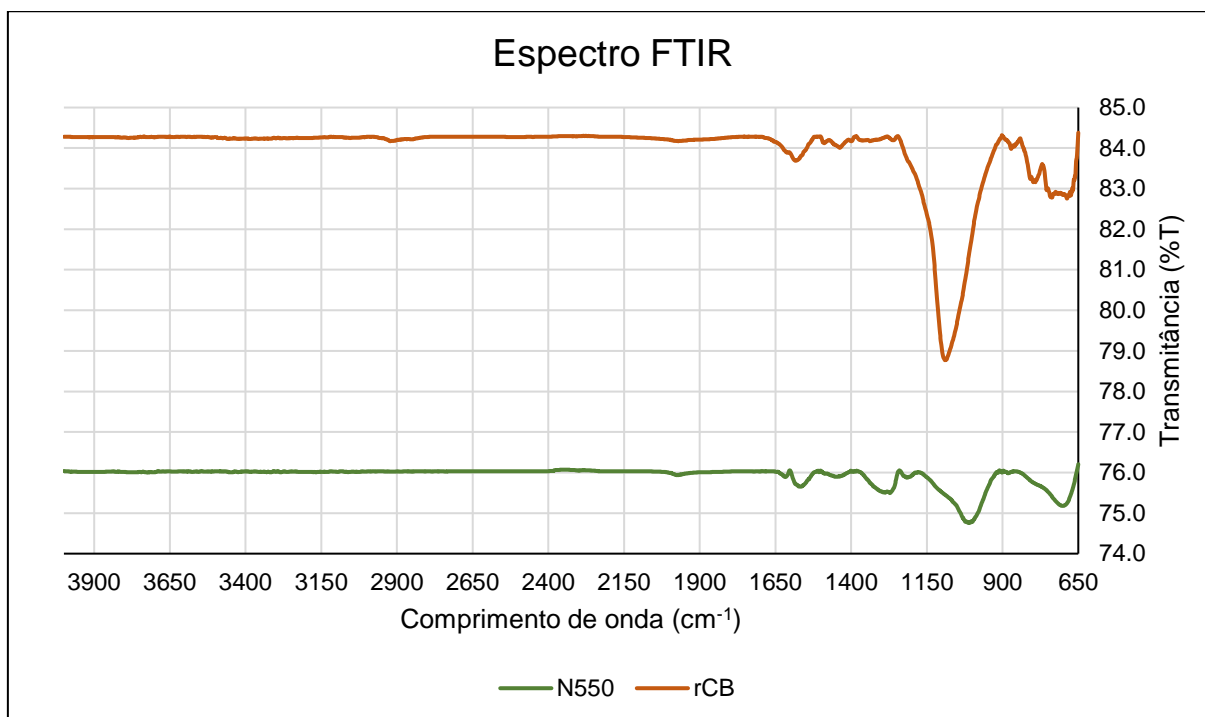


A comparação das Figuras 21 e 22 confirmou a presença do zinco nas cinzas do rCB. Não foi encontrado zinco no N550, enquanto no rCB as quantidades encontradas foram significativas, o que pode ser explicado pelo processo de obtenção do material recuperado.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR)

A avaliação dos grupamentos químicos das cargas negras foi realizada por FTIR. As curvas de absorção das amostras rCB e N550 são mostradas no espectro da Figura 23.

Figura 23. Espectro FTIR para as amostras de N550 e rCB.



Fonte: Autoria própria.

As curvas de absorção mostraram uma diferença significativa nos espectros para as duas amostras, principalmente na banda com comprimento de onda em torno de 1100 cm^{-1} no espectro das duas amostras. Esta banda de absorção obtida nesse comprimento de onda representa a adição de grupos carboxílicos (-COOH) após tratamento ácido (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021). Na análise realizada, as amostras de cargas negras não foram submetidas a um tratamento ácido, porém o rCB, por ser um material proveniente de pneus de fim de vida, já tendo passado por um processo de formulação com ácido esteárico, pode apresentar um pico de absorção da ligação -COO com maior intensidade de absorção que o N550.

Na curva de absorção do rCB, também foi observado um pequeno pico em torno de 1450 cm^{-1} , referente à presença de grupos funcionais com enxofre. Esta banda de absorção também pode ser relacionada à deformação de estiramento de ligações duplas entre carbono, provenientes do rCB (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021). Outro pico encontrado foi em torno de 1630 cm^{-1} , associado à deformação do estiramento de anéis aromáticos relacionado à presença de átomos de oxigênio provenientes de grupos fenol ou éter (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021). Por outro lado, a curva de absorção da carga N550 mostrou grande dificuldade de análise, já

que o material apresenta folhas de grafeno, dispostas de uma maneira que as torna inativas à radiação infravermelha (IV) (ARDUINI, Fabiana, 2010).

As curvas de absorção não apresentaram indicação clara dos picos devido ao aspecto físico das amostras. A partir da análise das Figuras 24 e 25 foi observado que a amostra de N550 apresenta grânulos de difícil homogeneidade, impossibilitando a fragmentação na forma de pó para melhor visualização do espectro.

Figura 24. Amostra de N550 analisada.



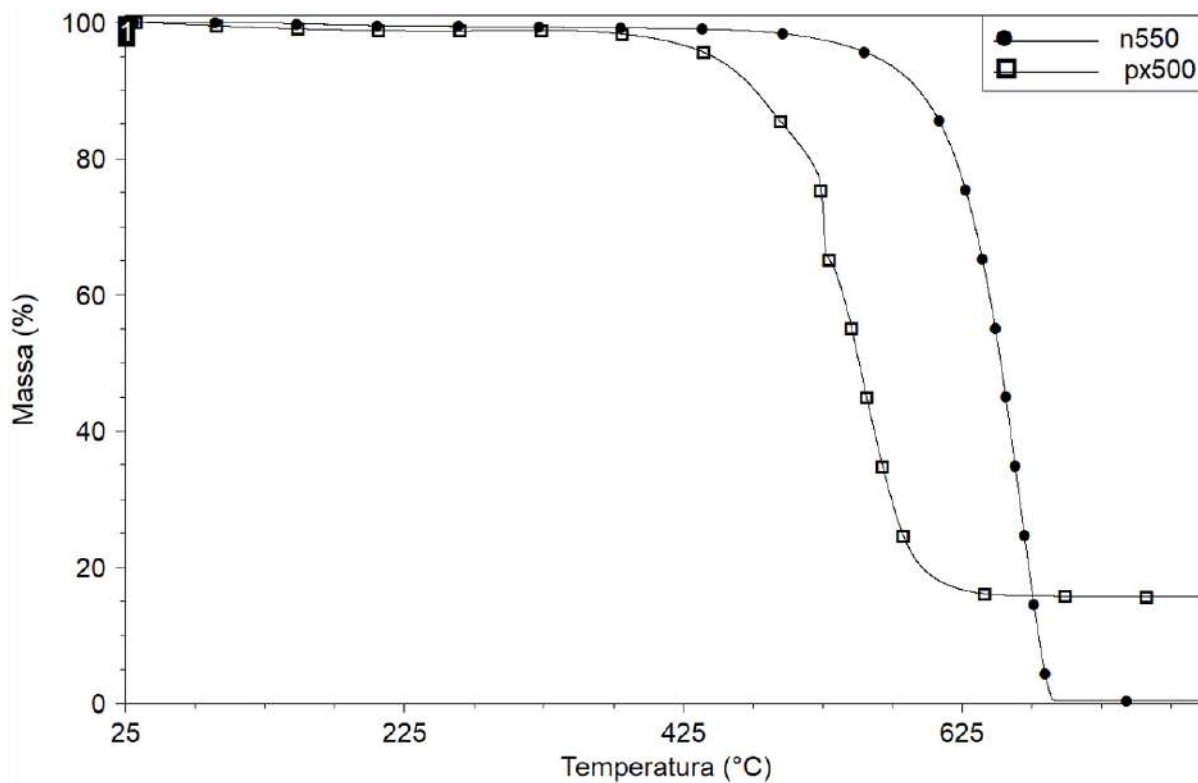
Figura 25. Amostra de rCB analisada.



4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica das cargas negras foi realizada pela técnica de TGA. As curvas de perda de massa são mostradas na Figura 26.

Figura 26. Gráfico de perda de massa para N550 e rCB (PX500) obtido da análise TGA.



A avaliação comparativa do perfil de perda de massa do rCB e do N550 mostrou que a degradação do rCB se inicia a uma temperatura mais baixa em relação à degradação do N550. As Figuras 27 e 28 representam a análise para cada material.

Figura 27. Análise TGA para rCB.

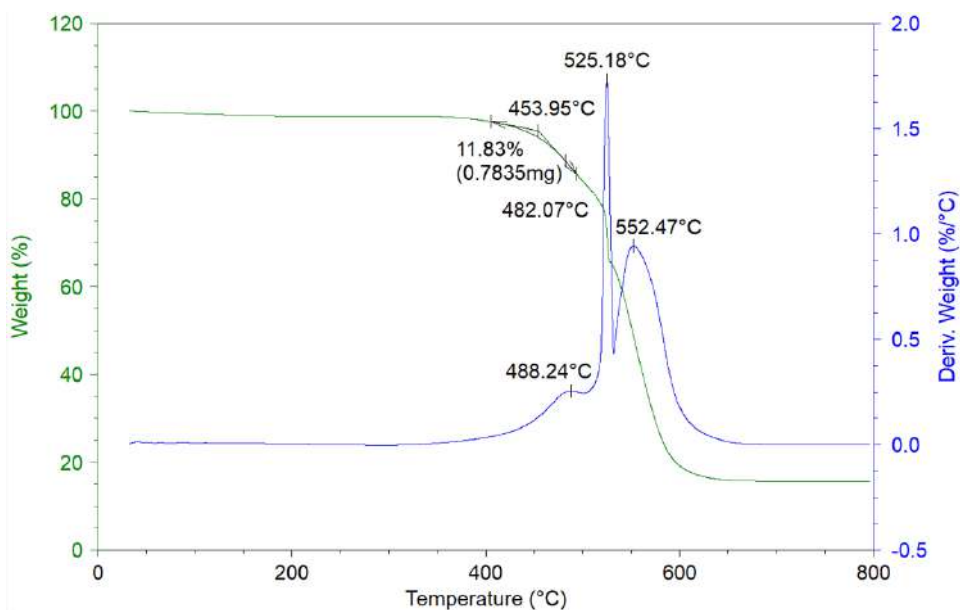
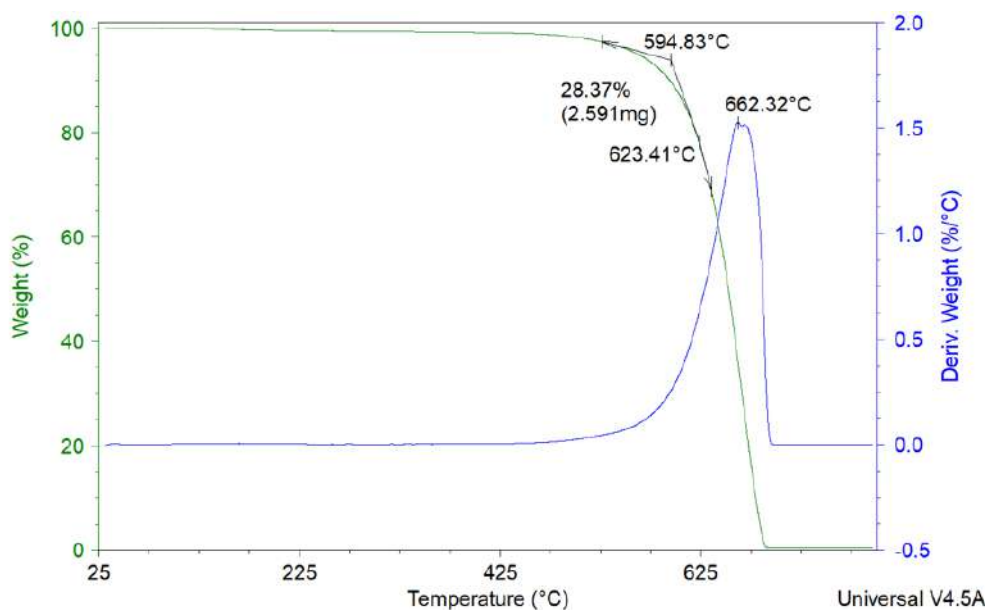


Figura 28. Análise TGA para N550.



A curva de degradação da carga negra rCB mostrou que a temperatura de início de degradação do material foi em torno de 454°C, enquanto para o N550 a perda de massa se iniciou a uma temperatura próxima de 595°C. Essa diferença de aproximadamente 140°C está relacionada a quantidade de matéria orgânica presente no rCB, uma vez que esse material foi proveniente do pneu, e o N550 é um material considerado virgem. Além disso, observa-se também que após a degradação principal do rCB ainda há uma pequena quantidade de resíduo, menor que 20%. Esse resíduo indica a presença de material inorgânico no rCB, já que sua estabilidade térmica é maior que a de materiais orgânicos. O resultado obtido está de acordo com o observado na literatura, visto que o rCB apresenta um teor de cinzas entre 6 a 20% (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021).

4.2 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES DAS FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

As formulações elastoméricas compostas pelas cargas negras N550 e rCB foram caracterizadas quanto às propriedades reológicas de viscosidade Mooney e dos ensaios de vulcanização. A seguir, são apresentadas as propriedades mecânicas dos ensaios de deformação, resistência ao rasgo, alongamento e força à ruptura, resiliência e dureza SHORE.

4.2.1 Viscosidade Mooney

A caracterização reológica das formulações elastoméricas por meio da viscosidade Mooney foi realizada e os resultados estão expressos na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de viscosidade Mooney obtidos nos ensaios.

