

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CARINA KIOMI OUSHIMA MISAWA

**Análise qualitativa e quantitativa de
compostos de borracha destinados à
fabricação de revestimentos de embreagem**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
08/04/2011

CARINA KIOMI OUSHIMA MISAWA

**Análise qualitativa e quantitativa de compostos de
borracha destinados à fabricação de revestimentos
de embreagem**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Analítica)*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
2011

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

M678a Misawa, Carina Kiomi Oushima
Análise qualitativa e quantitativa de compostos de borracha
destinados à fabricação de revestimentos de embreagem / Carina
Kiomi Oushima Misawa. -- São Paulo, 2011.
141p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Análise térmica : Química 2. Análise quantitativa : Química
3. Polímeros : Caracterização I. T. II. Matos, Jivaldo do Rosário,
orientador.

543.086

CDD



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA



“Análise qualitativa e quantitativa de compostos de borracha destinados à fabricação de revestimentos de embreagem”

CARINA KIOMI OUSHIMA MISAWA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Clovis Augusto Ribeiro
IQ - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado
IPEN

SÃO PAULO
27 de maio de 2011

Aos meus pais, esposo e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me proporcionado a dádiva da “Vida” e principalmente pela família maravilhosa que tenho.

Aos meus pais, que não mediram esforços para criarem e educarem os cinco filhos, apesar de todas as dificuldades. Ao meu pai, que sempre nos incentivou a continuar os estudos, e a minha mãe pelo amor incondicional e paciência de uma vida inteira, muito obrigada, aonde quer que vocês estejam.

Ao meu esposo, eterno companheiro, pelo amor e carinho. Nada disto seria possível sem a sua força e compreensão.

Às minhas irmãs e irmão, cunhados e sobrinhos por todos os momentos de alegria, descontração, companheirismo, choros e risos, e por sermos uma família tão unida.

Ao Instituto de Química da USP e à empresa ZF do Brasil (Divisão Sachs) por permitirem a realização deste trabalho entre Universidade – Empresa.

Ao querido orientador Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pelo exemplo de pessoa e profissional que é. Obrigada por me acolher, incentivar e acreditar no meu trabalho.

Aos gestores do Departamento de P&D de Materiais de Fricção Paulo Sérgio Zanotto e Walter Haertel Júnior pelo apoio, incentivo e oportunidade de crescimento profissional.

À equipe do Laboratório Físico-Químico de Materiais de Fricção, em especial à Ediléia Duarte de Oliveira e Thaís Pitarelli que me acompanharam em toda a trajetória do mestrado. Obrigada pelo auxílio, paciência, apoio e compreensão pelos momentos de ausência.

À equipe de engenheiros de P&D, em especial à Dra. Aline Rodrigues e Dra. Adriana Yoshiga pelas dicas e sugestões.

À empresa Zanaflex pelo fornecimento das matérias-primas e por todo suporte disponibilizado para a confecção das amostras.

Aos colegas e ao LATIG (Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito) da USP pelo apoio nos ensaios, em especial às amigas Hitomi e Bete que tanto me auxiliaram.

À Dra. Rita de Cássia Lazzarini Dutra e ao Milton Faria Diniz pela inspiração promovida na disciplina de FTIR do IAE/ITA.

A todos os professores pelos conhecimentos transmitidos.

Muito obrigada!

“Uma grande jornada começa com o primeiro passo.”

Lao Tsé

“Sem progresso, a vida não tem dinamismo. Em novas circunstâncias, dão-se asas a novos sonhos, iniciam-se novas experiências, surgem novos fatos, que proporcionam novas culturas. Não rejeite o que é novo. Coisas novas são mensageiras enviadas por Deus para renovar sua vida.”

Masaharu Taniguchi

“Procure ser um homem de valor, em vez de ser um homem de sucesso.”

Albert Einstein

RESUMO

Misawa, C.K.O. **Análise qualitativa e quantitativa de compostos de borracha destinados à fabricação de revestimentos de embreagem.** 2011. 141p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para análise qualitativa e quantitativa de compostos de borracha destinados à fabricação de revestimentos de embreagem. Estes compostos são formados por um grande número de componentes, dentre os quais utilizam, além da base elastomérica, uma resina como agente de processo, agentes de vulcanização e diversas cargas, cada qual com uma função específica. Os sistemas elastoméricos são caracterizados por propriedades que podem ser afetadas pela adição ou remoção de algum ingrediente e também pelas variações em suas concentrações. Os compostos de borracha são confeccionados por uma empresa terceira; portanto, o desenvolvimento de uma variedade de ferramentas analíticas para monitoramento desses sistemas se torna essencial, uma vez que esses compostos são a base da formulação de um revestimento de embreagem. Para o desenvolvimento desta metodologia foram utilizadas as técnicas TG/DTG, FTIR, GC e EDXRF. Como primeira etapa do trabalho foi realizado um estudo exploratório e um estudo de pré-formulação para a caracterização qualitativa de cada matéria-prima no composto de borracha. Na segunda etapa do trabalho foram preparadas diversas amostras com concentrações conhecidas do componente a ser quantificado. Para a quantificação das cargas grafite e negro de fumo utilizou-se diretamente a técnica de TG/DTG. Para a quantificação dos demais componentes foram elaboradas curvas analíticas de resposta (FTIR, GC e EDXRF) vs. variação da concentração. Observou-se a existência de uma correlação forte/perfeita e positiva entre as variáveis e as equações obtidas apresentaram boa adequação ao modelo de regressão linear. As curvas analíticas possibilitaram determinar as concentrações dos componentes de teores desconhecidos.

Palavras-chave: sistema de embreagem, revestimento de embreagem, composto de borracha, análise qualitativa, análise quantitativa.

ABSTRACT

In this work it was developed a methodology for qualifying and quantifying rubber compounds destined for facings manufacture. These compounds are formed by a large number of components which use, beyond the elastomeric base, a resin that is used as a process agent, vulcanization agents and different fillers, each one with a specific function. The elastomeric systems are characterized by properties that could be affected by the addition or removal of some ingredient and also by variations in its concentration. The rubber compounds are produced by an outsourced company, so the development of a variety of analytical tools for monitoring these systems is essential, since these compounds are the basis of a facing formulation. For developing this methodology, TG/DTG, FTIR, GC and EDXRF were used as techniques. The first step was an exploratory and a pre-formulation study for a qualitative characterization of each raw material in rubber compound. In the second stage, several samples with known concentrations of the quantifying component were prepared. The quantification of graphite and carbon black was made directly by means of TG/DTG technique. For quantifying the other components, analytical curves of response (FTIR, GC and EDXRF) vs. variation of concentration were elaborated. A strong/perfect and positive correlation between the variables was observed and the equations presented good fit with the linear regression model. By means of the analytical curves it was possible to determine the amounts of unknown concentration rubber compounds.

Keywords: clutch system, facing, rubber compound, qualitative analysis, quantitative analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Localização da embreagem em veículo automotivo	22
Figura 2.2. Localização do disco, platô e volante no sistema de embreagem.....	23
Figura 2.3. Principais componentes do platô.....	24
Figura 2.4. Principais componentes do disco	24
Figura 2.5. (A) Desacionamento do pedal da embreagem. (B) Sistema de embreagem na posição acoplada.....	25
Figura 2.6. (A) Acionamento do pedal da embreagem. (B) Sistema de embreagem na posição desacoplada	26
Figura 2.7. Revestimentos de embreagem.....	27
Figura 2.8. Composição típica de um revestimento de embreagem.....	29
Figura 2.9. Etapas de fabricação de um revestimento de embreagem	31
Figura 2.10. Composto de borracha no formato de <i>pellet</i>	32
Figura 2.11. Fórmula estrutural da borracha SBR	33
Figura 2.12. Fórmula estrutural do acelerador N'N' Difenilguanidina	35
Figura 2.13. Fórmula estrutural da resina hidrocarbônica	37
Figura 2.14. Misturador interno de rotores.....	41
Figura 2.15. Esquema representativo de um analisador térmico atual.....	45
Figura 2.16. Ilustração dos modos de obtenção de curvas TG. (a) TG isotérmica; (b) TG quase-isotérmica; (c) TG dinâmica.....	46
Figura 2.17. Injetor para amostras sólidas.....	51
Figura 2.18. Esquema representativo do acessório <i>diamond</i> ATR.....	56
Figura 2.19. Correlação de variáveis quantitativas: (a) correlação positiva perfeita (b) correlação negativa perfeita (c) nenhuma correlação.....	64
Figura 2.20. Resíduos e quadrados dos resíduos	68
Figura 3.1. Fluxograma do processo de fabricação do composto de borracha até utilização na indústria de embreagens	71

Figura 4.1. Sobreposição de curvas TG/DTG dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	81
Figura 4.2. Sobreposição de curvas TG e DTG dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	82
Figura 4.3. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente e composto de borracha.	83
Figura 4.4. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de bandas dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente e composto de borracha.	83
Figura 4.5. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de elastômeros.	85
Figura 4.6. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de bandas das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de elastômeros.	85
Figura 4.7. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 909 cm ⁻¹) vs. variação de concentração de SBR.	87
Figura 4.8. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 757 cm ⁻¹) vs. variação da concentração de SBR.	88
Figura 4.9. Sobreposição de cromatogramas da SBR emulsão a quente, SBR emulsão a frio e composto de borracha.	91
Figura 4.10. Curvas TG/DTG do DPG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	93
Figura 4.11. Sobreposição de cromatogramas do DPG, blenda + DPG e composto de borracha.	94
Figura 4.12. Modelo de fragmentação de massas do DPG sob energia de ionização de 20 eV.	95
Figura 4.13. Sobreposição de cromatogramas das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de DPG.	96
Figura 4.14. Curva analítica de razão área/massa vs. variação da concentração de DPG.	98
Figura 4.15. Curvas TG/DTG da resina hidrocarbônica obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	100
Figura 4.16. Sobreposição de cromatogramas da resina hidrocarbônica, blenda + resina e composto de borracha.	101

Figura 4.17. Sobreposição de cromatogramas (pico em $t_R = 15,5$ min.) das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de resina hidrocarbônica.	101
Figura 4.18. Sobreposição de cromatogramas (pico em $t_R = 16,1$ min.) das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de resina hidrocarbônica.	102
Figura 4.19. Curva analítica de razão área/massa ($t_R = 15,5$ min.) vs. variação da concentração de resina hidrocarbônica.	103
Figura 4.20. Curva analítica de razão área/massa ($t_R = 16,1$ min.) vs. variação da concentração de resina hidrocarbônica.	104
Figura 4.21. Curvas TG/DTG do grafite obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	106
Figura 4.22. Sobreposição de curvas TG e DTG do grafite obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e ar + CO_2 a 10 °C/min.	107
Figura 4.23. Curvas TG/DTG do negro de fumo obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e N_2 a 10 °C/min.	109
Figura 4.24. Sobreposição de curvas TG/DTG do negro de fumo, blenda + negro de fumo e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	109
Figura 4.25. Sobreposição de curvas TG/DTG da SBR emulsão a frio, SBR emulsão a quente, DPG e resina hidrocarbônica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 a 10 °C/min.	110
Figura 4.26. Sobreposição de curvas TG/DTG do composto de borracha e blenda + NF obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar a 20 °C/min.	111
Figura 4.27. Sobreposição de curvas TG/DTG do NF, cal hidratada e mistura de NF + cal hidratada obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar a 20 °C/min.	112
Figura 4.28. Curva TG/DTG do composto de borracha obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar a 5 °C/min na segunda etapa de aquecimento.	113
Figura 4.29. Curvas TG/DTG do ZnO obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	114
Figura 4.30. Sobreposição de espectros EDXRF para o elemento Zn (linha espectral K_{α}) das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de ZnO.	115
Figura 4.31. Curva analítica de intensidade vs. variação de concentração de ZnO.	117

Figura 4.32. Curvas TG/DTG do gesso obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.....	118
Figura 4.33. Curvas TG/DTG do composto de borracha, blenda + gesso e gesso obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	119
Figura 4.34. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho do gesso e composto de borracha.....	120
Figura 4.35. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de gesso.	121
Figura 4.36. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de banda das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de gesso.....	121
Figura 4.37. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 657 cm ⁻¹) vs. variação da concentração de gesso.	123
Figura 4. 38. Curvas TG/DTG da cal hidratada obtidas sob atmosfera dinâmica de ar	125
Figura 4.39. Curvas TG/DTG da cal hidratada, blenda + cal hidratada e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.	126
Figura 4.40. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho da cal hidratada e composto de borracha.....	127
Figura 4.41. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de cal hidratada.	127
Figura 4.42. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de banda das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de cal hidratada.....	128
Figura 4.43. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 3641 cm ⁻¹) vs. concentração de cal hidratada.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Ensaio realizados em compostos de borracha, respectivos objetivos e normas/procedimentos.	42
Tabela 2.2. Propriedades físicas medidas em análise térmica, técnica derivada e abreviatura recomendada pela ICTAC	44
Tabela 2.3. Valores críticos do coeficiente de correlação de <i>Pearson</i> (<i>r</i>).....	65
Tabela 3.1. Matérias-primas utilizadas na composição do composto de borracha... ..	70
Tabela 3.2. Composição das amostras do estudo de pré-formulação.....	72
Tabela 4.1. Técnicas de caracterização para cada matéria-prima no composto de borracha	79
Tabela 4.2. Atribuições prováveis das bandas de absorção características da SBR.	84
Tabela 4.3. Dados de absorvância (banda de absorção em 909 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de SBR e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.	87
Tabela 4.4. Dados de absorvância (banda de absorção em 757 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de SBR e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.	88
Tabela 4.5. Dados de absorvância (banda de absorção em 909 cm^{-1}) e concentração média obtida para os compostos de 74, 100 e 123 % de SBR.....	89
Tabela 4.6. Dados de absorvância (banda de absorção em 757 cm^{-1}) e concentração média obtida para os compostos de 74, 100 e 123 % de SBR.....	90
Tabela 4.7. Dados de concentração média (bandas de absorção em 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1}) e concentração final dos lotes de compostos de borracha de produção.	90
Tabela 4.8. Dados de razão área/massa para as diferentes concentrações de DPG e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.....	97
Tabela 4.9. Dados de concentração média de DPG dos lotes de compostos de borracha de produção.....	98
Tabela 4.10. Dados de razão área/massa para as diferentes concentrações de resina hidrocarbônica (pico com $t_R = 15,5\text{ min.}$) e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.....	103

