

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Júlia Esquerdo Marques



ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE MISTURAS
DE DIFERENTES GRADES DE NEGRO DE CARBONO COM
ELASTÔMERO SBR

RIO DE JANEIRO

2023

Júlia Esquerdo Marques

Estudo do comportamento mecânico de misturas de diferentes grades de negro de carbono com elastômero SBR

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

Orientador(es): Carla Reis de Araújo
Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães

Rio de Janeiro

2023

CIP – Catalogação na Publicação

M357e Marques, Júlia Esquerdo
Estudo do comportamento mecânico de misturas de diferentes grades de negro de carbono com elastômero SBR / Júlia Esquerdo Marques. -- Rio de Janeiro, 2023.
62 f.

Orientadora: Carla Reis de Araújo.
Coorientadora: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Elastômeros. 2. SBR. 3. Negro de fumo. 4. Misturas elastoméricas. 5. Propriedades mecânicas e reológicas. I. de Araújo, Carla Reis, orient. II. Guimarães, Maria José de Oliveira Cavalcanti, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Júlia Esquerdo Marques

ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE MISTURAS DE DIFERENTES
GRADES DE NEGRO DE CARBONO COM ELASTÔMERO SBR

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 21 de julho de 2023.

Carla Reis de Araújo, D. Sc, EQ/UFRJ

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

Leila Léa Yuan Visconte, D. Sc, IMA/UFRJ

Luana Barros Furtado, D. Sc, EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Aline e Cláudio, e meus irmãos, Jesse e Miguel, por serem a minha base e por me acompanharem durante toda a vida. Devo tudo a vocês.

Aos meus avós, Valdo e Vera, por serem fonte de carinho, conforto e inspiração.

Ao meu namorado, Fernando, pelo amor e apoio incondicionais.

Aos meus amigos, Beatriz, Bruno, Mariana, Nathalia, Pedro e Vinicius, que caminharam junto comigo ao longo desses seis anos e meio e tornaram a jornada mais leve.

Às melhores amigas do mundo, Cecília, Áurea, Beatriz, Maria Vitória e Débora, por serem as melhores companhias que eu podia ter.

A todos os familiares e amigos que ficaram ao meu lado e contribuíram para que fosse possível.

Às minhas orientadoras, Carla e Maria José, por toda a ajuda, paciência e por me guiarem ao longo desses últimos meses.

À Bruna e Laura pela companhia de todos os dias.

Um obrigada especial à Michelin e a todos que me ajudaram na concretização desse trabalho: Cleide, Fenta, Marcelo e às equipes de laboratório. Sem o apoio de vocês isso não seria possível.

RESUMO

MARQUES, Júlia. Estudo do comportamento mecânico de misturas de diferentes grades de negro de carbono com elastômeros. 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.

A extensa utilização de artigos de borracha na vida moderna é possível devido ao reforço proporcionado por cargas particuladas. A principal carga reforçante utilizada é o negro de fumo, e a maior parte da produção mundial é direcionada para a indústria de pneus. Nesse cenário, existem diversos tipos de negro de fumo, que provocam efeitos variados nas composições com elastômero. Assim, faz-se necessário determinar o grade de negro de fumo mais adequado para cada posto pneu. Nesse trabalho, foram preparadas composições de borracha de butadieno e estireno (SBR) com quatro diferentes *grades* de negro de carbono: N115, N234, N326 e N772. O processamento das várias composições foi feito em misturador interno de rotores, seguida de um misturador externo de cilindros. O misturador interno incorpora a carga ao elastômero através do cisalhamento provocado entre os rotores e a parede do misturador, enquanto o misturador externo finaliza a homogeneização através da passagem repetida pelo meio dos cilindros. O objetivo principal do estudo foi avaliar o efeito de cada tipo de negro de fumo nas propriedades reométricas, reológicas e mecânicas da borracha. Os resultados indicaram que os *grades* afetam de modo diferente as composições com SBR. O *grade* N234 possui o maior efeito reforçante, produzindo composições mais duras e resistentes, e apresentou efeitos similares ao N115, indicando que esses tipos de negro de fumo são mais adequados para a utilização na banda de rodagem dos pneus. Já os *grades* N326 e N772 apresentaram um menor efeito reforçante, com composições de maior maleabilidade, sendo mais adequadas para camadas mais internas dos pneus. Assim, foi evidenciada a possibilidade de se obter artigos de borracha com propriedades diferentes mudando o *grade* de negro de fumo utilizado.

Palavras-chave: *elastômeros, SBR, negro de fumo, negro de carbono, misturas elastoméricas, propriedades mecânicas, propriedades reológicas.*

ABSTRACT

MARQUES, Júlia. Estudo do comportamento mecânico de misturas de diferentes grades de negro de carbono com elastômeros. 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.

The wide usage of rubber compounds in modern life is possible due to the reinforcement caused by particulate fillers. The main reinforcing filler used is carbon black, and the biggest part of the worldwide production is used in the tire industry. In this scenario, there are several types of carbon blacks, that cause different effects in the rubber compounds. Therefore, it is necessary to determine the suitable carbon black grade for each part of the tire. In this work were prepared rubber compounds with styrene butadiene rubber (SBR) and four different grades of carbon black: N115, N234, N326 and N772. The compounds were prepared in an internal mixer of rotors, followed by an external mixer of cylinders. The internal mixer incorporates the elastomer and the filler due to the shear tension between the rotors and the chamber, while the external mixer finalizes the homogenization by passing the mix between the cylinders several times. The main goal of this study is to analyze the effect of each type of carbon black in the rheometric, rheological and mechanic properties of the rubber. The results showed that the grades have different effects in the SBR rubber compounds. The grade N234 has the biggest reinforcing effect, producing more hard and resistant compounds, and N115 showed similar effects, indicating that these grades are more suitable for the usage in the tread of the tire. However, N326 and N772 showed a smaller reinforcing effect, producing compounds with more malleability, so they are more suitable for usage in internal layers of the tire. Therefore, it was evidenced the possibility of obtaining rubber compounds with different properties by changing the grade of the carbon black used.

Keywords: elastomers, SBR, carbon black, rubber compounds, mechanical properties, rheological properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Camadas que compõem um pneu	15
Figura 2. Molécula de cis-1,4-poliisopreno	17
Figura 3. Diagrama de blocos dos processos de fabricação do RSS3 e TSR20.....	18
Figura 4. Estrutura dos monômeros de butadieno e estireno	19
Figura 5. Molécula de cis-1,4-polibutadieno	21
Figura 6. Estrutura dos monômeros de isobutileno e isopreno	21
Figura 7. Exemplos de grupos funcionais presentes na superfície do negro de carbono	23
Figura 8. Microscopia eletrônica de um agregado de negro de carbono.....	24
Figura 9. Três grades de negro de carbono, com tamanhos de partículas diferentes e seu poder de tingimento	25
Figura 10. Microscopia eletrônica de diferentes <i>grades</i> de negro de carbono	26
Figura 11. Formação das ligações de enxofre na estrutura da borracha, formando o composto vulcanizado	27
Figura 12. Estrutura do CBS	28
Figura 13. Representação do interior da estrutura de um misturador interno	30
Figura 14. Representação da estrutura de um misturador externo de cilindros	30
Figura 15. Diagrama das etapas envolvidas no experimento	33
Figura 16. Grades de negro de carbono utilizados nos experimentos	34
Figura 17. Misturador interno utilizado na fabricação das misturas.....	35
Figura 18. Misturador externo de cilindros utilizado na fabricação das misturas.....	36
Figura 19. Incorporação do enxofre na mistura processada no ME	37
Figura 20. Mistura sendo evacuada do ME (direita) e a napa formada (esquerda)...	37
Figura 21. Curva de viscosidade Mooney medida durante 4 minutos	39
Figura 22. Viscosímetro de Mooney (esquerda) e Cortadeira de amostras (direita) .	39
Figura 23. Perfil da medida de <i>scorch time</i>	40
Figura 24. Perfil de cura de uma mistura crua.....	41
Figura 25. Prensa hidráulica do tipo SINO similar à utilizada para fazer o cozimento das amostras	42
Figura 26. Equipamento Instron similar ao utilizado para fazer os ensaios de deformação	43
Figura 27. Durômetro <i>Shore</i>	44

Figura 28. Perfil de cura obtido para as composições M-1, M-2 e M-3, referentes ao grade N115.....	48
Figura 29. Perfil de cura obtido para as composições M-4, M-5 e M-6, referentes ao grade N234.....	49
Figura 30. Perfil de cura obtido para as composições M-7, M-8 e M-9, referentes ao grade N326.....	49
Figura 31. Perfil de cura obtido para as composições M-10, M-11 e M-12, referentes ao grade N772.....	50
Figura 32. Perfil de cura de cada uma das composições fabricadas sobrepostas.	50
Figura 33. Curva tensão x deformação obtida para cada um dos <i>grades</i> de negro de fumo.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre propriedades do negro de fumo e os métodos de fabricação.....	22
Tabela 2. Sistemas de vulcanização CV, EV e SEV e a relação enxofre/acelerador.	28
Tabela 3. Constituintes da Formulação Elastomérica.	33
Tabela 4. Valores de viscosidade Mooney obtidos na análise	45
Tabela 5. Valor médio de viscosidade Mooney por <i>grade</i> de negro de fumo.....	45
Tabela 6. Valores de <i>scorch time</i> obtidos na análise	47
Tabela 7. Valor médio de <i>scorch time</i> por <i>grade</i> de negro de fumo.....	47
Tabela 8. Valores obtidos para a medida de deformação a 10, 100 e 300%	52
Tabela 9. Valores médios de deformação a 10, 100 e 300% obtidos por <i>grade</i> de negro de fumo.	52
Tabela 10. Valores de resistência à tração obtidos para cada uma das composições.	55
Tabela 11. Valor médio de resistência à tração obtido por <i>grade</i> de negro de fumo.	55
Tabela 12. Valores de dureza <i>Shore</i> obtidos para cada uma das composições.....	57
Tabela 13. Valor médio de dureza shore obtido por <i>grade</i> de negro de fumo	57
Tabela 14. Relação da dureza sensitiva percebida ao torque com a dureza <i>Shore</i> ..	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIIR	Borracha de Bromobutil
BR	Borracha de polibutadieno
°C	Graus Celsius
CBS	N-Ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida
CV	Sistema Convencional
EV	Sistema Eficaz
IIR	Borracha de Isobutileno Isopreno
Kg	Kilograma
ME	Misturador Externo
MI	Misturador Interno
min	Minutos
mm	Milímetros
Mpa	Megapascal
MU	Unidades Mooney
MV	Viscosidade Mooney
N	<i>Newton</i>
OAN	<i>Oil Absorption Number</i>
ODR	Reômetro de Disco Oscilatório
rpm	Rotações por minuto
RSS	Borracha de Folha Fumada
SAR	<i>Standard African Rubber</i>
SBR	Borracha de Estireno Butadieno
SEV	Sistema Semi-eficaz
SIR	<i>Standard Indonesian Rubber</i>
SMR	<i>Standard Malaysian Rubber</i>
Tg	Temperatura de transição vítrea
TSR	Borracha Tecnicamente Especificada
ZnO	Óxido de zinco
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
1.1 INTRODUÇÃO	13
1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 COMPONENTES DO PNEU	15
2.2 ELASTÔMEROS	16
2.2.1 Elastômeros naturais.....	17
2.2.2 Elastômeros sintéticos.....	19
2.3 NEGRO DE CARBONO	22
2.3.1 Propriedades e métodos de fabricação.....	22
2.3.2 Nomenclatura	23
2.3.3 Tamanho da partícula.....	24
2.3.4 Estrutura.....	25
2.4 VULCANIZAÇÃO	27
2.5 PROCESSO DE MISTURAÇÃO	29
2.5.1 Misturador interno	29
2.5.2 Misturador externo de cilindros	30
3 METODOLOGIA	32
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	32
3.2 MÉTODOS	32
3.2.1 Processamento das misturas	35
3.2.1.1 Misturador interno	35
3.2.1.2 Misturador externo	36
3.2.2 Análises reológicas e reométricas.....	38
3.2.2.1 Viscosidade Mooney	38
3.2.2.2 <i>Scorch time</i>	40
3.2.2.3 Perfil de cura	41
3.2.3 Obtenção dos corpos de prova vulcanizados.....	41
3.2.4 Ensaios de deformação.....	42
3.2.5 Ensaios de resistência à tração.....	43
3.2.6 Dureza <i>shore</i>	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 ANÁLISE DA VISCOSIDADE MOONEY	45

4.2 ANÁLISE DE SCORCH TIME	46
4.3 OBTENÇÃO DO PERFIL DE CURA	48
4.4 ENSAIOS DE DEFORMAÇÃO.....	52
4.5 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	55
4.6 ENSAIOS DE DUREZA SHORE	57
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
6 REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Os artigos de borracha são fundamentais para a vida moderna. Porém, a presença deles no cotidiano não é sempre facilmente perceptível, porque nem sempre são evidentes como, por exemplo, uma borracha escolar. Na maioria das vezes, os compostos de borracha são utilizados em aplicações diversas como componentes em carros, solas de sapato, peças mecânicas, componentes em artigos eletrônicos, entre outros. Grande parte das utilizações de borracha existem devido ao efeito reforçante das cargas particuladas, que garantem propriedades necessárias para que os produtos, em especial os pneus, possam ser utilizados (DE S., WHITE J., 2001).

Muitas das aplicações cotidianas dos elastômeros não poderiam ser obtidas sem o uso de cargas particuladas, de modo que o reforço foi muito estudado no passado, em especial nos anos 1960 e 1970. As cargas reforçantes causam mudanças drásticas nas propriedades mecânicas dos elastômeros, e o reforço mais utilizado mundialmente é o negro de fumo. Aproximadamente 90% da produção mundial de negro de fumo é utilizada na indústria pneumática, pois esse composto é capaz de aumentar a resistência à tração, à deformação, e diminuir o desgaste dos pneus (DONNET; VOET, 1976)

A tecnologia do negro de fumo é muito complexa, existindo uma extensa gama de grades disponíveis, em que cada um é responsável por trazer determinado tipo de característica aos compostos elastoméricos. Assim, escolher corretamente o negro de carbono adequado é tão importante como desenvolver uma fórmula para um sistema polimérico, pois está diretamente relacionado com a performance desejada no produto. (MARK J., ERMAN B., ROLAND C., 2013)

Sabe-se que o negro de fumo, junto com a borracha, é o principal constituinte do pneu. Existem diversos tipos de negro de fumo, com propriedades diferentes entre si, o que irá refletir no grau de reforço dos elastômeros. A distinção desses efeitos é um fator muito importante na fabricação de um pneu, uma vez que o pneu é composto de diversas camadas com diferentes funções e, assim, teremos um tipo de reforço mais adequado para cada uma dessas partes. Essas camadas são compostas por misturas de elastômeros, negro de fumo e agentes vulcanizantes (MARK J., ERMAN B., ROLAND C., 2013).