Composição	Viscosidade Mooney (MU)
Experimento 1.1	49
Experimento 1.2	49
Experimento 1.3	49
Experimento 2.1	54
Experimento 2.2	55
Experimento 2.3	55
Experimento 3.1	58
Experimento 3.2	58
Experimento 3.3	58
Experimento 4.1	64
Experimento 4.2	64
Experimento 4.3	64
Experimento 5.1	45
Experimento 5.2	45
Experimento 6.1	51
Experimento 6.2	50
Experimento 7.1	45
Experimento 7.2	45
Experimento 8.1	51
Experimento 8.2	52

A partir dos dados de viscosidade das triplicatas dos ensaios mostrados acima, foi possível obter os valores médios por composição, suas variâncias (σ^2), desvio padrões (DP) e o erro. Os resultados da avaliação da viscosidade estão presentes na Tabela 10. O cálculo da variância foi obtido conforme a Equação 1:

Equação 1. Equação para cálculo de variância.

$$\text{Variância } (\sigma^2) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

Onde:

x_i é o valor da medida obtida;

\bar{x} é a média dos valores obtidos;

n é a quantidade de medidas realizadas.

O DP foi obtido conforme a Equação 2:

Equação 2. Equação para cálculo do desvio padrão.

$$DP = \sqrt{\sigma^2}$$

O erro foi calculado conforme a Equação 3:

Equação 3. Equação para cálculo do erro.

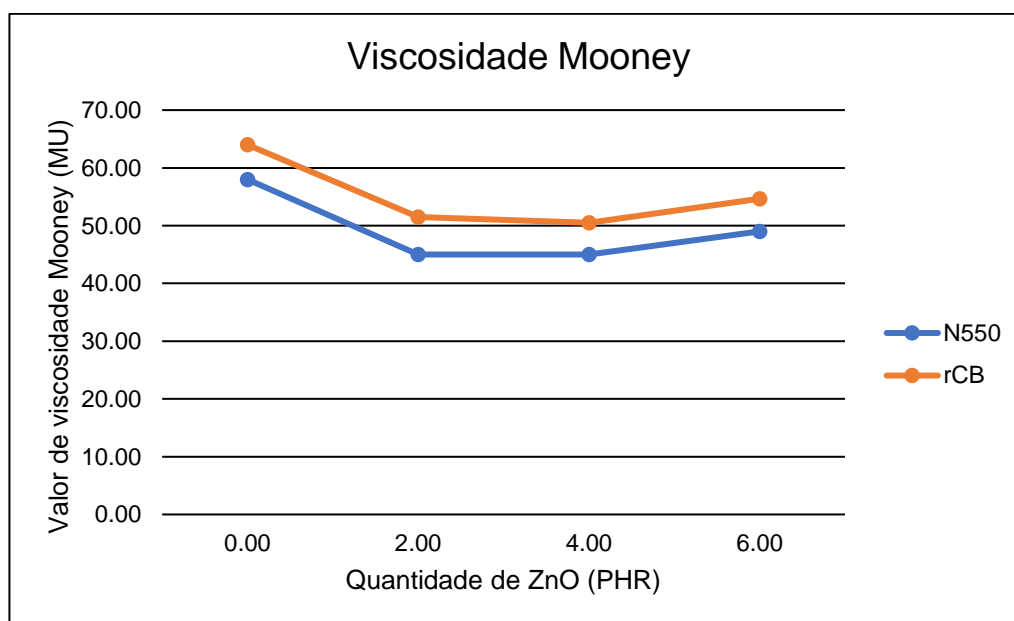
$$\text{Erro}(\%) = \frac{DP}{\sqrt{n}}$$

Tabela 10. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para viscosidade Mooney.

Composição	Média de viscosidade Mooney (MU)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	49,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 2	54,67	0,33	0,58	0,33
Experimento 3	58,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 4	64,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 5	45,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 6	50,50	0,50	0,71	0,50
Experimento 7	45,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 8	51,50	0,50	0,71	0,50

Para melhor visualização dos resultados de viscosidade, foi construído um gráfico para os ensaios realizados. A Figura 29 apresenta os resultados de viscosidade Mooney para cada carga utilizada a diferentes teores de óxido de zinco na formulação.

Figura 29. Gráfico dos valores médios de viscosidade Mooney para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

A viscosidade Mooney é uma propriedade muito importante na indústria pois apresenta um alto impacto na processabilidade do material. Entre as formulações com diferentes cargas, observa-se o mesmo comportamento conforme se adiciona óxido de zinco. Apesar de não ser esperado um impacto na adição de ZnO na medida de viscosidade Mooney, já que o ensaio é realizado com o material cru, vê-se claramente que, a 0 PHR de ZnO, o resultado obtido foi mais alto em comparação às outras composições estudadas.

Nas formulações contendo o rCB pode ser notado que, apesar de apresentar um alto teor de cinzas, portanto um menor teor de carbono em relação ao CB virgem, os resultados de viscosidade Mooney foram maiores em relação aos compostos com N550. Este comportamento da viscosidade para as formulações com rCB mostra que as cinzas presentes no material podem impactar em um aumento da viscosidade do material a cru. Tal comportamento não é replicado para o material após seu cozimento, conforme avaliado nas propriedades cozidas dos materiais.

4.2.2 Reometria de Disco Oscilante (MDR)

Os parâmetros reológicos obtidos pela análise de MDR a diferentes temperaturas (130, 150 e 170°C) estão representados nas Figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35. Os parâmetros obtidos estão expressos respectivamente nas Tabelas 11, 12 e 13. Os valores de torque mínimo (M_l) e torque máximo (M_h) estão em lb*in enquanto os valores de t_{s1} , t_{s2} , t_{10} , t_{20} , t_{50} , t_{80} , t_{90} e t_{100} estão em segundos.

O primeiro e terceiro ensaios foram equivalentes nas composições, porém no primeiro foi analisada a vulcanização apenas a 150°C, enquanto no terceiro foi analisada a 130, 150 e 170°C. Logo, para realizar uma boa comparação, foi realizada a análise MDR considerando apenas o resultado obtido no terceiro ensaio.

Figura 30. Curvas de vulcanização obtidas no terceiro ensaio a 130°C.

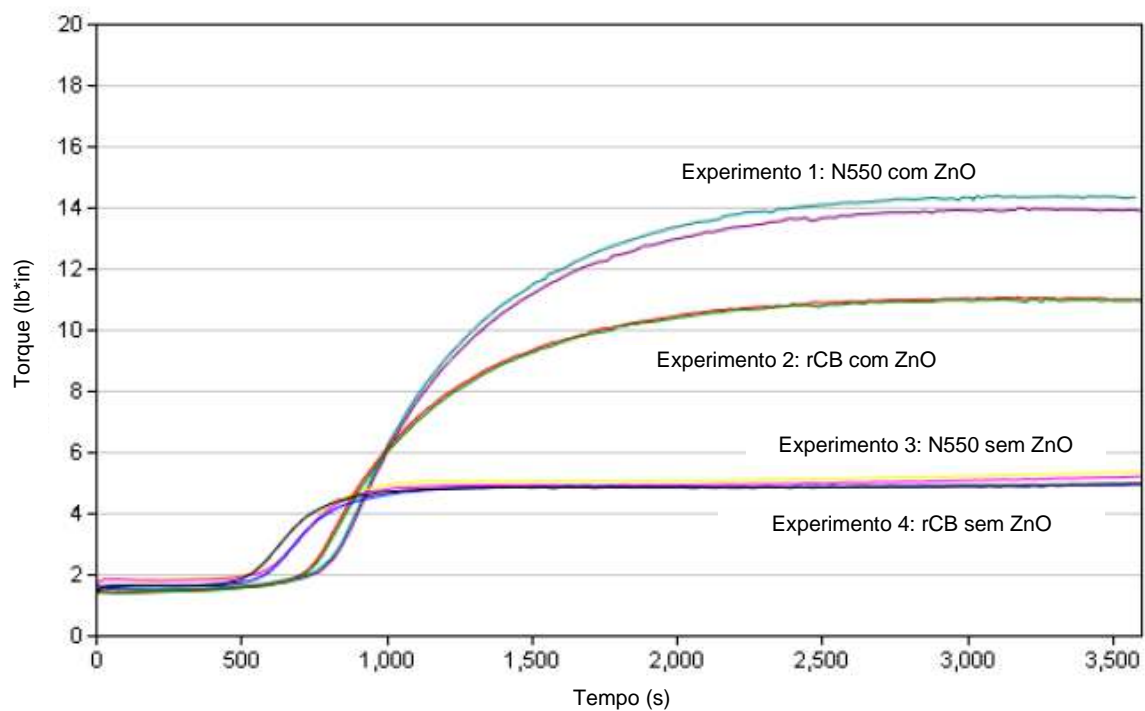


Figura 31. Curvas de vulcanização obtidas no terceiro ensaio a 150°C.

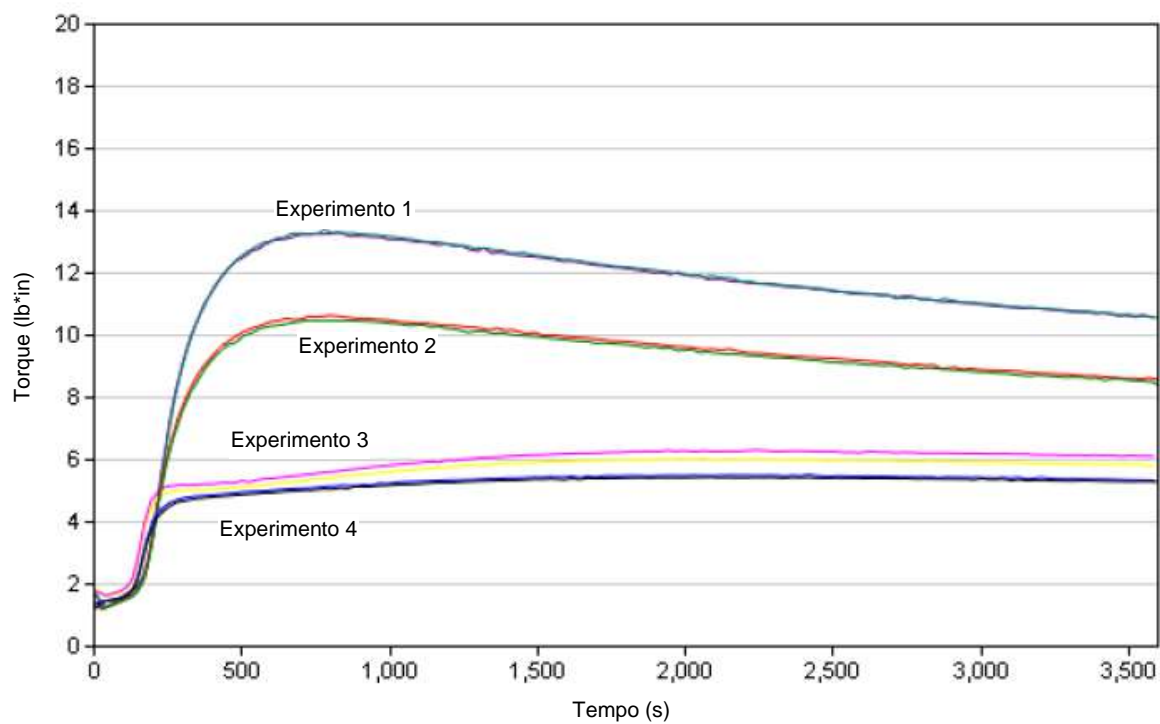
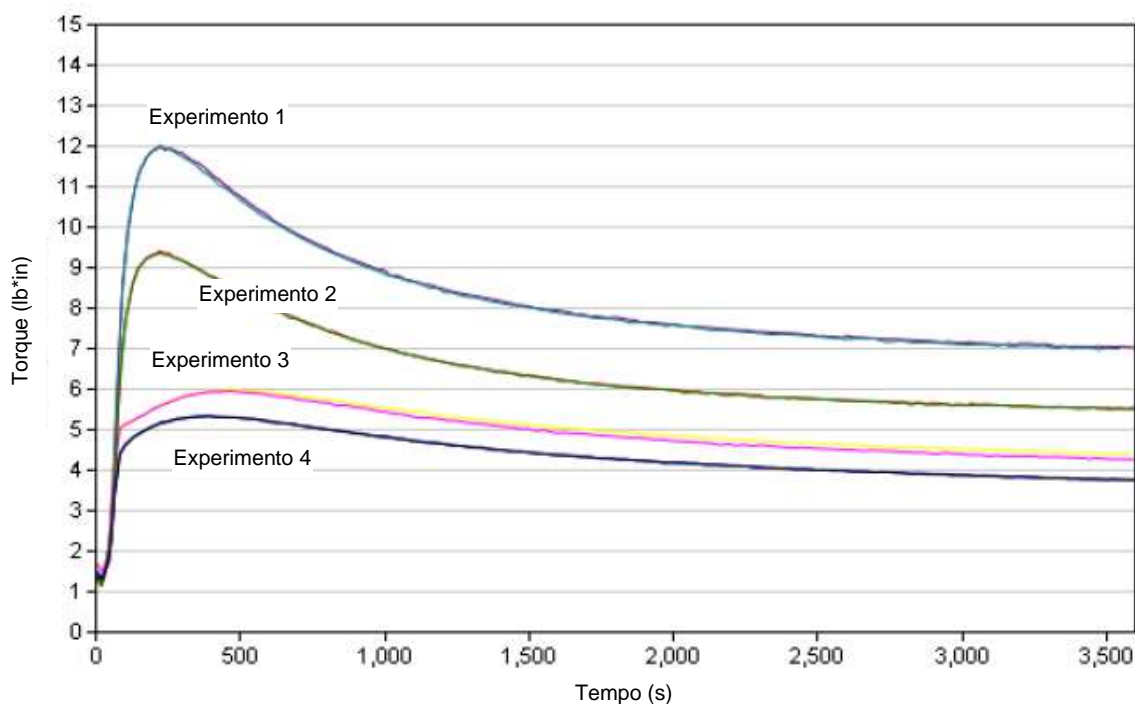


Figura 32. Curvas de vulcanização obtidas no terceiro ensaio a 170°C.