Tabela 4.11. Dados de razão área/massa para as diferentes concentrações de resina hidrocarbônica (pico com $t_R = 16,1$ min.) e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.....	104
Tabela 4.12. Dados de concentração média de resina hidrocarbônica dos lotes de produção de compostos de borracha.	105
Tabela 4.13. Dados de intensidade para as diferentes concentrações de ZnO e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.....	116
Tabela 4.14. Dados de concentração de ZnO dos lotes de compostos de borracha de produção.....	117
Tabela 4.15. Atribuições prováveis das bandas de absorção características do gesso.	120
Tabela 4.16. Dados de absorvância (banda de absorção em 657 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de gesso e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.	123
Tabela 4.17. Dados de concentração média (banda de absorção em 657 cm^{-1}) e intervalo de previsão dos compostos de borracha de lotes de produção.	124
Tabela 4.18. Dados de absorvância (banda de absorção em 3641 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de cal hidratada e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.....	129
Tabela 4.19. Dados de concentração média (banda de absorção em 3641 cm^{-1}) e intervalo de previsão dos lotes de compostos de borracha de produção.	130

LISTA DE SIGLAS

AN	Acrilonitrila
ASTM	<i>American Society for Testing and Material Standards</i>
ATR	Reflectância total atenuada
BIIR	Copolímero de isobutileno-propileno bromado
BR	Polibutadieno
CIIR	Copolímero de isobutileno-propileno clorado
CR	Policloropreno
CSM	Polietileno clorosulfonado
DPG	N,N' Difenilguanidina
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
DTA	Análise térmica diferencial
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva
EI	Impacto de elétrons
EPDM	Copolímero de etileno e propileno dieno monômero
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
GC	Cromatografia com fase gasosa
GPS	<i>Global Productivity Solutions</i>
GRS	<i>Government Rubber-Styrene</i>
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido
ICTAC	<i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>
IR	Infravermelho

KRS-5	Iodeto brometo de tálio
MIR	Infravermelho médio
M_n	Massa molar numérica média
MS	Espectrometria de massas
M_w	Massa molar ponderal média
NAOs	<i>Nonasbestos organics</i>
NBR	Copolímero de butadieno e acrilonitrila
NR	Poli-cis-isopreno natural
NF	Negro de fumo
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
phr	<i>Parts of hundred of rubber</i> (Partes do ingrediente por cem partes de borracha)
RPA	<i>Rubber process analyzer</i>
SBR	Copolímero de estireno e butadieno
TG	Termogravimetria
TGA	Analisador termogravimétrico
TLC	Cromatografia em camada delgada
UATR	Reflectância total atenuada universal

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorvância ou absorbância
Δm	Varição de massa
ρ	Deformação angular tipo “ <i>rocking</i> ”
δ	Deformação angular tipo “ <i>scissoring</i> ”
ω	Deformação angular tipo “ <i>wagging</i> ”
τ	Deformação angular tipo torção
v_{as}	Deformação axial ou estiramento assimétrico
v_s	Deformação axial ou estiramento simétrico
r	Coefficiente de correlação de <i>Pearson</i>
r^2	Coefficiente de determinação
S_e	Erro padrão da estimativa
t	Tempo
T	Transmitância
T	Temperatura
T_i	Temperatura inicial do evento térmico
T_f	Temperatura final do evento térmico
T_{onset}	Temperatura inicial extrapolada do evento térmico
T_{endset}	Temperatura final extrapolada do evento térmico
T_{pico}	Temperatura de pico
t_R	Tempo de retenção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	Sistemas de embreagem	22
2.1.1	Componentes do sistema de embreagem	23
2.1.1.1	Componentes do platô	23
2.1.1.2	Componentes do disco	24
2.1.2	Funcionamento do sistema de embreagem	25
2.1.3	Revestimentos de embreagem	26
2.1.3.1	Aspectos históricos	27
2.1.3.2	Composição	28
2.1.3.3	Processo de fabricação	30
2.1.3.4	Composto de borracha	31
2.1.3.4.1	Matérias-primas	32
1.	Elastômeros: SBR – Copolímero de estireno-butadieno	32
1.1	SBR – “Hot rubber”	33
1.2	SBR – “Cold rubber”	34
2.	Acelerador orgânico de vulcanização	34
2.1	N,N'-Difenilguanidina	35
3.	Agente auxiliar de processo	36
3.1	Resina Hidrocarbônica	36
4.	Cargas	37
4.1	Negro de fumo	38
4.2	Grafite	38
4.3	Gesso	39
4.4	Cal hidratada	39
5.	Ativador de vulcanização	40
5.1	Óxido de zinco	40
2.1.3.4.2	Misturadores internos	40
2.1.3.4.3	Ensaio e propriedades controladas nos compostos de borracha	41
2.2	Análise térmica	43
2.2.1	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	45
2.3	Cromatografia	49
2.3.1	Cromatografia com fase gasosa (GC)	49
2.3.1.1	Análise qualitativa	51
2.3.1.2	Análise quantitativa	52
2.4	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	52
2.4.1	Espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
2.4.1.1	Reflectância Total Atenuada (ATR)	55
2.4.1.1.1	Análise quantitativa	56
2.5	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)	57
2.5.1	Análise qualitativa	58
2.5.2	Análise quantitativa	58

2.6	Associação de técnicas.....	59
2.7	Estatística.....	63
2.7.1	Correlação.....	63
2.7.2	Regressão.....	66
2.7.2.1	Intervalos de previsão	69
3	MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1	Materiais.....	70
3.1.1	Processo de fabricação de compostos de borracha	71
3.1.2	Preparação de amostras – Estudo Qualitativo (Pré-formulação)	72
3.1.3	Preparação de amostras – Estudo Quantitativo.....	72
3.1	Métodos	73
1.	TG/DTG (Termogravimetria/Termogravimetria Derivada)	74
2.	FTIR (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier).....	75
3.	GC (Cromatografia com fase gasosa).....	76
3.1	GC/MS (Cromatografia com fase gasosa / Espectrometria de massas). 76	
4.	EDXRF (Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva)	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	Aspectos gerais.....	78
4.2	Copolímero de estireno e butadieno (SBR).....	80
4.3	N,N'-Difenilguanidina (DPG).....	91
4.4	Resina Hidrocarbônica	99
4.5	Grafite	105
4.6	Negro de fumo.....	108
4.7	Óxido de zinco.....	113
4.8	Sulfato de cálcio hemi-hidratado (Gesso)	118
4.9	Hidróxido de cálcio (Cal hidratada)	124
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
6	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	132
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
	APÊNDICE A – Cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.....	139
	SÚMULA CURRICULAR	140

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Sistemas de embreagem são formados por um grande número de componentes, sendo o revestimento de embreagem um dos principais. O revestimento de embreagem é um material compósito formado por fibras à base de vidro, fibras sintéticas e fios metálicos, aglomerados em uma composição de elastômeros, resinas, cargas e aditivos de processo. Sua função é gerar atrito entre as superfícies metálicas do platô e volante e transferir o torque para outras partes do disco, além de ser de fundamental importância na durabilidade das embreagens (ZF DO BRASIL, LTDA., 2005).

Com o objetivo de facilitar a processabilidade na fabricação dos revestimentos de embreagem, os elastômeros, a resina de processo, as cargas e os agentes de vulcanização são aglomerados em um único composto, denominado composto de borracha.

Compostos de borracha utilizados na confecção de revestimentos de embreagem são formulações complexas, que englobam um grande número de matérias-primas, cada qual com uma função específica. Esses compostos são caracterizados por propriedades físico-químicas que estão diretamente ligadas com a sua formulação. Essas propriedades podem ser afetadas pela adição ou remoção de algum ingrediente e também pelas variações em suas concentrações.

Diante disso, verificou-se a necessidade de desenvolver uma variedade de ferramentas analíticas para monitoramento desses sistemas, visto que um sistema heterogêneo complexo requer procedimentos exatos para análise e caracterização do produto.

Dentre as técnicas utilizadas pode-se citar as termoanalíticas. A importância e aplicação da análise térmica a materiais poliméricos foi detalhada por Turi (1997). Knappe e Urso (1993) descreveram a importância da aplicação das técnicas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) na indústria de borrachas para controle de qualidade. A análise térmica foi utilizada na pesquisa e desenvolvimento de elastômeros, principalmente para a análise de composições (GINIC-MARKOVIC et al., 1998; LEE et al., 2007).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também é frequentemente utilizada para a caracterização de elastômeros. Essa técnica é relativamente simples e versátil para trabalhar com os

mais diversos tipos de amostras (TEDESCO; PIEROZAN; SANTIN, 2004; SANCHES et al., 2006).

Estudos sobre a determinação da composição dos materiais têm sido reportados, e muitas tentativas têm sido feitas para combinar técnicas analíticas e associar resultados com o propósito de conseguir maiores informações sobre os materiais (TEDESCO; PIEROZAN; SANTIN, 2004; FERNÁNDEZ-BERRIDI; MUGICA; BERNICOT, 2006; DUTRA et al., 2004). A cromatografia com fase gasosa (GC) também é utilizada na área de polímeros para caracterização de aditivos, tais como antioxidantes e aceleradores (CHAUVEAU; HAMON; LELEU, 1991; VIMALASIRI; HAKEN; BURFORD, 1984). Aliada a essas técnicas, a espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) tem sido utilizada para a análise de elementos em composições de borrachas (MISKOLCZI et al., 2008; MELLAWATI et al., 2001).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para a caracterização quantitativa em compostos de borracha, porém grande parte deles tem por objetivo realizar a determinação quantitativa somente dos elastômeros (FERNÁNDEZ-BERRIDI; MUGICA; BERNICOT, 2006; GINIC-MARKOVIC et al., 1998; LEE et al., 2007; TEDESCO; PIEROZAN; SANTIN, 2004; SANCHES et al., 2006).

Assim, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma metodologia que empregue técnicas analíticas e físico-químicas como TG/DTG, FTIR, GC e EDXRF para a determinação qualitativa e quantitativa de compostos de borracha utilizados na confecção de revestimentos de embreagem. Esses compostos são confeccionados por uma empresa terceira; portanto, esta metodologia se torna essencial para controle de qualidade, sendo essa a motivação inicial para o desenvolvimento deste estudo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Sistemas de embreagem

Em um veículo, o movimento de rotação (torque) é transmitido do eixo primário (motor) para o eixo secundário (câmbio) somente por períodos intermitentes. Para que essa transmissão intermitente seja possível, é necessária a utilização de um sistema de embreagem entre esses dois componentes (motor e câmbio), conforme ilustrado na Figura 2.1 (BEZZAZI et al., 2006). Sistemas de embreagem são dispositivos de acoplamento pertencentes ao sistema de transmissão manual do motor do veículo (DREXL, 1998).

A função da embreagem é produzir um aumento gradual na velocidade angular do eixo de transmissão até que haja um completo acoplamento entre motor e câmbio (BEZZAZI et al., 2006). Esse acoplamento deve ocorrer de forma suave e sem ruídos, de modo a prover modulação e conforto ao usuário. A partir de então, a embreagem permanece acoplada, em rotação conjunta com todo o sistema de transmissão, até que uma troca de marchas seja necessária. Além dessas funções principais, a embreagem também possui outras funções secundárias: amortecer as vibrações torcionais e proteger o motor e a transmissão contra sobrecargas (ZF DO BRASIL LTDA., 2005).

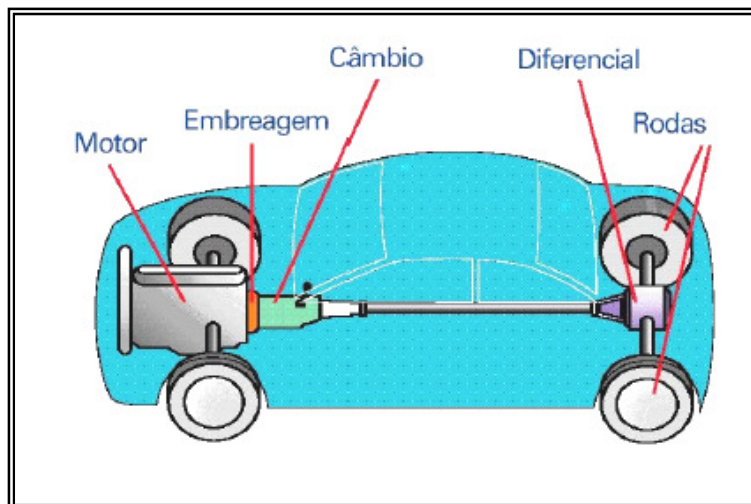


Figura 2.1. Localização da embreagem em veículo automotivo (ZF DO BRASIL LTDA., 2005)

2.1.1 Componentes do sistema de embreagem

O sistema de embreagem é composto por dois conjuntos principais, o platô e o disco. O platô é fixado diretamente sobre o volante do motor, e o disco é fixado ao eixo de transmissão (Figura 2.2).

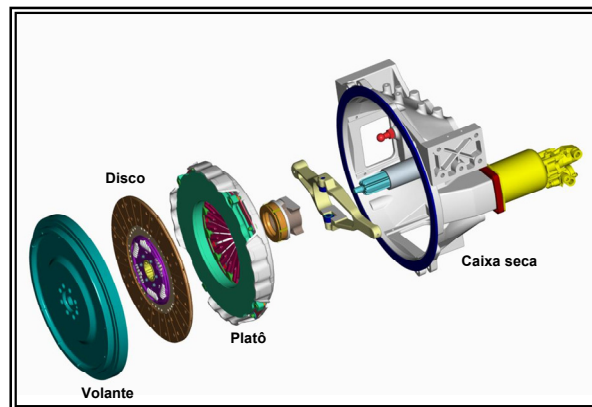


Figura 2.2. Localização do disco, platô e volante no sistema de embreagem (ZF DO BRASIL LTDA., 2009).

O platô tem como função principal aplicar a força contra o disco, e o volante e o disco, além de transmitirem o torque por meio do contato do revestimento com a placa, amortecem esforços torcionais e eliminam trepidações provenientes do motor. Essa função de amortecimento é primordial sobretudo na transmissão de torques elevados em baixas rotações.

2.1.1.1 Componentes do platô

Os principais componentes do platô estão ilustrados na Figura 2.3, e suas respectivas funções são descritas a seguir:

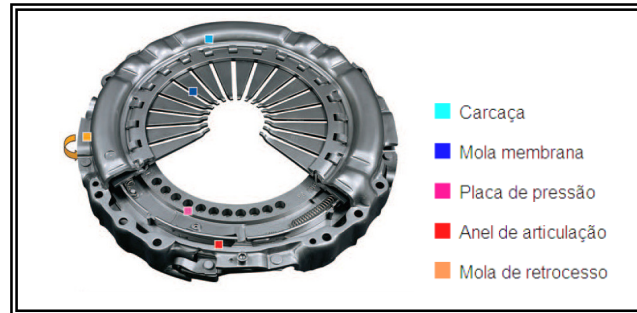


Figura 2.3. Principais componentes do platô
(ZF DO BRASIL LTDA., 2005)

- Carcaça: fixa o platô ao volante do motor;
- Mola membrana (diafragma): produz a carga sobre a placa de pressão;
- Placa de pressão: superfície de atrito para o revestimento do disco;
- Anel de articulação: prende o diafragma à carcaça e permite sua articulação;
- Mola de retrocesso: produz o recuo da placa e suporta o esforço torcional do conjunto.