Nesse trabalho buscou-se realizar uma comparação do reforço atingido por cada tipo de negro de carbono, mantendo todos os demais componentes da fórmula da mistura iguais e nas mesmas proporções, de modo a avaliar propriedades que tornam possível determinar o posto pneu mais adequado para cada tipo de negro de fumo.

1.2 Objetivos geral e específicos

O objetivo geral desse trabalho é estudar a influência de diferentes *grades* de negro de fumo nas propriedades mecânicas, reológica e reométricas de SBR para aplicação na fabricação de pneus.

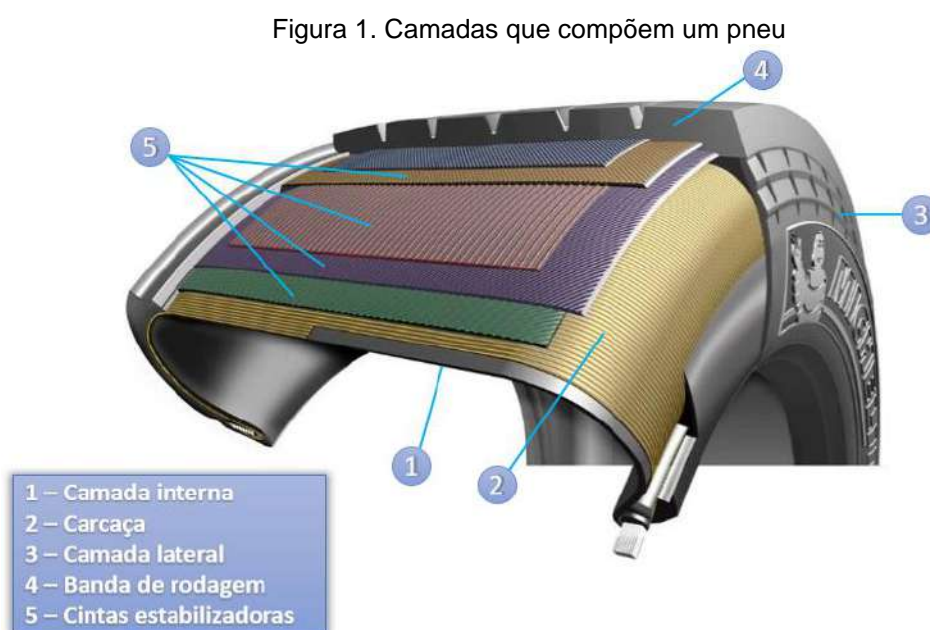
Dentre os objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar o efeito do *grade* de negro de carbono no reforço do SBR.
- Avaliar quais propriedades são mais afetadas pelo tipo de *grade*.
- Determinar o posto pneu mais adequado para cada *grade*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Componentes do pneu

O pneu é composto de diferentes camadas, que são unidas pela rede de vulcanização. Cada camada consiste em uma mistura de elastômero, carga reforçante e sistema vulcanizante, também podendo conter aditivos, como agentes de proteção e agentes plastificantes. Os agentes de proteção são, em sua maioria, ceras, resinas e produtos químicos antioxidantes, tendo a função de proteger o pneu contra temperaturas extremas e oxidação. Já os agentes plastificantes são os óleos, que têm a função de melhorar a processabilidade das misturas e suas propriedades mecânicas e reológicas (MARK J., ERMAN B., ROLAND C., 2013). Na Figura 1 pode-se ver as principais camadas que compõem um pneu e sua identificação:



Fonte: Adaptado de ("Michelin India" via Pinterest)

A camada interna é caracterizada por ser estanque, pois deve ser totalmente impermeável à água e ao ar, de modo a não permitir a oxidação do aro do pneu. A carcaça é a camada que confere forma e resistência, possuindo fios metálicos associados à mistura. Na camada lateral, tem-se uma mistura que deve ser resistente à ciclos repetitivos de deformação, além de necessitar de agentes protetores contra os raios ultravioleta, uma vez que é a camada do pneu que fica sempre exposta à luz. A banda de rodagem fica diretamente em contato com o solo, sendo a parte do pneu que mais irá variar de acordo com a necessidade de utilização, pois depende do tipo

de veículo, de solo, das temperaturas do local em que irá rodar, além das características desejadas como, por exemplo, aderência em solo molhado e economia de combustível. Por fim, tem-se as cintas estabilizadoras, que irão garantir o contato da banda de rodagem com o solo e proteger a carcaça de impactos e perfurações (SUBRAMANIAM, 2003)

2.2 Elastômeros

Elastômeros são materiais macromoleculares que possuem comportamento elástico após deformação por tração ou compressão, ou seja, recuperam sua forma após a aplicação de uma tensão. São moléculas de alta massa molecular, que retêm uma memória do seu estado original e retornará às suas dimensões quando as forças externas são removidas, mesmo após deformações altas como 100%. (DE; WHITE, 2001).

Os elastômeros são polímeros amorfos, que se diferem dos termoplásticos por meio de sua temperatura de transição vítrea, T_g . A T_g é definida como a temperatura abaixo da qual o polímero se torna rígido e vítreo, onde há movimentos moleculares limitados (apenas vibrações). Acima da T_g , há energia suficiente para que as moléculas possam apresentar maior mobilidade, como rotação e translação e, assim, o material adquire um comportamento mole e dúctil. De modo geral, elastômeros possuem uma T_g menor do que a temperatura ambiente (MARK; ERMAN; ROLAND, 2013)

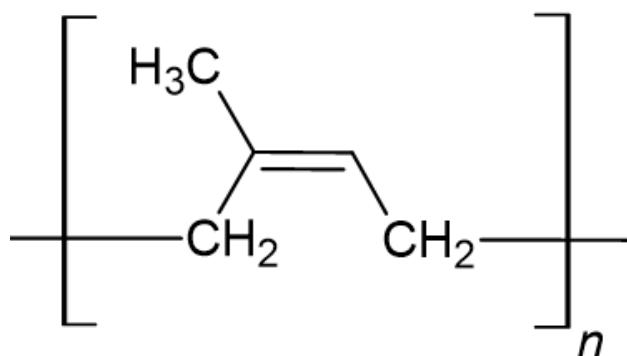
Na indústria pneumática, os elastômeros são a base da fabricação dos pneus. São fontes de histerese (dissipação de energia), que são fundamentais para a aderência e resistência mecânica, além de conferirem impermeabilidade ao pneu (DE S., WHITE J., 2001).

Vale ressaltar que a terminologia “borracha” consiste em um elastômero que já está ou pode ser modificado para um estado no qual é essencialmente insolúvel (Norma ISO 1382, 2020). Existem dois principais tipos de elastômeros: os naturais e os sintéticos. A borracha natural se encontra na forma de látex nas árvores popularmente conhecidas como seringueiras. Já a borracha sintética é derivada do petróleo, sendo obtida por diferentes técnicas de polimerização (Rubberpedia - portal da indústria da borracha”, [s.d.]

2.2.1 Elastômeros naturais

Quimicamente, a borracha natural é o polímero cis-1,4-poliisopreno, que está representado na Figura 2. Sua Tg é em torno de -70°C , de modo que na temperatura ambiente já apresenta um comportamento elástico. (“Borracha Natural (NR) | Rubberpedia - portal da indústria da borracha”, [s.d.]

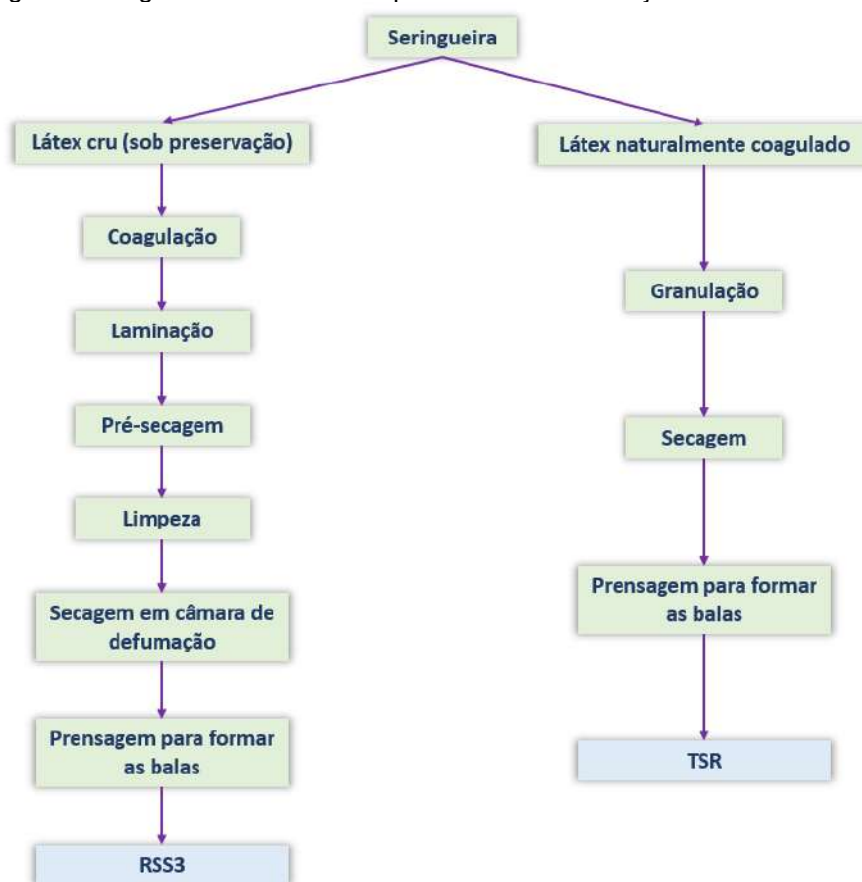
Figura 2. Molécula de cis-1,4-poliisopreno



Fonte: Autoria própria

Obtida através da coagulação e acidificação do látex, os tipos de borracha natural mais utilizadas são as Borrachas Tecnicamente Especificadas (TSR) e as Borrachas de Folha Fumada (RSS), que se diferem no método de fabricação, conforme Figura 3.

Figura 3. Diagrama de blocos dos processos de fabricação do RSS3 e TSR20



Fonte: Autoria própria. Baseado em DE S., WHITE J., 2001.

Para a produção dos diferentes tipos de TSR, o látex é coagulado e acidificado, de modo que são formados grânulos. Esses grânulos passam por uma série de etapas em um processo cuidadosamente controlado, como secagem e envelhecimento, para serem, posteriormente, prensados para formar as balas (DE S., WHITE J., 2001).

Existem TSRs de diferentes graus de impureza, obtidos através de variações no processo de produção. Sua nomenclatura é dada por TSR x , em que x representa $x/100\%$ de teor máximo de impureza. Por exemplo, TSR20 significa que possui no máximo 0,2% de impurezas. A nomenclatura dos TSRs é baseada no local de origem da borracha, na forma SyR, em que y representa a inicial do lugar de origem. A título de ilustração: SIR (*Standard Indonesian Rubber*), SAR (*Standard African Rubber*), SMR (*Standard Malaysian Rubber*), entre outros. Existem diversos fabricantes e TSR ao redor do mundo, de modo que esse tipo de borracha apresenta um preço mais competitivo no mercado quando comparado a RSS (DE S., WHITE J., 2001).

Na produção de RSS, o látex é mantido estabilizado em uma solução de hidróxido de amônio para que não coagule. Em seguida, ele é laminado para adquirir a forma de folhas, passando por um processo de pré-secagem e limpeza para, enfim,

ser secado em câmaras de defumação a aproximadamente 60°C, de 4 a 5 dias. Por fim, o material é prensado para formar fardos de 111 kg (DE S., WHITE J., 2001).

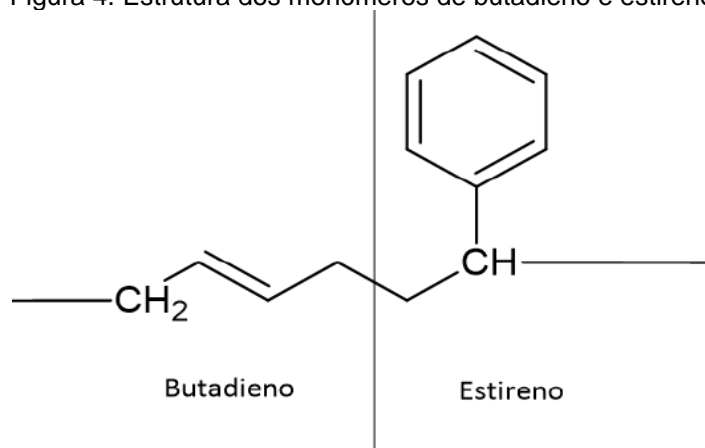
De forma semelhante ao TSR, existem diferentes tipos de RSS, que são classificados conforme seu teor de impurezas. O RSS1 é considerado o tipo mais nobre, que possui menos impurezas, de modo que essa classificação vai até o RSS6, com teor de impurezas mais alto.

2.2.2. Elastômeros sintéticos

As borrachas sintéticas comercialmente utilizadas são compostas, principalmente, de cadeias carbônicas poliméricas, que são produzidas a partir de monômeros 'dieno' olefinas (SUBRAMANIAM, 2003). Esses monômeros são polimerizados, por meio de diferentes técnicas presentes no mercado, dando origem a diversos tipos de elastômeros sintéticos. As borrachas sintéticas mais utilizadas são: Borracha de Butadieno Estireno (SBR), Borracha de Polibutadieno (BR), além das borrachas butílicas, Borracha de Isobutileno Isopreno (IIR) e Borracha de Bromobutil (BIIR). Em geral, quando comparados aos elastômeros naturais, as borrachas sintéticas possuem uma Tg menor, de modo que são mais moles e elásticas (Rubberpedia - portal da indústria da borracha", [s.d.]