As curvas de torque mostraram que, apesar de a formulação com N550 e ZnO não ter sido a formulação com maior cinética de vulcanização a 130 e 150°C, apresentou o maior valor de torque às três temperaturas analisadas. O torque está associado à análise de baixa deformação. Desta maneira, tem-se um resultado de reometria coerente com o obtido nos testes de deformação. A 170°C, a cinética de vulcanização foi muito próxima para as quatro formulações elastoméricas, apesar de o torque apresentar a mesma tendência das análises de vulcanização a 130 e 150°C.

A análise da curva reométrica mostrou que a formulação com rCB e ZnO apresentou menor valor de torque, logo, um menor reforço em relação ao N550, como esperado. Ao estudar as cinéticas de vulcanização e reforço obtidos para as formulações com N550 e rCB sem ZnO, observou-se um comportamento muito similar para os dois experimentos. Em ambos os casos, percebeu-se que o torque não sofreu um grande aumento, deste modo, entendeu-se que a adição de óxido de zinco é essencial para se obter um torque expressivo, atuando como ativador da vulcanização. Tal resultado também foi importante para indicar que o zinco presente nas cinzas do rCB não está em sua forma ativa como óxido de zinco, logo não pode ser usado como substituto na formulação do material.

Na análise da vulcanização de compostos com rCB é importante destacar a presença de cinzas no material, que faz com que a carga efetiva quando se adiciona rCB e quando se adiciona N550 seja diferente. Na matéria prima recuperada (rCB), há uma menor quantidade de material orgânico, o que pode ser uma explicação para o menor reforço observado nos compostos com rCB.

Apesar de a análise do torque indicar que os materiais sem ZnO não sofreram uma vulcanização expressiva, foi observado que, a 130 e 150°C, suas cinéticas de vulcanização foram maiores em relação às formulações com ZnO. Isso pode ser explicado pela menor quantidade de materiais adicionados, levando a um menor impedimento estérico para que a reação de vulcanização ocorra. A 170°C a reação é tão rápida que esse impedimento não é expressivo.

Além disso, foi observada uma cinética de vulcanização mais lenta a temperaturas mais baixas, porém o resultado de torque obtido é em torno de 1 lb*in mais alto a cada 10°C de aumento de temperatura. Por outro lado, os resultados de reometria mostraram um maior grau de reversão, evidenciado pela queda do valor de torque após atingir valor máximo (M_h), quando a reação ocorre a altas temperaturas, o que reduz a densidade de reticulação presente no polímero vulcanizado.

No segundo ensaio também foram analisadas diferentes formulações, cujas curvas estão presentes nas Figuras 40, 41 e 42, porém como não era o objetivo desse trabalho, o estudo de cinética de vulcanização não foi realizado para essas diferentes composições.

Figura 33. Curvas de vulcanização obtidas no segundo ensaio a 130°C.

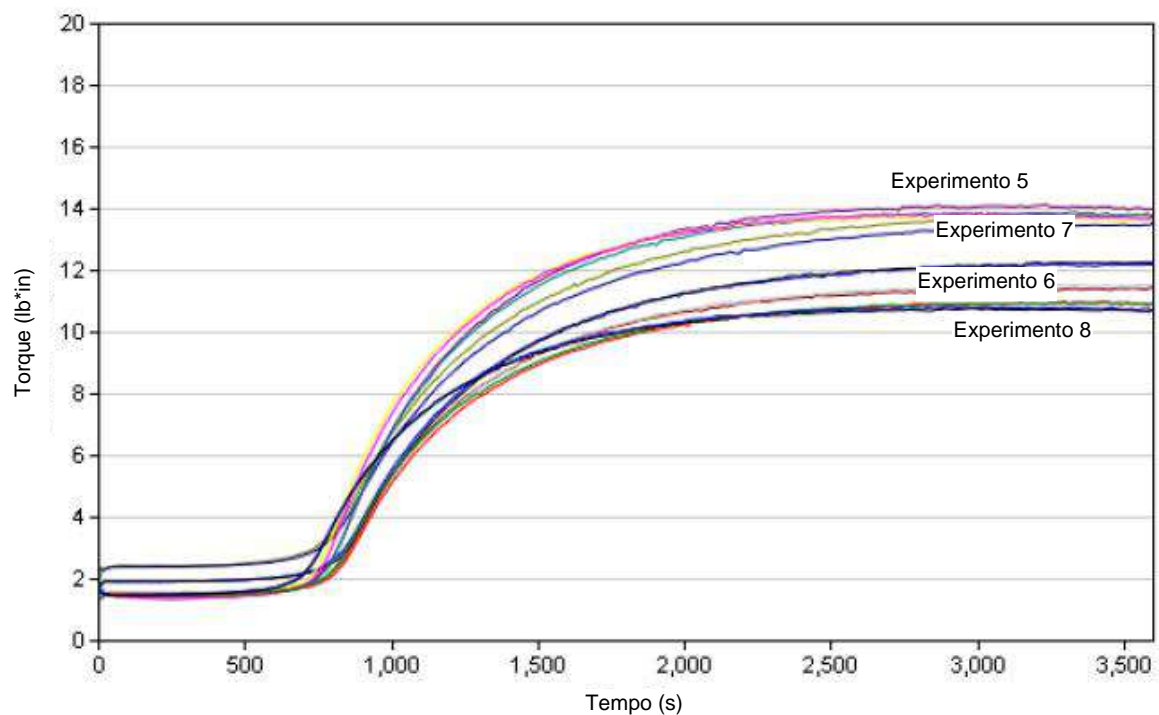


Figura 34. Curvas de vulcanização obtidas no segundo ensaio a 150°C.

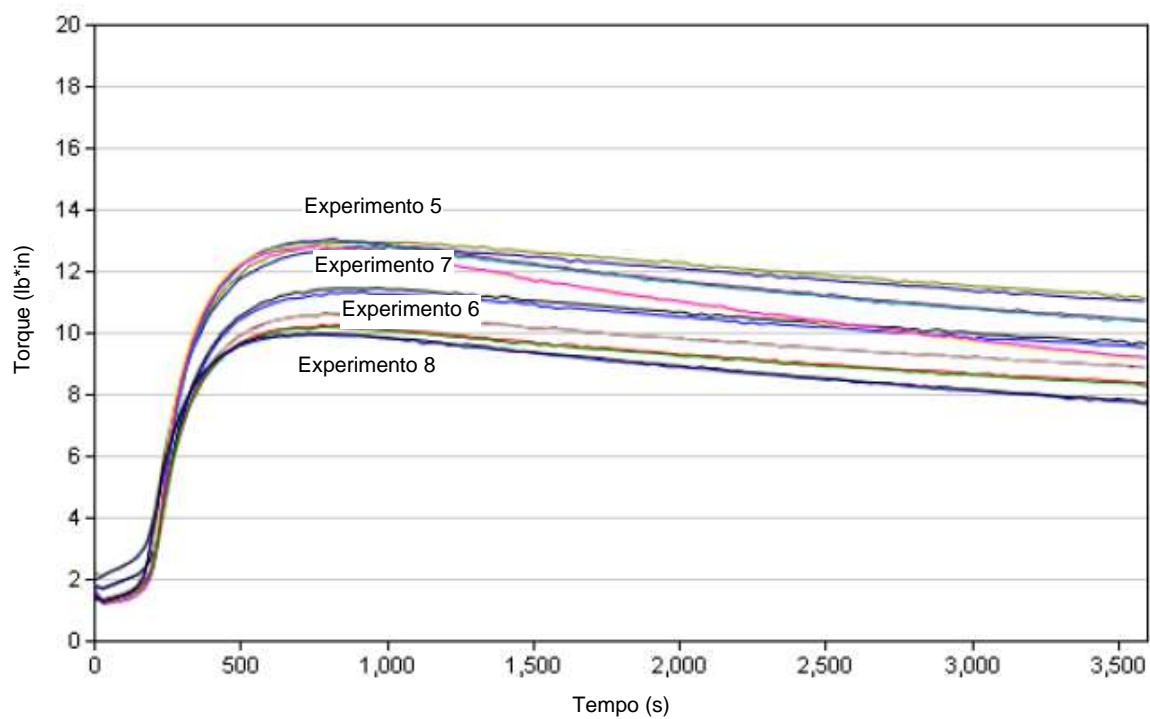
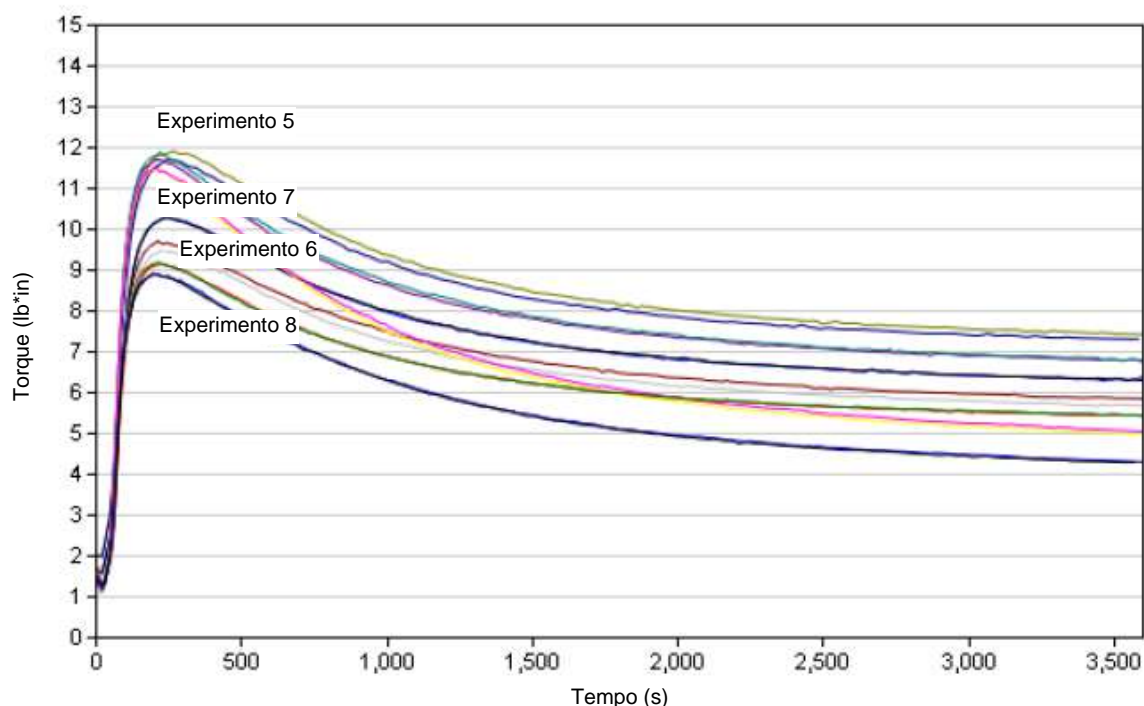


Figura 35. Curvas de vulcanização obtidas no segundo ensaio a 170°C.



Para os experimentos realizados no segundo ensaio, no qual foram avaliadas diferentes concentrações de ZnO nas formulações com N550 e rCB, foi observado que todos os componentes apresentaram vulcanização. Apesar de apresentarem resultados de torque diferentes, foi notado claramente o impacto da adição de ZnO às formulações estudadas.

As composições com N550, a 2 e 4 PHR de ZnO, apresentaram maiores valores de torque em relação às composições com rCB, confirmando o maior potencial reforçante da carga virgem em relação à outra carga. Por outro lado, a composição com rCB a 4 PHR de ZnO obteve um menor aumento de torque do que a composição com N550 e 2 PHR de ZnO. Este resultado sugere que as propriedades reológicas das formulações contendo ZnO são fortemente influenciadas pela carga utilizada. No entanto, para as formulações com diferentes concentrações de óxido de zinco, as diferenças nas propriedades reométricas para a vulcanização não foram significativas.

Além disso, pelos dados das Tabelas 24 a 26 foi observado que as reações de vulcanização a diferentes temperaturas mostraram a mesma tendência analisada anteriormente. A temperaturas baixas a cinética de vulcanização do composto é lenta, o resultado final de torque é mais alto e a temperaturas mais altas e o nível de reversão é maior.

Tabela 11. Parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 130°C.

Composição	M _i (lb*in)	M _h (lb*in)	t _{s1} (s)	t _{s2} (s)	t ₁₀ (s)	t ₂₀ (s)	t ₅₀ (s)	t ₈₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₁₀₀ (s)
Experimento 1.1	1,48	14,01	812	874	831	898	1110	1558	1879	3303
Experimento 1.2	1,51	14,44	806	868	828	897	1113	1558	1904	3310
Experimento 2.1	1,40	11,09	750	814	748	811	1008	1440	1774	3169
Experimento 2.2	1,39	11,04	759	822	756	819	1019	1452	1786	3273
Experimento 3.1	1,83	5,39	668	759	587	639	737	879	1081	3593
Experimento 3.2	1,82	5,24	667	761	585	635	731	879	1091	3596
Experimento 4.1	1,56	4,99	644	734	560	613	706	856	1009	3577
Experimento 4.2	1,63	5,00	599	689	522	567	659	805	945	3568
Experimento 5.1	1,39	14,14	781	835	799	859	1060	1482	1798	3234
Experimento 5.2	1,37	13,93	781	834	797	856	1057	1481	1798	3063
Experimento 6.1	1,47	11,00	832	896	829	890	1095	1535	1872	3251
Experimento 6.2	1,45	10,99	812	874	808	869	1070	1505	1827	3299
Experimento 7.1	1,37	13,83	745	794	760	814	998	1388	1692	2970
Experimento 7.2	1,37	13,88	761	809	775	828	1017	1420	1718	3038
Experimento 8.1	1,47	10,85	724	782	719	776	967	1381	1697	2975
Experimento 8.2	1,45	10,79	726	785	720	778	966	1376	1698	3074

Tabela 12. Parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 150°C.