2.1.1.2 Componentes do disco

Na Figura 2.4 estão ilustrados os principais componentes do disco e suas respectivas funções descritas a seguir:

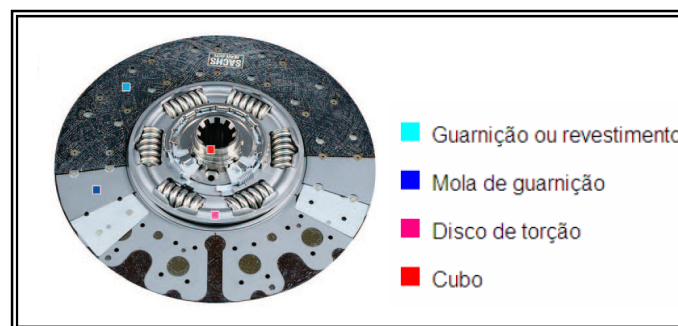


Figura 2.4. Principais componentes do disco
(ZF DO BRASIL LTDA., 2005)

- Guarnição ou revestimento: gera o atrito entre as superfícies metálicas do volante e do platô e transfere o torque para as outras partes do disco;

- Mola de guarnição: fixa os revestimentos e transfere o torque para o disco de torção. Tem formato ondulado, o que auxilia na obtenção de arrancadas mais suaves;
- Disco de torção: transfere o torque recebido para as molas de amortecimento torcional;
- Cubo: transfere o torque recebido do disco de retenção para o eixo piloto do câmbio.

2.1.2 Funcionamento do sistema de embreagem

Quando o pedal de acionamento está na posição de repouso, a embreagem apresenta-se acoplada e a transmissão de torque é permitida. Nessa posição, nenhuma pressão é exercida sob a mola. Assim, toda a força é exercida sobre a placa de pressão, que comprime o revestimento contra o volante do motor. Por conta da adesão causada pelo atrito, a ligação motor-caixa de transmissão é efetiva, permitindo a transmissão do torque para o diferencial, rodas, levando à movimentação do veículo (Figura 2.5) (YAMAMOTO, 2000).

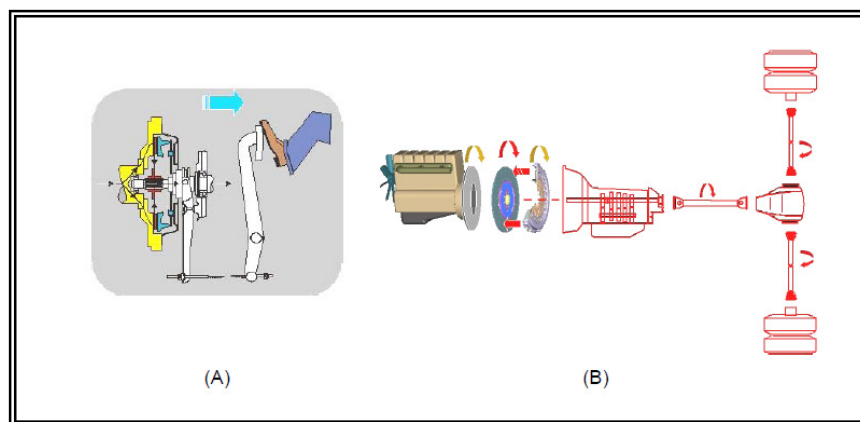


Figura 2.5. (A) Desacionamento do pedal da embreagem. (B) Sistema de embreagem na posição acoplada. (ZF DO BRASIL LTDA., 2005)

Ao acionar o pedal da embreagem, a força e o deslocamento aplicados são transferidos pelos componentes de acionamento, fazendo com que o disco fique totalmente liberado e sem nenhum tipo de contato com a placa de pressão ou

volante do motor. Nesse caso, o volante do motor gira, arrastando o conjunto do platô; porém, o disco permanece livre, sem ser arrastado. Dessa forma, a transmissão de torque é interrompida, permitindo a troca de marchas (Figura 2.6) (YAMAMOTO, 2000).

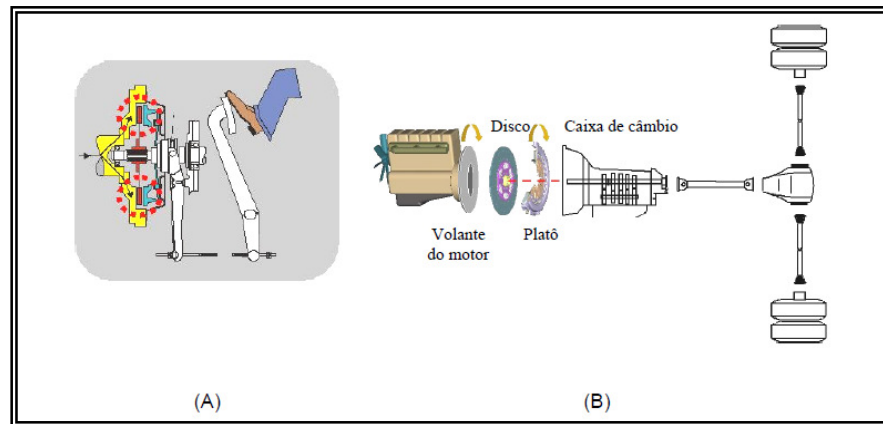


Figura 2.6. (A) Acionamento do pedal da embreagem. (B) Sistema de embreagem na posição desacoplada. (ZF DO BRASIL LTDA., 2005)

2.1.3 Revestimentos de embreagem

O revestimento ou a guarnição de embreagem (Figura 2.7) assim como as pastilhas de freio são materiais de atrito utilizados pela indústria automobilística. A principal função de um material de atrito é converter a energia cinética em calor e, então, absorver ou dissipar esse calor, enquanto simultaneamente reduz o movimento relativo entre o material de atrito e a parte à qual é acoplado (NEWMAN, 1978).

Durante o acoplamento do revestimento de embreagem, um deslizamento transitório ocorre entre os revestimentos e os contra corpos do volante e da placa de pressão. Durante esse processo de acoplamento por atrito, calor é gerado na superfície de contato, o que eleva a temperatura. O aumento da temperatura é ainda maior em casos de acoplamentos e desacoplamentos contínuos. Para que esses processos sejam eficientes e precisos, os revestimentos de embreagem devem apresentar um coeficiente de atrito suficientemente alto e estável, mesmo a elevadas temperaturas (BEZZAZI, et.al., 2006).

Desse modo, para que o revestimento cumpra a sua função e apresente um bom desempenho dentro do sistema de embreagem, ele deve apresentar algumas características fundamentais (ZF DO BRASIL LTDA., 2005):

- Resistência ao *fading*: o revestimento deve manter um nível mínimo de atrito;
- Resistência ao desgaste: o revestimento deve apresentar baixo desgaste, um dos fatores que conduz à alta durabilidade do material;
- Não trepidar e não produzir ruído nas arrancadas e/ou reduzidas: proporciona conforto nas saídas e trocas de marchas do veículo;
- O revestimento não deve desgastar as partes metálicas (volante e placa);
- Não gerar odor excessivo em situações abusivas (altas temperaturas e solicitações mecânicas);
- Não agredir o meio ambiente, ou seja, utilizar matérias-primas ambientalmente corretas.



Figura 2.7. Revestimentos de embreagem
(ZF DO BRASIL LTDA., 2009)

2.1.3.1 Aspectos históricos

De acordo com Newman (1978), os primeiros revestimentos surgiram no início do século XX, quando compostos de fibras de algodão eram impregnados com asfalto ou borracha. Porém, por causa do perigo de fogo inerente às fibras de algodão, em 1906, elas foram substituídas pelas fibras de asbesto (silicato de magnésio hidratado). As fibras de asbesto, utilizadas com o objetivo de reforço, proporcionavam também estabilidade térmica e resistência ao desgaste.

Em virtude do aumento nas exigências em relação ao desempenho e aos padrões de segurança, com o decorrer dos anos novas matérias-primas surgiram e foram utilizadas no desenvolvimento de revestimentos.

Na década de 70, os tipos mais comuns utilizavam em torno de 30 a 40 % de componentes orgânicos e ainda eram reforçados com fibras de asbesto. Porém, em virtude dos efeitos adversos à saúde humana causados durante a fabricação e utilização dessas fibras, outra classe de material surgiu no fim da década de 70, os chamados materiais livre de asbesto ou NAOs (*nonasbestos organics*).

Nos materiais NAOs, as fibras de asbesto utilizadas nas formulações originais (aproximadamente 30 a 70 %), foram substituídas por outras fibras ou outros tipos de materiais reforçantes. Em todos os casos, foi necessário realizar uma combinação de diferentes materiais, porque nenhuma simples troca poderia substituir o desempenho do asbesto.

Nos anos 80, os materiais à base de asbesto foram gradualmente substituídos pelos NAOs. Esses materiais já utilizavam em sua formulação diferentes tipos e proporções de fibras e cargas orgânicas e inorgânicas (OTHMER; KIRK, 1992; SHAVER, 1977; JACKO; TSANG; RHEE, 1984).

2.1.3.2 Composição

Um material de atrito é basicamente composto por quatro classes materiais: uma matriz orgânica (resina termofixa/borracha vulcanizada), fibras de reforço, cargas e modificadores de atrito (NEWMAN, 1978; SHAVER, 1997).

A matriz orgânica proporciona melhor processabilidade e interface adesiva com os outros ingredientes. É geralmente composta por resinas fenólicas ou fenólicas modificadas, elastômeros estireno-butadieno ou butadieno-acrilonitrila e contribuem para as características de atrito e desgaste, resistência térmica e para a integridade mecânica do compósito.

As fibras de reforço proporcionam resistência à tração e cisalhamento e estabilidade térmica, resultando em altos coeficientes de atrito dinâmico, baixo desgaste e aumento na resistência à ruptura a elevadas velocidades de rotação. Alguns exemplos são as fibras de vidro, acrílico, aramida, fibras minerais, cerâmicas e de carbono. As fibras metálicas (cobre, alumínio, latão), além do aspecto do

reforço, proporcionam melhor condutividade do calor na superfície de atrito, resultando em desgastes menores.

Cargas são materiais de baixo custo, como a barita, carbonato de cálcio, mica, vermiculita e materiais à base de sílica, como as argilas e terras diatomáceas, cujo papel primário é reduzir o custo sem prejudicar as propriedades funcionais dos compósitos. Em razão do alto ponto de fusão, as cargas inorgânicas podem auxiliar na estabilidade térmica.

Modificadores de atrito são divididos em abrasivos e lubrificantes. Pós abrasivos, como alumina ou óxido de cromo, são utilizados para aumentar o coeficiente de atrito, enquanto que lubrificantes sólidos como o grafite, dissulfeto de molibdênio e trissulfeto de antimônio são utilizados para modificar a relação entre os coeficientes de atrito dinâmico e estático, promovendo estabilidade ao atrito particularmente a altas temperaturas (SHAYER, 1997; BIJWE, 1997; CHAN; STACHOWIAK, 2004).

Revestimentos de embreagem se diferenciam uns dos outros pela sua composição química. A seleção e utilização de determinadas matérias-primas depende das propriedades que se deseja obter no produto final, que por sua vez depende da linha de aplicação da embreagem.

Os revestimentos de embreagem são basicamente compostos por fibras à base de vidro, fibras orgânicas sintéticas e fios metálicos, aglomerados em uma composição de borrachas, resinas, cargas inorgânicas e modificadoras de atrito e agentes de vulcanização (DREXL, 1998). Uma composição típica está ilustrada no gráfico da Figura 2.8.

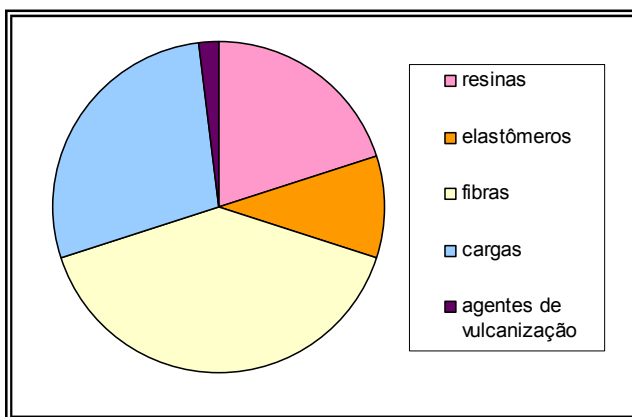


Figura 2.8. Composição típica de um revestimento de embreagem

2.1.3.3 Processo de fabricação

O processo de fabricação de revestimentos de embreagem se inicia por meio da incorporação das matérias-primas em uma matriz elastomérica, originando um composto denominado composto de borracha. Esse composto é dissolvido em um solvente orgânico e outras matérias-primas são adicionadas nesta etapa, na qual há a formação de uma solução.

Uma composição de fibras e fios metálicos entrelaçados entre si é mergulhada na solução e o solvente orgânico é eliminado por evaporação a quente. Nessa etapa forma-se uma fita impregnada e a proporção massa-fio desta fita é controlada.

Na etapa seguinte, as fitas impregnadas passam por um processo de tramagem, no qual adquirem o formato de disco (anel circular). Na trama, as fibras são orientadas em um ângulo de aproximadamente 45 graus.

A seguir, os discos passam pelo processo de vulcanização: primeiramente ocorre uma pré-vulcanização no processo de moldagem, no qual os discos são compactados a uma pressão e temperatura controladas; posteriormente, seguem para o tratamento térmico (cozimento), permanecendo de 10 a 20 horas com patamares de temperaturas pré-determinadas para a finalização do processo de vulcanização. No processo de vulcanização o material adquire resistência mecânica em virtude das ligações cruzadas formadas entre as cadeias dos elastômeros e os agentes de vulcanização.

Por fim, os discos passam pelo acabamento: são retificados para que atinjam paralelismo e espessura correta e eliminem as rebarbas do processo; são lavados para retirar as poeiras superficiais; e furados para que seja possível a fixação no sistema de embreagem. Em seguida são identificados e inspecionados.