A borracha do tipo SBR é a borracha sintética mais difundida no mundo, tendo sua origem na Alemanha na década de 1930. Sua estrutura, representada na Figura 4, é composta de, aproximadamente, 23% de estireno e 77% de butadieno (SUBRAMANIAM, 2003)

Figura 4. Estrutura dos monômeros de butadieno e estireno



Fonte: Autoria própria

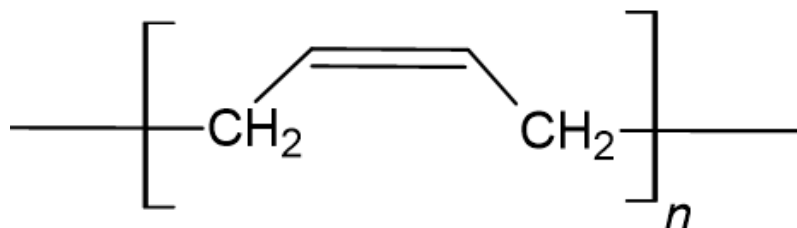
Existem SBRs que possuem até 85% de estireno e, quanto maior for esse teor, maior será a característica termoplástica do produto final. A maior parte da produção de SBR é feita por polimerização em emulsão, e uma parte menor em solução. De acordo com a temperatura em que é feita a polimerização, a borracha é classificada como “*hot rubber*” (polimerização em torno de 55°C) ou “*cold rubber*” (polimerização na faixa 5-10°C) (SUBRAMANIAM, 2003).

Dessa forma, existem diversos *grades* de SBR, que se diferem quando à técnica e temperatura de polimerização, e se a borracha é estendida a óleo. Dentre os *grades*, destaca-se, por sua extensa utilização, a série SBR 1500, que é caracterizada por ser polimerizada a quente (*hot rubber*) e não pigmentada (Rubberpedia - portal da indústria da borracha”, [s.d.]).

Por ter menos insaturações do que a borracha natural, o SBR requer um tempo de vulcanização maior, de modo que sua utilização demanda a presença de aceleradores. Entretanto, possui vantagens como melhor resistência à abrasão, à altas temperaturas e ao envelhecimento. Devido à essas propriedades, as borrachas do tipo SBR são muito utilizadas em pneus de passeio (MARK J., ERMAN B., ROLAND C., 2013).

A borracha de butadieno (BR) é predominantemente composta pelo cis-1,4 polibutadieno, representado na Figura 5. É fabricada pelos métodos de polimerização em solução e em emulsão, além de ser a única borracha sintética cujos vulcanizados possuem maior elasticidade quando comparados aos da borracha natural. Apesar de ter uma boa resistência ao calor, não possui boa aderência ao solo, sendo desaconselhável sua utilização em bandas de rodagem. Normalmente, esse tipo de borracha é utilizado em misturas com SBR e borracha natural, de modo a melhorar sua processabilidade (“Borracha de Polibutadieno (BR) | Rubberpedia - portal da indústria da borracha”, [s.d.]

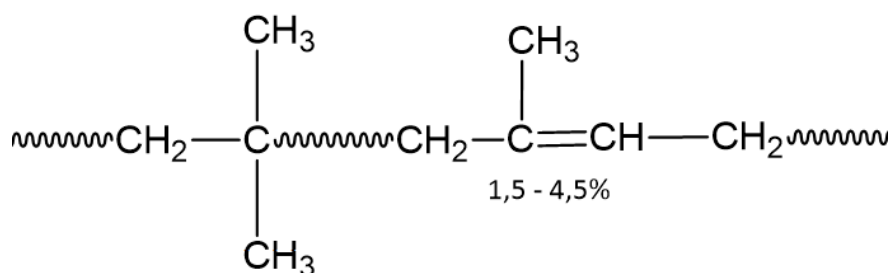
Figura 5. Molécula de cis-1,4-polibutadieno



Fonte: Autoria própria

As borrachas butílicas consistem em copolímeros de isobutileno e isopreno, sendo polimerizadas em solução de isobutileno com pequenas quantidades de isopreno (entre 1,5 e 4,5%), de modo a conferir insaturações ao polímero. Seu baixo teor de insaturações confere uma propriedade importante à borracha, a incompatibilidade química. (SUBRAMANIAM, 2003) Sua estrutura pode ser observada na Figura 6.

Figura 6. Estrutura dos monômeros de isobutileno e isopreno



Fonte: Autoria própria

As borrachas butílicas possuem uma insaturação a cada 120 átomos de carbonos, aproximadamente. Dessa forma, torna-se bastante incompatível com outros tipos de elastômeros, o que tem diversas implicações na indústria pneumática. É necessário evitar o contato das borrachas butílicas com as demais, de modo a evitar que as camadas do pneu não tenham aderência entre si. Além disso, as borrachas butílicas possuem muito baixa permeabilidade ao gás e ao ar, de modo que são utilizadas na camada interna, de modo a evitar a oxidação do aro (RODGERS, 2015).

A diferença da IIR para a BIIR consiste na adição do bromo à borracha que, além de melhorar sua versatilidade de vulcanização (mais possibilidades de escolha de agentes de vulcanização), confere compatibilidade com outros tipos de borracha, permitindo sua combinação (RODGERS, 2015)

2.3 Negro de carbono

2.3.1 Propriedades e métodos de fabricação

A carga é um ingrediente de composição sólida, adicionada às composições de borracha por motivos técnicos ou econômicos. (Norma ISO 1382, 2020). O negro de carbono, também conhecido como negro de fumo, é uma carga reforçante preta, sendo a mais utilizada na indústria de compostos de borracha. É um pó fino de grande área superficial, composto essencialmente de carbono elementar, sendo um produto de grande estabilidade (“Negro de Carbono | Rubberpedia - portal da indústria da borracha”, [s.d.]

Essencialmente, o negro de fumo é obtido pela combustão incompleta de compostos orgânicos, tendo métodos de fabricação que produzem diferentes *grades*, diferenciando-se essencialmente no tamanho da partícula e dos agregados formados, estrutura, e área superficial. Como métodos de fabricação, existem cinco principais: *Lamp Black*, *Degussa gas Black*, *Furnace Black*, *Thermal Black* e *Acetylene Black* (DONNET; VOET, 1976). Uma comparação entre as propriedades obtidas pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre propriedades do negro de fumo e os métodos de fabricação

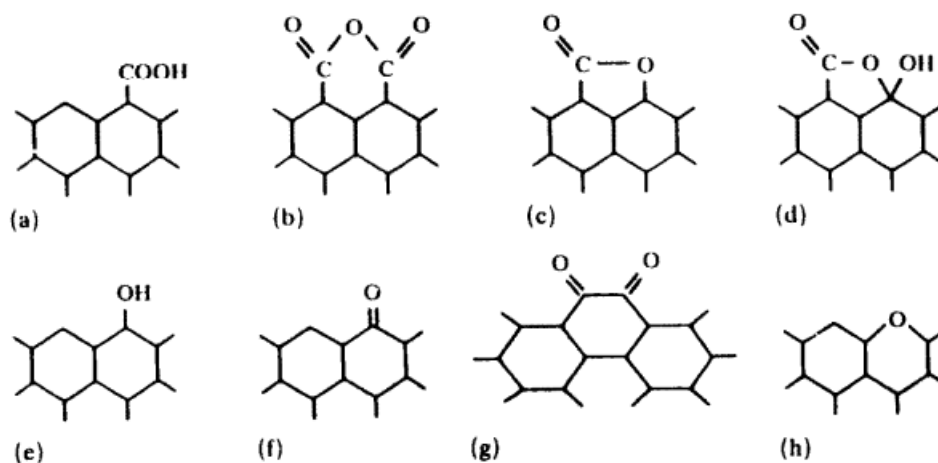
Propriedade	<i>Lamp black</i>	<i>Degussa gas black</i>	<i>Furnace black</i>	<i>Thermal black</i>	<i>Acetylene black</i>
Tamanho da partícula (nm)	110-120	10-30	10-80	120-500	32-42
Absorção de iodo (mg/g)	23-33	n.a.	15-450	6-10	Aprox. 100
OAN (g/100g)	250-400	220-1100	200-500	65-90	400-5000

Fonte: Adaptado de *What is carbon black?* (DEGUSSA, 2005)

O efeito reforçante da adição de negro de carbono a compostos elastoméricos se deve à formação de uma rede tridimensional de interações da carga com o elastômero, que influencia diretamente nas propriedades mecânicas e dinâmicas do composto. As cargas reforçantes induzem dois efeitos simultâneos: o aumento do módulo e a deformação na ruptura. Porém, a substituição de uma parte da matriz deformável pelas cargas, que são, essencialmente, indeformáveis, não reduz a deformabilidade do material. O aumento dessas duas propriedades opostas caracteriza o reforço em elastômeros. (MARK J., ERMAN B., ROLAND C., 2013).

As interações entre o negro de fumo e os elastômeros são formadas devido a grupos funcionais presentes na superfície do negro, como, por exemplo, grupos fenólicos, quinonas e carboxílicos, conforme exemplo na Figura 7. (DONNET J., VOET A., 1976).

Figura 7. Exemplos de grupos funcionais presentes na superfície do negro de carbono



Fonte: Adaptado de (BOEHM, 1994)

2.3.2 Nomenclatura

A nomenclatura dos diferentes *grades* de negro de carbono é representada pela letra N, que significa cinética de vulcanização normal, ou S, que significa cinética de vulcanização lenta. Em seguida há três dígitos numéricos, em que os dois primeiros são importantes para a descrição de propriedades. O primeiro dígito diz respeito ao tamanho da partícula do negro de carbono: quanto maior o número, maior a partícula. Já o segundo número refere-se à estrutura, que é determinada pelo tamanho e forma do agregado (DONNET; VOET, 1976):

Nabc, onde a, b e c são os 3 dígitos que compõem a nomenclatura.

Se $b > a$, dizemos que o negro de carbono é de alta estrutura.

Se $b < a$, dizemos que é de baixa estrutura.

Se $a = b$, dizemos que é de estrutura média.

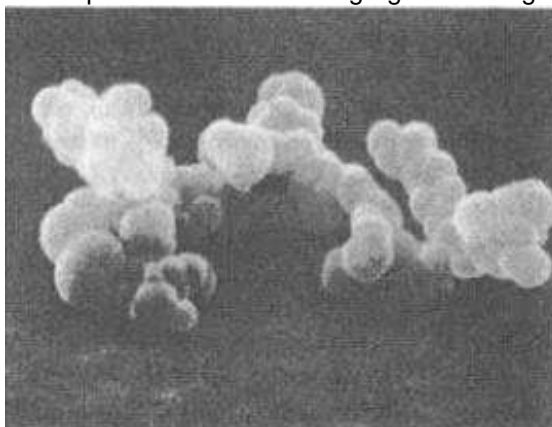
Assim, pode-se dizer que N134 possui partículas menores e estrutura mais alta quando comparado ao N326, por exemplo. Por fim, o terceiro dígito é escolhido

arbitrariamente e não tem significado relevante para determinar as propriedades do composto (DONNET; VOET, 1976).

2.3.3 Tamanho da partícula

A partícula de negro de carbono é forma esferoidal, sendo componente do agregado. As partículas se ligam para formar os agregados e não existem como formas isoladas. Os diferentes grades de negro de carbono possuem diferentes tamanhos de partículas, que compreendem a faixa de 0,2 μm a 0,02 μm (DONNET, 1993). A Figura 8 representa uma microscopia eletrônica de um agregado de negro de carbono.

Figura 8. Microscopia eletrônica de um agregado de negro de carbono.



Fonte: Adaptado de (DONNET, 1993)

Na Figura 8, é possível identificar as partículas, que são as menores unidades, de formato esferoidal, que constituem o agregado. A microscopia eletrônica é o método mais eficiente para se determinar o tamanho da partícula, sendo o mais amplamente utilizado (DONNET, 1993).

No que diz respeito ao efeito reforçante, sabe-se que, quanto menor for o tamanho da partícula, maior será seu reforço, quando misturado a elastômeros. Isso ocorre porque a diminuição desse tamanho ocasiona o aumento da área superficial do agregado e, assim, há mais sítios em que se pode fazer a interação direta com o elastômero. Em contrapartida, também ocorre aumento do tempo de incorporação que, associado ao aumento da viscosidade do elastômero que ocorre com o reforço, torna-se mais difícil o processo de mistura, necessitando de aditivos para que essa incorporação possa ocorrer. Os aditivos mais comuns de serem utilizados são os óleos (SUBRAMANIAM, 2003).

Por ser também utilizado como pigmento em tintas e cosméticos, o poder de tingimento do negro de carbono também é uma propriedade visada, e está relacionada ao tamanho da partícula, de modo que, quanto menor for a partícula, maior será a pigmentação dada pelo material. Isso ocorre devido ao maior poder de dispersão e maior área superficial de partículas menores. A Figura 9 mostra a diferença de pigmentação entre diferentes *grades* de negro de carbono, em que o mais escuro apresenta tamanho de partícula menor, enquanto o mais claro tem partículas maiores (DONNET; VOET, 1976).

Figura 9. Três *grades* de negro de carbono, com tamanhos de partículas diferentes e seu poder de tingimento



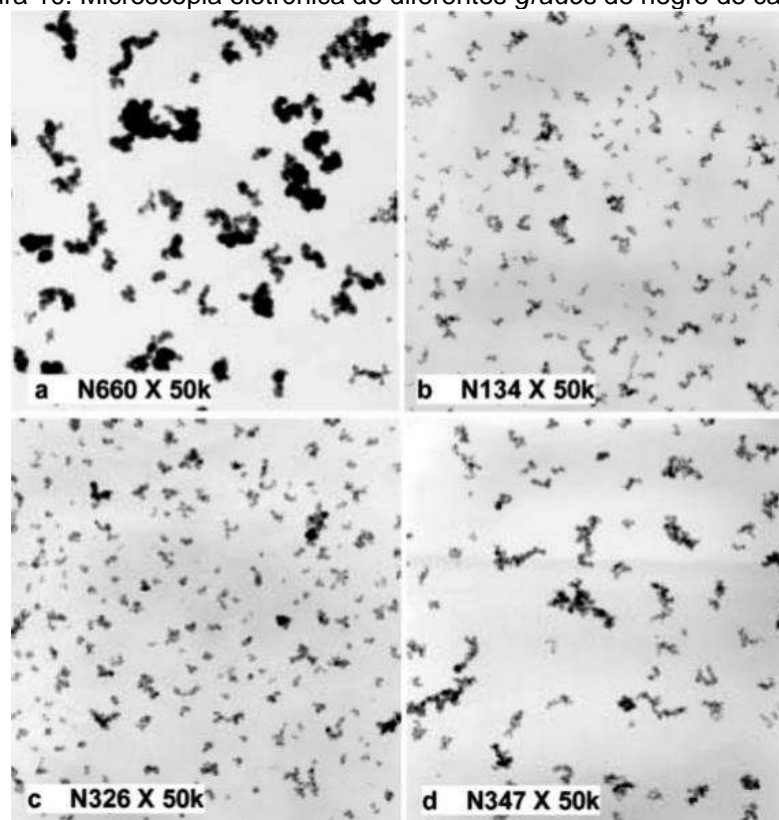
Fonte: Adaptado de (“Everything about Carbon Black” via Penta Carbon Wiki)

2.3.4 Estrutura

A estrutura é uma propriedade que está relacionada às dimensões e forma do agregado, além do número de partículas por agregado. Em geral, um elevado número de partículas ocasiona maior volume do agregado, porém, o arranjo dessas partículas irá ter grande influência no reforço obtido com o negro de fumo. Um agregado mais “aberto” e ramificado, ou seja, com mais espaços vazios, terá maior área superficial disponível para interagir com o elastômero e, assim, atinge-se um elevado volume com poucas partículas. Nesse caso, tem-se um negro de carbono de alta estrutura. Quando um agregado é mais compacto e com menos ramificações, tem-se uma menor área superficial disponível para a interação elastômero-carga e, assim, um negro de carbono de baixa estrutura (SUBRAMANIAM, 2003).