Composição	M _i (lb*in)	M _h (lb*in)	t _{s1} (s)	t _{s2} (s)	t ₁₀ (s)	t ₂₀ (s)	t ₅₀ (s)	t ₈₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₁₀₀ (s)
Experimento 1.1	1,26	13,31	165	191	173	198	257	368	448	826
Experimento 1.2	1,26	13,40	169	195	177	202	260	371	458	779
Experimento 2.1	1,20	10,64	170	192	168	191	243	351	433	803
Experimento 2.2	1,21	10,54	171	193	168	191	245	356	439	823
Experimento 3.1	1,61	6,05	145	167	126	142	172	535	975	2087
Experimento 3.2	1,64	6,31	143	163	126	142	171	564	1027	2244
Experimento 4.1	1,42	5,54	153	177	130	148	179	280	754	2193
Experimento 4.2	1,41	5,45	155	181	131	149	182	283	733	2205
Experimento 5.1	1,22	13,07	192	214	198	219	272	380	460	821
Experimento 5.2	1,22	13,04	194	215	200	220	273	382	464	757
Experimento 6.1	1,33	10,28	193	216	189	212	264	367	447	825
Experimento 6.2	1,28	10,22	195	216	191	213	264	369	449	761
Experimento 7.1	1,22	12,89	190	209	194	213	261	360	435	777
Experimento 7.2	1,23	12,87	196	214	200	218	268	367	444	762
Experimento 8.1	1,28	10,00	175	196	171	191	240	340	416	727
Experimento 8.2	1,30	10,04	173	193	169	189	237	337	413	761

Tabela 13. Parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 170°C.

Composição	M _i (lb*in)	M _h (lb*in)	t _{s1} (s)	t _{s2} (s)	t ₁₀ (s)	t ₂₀ (s)	t ₅₀ (s)	t ₈₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₁₀₀ (s)
Experimento 1.1	1,22	12,02	45	56	46	57	77	110	135	226
Experimento 1.2	1,21	12,01	47	58	48	59	78	110	134	241
Experimento 2.1	1,15	9,41	50	60	47	58	75	104	127	220
Experimento 2.2	1,15	9,37	49	59	46	56	74	104	126	208
Experimento 3.1	1,52	6,03	48	56	42	47	58	96	209	465
Experimento 3.2	1,49	5,96	49	57	43	48	58	84	199	462
Experimento 4.1	1,35	5,35	54	62	45	51	62	93	160	386
Experimento 4.2	1,32	5,34	54	63	44	52	64	94	156	392
Experimento 5.1	1,11	11,74	46	57	47	58	75	103	126	219
Experimento 5.2	1,12	11,88	46	57	47	58	75	104	128	221
Experimento 6.1	1,21	9,18	54	65	50	61	79	109	131	225
Experimento 6.2	1,23	9,19	51	62	48	58	76	104	126	213
Experimento 7.1	1,12	11,48	47	57	48	58	74	103	123	222
Experimento 7.2	1,13	11,53	47	57	47	57	74	103	123	204
Experimento 8.1	1,19	8,95	52	61	48	57	73	102	124	219
Experimento 8.2	1,18	8,91	52	61	48	58	74	102	123	193

As médias obtidas para cada experimento estão presentes nas Tabelas 14, 15 e 16.

Tabela 14. Média dos parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 130°C.

Composição	M _l (lb*in)	M _h (lb*in)	t _{s1} (s)	t _{s2} (s)	t ₁₀ (s)	t ₂₀ (s)	t ₅₀ (s)	t ₈₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₁₀₀ (s)
Experimento 1	1,50	14,23	809	871	829,5	897,5	1111,5	1558	1891,5	3306,5
Experimento 2	1,40	11,07	754,5	818	752	815	1013,5	1446	1780	3221
Experimento 3	1,83	5,32	667,5	760	586	637	734	879	1086	3594,5
Experimento 4	1,60	5,00	621,5	711,5	541	590	682,5	830,5	977	3572,5
Experimento 5	1,38	14,04	781	834,5	798	857,5	1058,5	1481,5	1798	3148,5
Experimento 6	1,46	11,00	822	885	818,5	879,5	1082,5	1520	1849,5	3275
Experimento 7	1,37	13,86	753	801,5	767,5	821	1007,5	1404	1705	3004
Experimento 8	1,46	10,82	725	783,5	719,5	777	966,5	1378,5	1697,5	3024,5

Tabela 15. Média dos parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 150°C.

Composição	M _l (lb*in)	M _h (lb*in)	t _{s1} (s)	t _{s2} (s)	t ₁₀ (s)	t ₂₀ (s)	t ₅₀ (s)	t ₈₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₁₀₀ (s)
Experimento 1	1,26	13,36	167	193	175	200	258,5	369,5	453	802,5
Experimento 2	1,21	10,59	170,5	192,5	168	191	244	353,5	436	813
Experimento 3	1,63	6,18	144	165	126	142	171,5	549,5	1001	2165,5
Experimento 4	1,42	5,50	154	179	130,5	148,5	180,5	281,5	743,5	2199
Experimento 5	1,22	13,06	193	214,5	199	219,5	272,5	381	462	789
Experimento 6	1,31	10,25	194	216	190	212,5	264	368	448	793
Experimento 7	1,23	12,88	193	211,5	197	215,5	264,5	363,5	439,5	769,5
Experimento 8	1,29	10,02	174	194,5	170	190	238,5	338,5	414,5	744

Tabela 16. Média dos parâmetros de vulcanização obtidos nos ensaios a 170°C.

Composição	M _i (lb*in)	M _h (lb*in)	t _{s1} (s)	t _{s2} (s)	t ₁₀ (s)	t ₂₀ (s)	t ₅₀ (s)	t ₈₀ (s)	t ₉₀ (s)	t ₁₀₀ (s)
Experimento 1	1,22	12,02	46	57	47	58	77,5	110	134,5	233,5
Experimento 2	1,15	9,39	49,5	59,5	46,5	57	74,5	104	126,5	214
Experimento 3	1,51	6,00	48,5	56,5	42,5	47,5	58	90	204	463,5
Experimento 4	1,34	5,35	54	62,5	44,5	51,5	63	93,5	158	389
Experimento 5	1,12	11,81	46	57	47	58	75	103,5	127	220
Experimento 6	1,22	9,19	52,5	63,5	49	59,5	77,5	106,5	128,5	219
Experimento 7	1,13	11,51	47	57	47,5	57,5	74	103	123	213
Experimento 8	1,19	8,93	52	61	48	57,5	73,5	102	123,5	206

A partir dos parâmetros de vulcanização encontrados para cada composição, foi possível calcular a velocidade de vulcanização (k), utilizando a Equação 4:

Equação 4. Equação para cálculo de k.

$$\ln\left(\frac{M_h - M_l}{M_h - M_t}\right) = k * t$$

Fonte: Adaptado de COSTA, H. M. da, 2002.

Onde:

M_h é o valor de toque máximo

M_i é o valor de torque mínimo

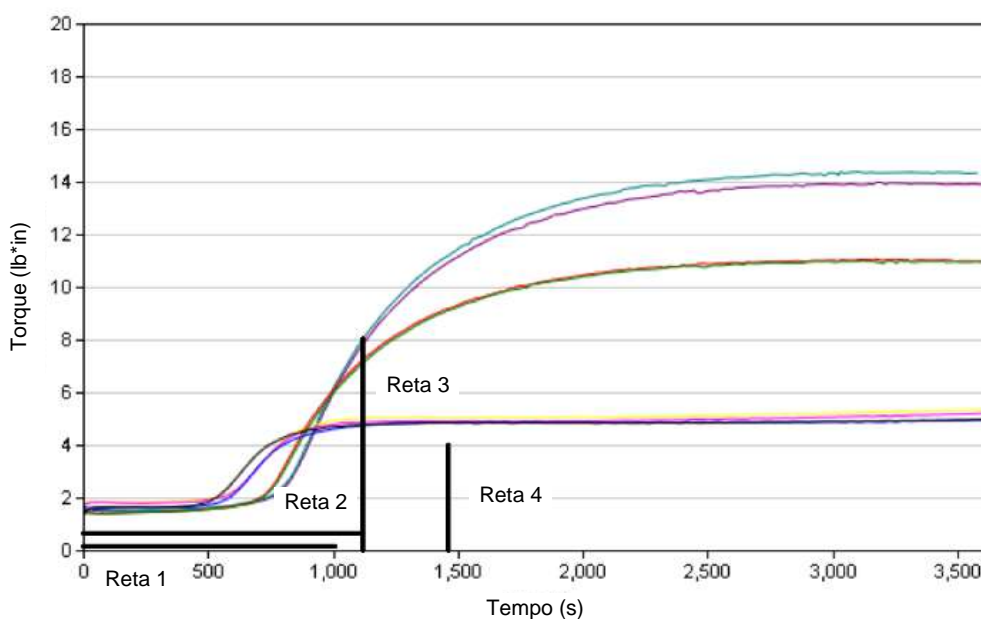
M_t é o valor de torque no tempo t

Os valores de M_h e M_i foram fornecidos pelo equipamento, porém foi necessário encontrar o valor de M_t. A fim de se obter tais valores, foi realizada uma análise das curvas obtidas na vulcanização. O valor do torque foi obtido por associação realizada no aplicativo Paint. A partir do ponto t = 0 segundos até o ponto t = 1000 segundos, obteve-se a quantidade de pixels (reta 1). Foi então calculado, por meio de uma regra de três, a quantidade de pixels necessárias para atingir o valor de t₅₀ para cada

composição, e a reta foi traçada (reta 2). O valor de t_{50} utilizado é a média entre os valores de cada experimento.

Com o valor de pixels necessários para se atingir t_{50} , a reta vertical (reta 3) que faz interseção com a reta 2 foi traçada até atingir a curva de vulcanização, obtendo-se então a quantidade de pixels necessária para se chegar ao valor de M_t . A mesma associação foi realizada para o torque. Foi traçada outra reta vertical (reta 4) para se obter o valor de pixels para 4 lb*in de torque. As retas 1 e 4 foram traçadas arbitrariamente a fim de se obter a relação de pixels necessários para os valores obtidos. Desta maneira, foi realizada uma segunda regra de três para obtenção do valor de M_t . A Figura 36 apresenta o trabalho que foi realizado para cada formulação.

Figura 36. Retas utilizadas para cálculo de M_t .



Nas Tabelas 17, 18, 19, 20, 21 e 22 pode-se observar os valores de torque obtidos para t_{50} para cada formulação às diferentes temperaturas avaliadas. O cálculo foi realizado para dois alfas de vulcanização distintos para que se pudesse calcular a energia de ativação das reações.

Tabela 17. Valores de M_t para t_{50} obtidos para a vulcanização a 130°C.

Composição	t_{50} (s)	Pixels para t_{50}	Pixels para M_t	M_t (lb*in)
Experimento 1	1111,5	283	214	8,00
Experimento 2	1013,5	258	166	6,21
Experimento 3	734	187	98	3,66
Experimento 4	682,5	174	99	3,70
Experimento 5	1058,5	269	210	7,92
Experimento 6	1007,5	256	148	5,58
Experimento 7	1082,5	275	223	8,42
Experimento 8	966,5	245	124	4,68

Tabela 18. Valores de M_t para t_{20} obtidos para a vulcanização a 130°C.

Composição	t_{20} (s)	Pixels para t_{20}	Pixels para M_t	M_t (lb*in)
Experimento 1	897,5	229	111	4,15
Experimento 2	815	208	97	3,63
Experimento 3	637	162	65	2,43
Experimento 4	590	150	68	2,54
Experimento 5	857,5	218	104	3,92
Experimento 6	879,5	223	95	3,58
Experimento 7	821	209	103	3,89
Experimento 8	777	197	92	3,47

Onde, para os experimentos de 1 a 4:

Tempo = 1000 s equivale a 255 pixels

Torque = 4 lb*in equivale a 107 pixels

E, para os experimentos de 5 a 8:

Tempo = 1000 s equivale a 254 pixels

Torque = 4 lb*in equivale a 106 pixels

Tabela 19. Valores de M_t para t_{50} obtidos para a vulcanização a 150°C.

Composição	t_{50} (s)	Pixels para t_{50}	Pixels para M_t	M_t (lb*in)
Experimento 1	258,5	66	197	7,36
Experimento 2	244	62	158	5,91
Experimento 3	171,5	44	99	3,70
Experimento 4	180,5	46	100	3,74
Experimento 5	272,5	69	194	7,25
Experimento 6	264	67	171	6,39
Experimento 7	264,5	67	146	5,46
Experimento 8	238,5	60	136	5,08

Tabela 20. Valores de M_t para t_{20} obtidos para a vulcanização a 150°C.

Composição	t_{20} (s)	Pixels para t_{20}	Pixels para M_t	M_t (lb*in)
Experimento 1	200	51	92	3,44
Experimento 2	191	49	68	2,54
Experimento 3	142	36	59	2,21
Experimento 4	148,5	38	57	2,13
Experimento 5	219,5	56	114	4,26
Experimento 6	212,5	54	76	2,84
Experimento 7	215,5	55	82	3,07
Experimento 8	190	48	67	2,50

Onde, para os experimentos de 1 a 4:

Tempo = 1000 s equivale a 255 pixels

Torque = 4 lb*in equivale a 107 pixels

E, para os experimentos de 5 a 8:

Tempo = 1000 s equivale a 253 pixels

Torque = 4 lb*in equivale a 107 pixels

Tabela 21. Valor de M_t para t_{50} obtido para a vulcanização a 170°C.

Composição	t_{50} (s)	Pixels para t_{50}	Pixels para M_t	M_t (lb*in)
Experimento 1	77,5	20	194	5,46
Experimento 2	74,5	19	180	5,07
Experimento 3	58	15	98	2,76
Experimento 4	63	16	102	2,87
Experimento 5	75	19	153	4,31
Experimento 6	77,5	20	167	4,70
Experimento 7	74	19	140	3,94
Experimento 8	73,5	19	140	3,94

Tabela 22. Valores de M_t para t_{20} obtidos para a vulcanização a 170°C.