Na Figura 2.9 está ilustrada uma representação esquemática do processo de fabricação dos revestimentos de embreagem.

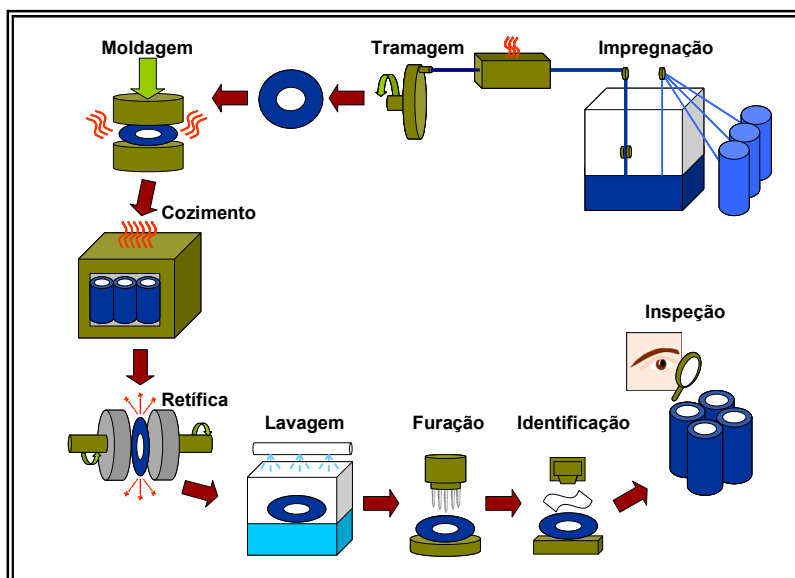


Figura 2.9. Etapas de fabricação de um revestimento de embreagem

2.1.3.4 Composto de borracha

De acordo com Barbin e Rodgers (1994) compostos de borracha são produzidos com o objetivo de otimizar propriedades de um elastômero ou uma blenda de elastômeros, dependendo de sua aplicação, sendo que os requisitos de desempenho do produto final conduzirão à seleção inicial dos ingredientes da fórmula. Os ingredientes utilizados podem ser divididos em cinco categorias: elastômeros, cargas, agentes estabilizadores, agentes de vulcanização e materiais especiais (componentes secundários como pigmentos, óleos, resinas e agentes de processo).

Compostos de borracha utilizados na confecção de revestimentos de embreagem são materiais de formulações complexas, que englobam cerca de 75% das matérias-primas que fazem parte da formulação da massa.

Além de possuírem fundamental importância em termos de formulação, compostos de borracha também são importantes em termos de processo, pois facilitam e otimizam o processo de manufatura de revestimentos de embreagem. O formato do composto de borracha em *pellet* facilita sua diluição no processo de mistura (formação da solução), em razão de seu tamanho reduzido (Figura 2.10).

As matérias-primas que fazem parte da formulação do composto de borracha utilizadas na confecção de revestimentos de embreagem são:

1. Elastômeros: copolímero de estireno-butadieno (SBR) produzidos por polimerização por emulsão a quente e a frio;
2. Acelerador orgânico de vulcanização: N,N'-Difenilguanidina (DPG);
3. Agente auxiliar de processo: resina hidrocarbônica aromática de petróleo;
4. Cargas: negro de fumo, grafite, gesso e cal hidratada;
5. Ativador de vulcanização: óxido de zinco.



Figura 2.10. Composto de borracha no formato de *pellet*.

2.1.3.4.1 Matérias-primas

A seguir serão abordados alguns aspectos históricos, características e uma breve descrição de cada matéria-prima que compõe a formulação do composto de borracha.

1. Elastômeros: SBR – Copolímero de estireno-butadieno

A SBR é o elastômero sintético mais difundido no mundo. Ao lado da borracha natural, divide cerca de 70 a 75 % do mercado mundial de elastômeros. Surgiu na década de 1930, na Alemanha, com o nome de *Buna S*. Nessa época, o produto ainda era considerado de baixa qualidade se comparado com a borracha natural, porém a tecnologia serviu de base para a produção nos Estados Unidos na década seguinte. Foi desenvolvido e produzido em grande escala durante a Segunda Guerra Mundial, recebendo a denominação de GRS (*Government Rubber-Styrene*), sendo depois substituída por SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*) (SALTMAN, 1973; BRYDSON, 1988).

O elastômero SBR pode ser produzido por dois diferentes métodos de polimerização: emulsão ou solução. A principal diferença entre a SBR produzida por polimerização por emulsão e solução é em relação à linearidade e distribuição do peso molecular. A SBR produzida por polimerização por emulsão apresenta uma distribuição de peso molecular mais larga e um alto grau de ramificação, fatores que facilitam o seu processo de produção (SALTMAN, 1973).

A SBR é produzida a partir de dois tipos de monômeros, obtidos do petróleo: o butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e o estireno ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$). Sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 2.11. Embora possa ser copolimerizado com diferentes teores de estireno e butadieno, uma típica SBR contém um teor de 23,5% de estireno, com os monômeros distribuídos aleatoriamente nas cadeias do polímero (BRYDSON, 1988). Além dos dois principais monômeros outros produtos são utilizados em menor quantidade, como os emulsificantes, modificadores, catalisadores, terminadores, agentes coagulantes, antioxidantes e antiozonantes (HIBBS, 1990).

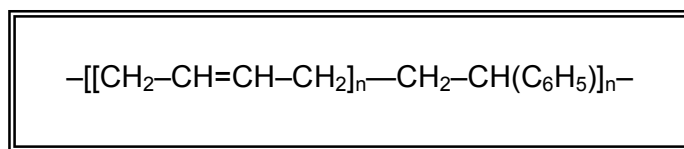


Figura 2.11. Fórmula estrutural da borracha SBR (HIBBS, 1990)

A SBR produzida por polimerização por emulsão pode ser classificada em dois diferentes tipos, em função da temperatura de polimerização: “*hot rubber*” ou “*cold rubber*” (SALTMAN, 1973).

1.1 SBR – “*Hot rubber*”

A SBR do tipo “*hot rubber*” é produzida por polimerização em emulsão a quente (aproximadamente 50 °C), contendo como emulsificante um sabão graxo e para proteção do elastômero durante as fases de produção, estocagem e transporte, um antioxidante não manchante.

O copolímero é separado da fase aquosa por coagulação com um sistema polieletrólito/ácido. Os monômeros são aleatoriamente distribuídos na estrutura do polímero, a fração de butadieno encontra-se na sua maior parte na configuração trans, com uma fração menor de configurações cis e vinil. Apresenta excelentes características de adesividade em razão da sua estrutura ramificada (PETROFLEX, 2004).

1.2 SBR – “Cold rubber”

A SBR do tipo “cold rubber” é produzida por polimerização em emulsão a frio (aproximadamente 5 °C), contendo como emulsificante um sabão resinoso e para proteção do elastômero durante as fases de produção e estocagem, um antioxidante manchante do tipo para-fenileno diamina substituída.

O copolímero é separado da fase aquosa por coagulação com um sistema polieletrólito/ácido. Os monômeros são aleatoriamente distribuídos na estrutura do polímero, e a fração de butadieno encontra-se na sua maior parte na configuração trans, com uma fração menor de configurações cis e vinil. Os tipos disponíveis podem ser estendidos ou não em óleo plastificante (aromático ou naftênico), de coloração clara ou escura. Apresenta excelentes propriedades de pegajosidade e boa resistência ao desgaste e flexão (PETROFLEX, 2004).

2. Acelerador orgânico de vulcanização

A descoberta dos aceleradores orgânicos ocorreu em 1900, sendo considerado um dos passos mais importantes com relação à química da vulcanização. Embora Goodyear e Hancock, em 1840, tivessem descoberto o fenômeno da vulcanização, eles ainda estavam longe do ideal, pois grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários.

A rede de ligações cruzadas derivada da vulcanização em presença de aceleradores orgânicos mostrou ser mais simples e estável, quando comparada a vulcanizações produzidas somente com enxofre. Os aceleradores orgânicos permitiram o emprego de temperaturas e tempos de vulcanização menores. Desse

modo, não houve mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas, minimizando a degradação térmica e oxidativa. O teor de enxofre também pôde ser reduzido, minimizando o fenômeno de afloramento e aumentando a resistência ao envelhecimento.

A primeira patente para aceleradores orgânicos foi desenvolvida pela empresa alemã Bayer e cobria o uso de amins alifáticas, ciclo alifáticas e hetero cíclicas. Porém, foi após a Primeira Guerra Mundial que as três principais classes de aceleradores foram desenvolvidas, sendo amplamente utilizadas até hoje: aceleradores com base em guanidinas; aceleradores com base em sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico; e aceleradores com base no 2-mercaptobenzotiazol. Somente três tipos de aceleradores do tipo guanidina estão disponíveis comercialmente, dos quais o mais importante é a N,N'-Difenilguanidina (DPG) (COSTA et al., 2003).

2.1 N,N'-Difenilguanidina

A N,N'-Difenilguanidina (DPG) é utilizada como um acelerador secundário em combinação com tiazoles e sulfonamidas, mostrando um efeito sinérgico na maioria dos elastômeros vulcanizados com enxofre. Também pode ser utilizada como acelerador primário em compostos altamente carregados, como nas formulações de revestimentos de embreagem. Proporciona vulcanizações mais rápidas e um aumento no nível de propriedades mecânicas (FLEXSYS, 2000). Sua estrutura química está ilustrada na Figura 2.12.

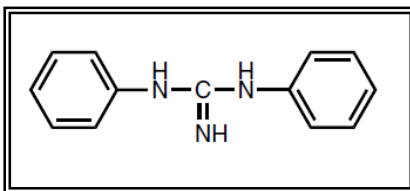


Figura 2.12. Fórmula estrutural do acelerador N,N' Difenilguanidina (FLEXSYS, 2000)

3. Agente auxiliar de processo

A utilização de aditivos auxiliares de processo surgiu em 1920, com a publicação de textos sobre a utilização de betumes asfálticos, conhecidos como borrachas minerais, resinas, piches, alcatrões e óleos minerais. Esses aditivos foram utilizados com a função de auxiliar o processamento e reduzir a dureza do produto final. Naquela época foi desenvolvida a maioria das classes dos aditivos de borracha conhecidos atualmente, embora os mecanismos estivessem longe de serem adequadamente entendidos.

Os aditivos auxiliares de processo podem reduzir a viscosidade do composto e, por isso, facilitar o processamento por extrusão, moldagem ou calandragem. No entanto, à temperatura ambiente também podem agir como agente endurecedor. Podem ser naturais ou sintéticos, sendo alguns dos grupos mais importantes (BRYDSON, 1988):

- Resinas fenólicas;
- Resinas de alto estireno;
- Borracha ciclizada;
- Piche de coque e alcatrão;
- Piche e resina de petróleo.

3.1 Resina Hidrocarbônica

A resina hidrocarbônica é uma resina aromática de petróleo de baixo peso molecular, obtida pela copolimerização de estireno, indeno e seus metil derivados. Possui peso molecular em torno de 600 M_n , é termoplástica, sólida a temperatura ambiente e apresenta ponto de amolecimento que varia de 80 a 140 °C. Atua abaixando a viscosidade, diminuindo a quebra das macromoléculas, e consequentemente conserva importantes características do elastômero, além de possibilitar a absorção e dispersão dos demais ingredientes.

É compatível com borrachas naturais e sintéticas, aumenta a flexibilidade dos elastômeros, melhora a incorporação de cargas, auxilia nos processos de calandragem, modelagem, injeção e extrusão, aumenta a adesão da mistura a

diferentes substratos e aumenta a resistência à fadiga, ao rasgo e à abrasão (PETROQUÍMICA UNIÃO, 2003).

Em razão de compostos de borracha em formulações de revestimentos de embreagem serem altamente carregados, a resina hidrocarbônica auxilia a incorporação e dispersão das cargas ao elastômero. Sua fórmula estrutural está ilustrada na Figura 2.13.

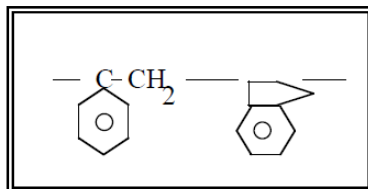


Figura 2.13. Fórmula estrutural da resina hidrocarbônica

4. Cargas

As cargas em forma de partículas finas têm sido utilizadas desde os primórdios da indústria da borracha. Originalmente, elas eram utilizadas com o objetivo de reduzir o custo; porém, logo se percebeu que elas poderiam ser úteis como agentes de processo, reduzindo inchamento ou proporcionando maciez para produtos calandrados ou extrudados (BRYDSON, 1988).

Algumas cargas, como o óxido de zinco e o negro de fumo, foram originalmente utilizadas em virtude de suas colorações. Porém, estudos sistemáticos do efeito das cargas foram desenvolvidos a partir de 1891 por Heinzerling e Pahl na Alemanha. Esses estudos mostraram o efeito ativador que o óxido de zinco proporcionava em processos de vulcanização (BOONSTRA, 1973). Em 1904, em Londres, Mote, Mathews e colaboradores utilizaram negro de fumo e descobriram que algumas partículas finas tinham o efeito reforçante em algumas propriedades como módulo, resistência à abrasão, rasgamento e tração (BRYDSON, 1988).

Cargas particuladas são basicamente divididas em dois grupos: cargas inertes e cargas de reforço. As cargas inertes (argilas, baritas, carbonatos, hidróxidos, sulfatos) não possuem características de reforço, embora cargas com tamanhos de partículas finas possam proporcionar algum reforço. Contudo, estas cargas aumentam a rigidez, podem auxiliar no controle de densidade e influenciam

nas propriedades elétricas. O negro de fumo é a carga de reforço mais importante da indústria da borracha. Cargas brancas reforçantes como sílicas e silicatos, também estão disponíveis para uma utilização mais específica (BRYDSON, 1988).

4.1 Negro de fumo

O negro de fumo é um material produzido pela combustão incompleta de várias substâncias orgânicas sólidas, líquidas ou gasosas, porém atualmente é produzido principalmente a partir do petróleo ou gás natural. É essencialmente formado por carbono elementar com partículas de estrutura molecular amorfa extremamente finas, apresentando uma área superficial alta em relação ao volume (BRYDSON, 1988). O tamanho médio de partículas de negro de fumo disponíveis comercialmente varia de 10 a 500 nanômetros (NORMAN, 1990). O negro de fumo atua diretamente nas propriedades físicas e mecânicas do polímero, reduz o custo, não aumenta de forma considerável a densidade e atua como pigmento (WIEBECK; ESPER; FEIJÓ, 2002).