Na Figura 10, é possível observar que o N660 possui partículas maiores quando comparados aos demais, porém possui estrutura mais baixa que o N134 e o N347. Também é possível observar que o N326 tem tamanho de partícula similar ao N347, porém sua estrutura é consideravelmente mais baixa, o que pode ser constatado pelo nível de compactação dos seus agregados.

Figura 10. Microscopia eletrônica de diferentes *grades* de negro de carbono.



Fonte: Adaptado de (KIRK-OTHMER, 2004)

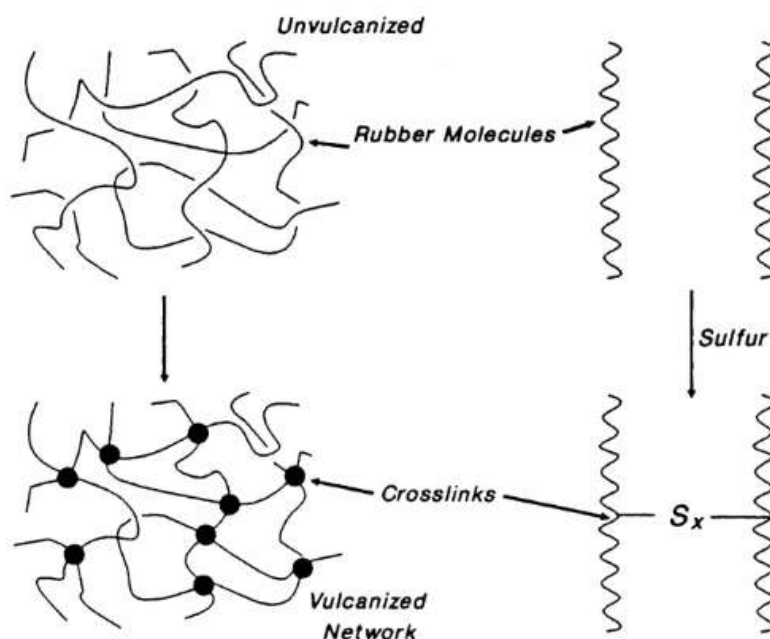
A determinação da estrutura é dada pela técnica do Número de Absorção de Óleo (OAN), que corresponde ao volume de óleo absorvido por unidade de massa de negro de fumo. Essa medida é feita determinando o “volume de vazio” do agregado, ou seja, áreas não preenchidas. Isso ocorre pois o óleo umedece o negro de carbono, sendo incorporado aos vazios e, assim, essa quantidade necessária para preencher os vazios é determinada (DONNET J. VOET A., 1976). Assim, quanto mais óleo é absorvido, maior é o “volume de vazio” do agregado e, conseqüentemente, mais alta a sua estrutura.

2.4 Vulcanização

A vulcanização é responsável por produzir artigos de borracha mais úteis e duráveis, como pneus e utensílios mecânicos. A borracha não-vulcanizada não apresenta a mesma resistência e durabilidade, não retorna a sua forma original após uma grande deformação e pode ser colante. (BURAK E., MARK J., ROLAND C., 2013). O primeiro processo de vulcanização é atribuído a Charles Goodyear em 1839, no qual derramou acidentalmente uma mistura de borracha e enxofre sobre uma superfície quente, de modo que pôde observar as mudanças que ocorreram em sua estrutura (DATTA, 2002).

Como ilustrado na Figura 11, a vulcanização consiste na formação de uma rede de ligações de enxofre com as cadeias carbônicas da borracha, o que confere mais resistência e elasticidade ao material, além de reduzir a histerese. Essa reação ocorre com aquecimento, pressão e com a adição de agentes vulcanizantes, como enxofre, ativadores e aceleradores (BURAK E., MARK J., ROLAND C., 2013).

Figura 11. Formação das ligações de enxofre na estrutura da borracha, formando o composto vulcanizado.



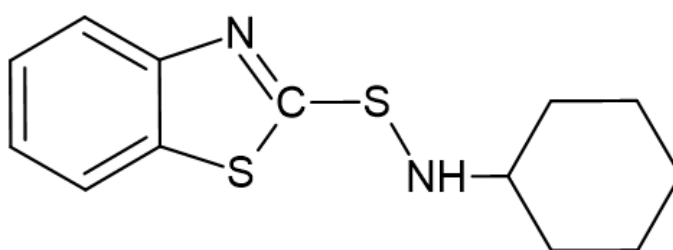
Fonte: Adaptado de BURAK E., MARK J., ROLAND C., 2013 p. 338

Os ativadores de vulcanização aumentam a eficiência da formação da rede de ligações de enxofre. O principal ativador de vulcanização utilizado é óxido de zinco (ZnO), utilizado em associação com o ácido esteárico, necessário para tornar o ZnO

solúvel no elastômero. Além disso, o ácido esteárico também tem o efeito de melhorar a processabilidade, pois favorece a dispersão das cargas e dos aditivos químicos na borracha (BURAK E., MARK J., ROLAND C., 2013).

A reação de vulcanização é lenta, mesmo ocorrendo a altas temperaturas, de modo que se faz necessária a utilização de aceleradores para que essa reação seja viável em uma indústria. Existem diversos tipos de aceleradores, mas um dos mais utilizados são as sulfonamidas, em especial o N-Ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), ilustrado na Figura 12, devido à sua cinética favorável de vulcanização (DE S., WHITE J., 2001). Os aceleradores atuam de modo a tornar mais rápida a formação da rede de reticulação do processo de cura, além de aumentar a densidade de ligações cruzadas (DATTA, 2002).

Figura 12. Estrutura do CBS



Fonte: Autoria própria

Essencialmente, tem-se três tipos de sistemas vulcanizantes: sistema convencional (CV), sistema semi-eficaz (SEV) e sistema eficaz (EV). Esses sistemas se diferem entre si na proporção enxofre-acelerador, conforme mostra a Tabela 2. Nos sistemas EV e SEV são formadas ligações mono e bissulfídicas mais termoestáveis, enquanto no sistema CV são formadas majoritariamente ligações polissulfídicas e bissulfídicas. Dessa forma, observa-se nos sistemas SEV e EV uma pior resistência ao desgaste, porém com uma melhor resistência ao envelhecimento e, no sistema CV, maior resistência ao desgaste, porém menor resistência ao calor (DATTA, 2002).

Tabela 2. Sistemas de vulcanização CV, EV e SEV e a relação enxofre/acelerador.

Sistema	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	Razão A/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, 2002

2.5 Processo de misturação

O processo de misturação é feito, principalmente, em dois equipamentos, seja de forma independente ou associada: o misturador interno de rotores (MI) e o misturador externo de cilindros (ME). Na utilização associada, a mistura é primeiro incorporada no MI para ser posteriormente trabalhada no ME. O MI permite uma incorporação rápida e eficiente dos constituintes ao elastômero, devido aos seus rotores, temperatura e pressão de misturação. Já o ME é importante para atingir as propriedades desejadas, além da finalização do processo de misturação (SUBRAMANIAM, 2003).

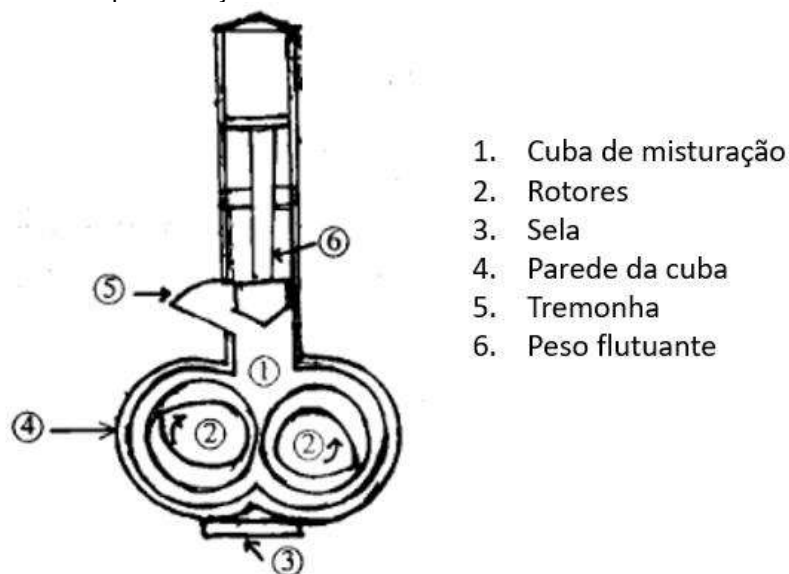
O tempo de misturação no MI, comumente chamado de ciclo, deve ser suficiente para que a incorporação da carga ao elastômero ocorra. A temperatura no interior do MI cresce conforme a misturação se procede e, ao atingir o final do ciclo, a sela se abre para que a mistura caia (SUBRAMANIAM, 2003).

Já no ME, a temperatura é um fator constante, de modo que o parâmetro que irá definir o processo de misturação é o tempo. Quanto maior for o tempo de contato com os cilindros, maior será o alinhamento das cadeias poliméricas do elastômero e, além disso, melhor será a incorporação da carga. O tempo de misturação deve ser adequado para obter as propriedades desejadas no composto preparado (DE; WHITE, 2001)

2.5.1 Misturador interno (MI)

O misturador interno (MI) é um equipamento composto por uma cuba, rotores e sela. A cuba é o recipiente onde ocorre a misturação, que é feita com o auxílio de dois rotores. A incorporação da carga ao elastômero acontece devido à tensão de cisalhamento que ocorre no espaço entre os dois rotores, e entre os rotores e a parede da cuba. A borracha, carga e os agentes vulcanizantes são introduzidos no MI por uma estrutura chamada tremonha, e entram na cuba por gravidade. Além disso, há um peso flutuante, que empurra os componentes para baixo após sua introdução, de modo a forçar o contato com os rotores e a parede da cuba (SUBRAMANIAM, 2003). Um esquema da estrutura do MI pode ser visto na Figura 13.

Figura 13. Representação do interior da estrutura de um misturador interno

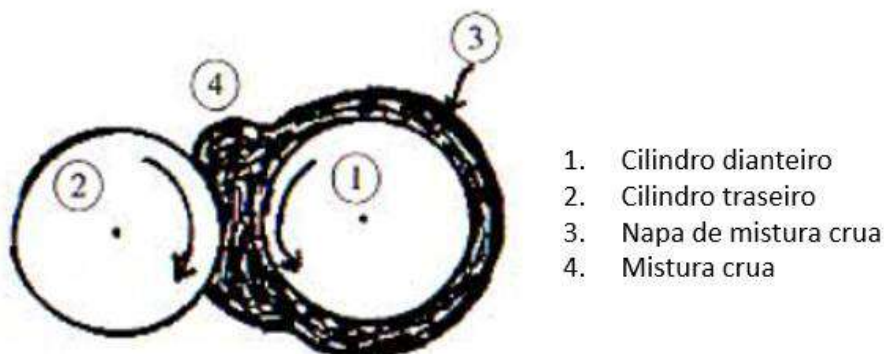


Fonte: Adaptado de SUBRAMANIAM, 2003

2.5.2 Misturador externo de cilindros (ME)

O misturador externo (ME) é composto por dois cilindros, que rotacionam em sentidos opostos, de modo a direcionar o conteúdo que está sobre eles para seu interior, conforme a Figura 14. A mistura é forçada a passar pelo meio dos cilindros, de modo que a massa que sai na parte de baixo é manualmente recirculada sobre o rolo dianteiro, permitindo que passe novamente pelos cilindros. Esse processo é feito para complementar a misturação no MI, uma vez que a incorporação essencialmente já ocorreu.

Figura 14. Representação da estrutura de um misturador externo de cilindros.



Fonte: Adaptado de SUBRAMANIAM, 2003

Os principais parâmetros que definem a misturação no ME são o tempo, a velocidade dos cilindros, temperatura e fricção. A fricção consiste na velocidade do cilindro traseiro em relação ao dianteiro, sendo um importante parâmetro para a

misturação, pois permite que a mistura seja direcionada para o interior dos cilindros de forma homogênea ao longo de toda a massa crua e, quando a fricção está definida em 1-1, os cilindros estão na mesma velocidade. A temperatura é constante ao longo do processo, mas deve ser cuidadosamente escolhida, uma vez que deve ser alta o suficiente para que a mistura passe entre os cilindros sem colar, porém, não pode ser alta o bastante para que a mistura vulcanize.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e equipamentos

Os produtos utilizados no estudo, como elastômero, cargas e agentes vulcanizantes seguem listados a seguir:

- Borracha sintética – SBR1502, Arlanxeo
- Negro de carbono – N115, Birla
- Negro de carbono – N234, Birla
- Negro de carbono – N326, Orion
- Negro de carbono – N772, Orion
- Óxido de zinco, CMM 3 Marias
- Ácido esteárico, SIM Estearina
- Enxofre
- CBS, G'química