Composição	t_{20} (s)	Pixels para t_{20}	Pixels para M_t	M_t (lb*in)
Experimento 1	58	15	104	2,93
Experimento 2	57	14	94	2,65
Experimento 3	47,5	12	71	2,00
Experimento 4	51,5	13	75	2,11
Experimento 5	58	15	104	2,93
Experimento 6	59,5	15	104	2,93
Experimento 7	57,5	15	80	2,25
Experimento 8	57,5	15	80	2,25

Onde, para os experimentos de 1 a 4:

Tempo = 1000 s equivale a 253 pixels

Torque = 4 lb*in equivale a 142 pixels

E, para os experimentos de 5 a 8:

Tempo = 1000 s equivale a 253 pixels

Torque = 4 lb*in equivale a 142 pixels

Outros parâmetros relacionados ao processo de vulcanização foram estimados, pela equação de Arrhenius, que indica a dependência do torque com a temperatura. A combinação da Equação de Arrhenius, Equação 5, com a Equação 4 resulta na Equação 6, que possibilita o cálculo da Energia de Ativação (E_a) a partir da isoterma no reômetro.

Equação 5. Equação de Arrhenius.

$$k = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)}$$

Onde:

k: constante cinética de vulcanização (s^{-1})

A: fator de frequência de colisões entre as moléculas dos reagentes (s^{-1})

E_a : energia de ativação (KJ/mol)

R: constante dos gases (J/(mol*K))

Equação 6. Equação para cálculo da energia de ativação.

$$\frac{E_a}{R} = \ln \left[\frac{\ln \left(\frac{t_{50,b} - t_{20,b}}{t_{50,a} - t_{20,a}} \right)}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}} \right]$$

Fonte: Adaptado de COSTA, H. M. da, 2002.

Onde:

E_a : energia de ativação (KJ/mol)

R: constante dos gases (J/(mol*K))

$t_{x,y}$: tempo correspondente a x% do valor de M_h em lb*in à temperatura y em K
(s)

T_y : temperatura utilizada na vulcanização (K)

A partir do cálculo da energia de ativação, foi possível calcular o fator A da Equação de Arrhenius. O fator A se relaciona com a frequência de colisões entre as moléculas dos reagentes, deste modo pode apresentar uma influência na cinética de reação. A Tabela 23 mostra os resultados obtidos para cada composição às diferentes temperaturas de vulcanização.

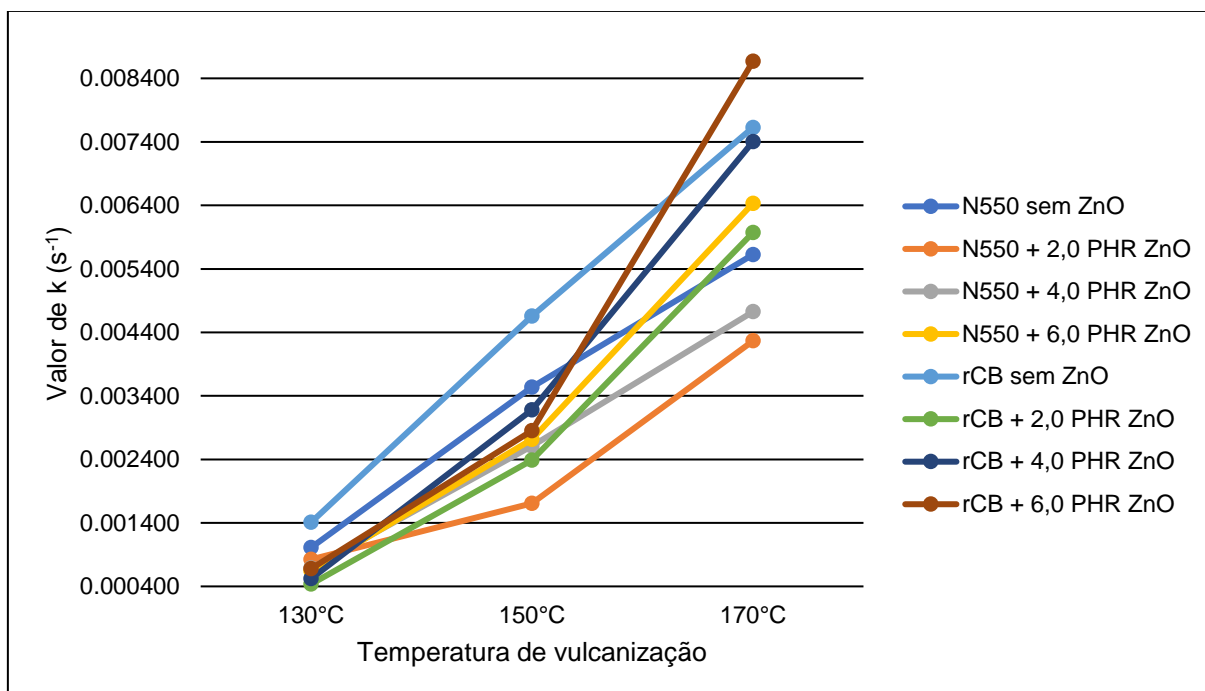
Tabela 23. Valor da energia de ativação e valores de constante cinética k e fator de Arrhenius às diferentes temperaturas estudadas para cada formulação.

Composição	$k_{130^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})	$k_{150^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})	$k_{170^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})	E_a (KJ/mol)	$A_{130^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})	$A_{150^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})	$A_{150^{\circ}\text{C}}$ (s^{-1})
Experimento 1	0,000643	0,002714	0,006433	1,119894	0,000643	0,002714	0,006435
Experimento 2	0,000679	0,002850	0,008668	1,122058	0,000679	0,002850	0,008670
Experimento 3	0,001012	0,003539	0,005626	1,109576	0,001013	0,003540	0,005627
Experimento 4	0,001409	0,004658	0,007628	1,095797	0,001409	0,004660	0,007630
Experimento 5	0,000687	0,002612	0,004725	1,123193	0,000687	0,002613	0,004727
Experimento 6	0,000522	0,003181	0,007404	1,126627	0,000522	0,003182- 21	0,007407
Experimento 7	0,000825	0,001706	0,004266	1,123517	0,000825	0,001706	0,004267
Experimento 8	0,000436	0,002387	0,005972	1,125853	0,000436	0,002388	0,005974

Na Tabela 23 foi mostrado que os valores de E_a são muito próximos. Provavelmente, a existência de negro de carbono e elastômero na formulação é o fator responsável pelos valores encontrados. Tal resultado está de acordo com o esperado, já que a termodinâmica da reação de vulcanização independe da quantidade relativa de materiais adicionados.

Para melhor visualização dos resultados obtidos para a constante cinética da reação, foi plotado um gráfico para os ensaios de vulcanização realizados. A Figura 37 apresenta os resultados de vulcanização para cada carga utilizada a diferentes teores de óxido de zinco na formulação.

Figura 37. Análise dos valores da constante cinética para as diferentes formulações preparadas às diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Os valores de k aumentaram com a temperatura, conforme é esperado. Por outro lado, foi observada maior variação para o fator de Arrhenius A . Esse fator apresenta um valor entre 0 e 1 e se relaciona com a frequência de colisões das partículas. Deste modo, observa-se, a partir do aumento da temperatura de vulcanização, um aumento na mobilidade das cadeias, o que leva a uma maior frequência de colisões e maior velocidade de vulcanização.

4.2.3 Ensaio de deformação

A capacidade de deformação das formulações foi avaliada no ensaio realizado no equipamento RPA. A análise possibilitou a quantificação dos valores de módulo de Young para deformações de 10, 100 e 300% para cada composição. Os valores de módulo em MegaPascal (MPa) podem ser observados nas Tabelas 24, 25, 26 e 27.

Tabela 24. Valores de módulo de Young obtidos nas análises.

Composição	Deformação a 10% (MPa)	Deformação a 100% (MPa)	Deformação a 300% (MPa)
Experimento 1.1	0,635	2,22	10,57
Experimento 1.2	0,559	2,04	9,79
Experimento 1.3	0,651	2,22	10,50
Experimento 2.1	0,605	1,83	7,78
Experimento 2.2	0,538	1,69	7,18
Experimento 2.3	0,477	1,60	6,68
Experimento 3.1	0,346	0,89	3,22
Experimento 3.2	0,415	0,97	3,68
Experimento 3.3	0,399	0,95	3,64
Experimento 4.1	0,346	0,90	2,72
Experimento 4.2	0,351	0,91	2,84
Experimento 4.3	0,356	0,91	2,79
Experimento 5.1	0,53	2,10	9,74
Experimento 5.2	0,61	2,22	10,44
Experimento 6.1	0,50	1,58	6,87
Experimento 6.2	0,52	1,64	6,95
Experimento 7.1	0,63	2,35	10,65
Experimento 7.2	0,51	1,92	9,01
Experimento 8.1	0,48	1,49	6,19
Experimento 8.2	0,47	1,45	6,12

Tabela 25. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores de módulo de Young obtidos para deformação a 10%.

Composição	Média de deformação a 10% (MPa)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	0,615	0,002	0,05	0,03
Experimento 2	0,540	0,004	0,06	0,04
Experimento 3	0,387	0,001	0,04	0,02
Experimento 4	0,351	0,00003	0,01	0,003
Experimento 5	0,570	0,003	0,06	0,04
Experimento 6	0,510	0,0002	0,01	0,01
Experimento 7	0,570	0,007	0,08	0,06
Experimento 8	0,475	0,0001	0,01	0,01

Tabela 26. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores de módulo de Young obtidos para deformação a 100%.

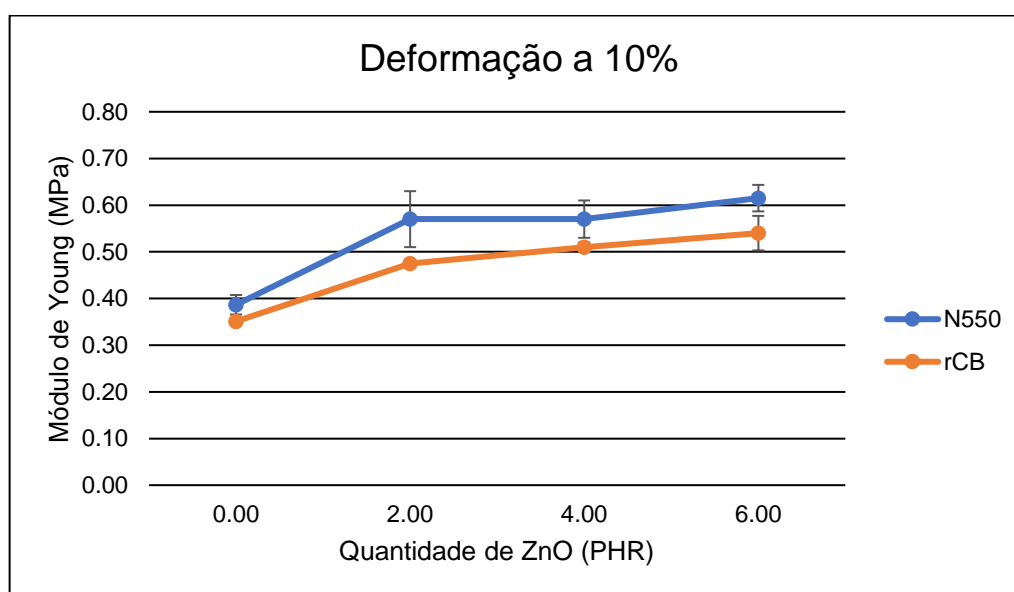
Composição	Média de deformação a 100% (MPa)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	2,16	0,011	0,10	0,06
Experimento 2	1,71	0,013	0,12	0,07
Experimento 3	0,94	0,002	0,04	0,02
Experimento 4	0,91	0,00003	0,01	0,003
Experimento 5	2,16	0,007	0,08	0,06
Experimento 6	1,61	0,002	0,04	0,03
Experimento 7	2,14	0,092	0,30	0,22
Experimento 8	1,47	0,001	0,03	0,02

Tabela 27. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores de módulo de Young obtidos para deformação a 300%.

Composição	Média de deformação a 300% (MPa)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	10,29	0,186	0,43	0,25
Experimento 2	7,21	0,303	0,55	0,32
Experimento 3	3,51	0,065	0,25	0,15
Experimento 4	2,78	0,004	0,06	0,03
Experimento 5	10,09	0,245	0,49	0,35
Experimento 6	6,91	0,003	0,06	0,04
Experimento 7	9,83	1,345	1,16	0,82
Experimento 8	6,16	0,002	0,05	0,04

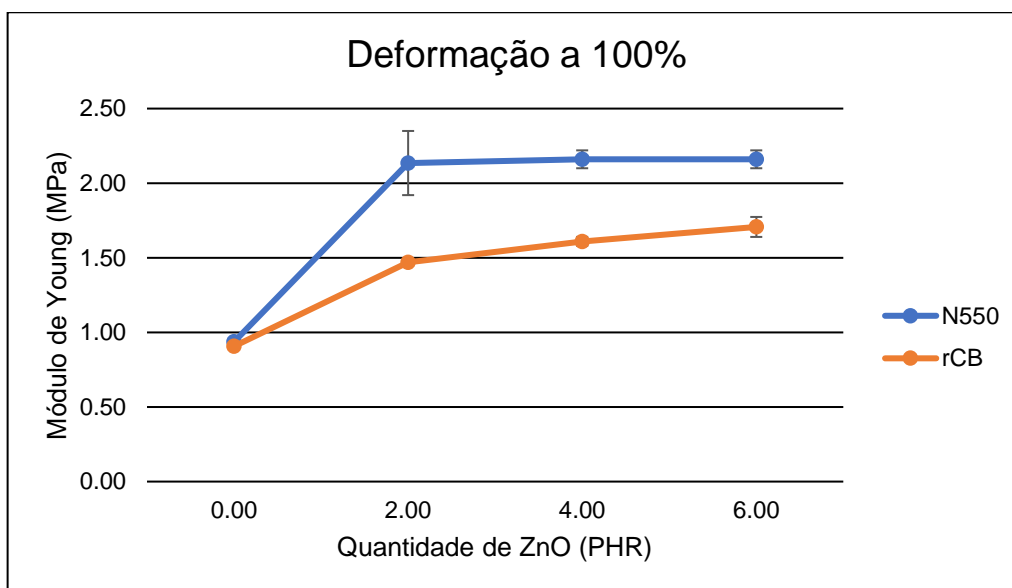
Para melhor visualização dos resultados do módulo de Young, foi construído um gráfico para cada ensaio de deformação realizado. As Figuras 38, 39 e 40 apresentam os resultados de deformação para cada carga utilizada a diferentes teores de óxido de zinco na formulação.