O negro de fumo, utilizado como carga de reforço em formulações de revestimentos de embreagem, tem a função de melhorar propriedades como a resistência mecânica e reduzir o desgaste.

4.2 Grafite

O grafite é um dos alótropos do carbono e é encontrado na natureza na forma cristalina. Tem estrutura hexagonal regular com simetria rômica. Os átomos no plano basal estão ligados fortemente por um tipo de ligação intermediária entre a covalente e a metálica. Nos outros planos, as ligações são tão fracas, que permitem a formação de finas lâminas de grafite. É anisotrópico quanto às suas propriedades e à sua estrutura.

Possui estabilidade em temperatura elevada e ponto de fusão a 3700 °C. É maleável e possui boa condutibilidade elétrica. É utilizado como lubrificante sólido (SANTOS; PRACIDELLI, 1992). O grafite, utilizado em materiais de fricção, tem como função estabilizar e manter o atrito a elevadas temperaturas, reduzir o

desgaste e otimizar/minimizar as interações *slip-stick* (deslizamento não uniforme que ocorre na superfície de atrito) (EGGLESTON, 2000).

4.3 Gesso

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) é um mineral de ocorrência natural produzido a partir do mineral gipsita. Quando a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é calcinada a uma temperatura de 130 a 160 °C por cerca de 2 horas, perde 1 e $\frac{1}{2}$ molécula de água e constitui o gesso β , denominado gesso de Paris, que apresenta partículas cristalinas fragmentadas e formas irregulares.

É compacto (maciço), podendo conter impurezas como alumina, sílica, carbonatos e ferro, que podem modificar suas propriedades, dependendo da quantidade presente (SANTOS; PRACIDELLI, 1992).

O gesso representa a porção inorgânica em composições de materiais de fricção e tem basicamente a função de carga de enchimento, que combina características como relativo baixo custo e ser quimicamente inerte (EGGLESTON, 2000).

4.4 Cal hidratada

A cal hidratada ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é uma substância branca, pulverizada, obtida por meio da calcinação de rochas calcárias submetidas a altas temperaturas em fornos de cal. Para a obtenção da cal hidratada é necessário promover a reação da cal virgem com água.

A cal hidratada é decomposta pelo aquecimento, resultando em seu óxido. Possui propriedade básica forte, reage com ácidos e com o dióxido de carbono, formando carbonato de cálcio (SANTOS; PRACIDELLI, 1992).

A combinação de cargas inorgânicas incorporadas em formulações de materiais de fricção também inclui cargas modificadoras de pH como o hidróxido de cálcio, que mantém o pH alcalino e auxilia na prevenção de adesão corrosiva nas partes metálicas (EGGLESTON, 2000).

5. Ativador de vulcanização

5.1 Óxido de zinco

O ZnO é um pó branco em temperatura ambiente, porém quando aquecido apresenta-se amarelo. A variação na alvura é decorrente da granulometria e do teor de impurezas presentes. Cristaliza-se no sistema hexagonal e apresenta ponto de fusão a 1975 °C. Além das ocorrências naturais, o ZnO é obtido a partir de sulfetos, silicatos, carbonatos ou pela oxidação do zinco metálico (SANTOS; PRACIDELLI, 1992).

Nas reações de vulcanização do elastômero SBR utilizando enxofre como agente de vulcanização, o ZnO atua como catalisador. Ele promove a ruptura do anel de enxofre homolítica ou heteroliticamente, formando radicais ou íons, iniciando o processo de vulcanização (WIEBECK; ESPER; FEIJÓ, 2002).

2.1.3.4.2 Misturadores internos

Tanto em pequena como em grande escala, os métodos mais comuns de incorporar ingredientes em um elastômero envolvem a utilização de um cilindro ou um misturador interno denominado *Banbury* (Figura 2.14). Existem equipamentos de vários tamanhos e com diversas capacidades. Misturadores internos possuem vantagens em relação aos cilindros, pois permitem a preparação de compostos em tempo reduzido e necessitam de pouco manuseio, além de possibilitar a produção de lotes maiores (STEPHENS, 1973).

Misturadores internos consistem de uma câmara em que os ingredientes são adicionados. Nessa câmara existem dois rotores que geram altas forças de cisalhamento, dispersando as matérias-primas no polímero. Dependendo da complexidade da formulação, do tamanho do misturador e da aplicação do composto, o processo de mistura pode ser dividido em uma sequência de estágios.

A primeira etapa do processo de preparação do composto envolve a mastigação (quebra) do polímero. Essa etapa é necessária para proporcionar uma homogeneização às blendas e tornar o polímero mais “receptivo” às cargas e a

outros ingredientes da formulação (CORISH, 1994). Em uma segunda etapa, os agentes de processo, cargas e aditivos de vulcanização são adicionados seguindo-se uma sequência de adição e tempos de mistura adequados.

O monitoramento e controle de variáveis de processo, como velocidade dos rotores, gradiente de temperatura da câmara, tempo e sequência de mistura, permite que os misturadores internos produzam compostos uniformes e de alta qualidade em grandes volumes (BARBIN; RODGERS, 1994).



Figura 2.14. Misturador interno de rotores.

2.1.3.4.3 Ensaios e propriedades controladas nos compostos de borracha

Compostos de borracha são caracterizados por propriedades diretamente ligadas à sua formulação. Essas propriedades podem ser afetadas pela adição, remoção ou variação de concentração de algum ingrediente, que por sua vez, podem afetar as propriedades funcionais do produto final. Cada composto de borracha possui uma composição específica, com matérias-primas e quantidades pré-estabelecidas.

De acordo com Conant (1973), um laboratório que produz compostos de borracha deve realizar um controle de qualidade nos diversos estágios do processo (material recebido, em processo e acabado). Ensaios de controle são essenciais,

pois tem o propósito de manter a processabilidade do material e garantir a qualidade do produto final.

Diversos ensaios podem ser realizados no composto de borracha. Na Tabela 2.1 estão citados os ensaios realizados em compostos de borracha destinados à manufatura de revestimentos de embreagem. Estes seguem procedimentos e especificações previamente estabelecidos.

Tabela 2.1. Ensaio realizados em compostos de borracha, respectivos objetivos e normas/procedimentos.

Ensaio	Objetivo	Norma/Procedimento
Viscosidade <i>Mooney</i>	Medida da resistência ao cisalhamento de torque rotacional	ASTM D1646
RPA (<i>Rubber Process Analyzer</i>)	Medida de propriedades visco-elásticas	ASTM D6204 A
Extração Acetônica	Medida do teor de aditivos (ácidos graxos, plastificantes, etc)	ASTM D297
Cinzas	Medida do teor de resíduo a 800°C	ASTM D4574
Densidade	Medida de unidade de massa (g) por unidade de volume (cm ³)	ASTM D297
Cromatografia com fase gasosa	Análise de componentes orgânicos	AL-PDMF 15 (procedimento interno)

Esses ensaios fornecem resultados cujas variações podem estar atreladas a diferenças composicionais. Porém, atualmente não são realizados ensaios que verifiquem o tipo e a quantidade da matéria-prima inserida no composto. Considerando o fato que o composto de borracha é a base da formulação do revestimento de embreagem, verificou-se a necessidade de se desenvolver métodos que avaliassem a sua composição, visto que os métodos atualmente estabelecidos não são capazes de detectar diretamente essas variações.

Os métodos composicionais desenvolvidos neste trabalho serão complementares aos ensaios realizados atualmente. Porém, neste trabalho também foi avaliada a possibilidade de otimização de alguns desses ensaios, considerando

que a utilização de determinadas técnicas instrumentais permite a obtenção de resultados similares àqueles obtidos por métodos convencionais.

2.2 Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO; IONASHIRO, 1980; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM) E473-08, 2008).

Essa definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica seja considerada termoanalítica (WENDLANT, 1985):

- a. uma propriedade física deve ser medida;
- b. a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- c. a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Na Tabela 2.2 estão listadas as principais técnicas termoanalíticas em função da propriedade física medida e a abreviatura aceitável.

Tabela 2.2. Propriedades físicas medidas em análise térmica, técnica derivada e abreviatura recomendada pela ICTAC (GIOLITO; IONASHIRO, 1988).

Propriedade física	Técnica derivada	Abreviatura
Massa	Termogravimetria	TG
	Deteção de gás desprendido	EGC
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emanção	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento (*)	
	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial (**)	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Características ópticas	Termooptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento.

(**) A confusão surgida acerca deste termo parece ser mais bem resolvida separando-se duas modalidades: DSC de compensação de potência e DSC com fluxo de calor.

Um analisador térmico atual é basicamente composto por um forno, no qual a amostra é aquecida/resfriada a uma taxa controlada e sob atmosfera previamente estabelecida, um transdutor, que converte as propriedades físicas em sinais elétricos, um amplificador e uma unidade controladora interfaceada a um microcomputador.

Em geral, os analisadores térmicos são diferenciados pelo tipo de transdutor empregado, pois dependem da propriedade física que é medida. Podem ser constituídos por termopares, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento, etc. Na Figura 2.15 está representado um esquema de um analisador térmico atual. O registro corresponde às curvas hipotéticas DTA, TG e DTG obtidas simultaneamente (MATOS; MACHADO, 2004).

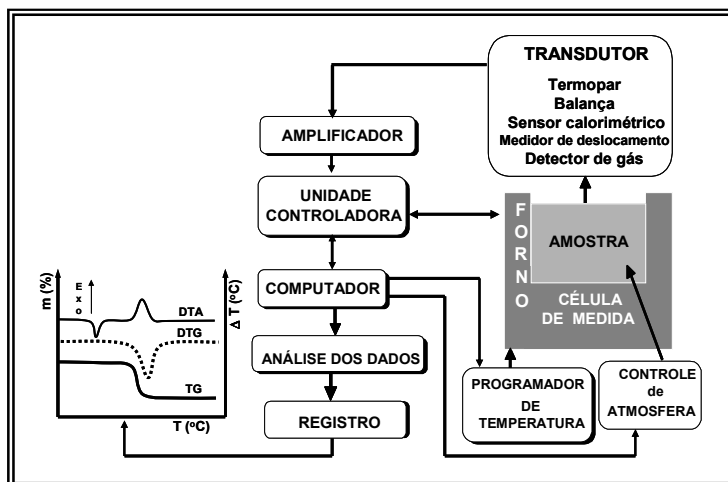


Figura 2.15. Esquema representativo de um analisador térmico atual.

2.2.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa (perda ou ganho) é medida em função da temperatura e/ou tempo (Equação 1) enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO; IONASHIRO, 1980; ASTM E473-08, 2008). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa.

$$M = f(T \text{ ou } t) \quad (\text{Equação 1})$$

O resultado da análise em geral é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Esses gráficos são denominados curvas termogravimétricas ou curvas TG.

Três modos de TG são utilizados, conforme ilustrado na Figura 2.16 (MATOS; MACHADO, 2004).

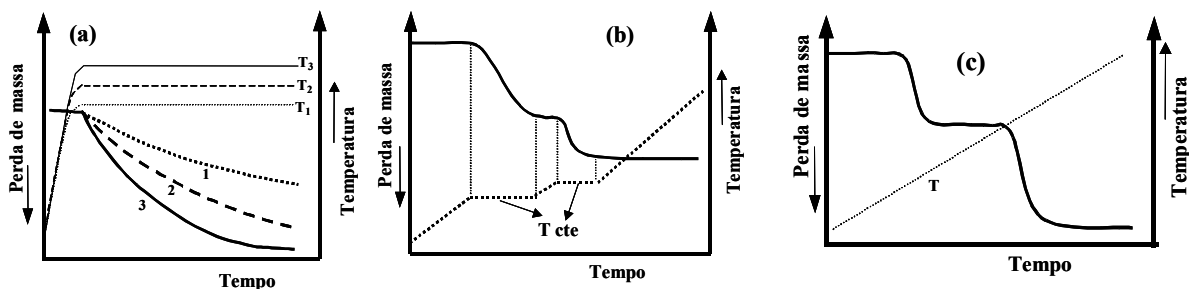


Figura 2.16. Ilustração dos modos de obtenção de curvas TG. (a) TG isotérmica; (b) TG quase-isotérmica; (c) TG dinâmica.

- a) **TG isotérmica:** a massa da amostra é registrada em função do tempo à temperatura constante;
- b) **TG quase-isotérmica:** a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa, o aquecimento é mantido isotérmico;
- c) **TG dinâmica:** a amostra é aquecida ou resfriada de modo preferencialmente linear.

O equipamento de análise termogravimétrica é composto basicamente por um forno e uma microbalança (termobalança), um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados (microcomputador). O equipamento permite trabalhar sob as mais diversas condições experimentais: diferentes atmosferas gasosas e massas de amostras, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc.

Tal variedade de condições experimentais permite realizar diversos tipos de estudos:

- a) avaliação da estabilidade térmica de materiais diversos;
- b) avaliação da estabilidade de compostos intermediários e do produto final;
- c) determinação de composição;
- d) obtenção de parâmetros cinéticos de reações de decomposição térmica;
- e) elucidação de fenômenos ocorridos em virtude de processos físicos e químicos, como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc;
- f) determinação da pureza de amostras.

Muitas vezes, certas reações que ocorrem em uma mesma faixa de temperatura originam curvas TG que consistem em uma única perda de massa

contínua. Porém, quando se utiliza o recurso da curva derivada primeira da termogravimetria (DTG), sutis variações de massa são enfatizadas em razão das inflexões originadas nestas curvas.

A termogravimetria derivada (DTG) é o registro da curva TG, na qual se obtém a derivada primeira da massa em relação ao tempo (dm/dt), em função da temperatura ou tempo (WENDLANT, 1985):

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (\text{Equação 2})$$

Ou ainda, obtém-se a derivada primeira da variação da massa em relação à temperatura (dm/dT), registrada em função da temperatura ou tempo:

$$dm/dT = f(T \text{ ou } t) \quad (\text{Equação 3})$$

Quando não há variação de massa, dm/dt ou dm/dT é zero; porém, quando ocorre variação de massa, o ponto de inflexão na curva TG se torna um máximo na curva DTG. A área da curva DTG é proporcional à perda de massa e a altura do pico fornece a razão de variação de massa em determinada temperatura (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

A curva DTG pode ser obtida por métodos de diferenciação manual da curva TG ou por diferenciação eletrônica do sinal de TG. Ela é simplesmente uma forma diferente de apresentação de dados, porém na maioria dos casos a sua utilização é essencial para interpretação da curva TG. Sendo assim, é possível obter as seguintes informações por meio da curva DTG:

- a) Diferenciação de eventos térmicos sobrepostos ou com pequenas variações de massa;
- b) Determinação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico});
- c) Auxílio na determinação de T_{onset} e T_{endset} (início e final extrapolado do evento térmico, respectivamente) e T_i e T_f (temperatura inicial e final do evento térmico, respectivamente);
- d) Determinação de informações cinéticas por meio de cálculo da altura do pico.