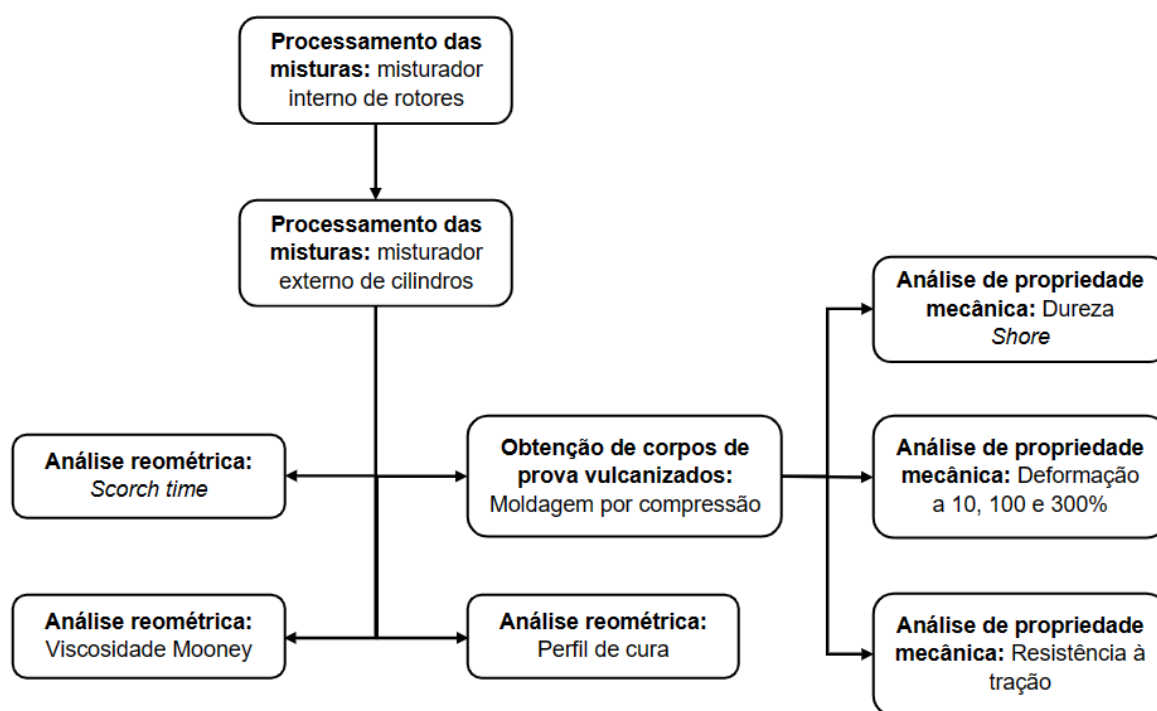
Os equipamentos utilizados para processamento e caracterização das misturas estão listados a seguir:

- Misturador interno, *Farrel Banbury*
- Misturador externo de cilindros, *Lescuyer et Villeneuve*
- Cortadeira de amostras, *Alpha Technologies*
- Viscosímetro de Mooney, *Alpha Technologies*
- Reômetro de disco oscilatório, *Alpha Technologies*
- Moldes em formato de placa para prensa
- Prensa hidráulica do tipo SINO, *Elmetherm*
- Cortadeira de corpos de prova
- Máquina para ensaio de tração, *Instron*
- Durômetro *Shore*, tipo A

3.2 Métodos

A metodologia que foi utilizada para realização desse trabalho é mostrada na Figura 15. As misturas cruas, ou seja, não-vulcanizadas foram obtidas por processo de mistura interna e externa, e então caracterizadas quanto às propriedades reológicas, reométricas e mecânicas através de ensaios de viscosidade Mooney, *scorch time*, perfil de cura, deformação, resistência à tração e dureza *shore*.

Figura 15. Diagrama das etapas envolvidas no experimento.



Fonte: Autoria própria.

Foram realizadas 4 formulações que se diferenciam, essencialmente, pelo grade de negro de carbono utilizado. Cada formulação foi feita em triplicata, de modo que foram fabricadas 12 misturas no total, com o mesmo método de fabricação para todas. Assim, as misturas foram codificadas da forma M-X (sendo X um número variando de 1 a 12 para facilitar a identificação). Nas composições, as quantidades de cada constituinte estão expressas em phr, ou seja, parte por cem de elastômero.

A Tabela 3 mostra os constituintes e suas quantidades utilizadas na formulação elastomérica. As composições M-1, M-2 e M-3 foram obtidas com o grade de negro de fumo (carga) N115; M-4, M-5 e M-6 com o N234; M-7, M-8 e M-9 com o N326; M-10, M-11 e M-12 com o N772, respectivamente.

Tabela 3. Constituintes da Formulação Elastomérica.

Tipo de componente	Componente	Quantidade (phr)
Elastômero	SBR 1502	100
Carga	Negro de fumo	50
Ativador	ZnO	3
Ativador	Ácido esteárico	1
Acelerador	CBS	1,7*
Agente vulcanizante	Enxofre	1,8

*Formulação com sistema de vulcanização semi-eficaz.

A escolha dos *grades* foi realizada de modo a fazer uma varredura nas propriedades do negro de carbono, de modo que o N115 possui partículas bem pequenas, sendo muito fino, além de possuir média estrutura. O grade N234 possui estrutura alta e partículas um pouco maiores do que o N115, enquanto o N326 possui estrutura baixa e partículas ainda maiores. Por fim, o N772 possui partículas consideravelmente maiores do que os demais e estrutura média. Os *grades* utilizados estão representados na Figura 16.

Figura 16. *Grades* de negro de carbono utilizados nos experimentos



Fonte: Autoria própria

Na Figura 16 fica evidente a diferença entre os *grades*, de modo que pode-se observar que o N115 é consideravelmente mais escuro e mais fino que os demais, enquanto o N772 é mais acinzentado e mais grosso. Outro aspecto que se destaca é o tamanho dos *pellets* do N234, que são maiores do que o N326, apesar de, teoricamente, apresentar tamanho de partícula menor. Isso se deve ao fato do processo de pelletização ser feito na fabricação do negro de carbono e não reflete diretamente o tamanho da partícula.

3.2.1 Processamento das misturas

O processo de misturação foi dividido em duas etapas: misturação em um misturador interno (MI) de rotores e, em seguida, em um misturador externo (ME) de cilindros.

3.2.1.1 Misturador interno

O MI utilizado na fabricação pode ser observado na Figura 17. Possui dois rotores com duas hélices para cada rotor, e uma cuba de capacidade de 2 kg. A misturação foi realizada a uma pressão de 7 bar, e com a cuba, sela e rotores inicialmente a 90°C. Conforme a misturação se procedeu, houve um aumento, conforme esperado, da temperatura, de modo que, ao atingir 165°C, a sela abre para que a mistura caia. A velocidade dos rotores foi configurada em 110 rpm.

Na misturação no MI, primeiro foi introduzido o elastômero, de modo que se observou uma queda de temperatura até, aproximadamente, 75°C. Assim, esperou-se o MI atingir novamente 90°C para introduzir os demais constituintes, com exceção do enxofre. O enxofre foi introduzido no ME, de modo a evitar que a reação de vulcanização ocorresse no interior do MI devido às altas temperaturas.

Figura 17. Misturador interno utilizado na fabricação das misturas.



Fonte: Autoria própria

3.2.1.2 Misturador externo

O ME utilizado na fabricação das misturas, pode ser visualizado na Figura 18. O misturador possui dois cilindros com fluxo de água em seu interior, o que permite configurar a sua temperatura. A razão de fricção foi definida em 1-1,35, a temperatura foi configurada em 90°C e os cilindros giram com velocidade de 10 m/min.

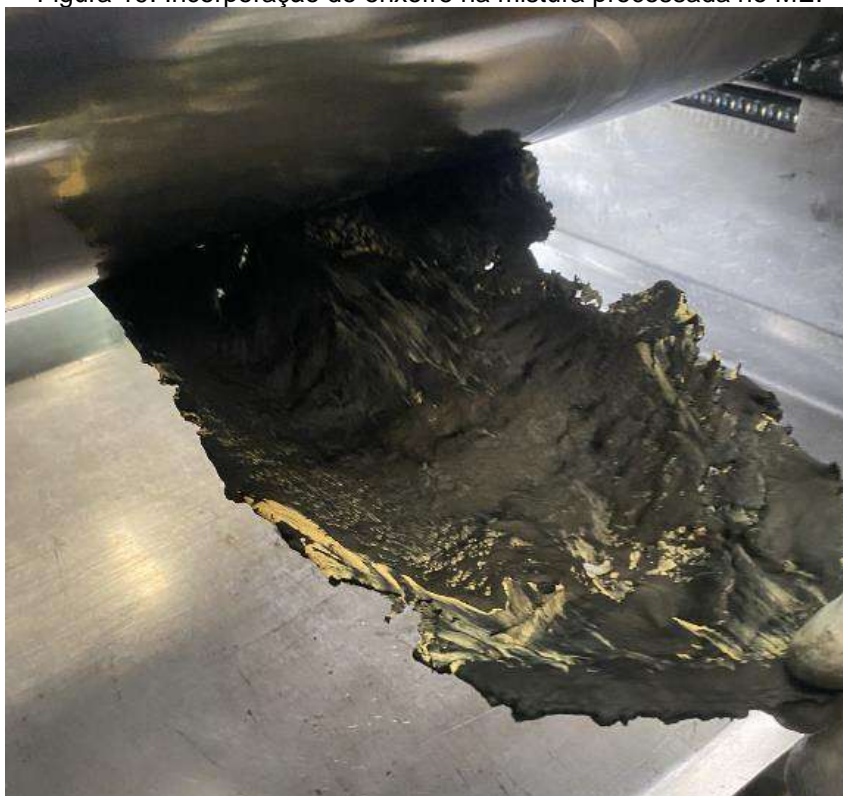
Figura 18. Misturador externo de cilindros utilizado na fabricação das misturas.



Fonte: Autoria própria

A mistura crua foi colocada sobre os cilindros e, após passar a primeira vez, adquiriu uma forma contínua, o que permitiu o operador pegar a porção da mistura que sai na parte de baixo e introduzir novamente na parte de cima dos cilindros. Após passar algumas vezes, o operador introduziu o enxofre, de modo a incorporar o enxofre na mistura crua já mais fria e, assim, evitar que ocorra a vulcanização, o que pode ser visto na Figura 19. Esse processo foi feito repetidamente até que a mistura adquirisse um aspecto homogêneo e, assim, para evacuar a mistura do ME, foi formada uma napa de 220 mm de largura e 4 mm de espessura, conforme mostra a Figura 20.

Figura 19. Incorporação do enxofre na mistura processada no ME.



Fonte: Autoria própria

Figura 20. Mistura sendo evacuada do ME (esquerda) e a napa formada (direita).



Fonte: Autoria própria

3.2.2 Análises reológicas e reométricas

A fim de analisar a influência do tipo de carga nas composições elastoméricas, foram realizadas análises reológicas e reométricas para determinação da viscosidade, *scorch time* e obtenção do perfil de cura de cada uma das composições.

A análise reológica das composições cruas obtidas consistiu na determinação da sua viscosidade Mooney (MV), utilizando um Viscosímetro de Mooney. Esse equipamento também foi utilizado para a análise reométrica de *scorch time*. Para o perfil de cura foi utilizado um Reômetro de Disco Oscilatório (ODR).

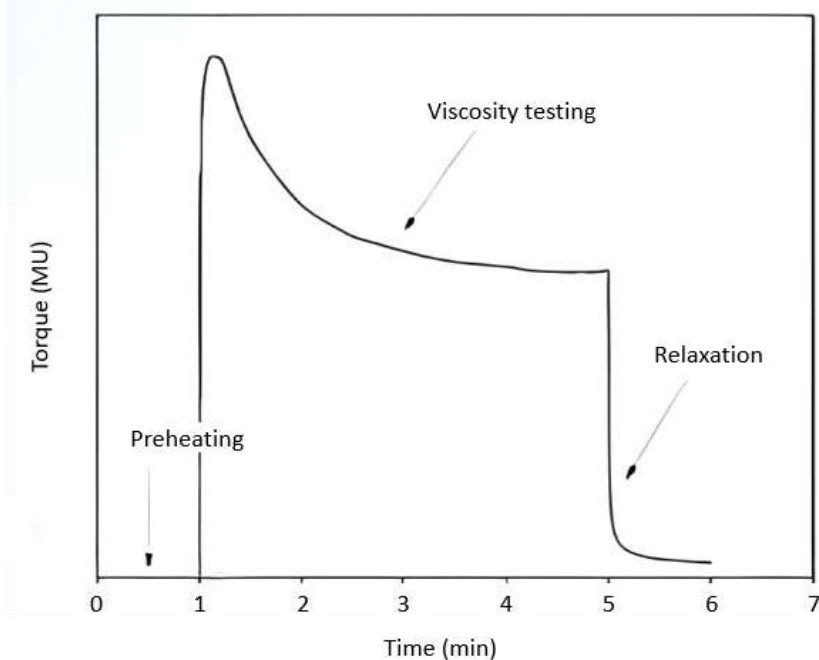
Para todas as análises, foi adotada uma base de cálculo em que a composição M-1 fabricada com o *grade* N115 corresponde a 100% do valor da medida, e os demais valores foram calculados proporcionalmente. Além disso, os métodos de medição utilizados nesse trabalho são confidenciais, e de domínio da empresa Michelin.

3.2.2.1 Viscosidade Mooney

O Viscosímetro de Mooney mede o torque necessário para rotacionar um disco, que fica dentro de uma câmara na qual está preenchida com a mistura crua. Esse resultado é fornecido em unidades Mooney (MU). A viscosidade Mooney (MV) é uma propriedade diretamente ligada ao tamanho das cadeias dos polímeros, sendo importante para os compostos de borracha utilizados na fabricação do pneu, pois reflete sua processabilidade em etapas posteriores.

Nessa etapa, cada composição foi analisada no Viscosímetro de Mooney, mostrado na Figura 22. Os corpos de prova foram cortados na Cortadeira da *Alpha Technologies* (Figura 22), de modo a avaliar a reologia do material. A análise da viscosidade Mooney foi feita com temperatura de 100°C, velocidade do rotor de 2 rpm e medida durante 4 minutos. O perfil da medida está ilustrado na Figura 21:

Figura 21. Curva de viscosidade Mooney medida durante 4 minutos.



Fonte: Adaptado de (INDRAJATI; SETYORINI, 2019)

Figura 22. Viscosímetro de Mooney (esquerda) e Cortadeira de amostras (direita)

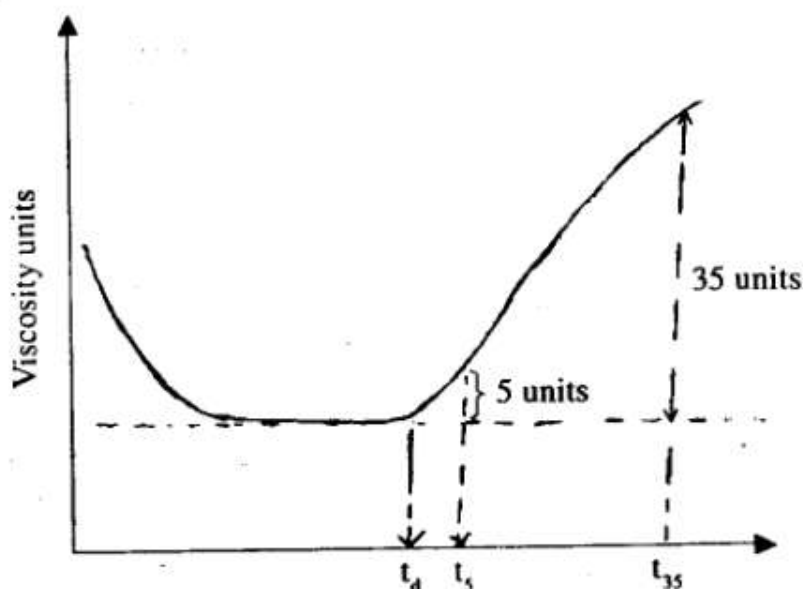


Fonte: Adaptado de ("Premier MV – Mooney Viscometer - Alpha Technologies | Rheologists and Engineers", 2022)

3.2.2.2 Scorch time

A medida de *scorch time* também foi realizada no Viscosímetro de Mooney e determina o tempo necessário para que a viscosidade aumente em 5 MU após o início da rotação do disco. Os corpos de prova para esse ensaio foram obtidos da mesma forma descrita para a determinação de viscosidade Mooney. Essa medida é importante porque reflete o tempo que a mistura crua pode ser processada sem que comece a vulcanizar. Ela foi feita com todas as misturas cruas a uma temperatura de 130°C e a velocidade do rotor de 2 rpm. O perfil da medida pode ser observado na Figura 23:

Figura 23. Perfil da medida de *scorch time*.