Figura 38. Gráfico dos valores médios de módulo de Young a 10% de deformação para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



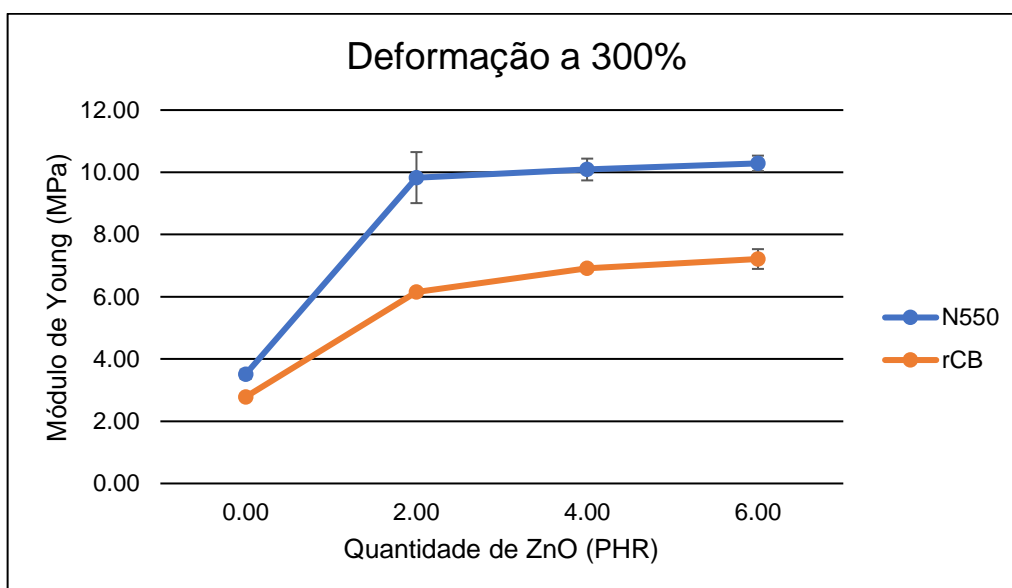
Fonte: Autoria própria.

Figura 39. Gráfico dos valores médios de módulo de Young a 100% de deformação para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

Figura 40. Gráfico dos valores médios de módulo de Young a 300% de deformação para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

Para todas as taxas de deformação, os valores de módulo foram superiores para formulações contendo N550. Assim, foi observada uma diferença significativa entre o reforço para as formulações com N550 e com rCB. Essa diferença pode ser

explicada por dois fatores. A primeira explicação para o delta de rigidez entre as cargas negras, expresso em termos de módulo de Young, pode ser relacionada ao fato de o rCB ser considerado um material do tipo semi-reforçante (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021). Esse material apresenta um efeito reforçante inferior em comparação com o negro de carbono de *grade* N550 (SAGAR, M., 2018).

O rCB apresenta um alto teor de cinzas em sua composição, o que pode ser uma explicação para o valor de módulo menor para o reforço em relação ao N550. As cinzas podem representar até 20% da composição total do rCB, enquanto o teor de carbono no material varia entre 80 a 90% (CARDONA-URIBE, Natalia, 2021).

O CB virgem apresenta um maior teor de carbono, entre 88 a 99,5%, a depender do seu método de fabricação (AVATEC, [S.D.]). Por causa dessa diferença, o teor efetivo de carga entre o rCB e o CB virgem é diferente, o que pode impactar no efeito reforçante, caso as quantidades nas formulações não sejam ajustadas a fim de se alcançar o mesmo percentual efetivo.

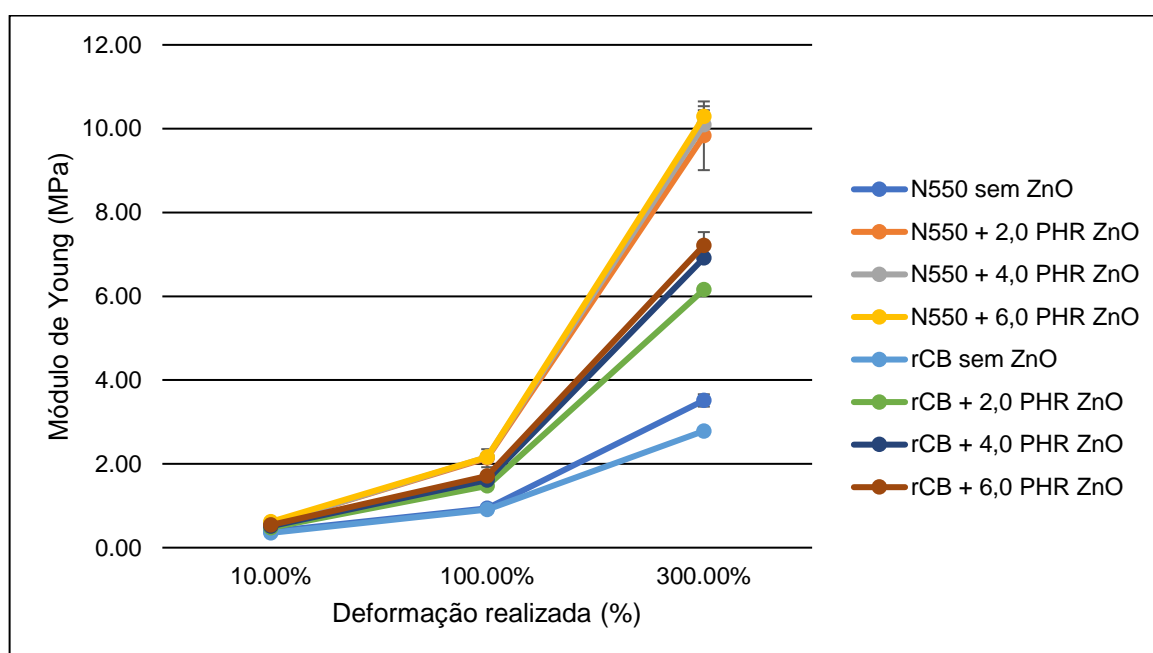
O reforço resultante de uma carga é proveniente de dois fatores: seu tamanho e estrutura. Uma carga constituída por partículas menores apresenta uma área superficial grande, o que resulta em uma maior quantidade de sítios de ativação. Por outro lado, materiais altamente estruturados formam uma estrutura tridimensional que circunda as cadeias poliméricas, reduzindo o grau de liberdade do polímero e aumentando o reforço. Pela análise MEV, foi observado que os tamanhos de partícula do rCB e do N550 foram muito próximos, logo espera-se que a maior diferença entre eles seja na estrutura da carga.

A diferença observada nos módulos entre as formulações é uma característica muito importante para se considerar a utilização em pneus. Materiais com valores de módulos altos, ou seja, que necessitam de maiores forças para serem deformados, são comumente utilizados na banda de rodagem do pneu. Esta parte do pneu tem a função de resistir a agressões e garantir uma baixa resistência ao rolamento. Desta forma, os valores de módulos elevados sugerem a utilização para a confecção da banda de rodagem.

Além disso, foi observado também que, ao se zerar a quantidade de ZnO na formulação, os valores de módulos em todos os casos foram valores inferiores, o que pode ser justificado pelo seu efeito de ativação da vulcanização. A formulação ausente de ZnO mostrou que o material possui menor capacidade reforçante.

O aumento do teor de ZnO nas formulações elastoméricas mostrou o mesmo comportamento para o N550 e rCB, como pode ser observado na Figura 41. Para a formulação contendo N550, o reforço a 0 PHR de ZnO diminuiu muito conforme o esperado, porém o aumento do teor do óxido não resultou em mudança significativa do módulo, já que o reforço observado considerando o erro foi similar às diferentes concentrações estudadas. Para as formulações contendo rCB, o comportamento do módulo diferiu do que era esperado. Esperava-se que o óxido presente na superfície do rCB poderia substituir o ZnO na formulação. Para a composição com rCB e 0 PHR de ZnO, não foi observada reação de vulcanização, identificada pelo baixo reforço obtido. Este resultado sugere que as cinzas presentes na superfície do rCB sejam inertes.

Figura 41. Análise dos módulos de Young para as diferentes formulações preparadas a diferentes graus de deformação.



Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Resistência ao rasgo

A avaliação da resistência ao rasgo das formulações elastoméricas é apresentada nas Tabelas 28 e 29. Os valores de resistência ao rasgo estão em N/m.

Tabela 28. Valores de resistência ao rasgo obtidos nos ensaios.

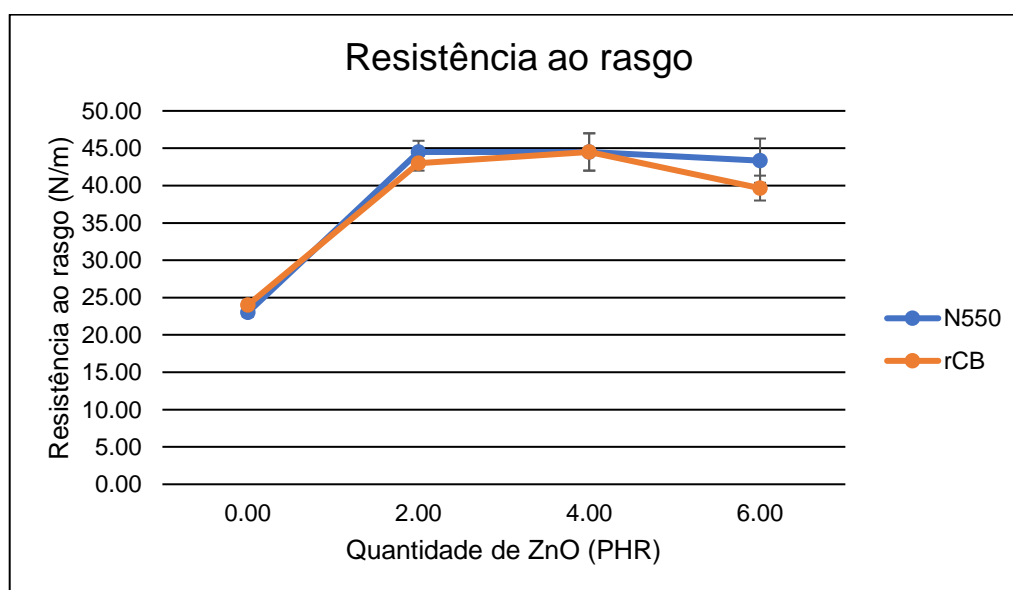
Composição	Resistência ao rasgo (N/m)
Experimento 1.1	49
Experimento 1.2	42
Experimento 1.3	39
Experimento 2.1	43
Experimento 2.2	38
Experimento 2.3	38
Experimento 3.1	24
Experimento 3.2	22
Experimento 3.3	23
Experimento 4.1	25
Experimento 4.2	23
Experimento 4.3	24
Experimento 5.1	42
Experimento 5.2	47
Experimento 6.1	42
Experimento 6.2	47
Experimento 7.1	46
Experimento 7.2	43
Experimento 8.1	42
Experimento 8.2	44

Tabela 29. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para resistência ao rasgo.

Composição	Média de resistência ao rasgo (N/m)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	43,33	26,33	5,13	2,96
Experimento 2	39,67	8,33	2,89	1,67
Experimento 3	23	1	1	0,58
Experimento 4	24	1	1	0,58
Experimento 5	44,5	12,5	3,54	2,5
Experimento 6	44,5	12,5	3,54	2,5
Experimento 7	44,5	4,5	2,12	1,5
Experimento 8	43	2	1,41	1

Para melhor visualização dos resultados de resistência ao rasgo, foi construído um gráfico para o ensaio realizado em relação à variação do teor de óxido de zinco para cada carga utilizada, presente na Figura 42.

Figura 42. Gráfico dos valores médios de resistência ao rasgo para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

A análise de resistência ao rasgo é importante pois caracteriza a capacidade com a qual o material responde à agressão. É uma análise que apresenta alta dependência em relação à dispersão da carga e homogeneização final do material. Um material homogêneo não apresenta pontos de força e fragilidade isolados, sua resistência tende a ser igual em todos os pontos.

Na Figura 42 foi observado que os compostos tanto com N550 quanto com rCB apresentaram baixos valores de resistência para 0 PHR de ZnO, o que é esperado, porque essa matéria prima atua como ativador da vulcanização. Sem o ZnO, percebe-se que o material apresenta uma fragilidade independentemente da carga selecionada na formulação.

O aumento do teor de ZnO nas formulações elastoméricas mostrou aumento no valor de resistência ao rasgo para ambas cargas negras (rCB e N550). Considerando o erro obtido nas análises das resistências para as composições com N550 e com rCB, os valores de resistência ao rasgo foram iguais. Estes resultados mostraram que os fatores importantes para a resistência ao rasgo são a dispersão e homogeneização do material.

4.2.5 Ensaio de tração

A análise de resistência à tração foi realizada e os resultados dos ensaios de tração obtidos estão expressos nas Tabelas 30, 31 e 32. Deste ensaio foram obtidos os dados de alongamento e carga necessários para a ruptura. Os valores para o alongamento estão expressos em %, enquanto para a carga estão em MPa.

Tabela 30. Valores de alongamento e tensão à ruptura obtidos nos ensaios.