Como em qualquer técnica instrumental, existem alguns fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Dentre os principais

estão os fatores instrumentais e os relacionados às características da amostra (MATOS; MACHADO, 2004; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; HATAKEYAMA; QUINN, 1999):

a) Fatores instrumentais:

- **Razão de aquecimento:** o aumento da razão de aquecimento desloca os eventos térmicos para temperaturas mais altas;
- **Atmosfera do forno:** é possível utilizar diversas atmosferas, de modo a permitir a reprodução das reais condições nas qual o material será utilizado:
 - oxidativa (ar, O₂)
 - inerte (N₂, He, CO₂)
 - corrosiva (SO₂)
 - à pressão reduzida, alta pressão ou pressão atmosférica;
- **Forma, tamanho e composição do cadinho:** cadinhos estreitos e profundos originam curvas TG/DTG com deslocamento para temperaturas mais altas se comparadas com cadinhos largos e rasos, em razão das diferenças no empacotamento da amostra. A composição do cadinho influencia no perfil da curva porque pode ocorrer reação da amostra ou dos produtos de decomposição térmica com o material do cadinho.

b) Características da amostra:

- **Massa da amostra:** é recomendável a utilização de menores massas possíveis (dentro do limite de operação do equipamento), pois promovem uma melhor separação dos eventos térmicos. Porém, a heterogeneidade da amostra pode se tornar um fator limitante na utilização de pequenas massas;
- **Tamanho da partícula ou granulometria da amostra:** amostras com maior granulometria decompõem-se mais lentamente do que aquelas com partículas menores. As amostras mais adequadas são aquelas sob a forma de pó ou partículas pequenas.

Em virtude do grande número de fatores que podem influenciar os resultados experimentais, é importante que essas variações sejam minimizadas, de forma a fixar o maior número possível de condições de ensaio quando houver o objetivo de comparar materiais. Por isso, é essencial que as curvas TG/DTG

venham sempre acompanhadas de informações referentes às condições de ensaio utilizadas.

2.3 Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição desses componentes entre duas fases que estão em contato íntimo. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais desses componentes (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1990).

A cromatografia pode ser subdividida em diferentes grupos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001): subdivisão com base na geometria do leito cromatográfico (cromatografia em coluna e planar); subdivisão com base no estado de agregação da fase móvel (cromatografia com fase gasosa ou a gás – GC e cromatografia líquida ou a líquido - LC) e subdivisão com base no mecanismo de separação (cromatografia de partição, por exclusão de tamanho e por adsorção)

2.3.1 Cromatografia com fase gasosa (GC)

Na cromatografia com fase gasosa separa-se uma mistura em seus componentes, fazendo-se mover um gás sobre um adsorvente estacionário. Originalmente se distinguiam dois tipos de cromatografia com fase gasosa, a cromatografia gás-líquido e a cromatografia gás-sólido. Atualmente utiliza-se somente o termo cromatografia com fase gasosa (GC) (VOGEL, 2008).

A amostra, por meio de injeção, é introduzida em uma coluna que contém o adsorvente estacionário (fase estacionária), que pode ser sólido ou líquido. Quando a fase estacionária é um líquido, ela consiste de um filme fino ou um líquido não volátil, aderido a um sólido inerte. A fase estacionária retarda seletivamente a eluição dos componentes da amostra, de acordo com o seu coeficiente de distribuição entre a fase líquida e a fase de vapor. Os componentes da amostra situados na corrente gasosa deixam então a coluna e são detectados em função do

tempo (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação de substâncias. O tempo (em minutos) que uma dada substância leva para percorrer a coluna até chegar ao detector é chamado de tempo de retenção (t_R).

A cromatografia com fase gasosa é uma técnica com excelente poder de resolução, permitindo a separação de misturas bastante complexas, que podem conter até 200 componentes semelhantes. Possui baixos limites de detecção, o que permite a utilização de amostras em pequenas quantidades, sendo muitas vezes um fator crítico e limitante na utilização de outras técnicas. É uma técnica quantitativa excelente, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de miligramas a picogramas (VOGEL, 2008; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

O equipamento de cromatografia com fase gasosa consiste basicamente em:

- a) Fonte do gás de arraste: gás nitrogênio, hélio, hidrogênio ou argônio são utilizados como fase móvel.
- b) Sistema de injeção de amostras: amostras gasosas, líquidas ou sólidas podem ser injetadas. Amostras gasosas ou líquidas são injetadas por meio de seringas, microseringas ou válvulas. Substâncias sólidas são geralmente dissolvidas em um solvente adequado e analisadas sob a forma de solução; porém, também existem dispositivos para a vaporização e injeção direta do sólido (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Na Figura 2.17 está ilustrado um esquema representativo de um injetor direto de sólidos. Ele consiste de um *probe* (sonda), no qual um *microvial* (pequeno tubo de vidro) contendo a amostra é inserido. A extremidade da coluna capilar é posicionada próxima à amostra.

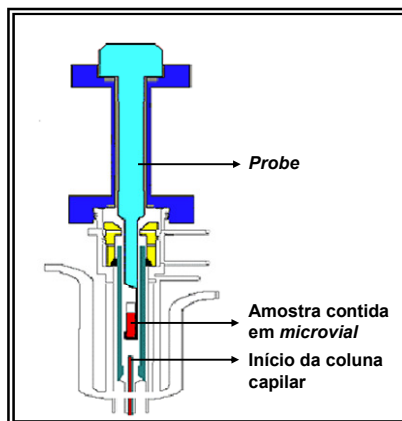


Figura 2.17. Injetor para amostras sólidas (Varian, 1998).

c) Coluna: são classificadas em recheadas ou capilares. Colunas recheadas são constituídas por tubos de vidro, aço inox ou cobre, com diâmetros internos de 1 a 4 mm e recheadas com fase estacionária sólida ou líquida, neste último caso, dispersa em um suporte sólido (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Colunas capilares baseiam-se na interação entre a mistura e a fase estacionária na forma de um filme fino e coerente depositado na superfície interna de um tubo longo e fino (capilar) (VOGEL, 2008). Possuem diâmetros de 0,10 a 0,75 mm e comprimento de 10 a 200 m. A parede externa pode ser constituída de vários materiais, porém a sílica fundida é preferida por ser altamente inerte, pura e produzir colunas flexíveis (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

d) Detector: os detectores indicam a presença e a quantidade dos componentes no eluente provenientes da coluna cromatográfica. Existem dois tipos de detectores mais comuns, o de condutividade térmica e o de ionização de chama. O detector por ionização de chama (FID – *flame ionization detector*) tem grande aplicabilidade, sendo quase que de uso universal na detecção de compostos orgânicos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

2.3.1.1 Análise qualitativa

A cromatografia com fase gasosa é uma técnica que pode ser usada para identificação de substâncias, porém possui algumas limitações. Pelo fato da identificação basear-se na comparação de tempos de retenção (t_R) de um padrão com o de uma amostra, se um componente conhecido possui o mesmo tempo de

retenção que um dado composto da amostra, pode tratar-se da mesma substância. Porém é necessário cautela na interpretação, pois diferentes compostos podem apresentar um mesmo tempo de retenção e co-eluírem simultaneamente quando analisados sob as mesmas condições (SENAI, 2006). A cromatografia com fase gasosa é uma técnica bastante útil quando se tem um conhecimento prévio dos componentes que fazem parte de sua composição. Nesse caso, é amplamente utilizada em controle de qualidade, com a utilização de padrões ou amostras de referência. Nos casos em que não se tem conhecimento da composição da amostra, é prudente recorrer a um instrumento analítico auxiliar, como, por exemplo, um espectrofotômetro ou um espectrômetro de massas.

2.3.1.2 Análise quantitativa

A determinação quantitativa de um componente baseia-se na medida da área ou da altura do pico. Porém, este último não é muito utilizado porque sofre muitas variações em relação ao formato do pico (não pode ser utilizado quando os picos são assimétricos ou muito largos). Para medidas quantitativas, os picos devem apresentar formato mais próximo possível da Gaussiana, devem ser separados uns dos outros, evitando-se picos encaudados e ser os mais agudos possíveis (SENAI, 2006). Para que se possa correlacionar estas medidas com a concentração da amostra, deve-se verificar se a resposta do conjunto detector/registrador é linear em relação à concentração do soluto e garantir que as mesmas condições de medida sejam empregadas. Entretanto, áreas iguais para solutos diferentes não indicam necessariamente que as substâncias estão presentes em quantidades iguais. Isso ocorre porque as áreas dos picos dependem da resposta do detector, que é característica para cada substância (VOGEL, 2008).

2.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. É subdividida em três regiões distintas: infravermelho próximo ($12820 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$). A radiação infravermelha,

quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de rotação molecular. Esse processo é quantizado e cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, produzindo bandas de vibração-rotação (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998; KAWANO, 2004).

A condição necessária para uma molécula absorver radiação infravermelha é a existência da variação do momento dipolar da molécula, como consequência de seu movimento rotacional ou vibracional. Quanto maior a simetria de uma molécula, menor será o número de bandas no espectro, pois algumas das vibrações se tornam idênticas e ocorrem na mesma frequência. Além desse aspecto, a frequência ou o comprimento de onda de uma absorção é influenciada pela massa relativa do átomo, pelas constantes de força das ligações e pela geometria dos átomos (comprimentos e ângulos de ligações).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais (ou estiramento) ou deformações angulares. Nas deformações axiais os átomos se movimentam ao longo do eixo de ligação, fazendo com que a distância interatômica aumente e diminua. Vibrações axiais podem ser simétricas (v_s) ou assimétricas (v_{as}). Nas deformações angulares, a posição do átomo muda em relação ao eixo de simetria original da ligação. As deformações angulares podem ocorrer no plano (*scissoring* (δ) e *rocking* (ρ)) e fora do plano (*wagging* (ω) e torção (τ)) (CIN AQI/IAE/CTA, 2000).

A maior parte dos estudos em IR refere-se à região do infravermelho médio (MIR), na qual se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ($v = 0$) e o primeiro nível vibracional excitado ($v = 1$). A região de 400 a 1800 cm^{-1} é conhecida como região de impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparece a maior parte das frequências vibracionais fundamentais ($\Delta v = 1$) (KAWANO, 2004).

Um espectro de absorção no infravermelho é obtido pela passagem da radiação infravermelha através da amostra. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A), também conhecida como absorbância. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância ($A = \log_{10} (1/T)$) (Equação 4) (SILVERSTEIN;

WEBSTER, 1998). O eixo Y representa a intensidade das bandas e pode ser expresso tanto pela porcentagem de transmitância (% T) como pela absorvância (A) e o eixo X identifica a posição das bandas de absorção pelo número de onda (cm^{-1}) ou comprimento de onda (μm). A 100 % de transmissão, toda a energia da radiação passa através da molécula, porém valores baixos de % T significam que parte considerável da energia está sendo absorvida pela amostra.

Existem dois tipos de equipamentos utilizados para obtenção de um espectro na região do infravermelho, o espectrofotômetro dispersivo e o espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR). O espectrofotômetro dispersivo é um tipo de equipamento que já se encontra em desuso, por conta de seu custo elevado, de ser lento e de depender de mecânica altamente precisa. Por outro lado, o espectrômetro por transformada de Fourier é um equipamento rápido, preciso, reproduzível e de custo acessível (KAWANO, 2004).

2.4.1 Espectrômetro na região do infravermelho com transformada da Fourier (FTIR)

O espectrômetro FTIR é basicamente constituído por uma fonte de radiação, interferômetro, compartimento de amostra e detector de radiação infravermelho, e utiliza o interferômetro de Michelson como princípio de funcionamento. Para equipamentos que operam na região do MIR, o interferômetro consiste de um divisor de feixes (*beam splitter*), e dois espelhos (um fixo e outro móvel). O divisor de feixe, constituído por um par de janelas de KBr, divide o feixe infravermelho em duas partes iguais, refletindo uma metade e transmitindo a outra. Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector. Um gráfico de resposta do detector *versus* caminho óptico, denominado interferograma, é gerado. Um interferograma completo será obtido quando o espelho móvel realizar o deslocamento total, ou seja, percorrer a distância equivalente do caminho óptico. O deslocamento completo do espelho móvel corresponde a uma varredura espectral (*scan*). O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e, a partir dele, pela transformada de Fourier realizada pelo

computador, obtém-se o espectro IR, com perfil espectral de intensidade *versus* número de onda (KAWANO, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

2.4.1.1 Reflectância Total Atenuada (ATR)

A técnica de ATR baseia-se no fenômeno da reflexão interna, no qual um feixe de radiação é refletido internamente pela superfície de um meio transmissor (cristal), penetra uma pequena distância além da superfície refletora e retorna ao meio transmissor durante o processo de reflexão. Se um material (amostra) com índice de refração menor do que aquele do meio transmissor é posto em contato com a superfície refletora, a radiação atravessa o material até a profundidade de alguns micrômetros, produzindo-se, assim, um espectro de absorção (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). O elemento principal desta técnica é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação do infravermelho, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação (KAWANO, 2004). Os cristais usados nas células de ATR incluem o seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) e iodeto de tálio (KRS-5) (VOGEL, 2008).

Um acessório de ATR de recente geração tem sido amplamente utilizado para análise de materiais. Trata-se do acessório *diamond* ATR, também conhecido como *universal* ATR (U-ATR) (Figura 2.18). Nesse acessório o elemento de ATR é constituído de ZnSe com diamante ou KRS-5 com diamante, permitindo a análise de materiais sólidos extremamente rígidos, em virtude da alta dureza do diamante (Figura 2.18). Em razão do tamanho reduzido do elemento de ATR, somente uma pequena quantidade de amostra é necessária. Também possui a vantagem de poder ensaiar diversos tipos de amostras (sólidos, pós, líquidos e pastosos) de qualquer faixa de pH. Em virtude da radiação de IR incidente atingir a amostra com um grau de penetração superficial, esta técnica é indicada para a análise de elementos de superfície ou materiais altamente absorventes (SMITHS, 2002).

Um dos pré-requisitos para se obter espectros de qualidade é o bom contato físico da amostra com a superfície do cristal. O acessório possui um *probe* que pressiona a amostra sobre o elemento de diamante e permite que essa pressão seja ajustada de modo a obter um melhor contato entre ambos. Diferentes níveis de pressão influenciam diretamente nas intensidades dos espectros obtidos. No

entanto, é possível obter espectros quantitativos, que são dependentes do contato entre cristal e amostra, porém independentes da espessura da amostra (SANCHES, 2009).