Fonte: Adaptado de SUBRAMANIAM, 2003

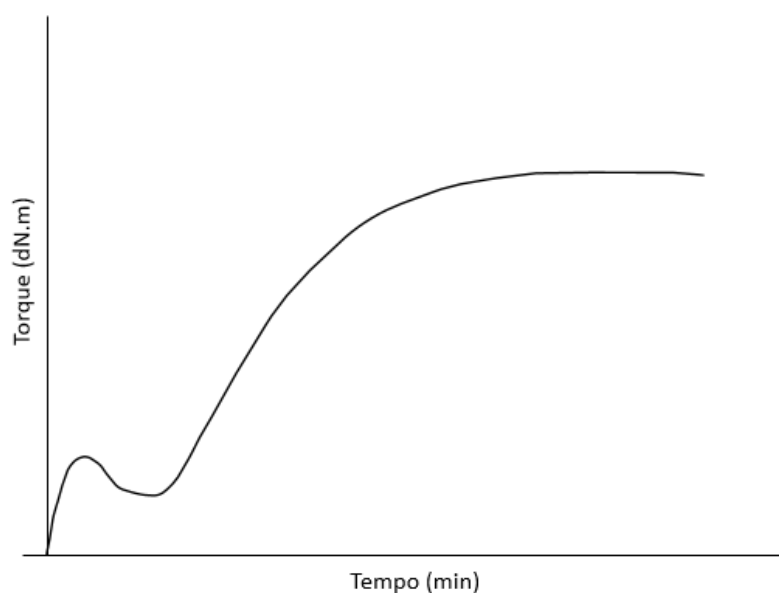
Na Figura 23 podemos observar os seguintes parâmetros:

- t_d – tempo em que se inicia o processo de vulcanização, que pode ser determinado pelo momento em que a viscosidade Mooney (MV) começa a aumentar.
- t_5 – tempo em que a MV aumentou em 5 unidades (parâmetro que será medido nessa etapa).
- t_{35} – tempo em que a MV aumentou em 35 unidades.

3.2.2.3 Perfil de cura

A medida do perfil de cura é feita utilizando o ODR, em que é medida a evolução do torque conforme a vulcanização da mistura. Essa medida foi feita a 197°C por, aproximadamente, 3 minutos para todas as composições cruas, com ângulo de rotação do disco de 0,2°. O perfil do reograma que é comumente obtido pode ser observado na Figura 24:

Figura 24. Perfil de cura de uma mistura crua.



Fonte: Autoria própria

Nessa etapa foi avaliada a influência dos diferentes grades na curva torque x tempo. O pico inicial de torque ocorre porque a medida começa a ser feita a frio, de modo que a mistura está mais dura e, ao esquentar, torna-se mais mole, diminuindo o torque. Por ocorrer em alta temperatura e a um tempo curto, essa medida não é suficiente para avaliar os parâmetros cinéticos de vulcanização.

3.2.3 Obtenção dos corpos de prova vulcanizados

De modo a obter os corpos de prova vulcanizados para a realização dos ensaios de propriedades mecânicas, as misturas cruas foram colocadas em moldes em formato de placas que, por sua vez, foram inseridos em uma prensa hidráulica, representada na Figura 25, um tempo de 40 minutos a 150°C, para que se realizasse o cozimento da mistura no interior dos moldes.

São formadas placas de dimensão específica definida internamente, nas quais serão cortados os corpos de prova por compressão, em que cada ensaio tem a sua dimensão pré-determinada.

Figura 25. Prensa hidráulica do tipo SINO similar à utilizada para fazer o cozimento das amostras.



Fonte: Adaptado de ("Prensa excêntrica SINO NCP 80 - MASZYNERIA", [s.d.]

3.2.4 Ensaio de deformação

Os ensaios de deformação foram realizados em uma máquina *Instron*, mostrada na Figura 26, onde foi analisada a força necessária para deformar os corpos de prova. Foram feitos três ensaios: deformação a 10%, 100% e 300%, em que foram utilizados 6 corpos de prova por composição e foi tomada a média como resultado. Nessa etapa, foi avaliada a influência dos diferentes grades de negro de carbono na deformação das misturas já vulcanizadas.

Na deformação a 10%, há um efeito predominante da rede de interação elastômero-carga, pois a deformação é muito pequena para que ocorra influência significativa de outros tipos de interação molecular. Já na deformação a 100%, consegue-se ver predominantemente o efeito da rede de vulcanização, pois consistem em interações mais fortes do que a elastômero-carga, necessitando de mais força para que seu efeito possa ser sentido. Por fim, tem-se a deformação a 300% que, por ser uma tração muito elevada, se tem basicamente a influência das cadeias poliméricas dos elastômeros e sua extensibilidade.

Figura 26. Equipamento *Instron* similar ao utilizado para fazer os ensaios de deformação.



Fonte: Adaptado de ("Instron Piso Coluna Dupla 100 kN", [s.d.]

3.2.5 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração também foram feitos em uma máquina *Instron* (Figura 26), porém o corpo de prova é tracionado até que se rompa e então, essa força utilizada é registrada. Nessa etapa, é esperado que os *grades* de negro de carbono mais finos ocasionem uma maior força necessária para romper o corpo de prova, uma vez que, de acordo com a literatura, seu efeito reforçante é maior. A medida foi feita com 3 corpos de prova e a média foi tomada como resultado.

Essa propriedade é importante para avaliar as composições obtidas, principalmente, na banda de rodagem. Isso ocorre porque, como é a parte do pneu que está em contato com o solo, a composição deve ser resistente ao rasgo proveniente do contato com corpos estranhos.

3.2.6 Dureza Shore

O ensaio foi feito utilizando um durômetro *shore*, representado na Figura 27, em que é determinada a penetração de um indentador no corpo de prova, com uma força resultante da compressão de uma mola.

Figura 27. Durômetro Shore



Fonte: Adaptado de ("ZwickRoell ensaio de materiais")

Esse ensaio reflete a resistência à penetração, o que pode ser aplicado para determinar o quanto um corpo perfurante pode penetrar na banda de rodagem do pneu. É uma propriedade importante para verificar se a penetração alcançaria a carcaça, provocando algum permanente à estrutura do pneu.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de viscosidade Mooney

Essa análise teve como objetivo avaliar o efeito do *grade* de negro de fumo na viscosidade Mooney, em unidades Mooney (MU), do material. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de viscosidade Mooney obtidos na análise.

Composição	Viscosidade Mooney (MU)
M-1	100,0*
M-2	96,5
M-3	99,0
M-4	101,5
M-5	102,5
M-6	104,0
M-7	70,3
M-8	70,8
M-9	70,4
M-10	59,4
M-11	58,8
M-12	60,3

*Foi adotado o valor de 100 MU para M-1 devido à confidencialidade da medida. O valor real obtido é confidencial e de domínio da empresa Michelin.

Assim, foram obtidos valores médios de viscosidade Mooney por *grade* de negro de fumo, conforme mostra a Tabela 5:

Tabela 5. Valor médio de viscosidade Mooney por *grade* de negro de fumo.

Grade	Viscosidade Mooney (MU)
N115	98,5 ± 1,8
N234	102,7 ± 1,2
N326	70,5 ± 0,3
N772	59,5 ± 0,8

Sabe-se que a viscosidade Mooney representa o torque necessário para rotacionar um disco inserido em uma câmara preenchida pela mistura, assim, espera-se que, quanto mais rígido for o composto, maior será o torque. É uma propriedade muito avaliada em elastômeros, pois é o composto que tem maior influência sobre esse valor. Assim, tem-se que a viscosidade Mooney evidencia o efeito reforçante do negro de fumo, pois, para o mesmo elastômero, foram obtidos valores muito diferentes para essa propriedade. Esse efeito foi muito pronunciado nos *grades* N115 e N234,

que tiveram valores mais altos de MV, significando que o reforço observado para eles é maior do que quando comparado aos *grades* N326 e N772.

O *grade* N234 apresentou valores de MV maiores do que N115. Isso se deve ao fato de, apesar de possuir partículas maiores do que o N115, o N234 é um *grade* de alta estrutura, de modo que seu efeito reforçante foi um pouco mais pronunciado. Já os *grades* N326 e N772 apresentaram uma queda significativa de MV, o que era um efeito esperado. O N326 possui partículas um pouco maiores do que o N115 e o N234, além de ser um *grade* de baixa estrutura e, assim, seu efeito reforçante é menos pronunciado. Por fim, o N772 possui partículas muito maiores do que os demais, o que explica a queda pronunciada de MV.

A viscosidade Mooney não reflete diretamente uma propriedade do pneu, porém é um importante parâmetro para definir a processabilidade da mistura em etapas a posteriori do processo de fabricação, pois determina o quanto uma mistura pode ser moldável, efeito importante na estrutura do pneu. Assim, é uma propriedade que mostra como o efeito reforçante do *grade* de negro de carbono pode impactar o processo de produção do pneu.

4.2 Análise de *scorch time*

Essa análise tem como objetivo avaliar o impacto do *grade* de negro de fumo na vulcanização da mistura, através da medida de *scorch time*, que representa o tempo que se pode trabalhar a mistura antes que ela comece a vulcanizar (parâmetro definido pelo aumento de 5 MU após o início da aplicação do torque). Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de *scorch time* obtidos na análise

Composição	Scorch time (min)
M-1	100,0*
M-2	114,2
M-3	132,1
M-4	86,5
M-5	84,3
M-6	86,4
M-7	114,7
M-8	113,9
M-9	115,9
M-10	126,9
M-11	124,1
M-12	125,8

*Foi adotado o valor de 100 min para M-1 devido à confidencialidade da medida. O valor real obtido é confidencial e de domínio da empresa Michelin.

Assim, pode-se obter valores médios de *scorch time* por grade de negro de fumo, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Valor médio de *scorch time* por grade de negro de fumo

Grade	Scorch time (min)
N115	115,4 ± 16,1
N234	85,7 ± 1,3
N326	114,9 ± 1,1
N772	125,6 ± 1,4

O *grade* N234 destaca-se pelo valor consideravelmente menor do que os demais, e existem duas possíveis causas para esse efeito. A primeira consiste no negro de carbono utilizado ter vindo com um teor de contaminação por enxofre, o que não é incomum. Alguns negros de fumo podem conter um teor de enxofre de até 1%, acelerando a reação de vulcanização. Porém, para testar essa hipótese seria necessário medir o teor de enxofre, o que não foi possível devido à indisponibilidade dessa análise.

Já a segunda causa consiste na presença de agregados mais “abertos” e ramificados, o que aumenta os sítios de interação carga-elastômero, de modo que há uma limitação de mobilidade e deformabilidade da matriz elastomérica e, assim, é mais difícil para os agentes vulcanizantes interagirem com o elastômero que está ligado à carga (CHOI, 2004). Devido à essa dificuldade de mobilidade, o valor de viscosidade Mooney aumenta mais rapidamente. Entretanto, a segunda causa para o

valor mais baixo de scorch time do N234 não explica o valor mais alto para o N115, que deveria apresentar um valor menor do que o do N326.

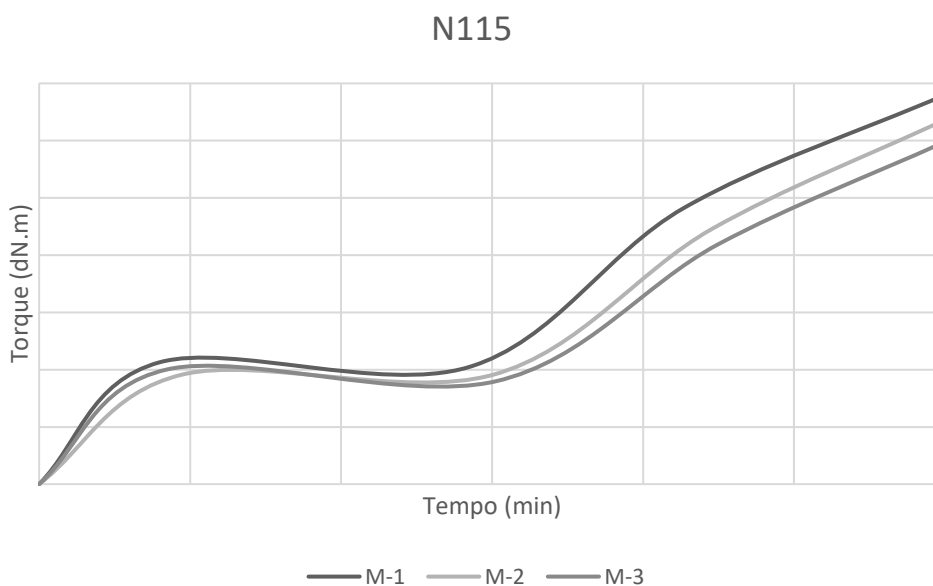
Porém, a segunda causa está coerente para o N772, que tem seu valor de *scorch time* maior do que os demais. De acordo com a segunda explicação, por suas partículas serem bem maiores, a área superficial disponível para a interação elastômero-carga é menor e, assim, os agentes vulcanizantes têm mais facilidade de interação com o elastômero que não está ligado à carga.

De modo semelhante à viscosidade Mooney, a medida de scorch time tem um importante papel no processo de fabricação do pneu. Algumas etapas do processo ocorrem a temperaturas mais altas, de modo que se deve evitar que ocorra a vulcanização das misturas antes da hora adequada.