Composição	Alongamento à ruptura (%)	Carga a ruptura (MPa)
Experimento 1.1	503,0	24,93
Experimento 1.2	514,3	24,69
Experimento 1.3	502,7	25,31
Experimento 2.1	531,3	24,26
Experimento 2.2	530,6	22,95
Experimento 2.3	559,2	23,52
Experimento 3.1	671,6	16,40
Experimento 3.2	648,3	17,15
Experimento 3.3	661,2	16,85
Experimento 4.1	-	-
Experimento 4.2	-	-
Experimento 4.3	-	-
Experimento 5.1	509,4	23,76
Experimento 5.2	492,1	23,95
Experimento 6.1	537,3	23,43
Experimento 6.2	541,7	23,20
Experimento 7.1	499,8	24,04
Experimento 7.2	523,7	23,72
Experimento 8.1	554,4	22,93
Experimento 8.2	568,4	23,80

Tabela 31. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para alongamento a ruptura.

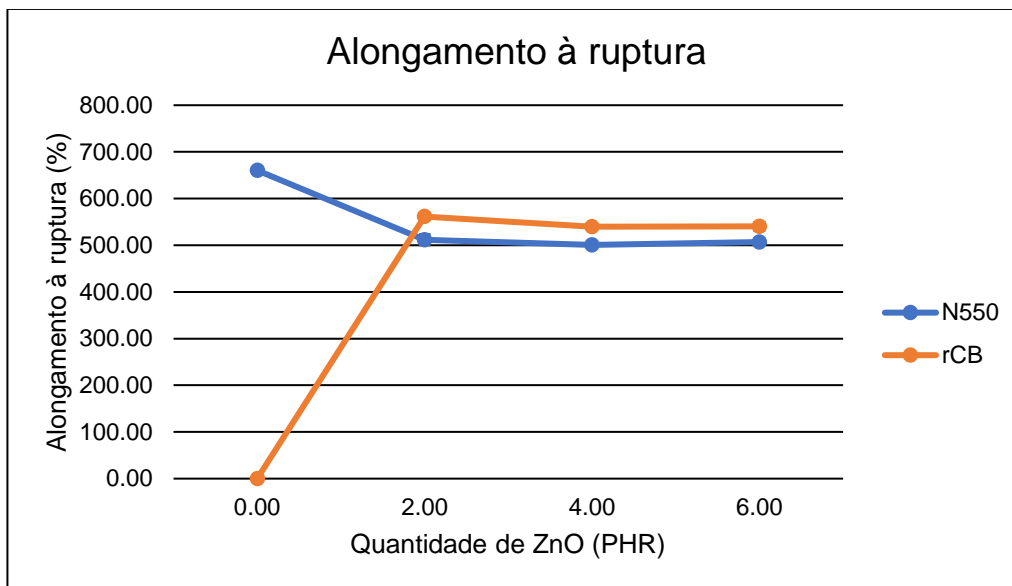
Composição	Média de alongamento à ruptura (%)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	506,67	43,72	6,61	3,82
Experimento 2	540,37	266,14	16,31	9,42
Experimento 3	660,37	136,24	11,67	6,74
Experimento 4	-	-	-	-
Experimento 5	500,75	149,65	12,23	8,65
Experimento 6	539,50	9,68	3,11	2,20
Experimento 7	511,75	285,61	16,90	11,95
Experimento 8	561,4	98,00	9,90	7,00

Tabela 32. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para carga a ruptura.

Composição	Média de tensão à ruptura (MPa)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	24,98	0,10	0,31	0,18
Experimento 2	23,58	0,43	0,66	0,38
Experimento 3	16,80	0,14	0,38	0,22
Experimento 4	-	-	-	-
Experimento 5	23,86	0,02	0,13	0,08
Experimento 6	23,32	0,03	0,16	0,09
Experimento 7	23,88	0,05	0,23	0,13
Experimento 8	23,37	0,38	0,62	0,36

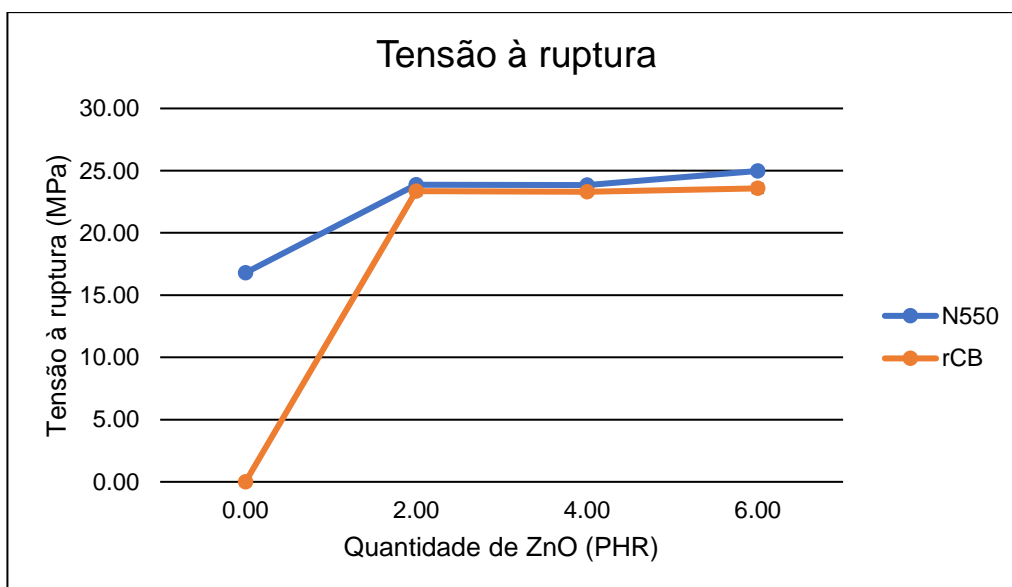
Para melhor visualização dos resultados de alongamento e tensão à ruptura, foi construído um gráfico para os ensaios realizados. As Figuras 43 e 44 apresentam os resultados de alongamento e tensão à ruptura para cada carga utilizada a diferentes teores de óxido de zinco na formulação.

Figura 43. Gráfico dos valores médios de alongamento à ruptura para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

Figura 44. Gráfico dos valores médios de tensão à ruptura para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

As análises de alongamento e tensão à ruptura demonstram a resistência à agressão dos materiais do pneu. Quanto maiores os valores obtidos para ambas medidas, maior a resistência do material, já que significa que o material consegue se alongar mais e necessita de uma maior carga para romper.

A formulação contendo rCB a 0 PHR de ZnO não mostrou ruptura até o limite de alongamento da máquina. A ruptura é um efeito que depende tanto do elastômero quanto da carga. Nesse caso, não foi estudado se o não rompimento do experimento com rCB e sem ZnO teria um efeito do elastômero selecionado ou apenas da carga, já que não era o objetivo do trabalho. Porém sabe-se que a NR apresenta um alto limite de alongamento, o que poderia ser relacionado ao fato de o material não ter rompido.

Uma segunda explicação para o não rompimento na formulação com rCB a 0 PHR de ZnO é a não ocorrência da vulcanização. A ausência de reticulação se traduz pela não formação de pontes de enxofre, deste modo, o material apresenta um maior número de graus de liberdade, possibilitando uma maior deformação por alongamento ao elastômero. Para as formulações contendo N550, houve ruptura em todas as composições, pois esse material apresenta maior capacidade reforçante que o rCB. Deste modo, a 0 PHR de ZnO não foi observada a mesma quantidade de pontes de enxofre dos componentes com mais óxido, observado pelo gráfico, porém ainda assim a estrutura do N550 forma um envelope de carga que diminui os graus de liberdade e apresenta uma diferença no efeito reforçante final. Assim, as formulações com N550 apresentaram uma carga a ruptura levemente maior em relação aos compostos com rCB.

4.2.6 Resiliência

Outra propriedade mecânica avaliada foi a resiliência, cujos dados obtidos para as formulações estão expressos nas Tabelas 33 e 34.

Tabela 33. Valores de resiliência obtidos nos ensaios.

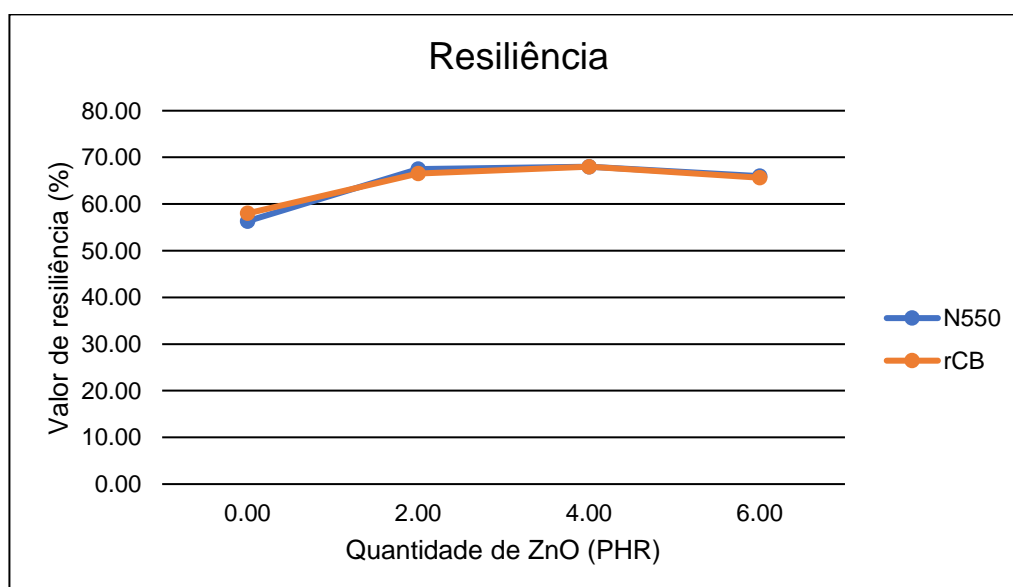
Composição	Resiliência (%)
Experimento 1.1	66
Experimento 1.2	66
Experimento 1.3	66
Experimento 2.1	66
Experimento 2.2	66
Experimento 2.3	65
Experimento 3.1	56
Experimento 3.2	56
Experimento 3.3	57
Experimento 4.1	58
Experimento 4.2	58
Experimento 4.3	58
Experimento 5.1	68
Experimento 5.2	68
Experimento 6.1	68
Experimento 6.2	68
Experimento 7.1	68
Experimento 7.2	67
Experimento 8.1	67
Experimento 8.2	66

Tabela 34. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para resiliência.

Composição	Média de resiliência (%)	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	66,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 2	65,67	0,33	0,58	0,33
Experimento 3	56,33	0,33	0,58	0,33
Experimento 4	58,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 5	68,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 6	68,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 7	67,50	0,50	0,71	0,50
Experimento 8	66,50	0,50	0,71	0,50

Para melhor visualização dos resultados de resiliência, foi construído um gráfico para os ensaios realizados. A Figura 45 apresenta os resultados de resiliência para cada carga utilizada a diferentes teores de óxido de zinco na formulação.

Figura 45. Gráfico dos valores médios de resiliência para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

A análise de resiliência representa o quanto o material consegue manter a energia que é fornecida a ele sem sofrer perdas por histerese, o que é uma

característica do comportamento viscoelástico do material. Quanto mais alto o valor de resiliência, maior a quantidade de energia restituída ao sistema, logo menores as perdas.

As perdas de energia por meio de calor apresentam uma grande influência na resistência ao rolamento do pneu. A resistência ao rolamento é um fator muito importante para o consumo de combustível em um automóvel, já que, quanto maior a resistência, maior a necessidade de combustível para fazer o automóvel rodar.

As formulações obtidas com ambas cargas negras não apresentaram diferença significativa nos valores de resiliência. Porém é importante ressaltar que os compostos com rCB apresentam um menor nível efetivo de carga devido à presença de cinzas. Desta forma, sugere-se que o rCB é um material com maior grau de histerese que o N550, já que, a menores quantidades de carga, as formulações contendo as duas cargas apresentaram o mesmo valor de resiliência.

4.2.7 Dureza SHORE

A avaliação da dureza das formulações elastoméricas foi realizada e os resultados do ensaio obtidos estão expressos nas Tabelas 35 e 36.

Tabela 35. Valores de dureza SHORE obtidos nos ensaios.

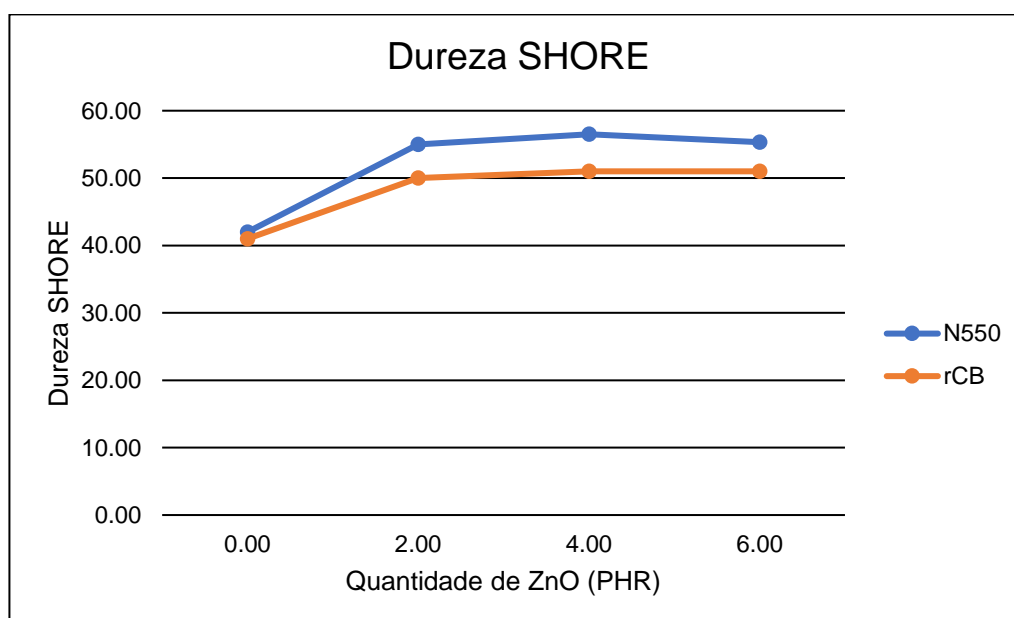
Composição	Dureza SHORE
Experimento 1.1	55
Experimento 1.2	55
Experimento 1.3	56
Experimento 2.1	51
Experimento 2.2	51
Experimento 2.3	51
Experimento 3.1	42
Experimento 3.2	42
Experimento 3.3	42
Experimento 4.1	41
Experimento 4.2	41
Experimento 4.3	41
Experimento 5.1	56
Experimento 5.2	57
Experimento 6.1	51
Experimento 6.2	51
Experimento 7.1	55
Experimento 7.2	55
Experimento 8.1	50
Experimento 8.2	50

Tabela 36. Média, variância, desvio padrão e erro dos valores obtidos para dureza SHORE.