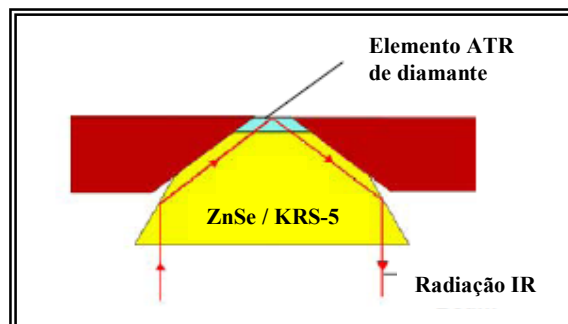


Figura 2.18. Esquema representativo do acessório *diamond* ATR (SMITHS, 2002).

2.4.1.1.1 Análise quantitativa

Análises quantitativas em espectrometria de absorção seguem a lei de Lambert-Beer e são expressas pela equação (SETTLE, 1997):

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- **A** é a medida de absorvância de um feixe de radiação monocromática a uma determinada frequência;
- **a** é a absortividade molar na mesma frequência;
- **b** é o passo óptico do feixe da radiação na amostra;
- **c** é a concentração da amostra.

Quando um composto apresenta uma banda de absorção estreita e definida é possível utilizá-la em medidas quantitativas por comparação entre a absorvância de uma amostra de concentração desconhecida com a absorvância correspondente de uma amostra padrão de concentração conhecida, utilizando uma célula de passo óptico conhecido. O cálculo implica em uma relação linear entre absorvância e concentração. O uso de curvas de calibração indica que uma concentração

desconhecida cujo espectro foi obtido nas mesmas condições de uma série de padrões pode ser obtida dela diretamente. O procedimento exige que todos os padrões e amostras sejam obtidos na mesma célula de espessura constante, porém não há necessidade de se conhecer as dimensões da célula nem a absortividade molar da banda de absorção escolhida, pois elas são constantes para todas as medidas (VOGEL, 2008).

2.5 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)

A análise por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva é um método de identificação de elementos com base na detecção da radiação de raios X emitidos por átomos excitados. A geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia que provocam a emissão de fótons de radiação X com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo bombardeado. Elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas, seguindo-se um reordenamento eletrônico, ou seja, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, liberando energia na forma de um fóton de radiação X. O fóton fluorescente é característico do elemento e é igual à diferença em energia entre os níveis de energia dos dois elétrons. Uma vez que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia. As energias dos fótons detectados são denominadas como raios X K, L ou M, dependendo do nível de energia que está sendo preenchido. Por exemplo, o nível de energia K vazio preenchido por um elétron do nível L resulta na emissão de um raio X K_{α} . Em virtude da diferença de energia ser sempre a mesma para determinados níveis de energia, o elemento pode ser identificado pela medida de energia do fóton fluorescente. Por sua vez, a intensidade dos fótons emitidos determina a concentração do elemento (NETO, 2004; SETTLE, 1997).

O equipamento de EDXRF consiste basicamente de um gerador de raios X (tubo e filtros), uma câmara de análise e um detector. A fonte de raios X possui um alvo gerador, que pode ser de cobre, molibdênio, cobalto, cromo e ródio, associado a filtros que reduzem o espalhamento do raio X primário. Na câmara de análise é possível selecionar diferentes diâmetros de abertura de colimador, restringindo a

área de análise da amostra. Também é possível realizar análises em atmosfera de ar ou pressão reduzida (NETO, 2004; SHIMADZU DO BRASIL, 2010). O detector transforma a energia do fóton de raio X em pulsos de voltagem, utilizando um processo de fotoionização em que a interação entre a energia dos fótons e o material do detector produz certo número de elétrons. Um pulso de voltagem é produzido para cada fóton detectado. O detector é o do tipo estado-sólido de lítio com silício ((Si(Li)) e ele deve ser resfriado com nitrogênio líquido para inibir a mobilidade os íons de lítio e minimizar ruídos eletrônicos (JENKIS, 1988).

A técnica de EDXRF permite determinar a constituição química (elementos de sódio $_{11}\text{Na}$ a urânio $_{92}\text{U}$) de amostras sólidas, pastosas, líquidas e pós. Em polímeros pode detectar a presença de átomos que participam de moléculas de aditivos, catalisadores, cargas minerais, etc., determinando-os qualitativamente e quantitativamente (NETO, 2004).

2.5.1 Análise qualitativa

A análise qualitativa baseia-se na energia do raio X emitido, que é característico de cada elemento, sendo possível obter espectros em uma faixa de energia de 0 a 50 keV. A confirmação da identificação de elementos é realizada mediante a presença das linhas K_{α} e K_{β} para elementos leves, e para elementos pesados, L_{α} e L_{β} (SETTLE, 1997).

2.5.2 Análise quantitativa

A determinação da quantidade de um elemento em uma amostra usualmente se baseia em uma relação linear entre a intensidade do raio X emitido e a concentração do elemento. A intensidade de um feixe de raios X é definida, fisicamente, em termos de energia por unidade de tempo ($\text{ergs}/\text{cm}^2/\text{s}$). Na espectrometria de fluorescência de raios X, a intensidade é definida em termos de contagens por unidade de tempo (cps), isto é, número de fótons por unidade de área por unidade de tempo.

Para minimizar os efeitos de matriz (interferentes) que podem melhorar ou suprimir a intensidade do raio X do analito, é necessário que a matriz seja conhecida

e que os padrões utilizados para confeccionar curvas de calibração tenham composição similar ou igual a da matriz (SETTLE, 1997).

2.6 Associação de técnicas

Em estudos de composição de materiais é comum a utilização de variadas técnicas analíticas, visto que cada técnica possui suas peculiaridades e diferentes respostas, dependendo do tipo e da concentração do material analisado. A combinação de técnicas permite obter maiores informações sobre os materiais e realizar um monitoramento de sistemas complexos, como é o caso dos compostos de borracha utilizados em revestimentos de embreagem.

Dentre as técnicas utilizadas, podem-se citar as termoanalíticas. Turi (1997) mostrou a importância e a ampla aplicação da análise térmica na área de polímeros, enfatizando a análise de elastômeros, blendas e copolímeros, termoplásticos, termorrígidos, fibras, filmes, compósitos e análise de aditivos.

A técnica de TG/DTG tem sido principalmente utilizada para avaliação da estabilidade térmica e análise de composições. A utilização desta como técnica quantitativa é bastante difundida na literatura. É inclusive descrita por normas, como por exemplo, ASTM D6370 (2009) e E1131 (2003), que descrevem metodologias para análise de composições de borracha.

Agulló e Borrós (2002) avaliaram o teor de elastômeros qualitativamente e quantitativamente em diferentes formulações por essa técnica. Os elastômeros NR, CR, CSM e EPDM, NBR e SBR foram caracterizados por meio da temperatura e perfil de decomposição térmica, permitindo separar os elastômeros em diferentes grupos.

Knappe e Urso (1993) mostraram a utilização das técnicas TG/DTG e DSC na indústria de borrachas, na qual estudaram, dentre algumas aplicações, a determinação quantitativa de uma composição de borracha contendo plastificantes/antioxidantes, NR/EPDM, negro de fumo e óxido de zinco por meio da técnica de TG/DTG. A primeira perda de massa da curva TG/DTG se referia à eliminação dos compostos mais leves (aditivos) e a segunda e terceira à decomposição térmica dos elastômeros NR e EPDM respectivamente. Após troca da atmosfera dinâmica de N₂ para ar, ocorreu uma quarta perda de massa, referente à

combustão do negro de fumo, e a massa residual era proveniente da carga de óxido de zinco.

Ginic-Markovic et al. (1998) caracterizaram compostos de elastômero EPDM pelas técnicas de TG/DTG, DSC, TMA, DMA e EDXRF. Por meio do ensaio de termogravimetria foram determinadas as quantidades de óleo, elastômero, negro de fumo e carga de três composições diferentes, mostrando que duas das composições possuíam maior quantidade de óleo e negro de fumo, e a outra se apresentou com baixo teor de óleo e altamente carregada. A análise de EDXRF do resíduo proveniente do TG revelou a presença de uma carga de argila mineral.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também é frequentemente utilizada para a caracterização de compostos de borracha. Essa técnica é relativamente simples e versátil para trabalhar com os mais diferentes tipos de amostras.

Diversos trabalhos envolvendo o FTIR como técnica de caracterização qualitativa e quantitativa foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do CTA/IAE/AQI. Sanches et al. (2006) avaliaram a utilização da técnica de PIR-G/FTIR para a caracterização de diversos elastômeros e algumas misturas. A pirólise dos elastômeros foi realizada em bico de Bunsen, e os pirolisados analisados imediatamente na forma gasosa. Observou-se que foi possível diferenciar os tipos de elastômeros, inclusive aqueles que apresentam espectros IR de pirolisados líquidos similares, como é o caso do CIIR e BIIR, NR/SBR e EPDM/SBR, SBR/BR e SBR. Em outro trabalho, publicado por Sanches et al. no ano de 2008, técnicas FTIR de reflexão (UATR) e de transmissão foram estudadas para a determinação do teor de acrilonitrila (AN) em NBR. Misturas contendo NBR com diversos teores de AN foram pirolisadas tanto em bico de Bunsen quanto em pirolisador com temperatura controlada e os pirolisados analisados como filmes líquidos. As mesmas misturas foram cortadas ao meio e as partes internas analisadas em acessório do tipo U-ATR com elemento de diamante. Neste trabalho foi concluído que, embora as técnicas apresentem precisão similar, o tempo para obtenção dos resultados é menor utilizando-se a técnica U-ATR, além de ser um ensaio não-destrutivo e requerer pequena quantidade de amostra.

Do mesmo grupo de pesquisa do CTA/IAE/AQI, Dutra et al. (2004) desenvolveram uma metodologia para determinar o teor de NR e SBR em misturas. Misturas de NR e SBR com teores conhecidos foram preparados e analisados para

elaboração de uma curva analítica. A termogravimetria foi empregada para determinar o teor real de elastômeros por meio da razão entre a altura dos picos das curvas DTG. Os dados do FTIR foram obtidos por meio da análise dos pirolisados, no qual os valores das bandas de absorções relativas foram calculados. A associação dos dados de DTG e FTIR permitiu a obtenção de uma curva analítica com boa correlação linear.

Tedesco, Pierozan e Santin (2004) também avaliaram a contribuição do FTIR e TG para a análise quantitativa em compostos de NR/SBR. Similarmente, compostos com concentrações conhecidas foram analisados e curvas analíticas foram construídas. Neste trabalho foi concluído que ambas as técnicas podem ser empregadas para análises quantitativas desses elastômeros. No entanto, considerando que a análise qualitativa foi realizada primeiramente e que o FTIR é um bom instrumento tanto para a análise qualitativa quanto quantitativa, optou-se pelo uso FTIR como primeira técnica e o TG utilizado para confirmação de resultados.

Além das técnicas termoanalíticas e espectroscópicas, as técnicas de separações físico-químicas, como as cromatográficas também têm sido utilizadas na área de polímeros para caracterização de aditivos, tais como ácidos graxos, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores e aceleradores.

Em um artigo de revisão de cromatografia, Vilamasiri, Haken e Burford (1984) descreveram a utilização da cromatografia para análise de antidegradantes e aceleradores. Os autores destacaram a utilização da técnica de cromatografia em camada delgada (TLC) pelo fato desta ser uma técnica mais simples, rápida, eficiente e de menor custo. Segundo os autores, existem poucos relatos a respeito da utilização da cromatografia com fase gasosa para análise de aceleradores, porém o artigo cita a existência de trabalhos em que aceleradores foram identificados por meio de seus produtos de decomposição.

Chauveau, Hamon e Leleu (1991) utilizaram as técnicas de GC/MS e TLC para a separação e identificação de agentes de vulcanização e antioxidantes em elastômeros poliisopreno e estireno-butadieno. A cromatografia com fase gasosa permitiu a separação dos diversos tipos químicos de aditivos em uma única injeção, e com o espectrômetro de massas foi possível a identificação por meio do estudo dos produtos de fragmentação. A cromatografia em camada delgada foi empregada em paralelo, para uma rápida identificação dos produtos, mesmo após vulcanização.

Vieira et al. (2007) descreveram as principais aplicações, os potenciais e a importância da cromatografia com fase gasosa para as indústrias da borracha, plástico, adesivos e aditivos. O enfoque do trabalho foi mostrar as metodologias desenvolvidas e validadas pelo SENAI-CETEPO, que incluíram a análise de nitrosaminas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), monômeros residuais, pureza relativa de aditivos e solventes e caracterização de polímeros via pirólise-GC.

Aliada às técnicas anteriormente citadas, a espectrometria de fluorescência de raios X têm sido utilizada na área de polímeros para a identificação e quantificação de elementos em composições de borrachas.

Miskolczi et al. (2008) avaliaram a aplicação da técnica de EDXRF como análise multielementar para determinar a composição de pneus reciclados. Elementos como Mg, Si, P, Ca, S, Fe e Zn dispersos em diferentes razões de C/H, foram determinados por essa técnica e comparados aos valores obtidos pela técnica de ICP-AES. Neste trabalho concluiu-se que foi possível utilizar a EDXRF para análise de multielementos, sendo que a curva de calibração foi um ponto importante nestas determinações. Observou-se um significativo efeito de matriz para as determinações do P, enquanto que a mudança de razão C/H não resultou em efeito de matriz.

Mellawati et al. (2001) utilizaram a espectrometria de fluorescência de raios X para a análise de metais em amostras de látex, com o objetivo de investigar a relação entre o teor de metais e a baixa resistividade específica do elastômero vulcanizado por irradiação. Neste trabalho foi concluído que a presença dos metais em quantias de traços não influenciou consideravelmente a resistividade específica, sendo que uma das condições fundamentais para se obter valores mais altos de resistividade foi efetuar a irradiação do látex antes da copolimerização com estireno.

É bastante comum a utilização da técnica de EDXRF na análise de composições químicas de amostras metálicas, cerâmicas e cargas minerais. Uma análise da composição química de minerais de feldspatos da região de Seridó foi realizada por Souza et al. (2007). Os autores verificaram por meio das análises de EDXRF que os principais constituintes das amostras eram a sílica e os óxidos de alumínio, potássio e sódio. Em conjunto com as análises de DRX (difração de raio X) foi concluído que as amostras de feldspatos correspondiam ao feldspato potássico (microclínio) com feldspato sódico (albita-oligoclásio).