4.3 Obtenção do perfil de cura

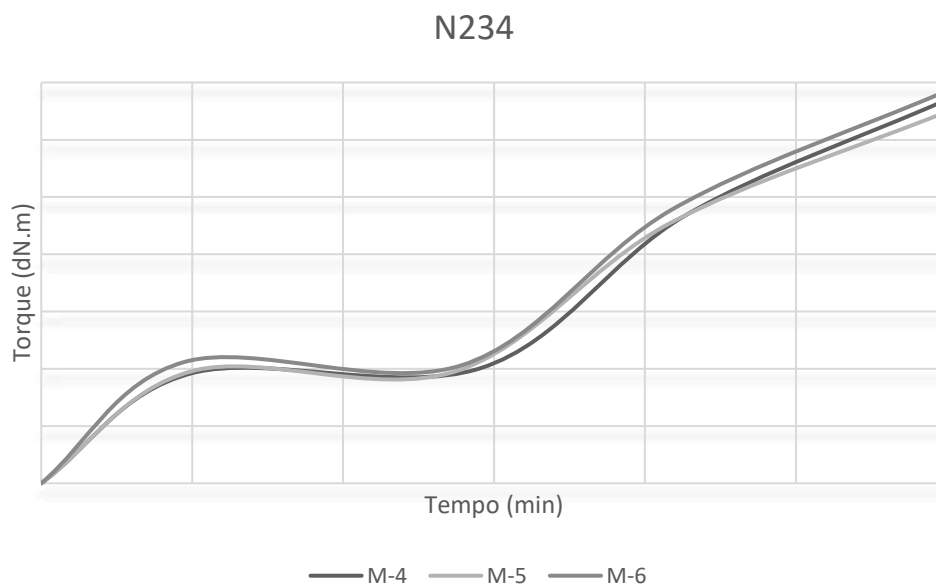
O perfil de cura obtido para M-1, M-2, M-3 está representado na Figura 28, M-4, M-5, M-6 na Figura 29, M-7, M-8, M-9 na Figura 30 e M-10, M-11, M-12 na Figura 31.

Figura 28. Perfil de cura obtido para as composições M-1, M-2 e M-3, referentes ao grade N115.



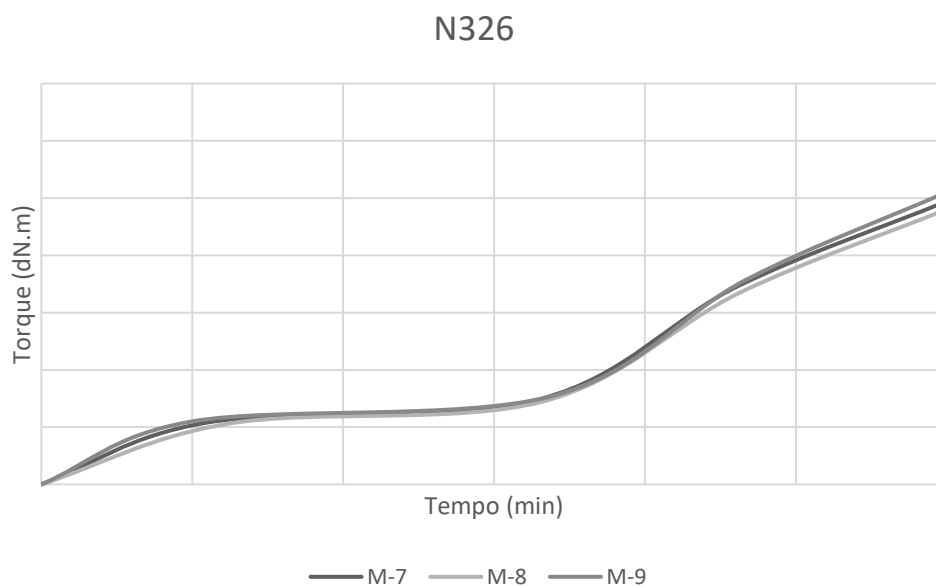
Fonte: Autoria própria

Figura 29. Perfil de cura obtido para as composições M-4, M-5 e M-6, referentes ao grade N234.



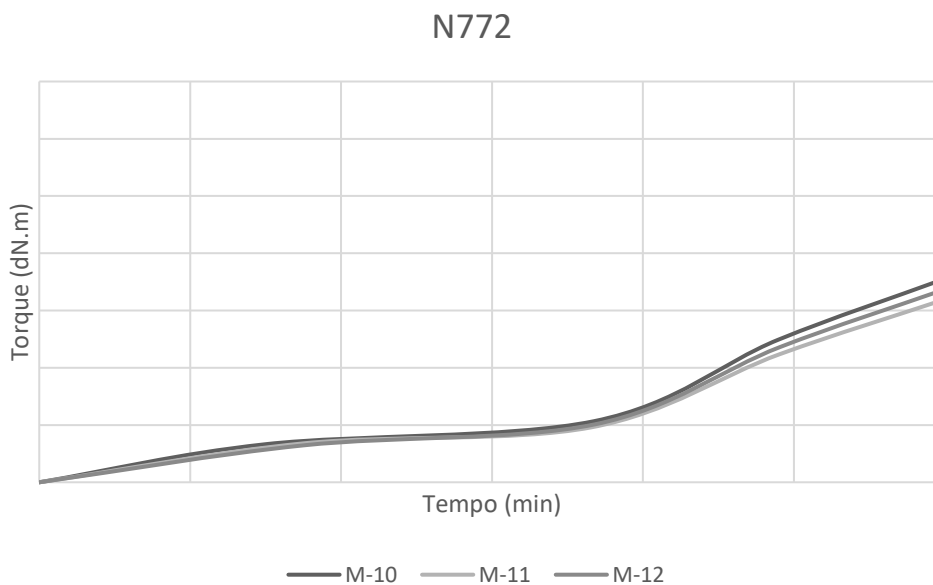
Fonte: Autoria própria.

Figura 30. Perfil de cura obtido para as composições M-7, M-8 e M-9, referentes ao grade N326.



Fonte: Autoria própria.

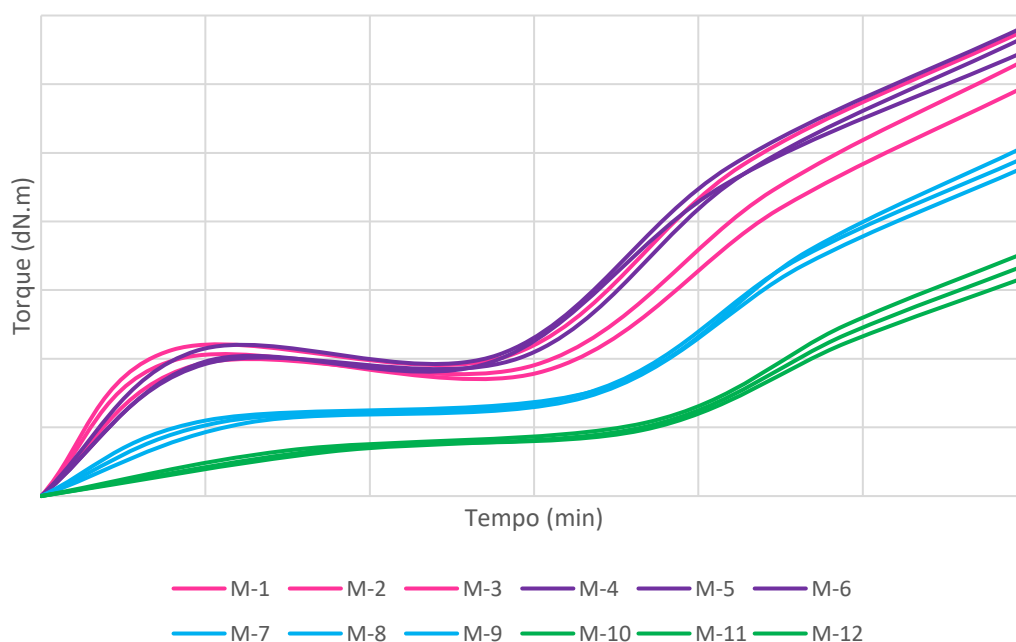
Figura 31. Perfil de cura obtido para as composições M-10, M-11 e M-12, referentes ao grade N772.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que a composição M-1 apresentou valores de torque um pouco acima de M-2 e M-3, o que está coerente com as demais análises, uma vez que possui maior MV e menor scorch time, indicando que essa mistura ficou um pouco mais rígida. Entretanto, essa variabilidade é considerada aceitável dentro do processo, uma vez que a discrepância não foi muito acentuada e as medidas ficaram coerentes. Na Figura 32 temos todas as curvas sobrepostas para efeitos de comparação.

Figura 32. Perfil de cura de cada uma das composições fabricadas sobrepostas.



Fonte: Elaboração própria

As curvas que representam o *grade* N115 (M-1, M-2 e M-3), identificadas pela cor rosa, e as curvas do *grade* N234 (M-4, M-5 e M-6), identificadas pela cor roxa, ficaram deslocadas para cima. Isso significa que o torque aplicado para essas composições foi maior e, ao compará-las entre si, temos que o N234 ficou um pouco mais concentrado na parte superior do gráfico, efeito explicado pela alta estrutura do *grade*.

As curvas que representam o *grade* N326 (M-7, M-8 e M-9), identificadas pela cor azul, ficaram bem juntas e localizadas abaixo dos *grades* N115 e N234, de modo que esse negro de carbono possui um reforço intermediário entre eles e o N772, que está representado pela cor verde logo abaixo (M-10, M-11 e M-12). A posição das curvas está coerente com o efeito esperado pela medida, em que os tipos de negro de carbono mais reforçantes apresentaram um torque maior do que os menos reforçantes.

Observa-se que as curvas ficaram com formatos parecidos, o que se deve ao fato dos agentes vulcanizantes serem os mesmos, de modo que não há diferença significativa na rede de vulcanização. O aumento significativo do torque corresponde ao momento em que a reação de vulcanização está ocorrendo, de forma que, caso fosse adicionado mais acelerador ou mais enxofre em alguma das composições, seria possível observar uma inclinação mais acentuada da curva. Nesse caso, o efeito mais pronunciado consiste nas curvas de *grades* diferentes estarem deslocadas entre si, ou seja, a diferença de torque se dá ao longo de toda a medida, não só após a vulcanização, o que é indicativo da mudança de carga entre elas. Entretanto, é possível observar que as curvas dos *grades* N115 e N234 apresentaram uma curvatura mais acentuada no início da medida, o que significa que o torque inicial aplicado a frio para essas composições foi mais alto, sugerindo que essas composições são mais duras.

4.4 Ensaio de deformação

Os ensaios de deformação foram feitos a 10, 100 e 300% para cada uma das composições, e seus resultados, em Newtons, estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8. Valores obtidos para a medida de deformação a 10, 100 e 300%

Composição	Deformação a 10%	Deformação a 100%	Deformação a 300%
M-1	7,67	24,64	100,00*
M-2	7,86	24,52	96,77
M-3	8,07	26,52	99,77
M-4	8,03	26,54	117,08
M-5	7,80	28,09	111,84
M-6	7,87	26,07	113,20
M-7	5,87	19,32	78,96
M-8	5,88	20,06	71,09
M-9	5,95	19,02	73,12
M-10	4,94	18,48	71,77
M-11	4,90	17,78	75,65
M-12	5,03	18,73	73,59

* Foi adotado o valor de 100 N para M-1 devido à confidencialidade da medida. O valor real obtido é confidencial e de domínio da empresa Michelin.

Assim, pode-se obter valores médios de deformação por negro de fumo, descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Valores médios de deformação a 10, 100 e 300% obtidos por *grade* de negro de fumo.

Grade	Deformação a 10%	Deformação a 100%	Deformação a 300%
N115	7,86 ± 0,20	25,22 ± 1,12	98,85 ± 1,80
N234	7,90 ± 0,12	26,90 ± 1,06	114,04 ± 2,72
N326	5,90 ± 0,04	19,47 ± 0,54	74,39 ± 4,08
N772	4,96 ± 0,06	18,33 ± 0,49	73,67 ± 1,94

Para as análises de deformação, espera-se que seja observada uma diferença expressiva entre os *grades* mais e menos reforçantes, uma vez que o reforço que a carga traz ao elastômero impacta diretamente a força necessária para deformar os compostos. Esse é um efeito muito importante para o pneu, que deve se deformar apenas o necessário para que o material não rasgue, pois a utilização de pneus que se deformassem muito iria provocar um grande consumo de combustível, devido à dificuldade de rolamento do material.

Por ser indeformável, o negro de fumo faz com que, para uma mesma deformação macroscópica, a deformação microscópica seja maior. Isso ocorre através da substituição de uma parte da matriz deformável, que são os elastômeros, por componentes indeformáveis, que são as partículas de negro de fumo.

Dentre os ensaios de deformação, sabe-se que a deformação a 10% é a análise que reflete as interações elastômero-carga, assim, foi a que apresentou maior discrepância entre os *grades*, conforme esperado. Observa-se que os valores para o

N115 e N234 foram bem próximos, de modo que as propriedades tamanho de partícula e estrutura, para essa análise, tiveram efeitos semelhantes sobre a força necessária para deformar os corpos de prova em 10%.

Entretanto, é possível observar uma diferença expressiva na deformação a 10% ao comparar os grades N115 e N234 com o N326. Isso significa que a força necessária para deformar os corpos de prova do N326 foram bem menores, o que se deve ao fato da baixa estrutura do negro de fumo. O N772, por sua vez, também apresentou uma grande diferença de deformação a 10% em relação aos demais, devido ao seu grande tamanho de partícula.

O ensaio de deformação a 100%, por sua vez, é afetado principalmente pela rede de vulcanização dos compostos. Assim, espera-se que a discrepância entre os grades similares seja um pouco menor do que quando comparado à deformação a 10%, uma vez que as quantidades de enxofre e acelerador foram as mesmas para todas as composições. Vale ressaltar que, apesar do sistema vulcanizante ser o mesmo, a adição de *grades* muito reforçantes ainda irá provocar valores de deformação maiores, pois a carga altera a natureza do material ao longo de toda a sua extensão.

Ao observar a deformação a 100%, houve um pequeno aumento da força necessária para realizar a deformação no N234 em relação ao N115, porém não foi algo significativo, de modo que os valores desses *grades* ainda estão consideravelmente próximos. Além disso, conforme esperado, a diferença entre os *grades* mais e menos reforçantes se mantém.

No ensaio de deformação a 100%, o efeito que se destaca consiste nos valores mais próximos entre os *grades* N326 e N772, do que quando comparado à deformação a 10%. Isso ocorre porque a deformação a 100% é muito grande para que se tenha um efeito mais expressivo das interações elastômero-carga do que da rede de vulcanização, de modo que, como são grades pouco reforçantes, o comportamento dessas composições será bastante parecido.