Composição	Média de dureza SHORE	Variância (σ^2)	Desvio padrão	Erro
Experimento 1	55,33	0,33	0,58	0,33
Experimento 2	51,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 3	42,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 4	41,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 5	56,50	0,50	0,71	0,50
Experimento 6	51,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 7	55,00	0,00	0,00	0,00
Experimento 8	50,00	0,00	0,00	0,00

Para melhor visualização dos resultados de dureza, foi construído um gráfico para os ensaios realizados. A Figura 46 apresenta os resultados de dureza SHORE para cada carga utilizada a diferentes teores de óxido de zinco na formulação.

Figura 46. Gráfico dos valores médios de dureza SHORE para formulações com N550 e rCB com diferentes teores de ZnO.



Fonte: Autoria própria.

Os valores de dureza SHORE apresentam relação com os valores de módulo de deformação de Young (POMBEIRO, Anselmo, 2018). Logo, é esperado que o mesmo comportamento para os ensaios de deformação seja também observado para a análise de dureza SHORE.

A dureza SHORE é uma medida utilizada para caracterização do reforço do material polimérico. As formulações com as duas cargas utilizadas apresentam comportamentos similares, porém não apresentam os mesmos valores de dureza, devido ao fato de o CB virgem possuir maior efeito reforçante que o rCB.

5 CONCLUSÕES

A carga negra N550 se difere do rCB pelo aspecto morfológico pela heterogeneidade de tamanho, de estrutura e teor de material inorgânico. O rCB apresenta zinco em sua superfície proveniente dos pneus de fim de vida.

A incorporação da carga rCB nas formulações elastoméricas não contribuiu para as propriedades mecânicas relacionadas ao reforço, como módulo, resistência ao rasgo, alongamento e tensão à ruptura. O prejuízo das propriedades mecânicas em comparação à carga CB pode ser relacionado ao maior teor de cinzas, o que impacta no teor de carga efetiva da matéria prima quando adicionada à mesma composição de N550. Por outro lado, as formulações contendo a carga virgem promoveram o aumento das propriedades mecânicas devido à estrutura complexa da matéria prima, o que favorece a formação de uma rede tridimensional que reduz os graus de liberdade da cadeia polimérica, elevando a resistência mecânica do material.

A adição do ZnO nas formulações contendo rCB mostrou aumento nas propriedades mecânicas de reforço, por atuar como ativador da reação de vulcanização. A formulação composta por rCB sem adição de ZnO mostra não haver impacto da presença do zinco em sua superfície, já que não houve vulcanização.

Os parâmetros cinéticos de vulcanização foram afetados pela temperatura de vulcanização, mostrando elevação dos valores com a maior disponibilidade de energia para o processo, comprovando um aumento da mobilidade das cadeias. As composições sem ZnO não sofreram vulcanização.

6 REFERÊNCIAS

Agência Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP). **HISTÓRIA DO PNEU**: quase 200 anos de tecnologia. Quase 200 Anos de Tecnologia. 2018. Disponível em: <https://www.anip.org.br/historia-e-fabricacao/#:~:text=Em%201845%20o%20ingl%C3%AAs%20Robert,produzido%20por%20John%20Boyd%20Dunlop..> Acesso em: 10 jul. 2023.

RECICLA SAMPA. **ENTENDA COMO FUNCIONA A RECICLAGEM DE PNEUS**. 2018. Disponível em: <https://www.reciclasampa.com.br/artigo/entenda-como-funciona-a-reciclagem-de-pneus..> Acesso em: 17 jul. 2023.

COSTA, Sebastião M. R.; FOWLER, David; CARREIRA, Germano A.; PORTUGAL, Inês; SILVA, Carlos M.. Production and Upgrading of Recovered Carbon Black from the Pyrolysis of End-of-Life Tires. **Materials**, [S.L.], v. 15, n. 6, p. 2030, 9 mar. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15062030>. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8953607/#B8-materials-15-02030>. Acesso em: 18 jul. 2023.

SAGAR, M.; NIBEDITA, K.; MANOHAR, N.; KUMAR, K. Raj; SUCHISMITA, S.; PRADNYESH, A.; REDDY, A. Babul; SADIKU, E. Rotimi; GUPTA, U.N.; LACHIT, P.. A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber. **Waste Management**, [S.L.], v. 74, p. 110-122, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.003>.

U.S. TIRE MANUFACTURERS ASSOCIATION (USTMA). **WHAT'S IN A TIRE**. 2020. Disponível em: <https://www.ustires.org/whats-tire-0>. Acesso em: 12 jul. 2023.

U.S. TIRE MANUFACTURERS ASSOCIATION (USTMA). **ZINC AND TIRES**. 2020. Disponível em: <https://www.ustires.org/zinc-and-tires>. Acesso em: 12 jul. 2023.

Thaptong, P., Boonbumrung, A., Jittham, P. et al. Potential use of a novel composite zinc oxide as eco-friendly activator in Tire tread compound. *J Polym Res* **26**, 226 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1895-1>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-019-1895-1#:~:text=Evidently%2C%2DZnO%20which%20is,activator%20for%20tire%20tread%20application..> Acesso em: 18 jul. 2023.

BRIDGESTONE. **Basic Knowledge of Tires**: structure. Structure. Disponível em: https://www.bridgestone.com/products/basic_knowledge/structure/. Acesso em: 10 jul. 2023.

MICHELIN. **HOW ARE TIRES MADE?**. Disponível em: <https://www.michelinman.com/auto/auto-tips-and-advice/tires-101/how-are-tires-made..> Acesso em: 19 jul. 2023.

GOMES, Manuel Morato. **Polímeros / Elastómeros / Borrachas**: introdução aos polímeros, elastómeros e borrachas. Introdução aos Polímeros, Elastómeros e Borrachas. Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>. Acesso em: 19 jul. 2023.

SUBRAMANIAM, Kanthappu. **Fundamentals of Rubber Technology**. [S.L.]. Kumaran Press (Pvt) Ltd, 2002. 288 p.

U.S. TIRE MANUFACTURERS ASSOCIATION (USTMA). **HOW A TIRE IS MADE**. 2020. Disponível em: <https://www.ustires.org/how-tire-made>. Acesso em: 21 jul. 2023.

GOMES, Manuel Morato. **Borracha Natural (NR)**. Disponível em: <https://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php>. Acesso em: 23 jul. 2023.

WHITE, J.R. (ed.). **Rubber Technologist's Handbook**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2001. 576 p.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). **Polímeros / Elastômeros: polímeros**. Polímeros. 2023. Disponível em: <https://loosa.paginas.ufsc.br/polimeros-elastomeros/>. Acesso em: 20 jul. 2023.

GOMES, Manuel Morato. **Borracha de Polibutadieno (BR)**. Disponível em: <https://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-polibutadieno.php>. Acesso em: 23 jul. 2023.

CTB. **Borracha de Polibutadieno**. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachas-sinteticas/borracha-de-polibutadieno-br/>. Acesso em: 17 jul. 2023.

GOMES, Manuel Morato. **Borracha de Butadieno Estireno (SBR)**. Disponível em: <https://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>. Acesso em: 23 jul. 2023.

GOMES, Manuel Morato. **Negro de Carbono**. Disponível em: <https://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>. Acesso em: 23 jul. 2023.

DONNET, Jean-Baptiste (ed.). **Carbon Black: science and technology**. 2. ed. Mulhouse: Crc Press, 1993.

EMISSION FACTOR AND INVENTORY GROUP (EFIG). **AP-42: Compilation of Air Pollutant Emissions Factors**: volume 1: stationary point and area sources. 5. ed. Research Triangle Park, 1995.

SZADKOWSKI, Bolesław; MARZEC, Anna; ZABORSKI, Marian. Use of carbon black as a reinforcing nano-filler in conductivity-reversible elastomer composites. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 81, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106222>.

LEIGH, Simon J.; BRADLEY, Robert J.; PURSSELL, Christopher P.; BILLSON, Duncan R.; HUTCHINS, David A.. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. **Plos One**, [S.L.], v. 7, n. 11, p. 1-6, 21 nov. 2012. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0049365>.

ERMAN, Burak (ed.). **The Science and Technology of Rubber**. 4. ed. Oxford: Elsevier, 1978.

ROSENMAYER, Tom. **Characterization of micronized rubber powders with cost effective performance benefits in rubber compounds rubber news**. Disponível em: <https://www.rubbernews.com/assets/PDF/RN86420218.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2023.

CARDONA-URIBE, Natalia; BETANCUR, Mariluz; MARTÍNEZ, Juan Daniel. Towards the chemical upgrading of the recovered carbon black derived from pyrolysis of end-of-life tires. **Sustainable Materials And Technologies**, v. 28, p. 1-10, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00287>.

DATTA, R.N.. **Rubber Curing Systems**. Shawbury: Rapra Review Reports, 2002.

DISHOVSKY, Nikolay. **Elastomer-Based Composite Materials**: mechanical, dynamic, and microwave properties and engineering applications. Toronto: Apple Academic Press, 2017.

MILLER, Robert J.; LENIHAN, Hunter S.; MULLER, Erik B.; TSENG, Nancy; HANNA, Shannon K.; KELLER, Arturo A.. Impacts of Metal Oxide Nanoparticles on Marine Phytoplankton. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 44, n. 19, p. 7329-7334, 14 maio 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es100247x>.

HANNON, Martin J.. Mixing of tire compounds. In: GROSSMAN, Richard F. (ed.). **The Mixing of Rubber**. London: Chapman & Hall, 1997. p. 187-200.

SHIBATA FENDER TEAM. **Mixing - A STEP BY STEP OPERATION**. Disponível em: <https://www.shibata-fender.team/en/white-paper-part-2-mixing.html>. Acesso em: 24 jul. 2023.

SAPKOTA, Janak. **Influence of Clay Modification on Curing Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites**. 2011. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Tampere University Of Technology, Tampere, 2011.

SHIBATA FENDER TEAM. **MANUFACTURING AND CURING**.: advanced perfection. ADVANCED PERFECTION. Disponível em: <https://www.shibata-fender.team/en/white-paper-part-iii-manufacturing-and-curing.html>. Acesso em: 12 jul. 2023.

LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISES - LMIC. **Microscopia Eletrônica**. Disponível em: <https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletr%C3%B4nica>. Acesso em: 22 jul. 2023.

FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D.. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 449-460, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.004>.

ALPHA TECHNOLOGIES. **Premier RPA – Rubber Process Analyzer**. Disponível em: <https://www.alpha-technologies.com/instruments/premier-rpa-rubber-process-analyzer/>. Acesso em: 15 jul. 2023.

BEZERRA, Fernando de O.. Efeito Payne em Nanocompósitos de NBR com Montmorilonita Organofílica. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, p. 223-228, fev. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D624-00 – 00**: Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers. West Conshohocken: Astm, 2000.

CTB. **Resistência ao Rasgo**. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/resistencia-ao-rasgo/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-22 – 22**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken: Astm, 2022.

GONÇALVES, Eduardo. **Ensaio de Tração: Muitas informações podem ser obtidas através deste teste**. 2021. Disponível em: <https://www.ccdm.ufscar.br/2021/08/05/ensaio-de-tracao/>. Acesso em: 18 fev. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5289 - 19A**: Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters. West Conshohocken: Astm, 2019.

GUERRA, Bianca B.; FURTADO, Cristina R. G.; COUTINHO, Fernanda M. B.. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 289-294, 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000400017>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2632-15 – 15**: Standard Test Method for Rubber Property—Resilience by Vertical Rebound. West Conshohocken: Astm, 2015.

CTB. **Resiliência**. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/resiliencia/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240 – 15**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. West Conshohocken: Astm, 2015.

TQC SHEEN BV. **Durômetro Shore A**. Disponível em: <https://www.directindustry.com/pt/prod/tqc-sheen-bv/product-23214-1590931.html>. Acesso em: 11 fev. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 289-1**: Borracha, não vulcanizada - Determinações usando um viscosímetro de disco rotativo de cisalhamento. 1 ed. [S.L.]: [S.N.], 2010.

CTB. **Determinações de Plasticidade, Viscosidade e Parâmetros Reométricos**. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-da-borracha/determinacoes-de-plasticidade-e-de-viscosidade/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

ARDUINI, Fabiana; GIORGIO, Floriana di; AMINE, Aziz; CATALDO, Franco; MOSCONE, Danila; PALLESCI, Giuseppe. Electroanalytical Characterization of Carbon Black Nanomaterial Paste Electrode: development of highly sensitive tyrosinase biosensor for catechol detection. **Analytical Letters**, v. 43, n. 10-11, p. 1688-1702, 6 jul. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00032711003653932>.

AVATEC. **Negro de fumo**. Disponível em: <https://avatec.com.br/negro-de-fumo/index.htm#:~:text=A%20composi%C3%A7%C3%A3o%20qu%C3%ADmica%20do%20negro,1%20a%201%25%20de%20hidrog%C3%AAnio..> Acesso em: 11 abr. 2023.

POMBEIRO, Anselmo. **AVALIAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE DUREZA SHORE A E O MÓDULO DE YOUNG EM MATERIAIS ELASTOMÉRICOS APLICADOS NA MANUTENÇÃO COM REDES ENERGIZADAS**. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologia, Instituto de Tecnologia Para O Desenvolvimento, Curitiba, 2018.

COSTA, H. M. da; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G.. Rice husk ash filled natural rubber. I. Overall rate constant determination for the vulcanization process from rheometric data. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 8, p. 1194-1203, 11 dez. 2002. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11452>.