Por fim, tem-se que o ensaio de deformação a 300% reflete, basicamente, o alongamento das cadeias poliméricas. Assim, espera-se que os valores entre os *grades* similares sejam bastante próximos. Porém, tem-se que a força necessária para

deformar os corpos de prova do *grade* N234 foi consideravelmente maior do que para o N115. Esse fato é explicado pela oclusão de elastômero que ocorre em *grades* de alta estrutura, ou seja, por possuir agregados muito ramificados e com espaços vazios, ocorre a entrada de elastômero nesses espaços. Isso faz com que existam fragmentos de elastômero que não irão participar da deformação e, como a carga é indeformável, faz-se necessária uma força maior para alongar o corpo de prova em 300%.

Conforme esperado, os *grades* N326 e N772 apresentaram valores de deformação a 300% muito próximos, pois a deformação é grande o suficiente para que se tenha o efeito predominante da natureza do polímero e, como os *grades* são pouco reforçantes, esse efeito é similar para ambas as composições.

Os ensaios de deformação fornecem informações muito importantes para a constituição de um pneu. *Grades* que necessitam de mais força para se deformar são mais adequados para a banda de rodagem do pneu, de modo a reduzir o consumo de combustível. Já os *grades* que se deformam mais facilmente são mais adequados para camadas internas, pois devem recobrir o aro e deformar conforme o rolamento do pneu.

4.5 Ensaio de resistência à tração

Os valores, em MPa, encontrados no ensaio de resistência à tração para cada composição estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de resistência à tração obtidos para cada uma das composições.

Composição	Resistência à tração (MPa)
M-1	100,00*
M-2	99,51
M-3	107,80
M-4	108,29
M-5	108,78
M-6	105,37
M-7	78,54
M-8	81,95
M-9	77,56
M-10	75,12
M-11	73,17
M-12	76,10

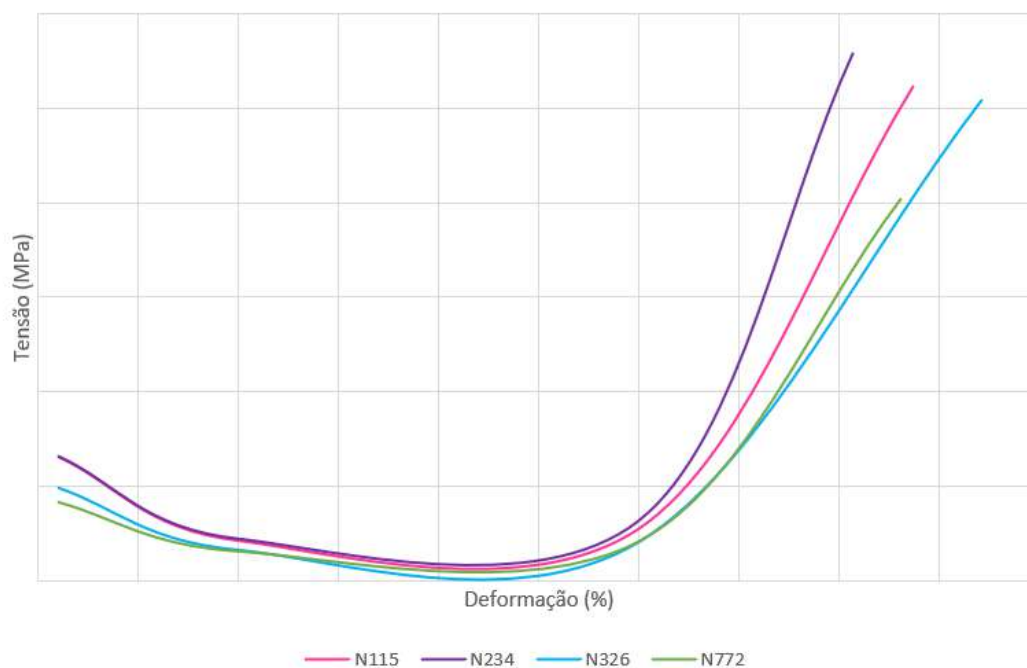
*Foi adotado o valor de 100 MPa para M-1 devido à confidencialidade da medida. O valor real obtido é confidencial e de domínio da empresa Michelin.

Assim, pode-se obter valores médios de resistência à tração por negro de fumo, descritos na Tabela 11.

Tabela 11. Valor médio de resistência à tração obtido por *grade* de negro de fumo.

Grade	Resistência à tração (MPa)
N115	102,44 ± 4,65
N234	107,45 ± 1,90
N326	79,35 ± 2,30
N772	74,80 ± 1,49

O ensaio de resistência à tração determina a força necessária para romper o corpo de prova. Dessa forma, foi observado que as composições com grades mais reforçantes demandaram uma força maior para romper. A partir da medida de resistência à tração, é possível obter o gráfico tensão x deformação médios para cada grade de negro de fumo, representado na Figura 33.

Figura 33. Curva tensão x deformação obtida para cada um dos *grades* de negro de fumo.

Fonte: Elaboração própria

Observa-se que o N234 apresentou o maior valor médio para a medida, significando que a sua alta estrutura é um fator importante para melhorar a resistência do material. O mesmo foi observado para o N115, porém sua alta resistência está relacionada com o pequeno tamanho da partícula. Assim, a resistência à tração é mais uma evidência de que esses grades são mais adequados para a banda de rodagem, pois é a parte do pneu que está em contato com o solo, devendo ser resistente à grandes trações e ao desgaste.

Observa-se que o N326 apresentou um bom alongamento antes da ruptura. Seu valor de resistência está coerente com as demais medidas, sendo menor que o N115 e maior que o N772. Conforme esperado, o N772 apresentou a menor resistência a tração por ser menos reforçante, o que complementa a análise de que esse *grade* é mais adequado para camadas internas do pneu, uma vez que as camadas externas devem ter maior resistência ao rasgo por entrarem em contato com o solo.

4.6 Ensaio de dureza *Shore*

Os valores encontrados no ensaio de dureza *Shore*, em unidades de dureza (*Shore A*), para cada composição estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de dureza *Shore* obtidos para cada uma das composições

Composição	Dureza (<i>Shore A</i>)
M-1	100,00*
M-2	101,03
M-3	101,18
M-4	102,36
M-5	100,74
M-6	101,48
M-7	92,47
M-8	91,58
M-9	92,91
M-10	87,74
M-11	88,04
M-12	89,36

*Foi adotado o valor de 100 unidades de dureza (*Shore A*) para M-1 devido à confidencialidade da medida. O valor real obtido é confidencial e de domínio da empresa Michelin.

Assim, pode-se obter valores médios de dureza *Shore* por negro de fumo, descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Valor médio de dureza *Shore* obtido por *grade* de negro de fumo

Grade	Dureza (<i>Shore A</i>)
N115	100,74 ± 0,64
N234	101,53 ± 0,81
N326	92,32 ± 0,68
N772	88,38 ± 0,87

A análise de dureza shore tem uma forte relação com o reforço do elastômero pelo negro de carbono, pois espera-se que um elastômero mais reforçado seja mais duro quando comparado ao menos reforçado e, assim, menos o indentador irá penetrar no corpo de prova.

A Tabela 14 mostra a relação da dureza sensitiva com a dureza *shore* em valores absolutos (fora da base 100). De acordo com os dados de dureza *shore* obtidos antes da conversão em base 100, as composições de todos os *grades* analisados estão na faixa média, de modo que não seria possível perceber a diferença das composições por meio do toque.

Tabela 14. Relação da dureza sensitiva percebida ao torque com a dureza *Shore*.

Dureza sensitiva	Dureza (<i>Shore A</i>)
Muito macia	Inferior a 40
Macia	40-60
Média	60-75
Dura	75-90
Muito dura	90-100

Fonte: Adaptado de ("Dureza" via CT da Borracha)

De forma coerente com as demais análises, a dureza *Shore* mostrou o grande efeito reforçante do N234, que teve o valor mais alto de dureza, seguido pelo N115. Esse ensaio contribui para a constatação de que esses *grades* são mais adequados para a banda de rodagem do pneu, pois devem resistir à penetração de corpos estranhos, evitando que o pneu fure.

Para os *grades* N326 e N772, foi mais fácil para o indentador penetrar o corpo de prova, de modo que essas composições são mais maleáveis do que as do N115 e N234. Não é desejável que os *grades* N326 e N772 estejam na banda de rodagem do pneu, pois poderiam permitir a fácil penetração de algum material, o que poderia danificar a carcaça do pneu.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos e discussões realizadas, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- A viscosidade Mooney foi bastante afetada pela introdução das diferentes cargas reforçantes na matriz do elastômero SBR. As composições com N234 são as mais rígidas, seguidas de perto pelo N115. As composições do *grade* N772 foram as mais maleáveis.
- Na análise *scorch time*, é possível que tenha ocorrido dois efeitos. O primeiro consiste em um certo teor de contaminação por enxofre no N234, o que estaria relacionado com seu valor consideravelmente mais baixo. O segundo é o efeito mais reforçante desse *grade* de negro de fumo, que limita a mobilidade da matriz elastomérica, causando a disponibilidade de menos sítios de interação com o enxofre, o que faria com que esses sítios saturassem mais rápido.
- O efeito de limitação de mobilidade da matriz elastomérica, entretanto, não explica por que o N115 apresentou valor maior do que o N326, uma vez que o primeiro é mais reforçante. Assim, é possível que tenha ocorrido uma sobreposição dos dois efeitos analisados: contaminação por enxofre no N234 e o efeito de sua alta estrutura, pois as análises realizadas mostraram que esse *grade* é mais reforçante que o N115.
- O perfil de cura das composições mostra que o sistema de vulcanização é o mesmo, pois não foi observado uma diferença expressiva de inclinação entre as curvas. O efeito evidenciado foi o deslocamento paralelo entre elas, de modo que a diferença de torque se deu ao longo de toda a medida, o que é característico da troca de *grade* de negro de fumo.
- O perfil de cura mostrou coerência com os resultados de variação de viscosidade Mooney, pois as misturas mais rígidas são compostas por N115 e N234.
- Por ser mais sensível às interações carga-elastômero, a deformação a 10% teve uma maior diferença entre os *grades*.
- A deformação a 100% está coerente com o que foi observado no perfil de cura. Como a variação entre a deformação dos *grades* a 100% foi menor, evidencia-se que o sistema vulcanizante não teve alterações.

- A deformação a 300% se mostrou muito sensível à oclusão de goma ocasionada por um *grade* estruturado (N234), e para os *grades* menos reforçantes esse valor foi muito parecido, evidenciando que essa medida avalia a matriz elastomérica da composição.
- A resistência a ruptura foi coerente com as demais análises, pois foi maior para os *grades* mais reforçantes e menor para os menos reforçantes.
- O efeito da dureza não é sensível ao toque, mas a medida com o durômetro *Shore* foi coerente com as demais análises, que foi mais dura para os *grades* mais reforçantes.
- Ao comparar o N115 e o N234, tem-se que os valores das propriedades mecânicas para o N234 mostraram que esse *grade* é mais reforçante. Assim, é possível concluir que o efeito da estrutura tem mais impacto nas propriedades mecânicas do que o efeito do tamanho da partícula.
- A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que os *grades* N115 e N234 são mais adequados para a utilização em banda de rodagem. Eles devem ser rígidos, resistentes à tração e à penetração, o que foi evidenciado em suas propriedades mecânicas.
- O N326, por possuir boa maleabilidade associado à uma alta resistência à tração, pode ser utilizado na carcaça do pneu. Para fabricar a carcaça, é importante que se tenha maleabilidade, porém por ser a estrutura do pneu, deve ser resistente.
- O N772 é mais adequado para a camada interna, devido à sua maleabilidade e deformabilidade. Normalmente é utilizado em associação com borrachas butílicas para promover a estanqueidade dessa camada.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO 1382:2020 - Rubber — Vocabulary**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/68018.html>>. Acesso em: 2 jul. 2023.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1 jan. 1994.

Borracha de Polibutadieno (BR) | Rubberpedia - portal da indústria da borracha. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-polibutadieno.php>>. Acesso em: 7 jul. 2023.

Borracha Natural (NR) | Rubberpedia - portal da indústria da borracha. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php>>. Acesso em: 2 maio. 2023.

CHOI, S.-S. Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene–butadiene rubber compounds with different types of carbon black. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1001–1006, 5 ago. 2004.

DATTA, R. N. **Rubber Curing Systems**. [s.l.] iSmithers Rapra Publishing, 2002.

DE, S. K.; WHITE, J. R. **Rubber Technologist's Handbook**. [s.l.] iSmithers Rapra Publishing, 2001.

DEGUSSA. **What is carbon black?** [s.l.: s.n.].

DONNET, J.-B. **Carbon Black: Science and Technology, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 1993.

DONNET, J.-B.; VOET, A. **Carbon Black: Physics, Chemistry, and Elastomer Reinforcement**. [s.l.] M. Dekker, 1976.

Dureza. Ciência e Tecnologia da Borracha, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/dureza/>>. Acesso em: 2 jul. 2023

Everything about Carbon Black. Disponível em: <<https://pentacarbon.de/en/wiki/>>. Acesso em: 1 jun. 2023.

INDRAJATI, I.; SETYORINI, I. Relaxation behavior of natural rubber composites based on mooney stress relaxation and rheometer data. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 541, p. 012009, 3 jul. 2019.

Instron Piso Coluna Dupla 100 kN. Disponível em: <<https://www.instron.com/pt-br/products/testing-systems/universal-testing-systems/high-force-universal-testing-systems/2300-series-up-to-2000-kg/dual-column-floor-model>>. Acesso em: 9 jun. 2023.

KIRK-OTHMER. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 5. ed. [s.l.: s.n.]. v. 4

MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. (EDS.). The Science and Technology of Rubber Fourth Edition. Em: **The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)**. Boston: Academic Press, 2013. p. i.

Michelin India. Disponível em: <<https://br.pinterest.com/pin/341851427934586650/>>. Acesso em: 9 maio. 2023.

Negro de Carbono | Rubberpedia - portal da indústria da borracha. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>>. Acesso em: 7 jul. 2023.

Premier MV – Mooney Viscometer - Alpha Technologies | Rheologists and Engineers., 1 abr. 2022. Disponível em: <<https://www.alpha-technologies.com/instruments/premier-mv-mooney-viscometer/>>. Acesso em: 2 jul. 2023

Prensa excêntrica SINO NCP 80 - MASZYNERIA. Disponível em: <<https://maszyneria.com/es/producto/prensa-excentrica-sino-ncp-80-3/>>. Acesso em: 2 jul. 2023.

RODGERS, B. **Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 2015.

SUBRAMANIAM, K. **Fundamentals of Rubber Technology**. 1. ed. [s.l.] Kumaran Press (Pvt) Ltd, 2003.

ZwickRoell ensaio de materiais. Disponível em: <<https://www.zwickroell.com/pt/>>. Acesso em: 10 jun. 2023.