2.7 Estatística

Segundo Triola (2008), estatística é um conjunto de métodos utilizado para o planejamento de estudos e experimentos, obtenção de dados e conseqüentemente organização, resumo, apresentação, análise, interpretação e elaboração de conclusões com base em estudos.

2.7.1 Correlação

Correlação é o termo utilizado quando duas variáveis (x e y) estão relacionadas entre si de alguma maneira (TRIOLA, 2008). Para o estudo desta relação é necessário que estas variáveis sejam medidas nos mesmos “indivíduos”, de tal forma que para cada “indivíduo” analisado existam os dois lados (x e y). Em geral, o estudo de correlação associa uma variável de resposta (resultado do estudo ou processo) a uma variável explanatória (causa do problema ou entrada do processo). Para quantificar a força com a qual duas variáveis quantitativas estão relacionadas linearmente é utilizado o coeficiente de correlação r (coeficiente de correlação de *Pearson*) (GLOBAL PRODUCTIVITY SOLUTIONS (GPS), 2009). O coeficiente de correlação r é calculado por meio da Equação 6, na qual x e y são as variáveis e n é o número de amostras (RESS, 1995).

$$r = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sqrt{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \right] \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right]}} \quad (\text{Equação 6})$$

Além de medir a intensidade da correlação entre as duas variáveis, esse coeficiente permite saber a direção da correlação, ou seja, se x e y tendem a variar da mesma maneira ou de maneira inversa. A correlação é denominada positiva ($0 < r < 1$) se as duas variáveis mostram a mesma tendência, ou seja, à medida que uma aumenta a outra também aumenta, ou à medida que uma diminui a outra também diminui. E negativa ($-1 < r < 0$) se as duas variáveis tendem a variar de maneira

inversa, ou seja, à medida que uma diminui, a outra aumenta (Figura 2.19). A magnitude de r permite concluir a existência de uma correlação linear que é dependente do tamanho da amostra (GPS, 2009). Quanto mais próximo o valor de r estiver de -1 ou 1, maior é a força desta correlação. Em contrapartida, quanto mais próximo de zero, a tendência é de não existir correlação linear significativa (TRIOLA, 2008).

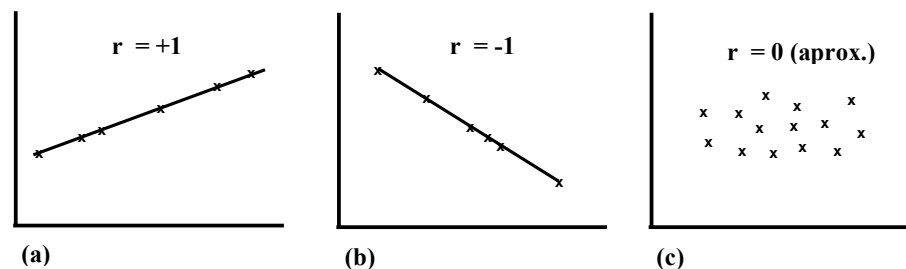


Figura 2.19. Correlação de variáveis quantitativas: (a) correlação positiva perfeita (b) correlação negativa perfeita (c) nenhuma correlação

Interpretações como “próximo de zero, 1, ou -1” são vagas. Desse modo o seguinte critério de decisão pode ser utilizado:

- a) Para cálculos manuais: se o valor absoluto do valor calculado de r excede o valor da Tabela 2.3 para uma determinada quantidade amostral, conclui-se que existe uma correlação linear.
- b) Para cálculo em *software*: se o valor de p calculado é menor do que ou igual ao nível de significância, conclui-se que há uma correlação linear.

A Tabela 2.3 lista valores que são críticos (ponto de decisão) para um $\alpha = 0,05$ (nível de confiança de 95 %) e $\alpha = 0,01$ (nível de confiança de 99 %) (TRIOLA, 2008). Se $r \geq$ ponto de decisão (de acordo com o tamanho da amostra), o valor de p é $\leq 0,05$. Se $r <$ ponto de decisão (de acordo com o tamanho da amostra), o valor de p é $> 0,05$. O valor de p é um valor de probabilidade e fornece o risco de estar errado ao concluir a existência da correlação (GPS, 2009).

O nível de confiança, também chamado de grau de confiança ou coeficiente de confiança é a probabilidade $1 - \alpha$ (em geral, expressa como o valor equivalente

em porcentagem) que é a proporção de vezes que o intervalo de confiança (definido no subitem 2.7.2.1) realmente contém o verdadeiro parâmetro populacional, supondo que o processo de estimação seja repetido um grande número de vezes.

As escolhas mais comuns para o nível de confiança são 90 % (com $\alpha = 0,10$), 95 % (com $\alpha = 0,05$) e 99 % (com $\alpha = 0,01$). A escolha de 95 % é a mais comum porque resulta em um bom equilíbrio entre precisão (conforme refletido na largura do intervalo de confiança) e confiabilidade (conforme expresso pelo nível de confiança) (TRIOLA, 2008).

Tabela 2.3. Valores críticos do coeficiente de correlação de *Pearson* (r) (TRIOLA, 2008)

n	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
4	0,950	0,999
5	0,878	0,959
6	0,811	0,917
7	0,754	0,875
8	0,707	0,834
9	0,666	0,798
10	0,632	0,765
11	0,602	0,735
12	0,576	0,708
13	0,553	0,684
14	0,532	0,661
15	0,514	0,641
16	0,497	0,623
17	0,482	0,606
18	0,468	0,590
19	0,456	0,575
20	0,444	0,561
25	0,396	0,505
30	0,361	0,463
35	0,335	0,430
40	0,312	0,402
45	0,294	0,378
50	0,279	0,361
60	0,254	0,330
70	0,236	0,305
80	0,220	0,286
90	0,207	0,269
100	0,196	0,256

Alguns cuidados devem ser tomados em relação à correlação (GPS, 2009):

- a) Se uma correlação for identificada, não significa necessariamente que a variação de x causa a variação de y . Outra variável pode estar causando a variação de x e y simultaneamente;
- b) Médias não devem ser utilizadas, mas sim valores individuais. As médias suprimem a variação individual e podem aumentar o coeficiente de correlação;
- c) É uma ferramenta que é bastante sensível à presença de *outliers*. A utilização de r deve ser cuidadosa nestas situações.

2.7.2 Regressão

Se for concluído que há uma correlação linear entre x e y , é possível encontrar uma equação que expresse y em termos de x , ou seja, é possível utilizar a regressão para identificar a equação de previsão que permite que os valores de entrada (x) sejam utilizados para prever os valores correspondentes de saída (y).

A equação de regressão pode seguir diferentes modelos de ajustes, conforme descrito nas Equações 7, 8 e 9 (GPS, 2009).

$$y = a + b x \text{ (linear)} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$y = a + b x + c x^2 \text{ (quadrático)} \quad \text{(Equação 8)}$$

$$y = a + b x + c x^2 + d x^3 \text{ (cúbico)} \quad \text{(Equação 9)}$$

Em análises químicas, como no caso de curvas de calibração, é comum a utilização de equações da reta (ajuste linear), que também pode ser chamado de reta de melhor ajuste ou reta de mínimos quadrados. Em $y = a + b x$, a representa o intercepto (altura em que a reta corta o eixo das ordenadas y) e b representa a inclinação (coeficiente angular da reta) (CHUI, 1997; TRIOLA, 2008).

Para obter os valores de a e b são utilizadas as Equações 10, 11 e 12 (REES, 1995):

$$b = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \quad (\text{Equação 10})$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}, \quad \bar{y} = \frac{\sum y}{n} \quad (\text{Equação 12})$$

Algumas diretrizes devem ser seguidas para a utilização da equação de regressão (TRIOLA, 2008):

- a) Se não há correlação linear, não utilizar a equação de regressão para fazer previsões;
- b) Quando utilizar a equação de regressão para previsões permanecer dentro do alcance dos dados amostrais disponíveis;
- c) Uma equação com base em dados antigos não é necessariamente válida agora;
- d) Não fazer previsões sobre uma população que é diferente da população da qual se extraíram dados amostrais.

A equação de regressão representa a reta que melhor se ajusta aos dados de acordo com a propriedade dos mínimos quadrados. Uma reta satisfaz a propriedade dos mínimos quadrados se a soma dos quadrados dos resíduos é a menor possível. Resíduo é a distância vertical entre os pontos de dados originais e a reta de regressão, ou seja, é a diferença entre o valor real observado e o valor determinado pela equação da reta (TRIOLA, 2008).

Na Figura 2.20 é possível visualizar a propriedade dos mínimos quadrados, na qual os quadrados dos resíduos estão representados pelas áreas dos quadrados cinzas. A soma das áreas desses quadrados é 364, que é a menor soma possível. O uso de qualquer outra reta e os quadrados análogos resultarão em uma área maior do que 364.

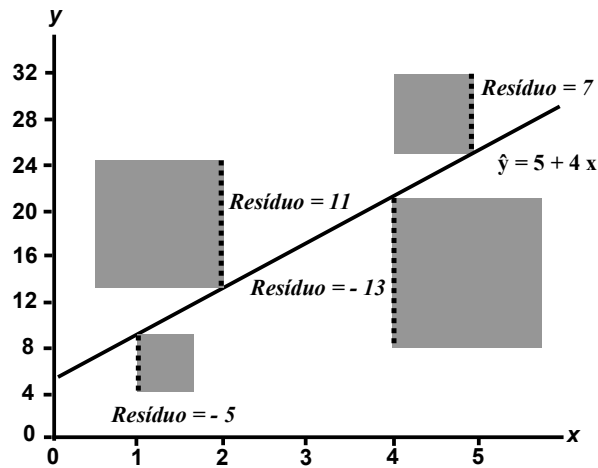


Figura 2.20. Resíduos e quadrados dos resíduos

Para verificar a adequação de um modelo de regressão, ou seja, o percentual que a variável de saída explica a variável de entrada é necessário avaliar o coeficiente de determinação (r^2) (GPS, 2009). Quanto mais o valor de r^2 se aproxima de 1 maior é a adequação ao modelo de regressão. O r^2 é calculado conforme equação 13:

$$r^2 = \frac{\text{variação explicada}}{\text{variação total}} \quad (\text{Equação 13})$$

A variação total se expressa como a soma dos quadrados dos valores do desvio total, a variação explicada é a soma dos quadrados dos valores do desvio explicado, e a variação não explicada é a soma dos quadrados dos valores do desvio não-explicado (equação 14 e 15). \hat{y} se refere ao valor previsto de y e \bar{y} se refere à média dos valores de y (TRIOLA, 2008).

$$\begin{aligned} (\text{desvio total}) &= (\text{desvio explicado}) + (\text{desvio não-explicado}) & (\text{Equação 14}) \\ (y - \bar{y}) &= (\hat{y} - \bar{y}) + (y - \hat{y}) \end{aligned}$$

$$(\text{variação total}) = (\text{variação explicada}) + (\text{variação não-explicada}) \quad (\text{Equação 15})$$

$$\sum (y - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y} - \bar{y})^2 + \sum (y - \hat{y})^2$$

2.7.2.1 Intervalos de previsão

Quando um valor de resposta y é previsto mediante a um valor de entrada x , ele não fornece informações sobre seu nível de precisão. Para isto é necessário a obtenção de um intervalo de previsão. Uma estimativa intervalar de um parâmetro é comumente chamado de intervalo de confiança, enquanto que uma estimativa intervalar de uma variável é chamado de intervalo de previsão. O intervalo de previsão é um intervalo centrado na estimativa pontual, cuja probabilidade de conter o verdadeiro valor da variável é igual ao nível de confiança.

O desenvolvimento de um intervalo de previsão requer uma medida da dispersão dos pontos amostrais em torno da reta de regressão. O erro padrão da estimativa (S_e) é uma medida das diferenças (ou distâncias) entre os valores amostrais de y e os valores previstos que são obtidos com a reta de regressão e é calculado de acordo com a Equação 16 (TRIOLA, 2008).

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_0 \sum y - b_1 \sum xy}{n - 2}}, \quad (\text{Equação 16})$$

sendo b_0 o intercepto y e b_1 a inclinação da reta.

O S_e obtido é utilizado para construir as estimativas intervalares que permitem ver quão confiáveis são as estimativas. Por meio da equação 17 calcula-se a margem de erro (E) para um dado valor de x (representado por x_0) a um determinado nível de confiança, no qual $t_{\alpha/2}$ tem $n - 2$ graus de liberdade (valor crítico encontrado na tabela de distribuição t). O erro (E) é subtraído e somado ao valor de y previsto para cálculo das estimativas intervalares mínima e máxima, respectivamente (Equação 18) (TRIOLA, 2008).

$$E = t_{\alpha/2} S_e \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{n(x_0 - \bar{x})^2}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}} \quad (\text{Equação 17})$$

$$\hat{y} - E < y < \hat{y} + E \quad (\text{Equação 18})$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para este estudo, foram utilizados o composto de borracha e as matérias-primas que fazem parte da sua composição. As matérias-primas encontram-se listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Matérias-primas utilizadas na composição do composto de borracha.

Matéria-prima	Classe
SBR emulsão a quente SBR emulsão a frio	Matriz orgânica (elastômeros)
DPG Óxido de zinco	Agentes de vulcanização
Resina Hidrocarbônica	Agente de processo
Grafite Negro de Fumo Cal hidratada Gesso	Cargas

Neste trabalho não serão revelados os teores e origem das matérias-primas inseridas na formulação por se tratar de segredo industrial.

O composto de borracha é um material utilizado no processo produtivo dos revestimentos de embreagem e vem processado de uma empresa terceira, não necessitando, portanto, de preparação prévia. O item 3.1.1 descreve o processo de fabricação desses compostos.

Porém, para melhor elucidação dos resultados qualitativos, foi necessária a preparação de amostras para um estudo de pré-formulação. De maneira similar, para o estudo quantitativo, diversas amostras com concentrações conhecidas foram preparadas para a elaboração de curvas analíticas. As amostras foram confeccionadas em laboratório externo. Os itens 3.1.2 e 3.1.3 descrevem a preparação das amostras para o estudo qualitativo e quantitativo, respectivamente.

3.1.1 Processo de fabricação de compostos de borracha

O processo de fabricação do composto de borracha se inicia pelo recebimento de matérias-primas. Ensaios para a caracterização física e química são realizados com o objetivo de avaliar se estas matérias-primas estão apropriadas para utilização, de acordo com as características descritas na especificação do produto.

No processo produtivo as matérias-primas são pesadas em quantidades pré-determinadas, de acordo com a formulação do composto. Em seguida, as matérias-primas seguem para o misturador interno (*Banbury*), no qual é iniciado o processo de preparação do composto. Primeiramente é formada uma blenda (mistura dos dois elastômeros) e em seguida são adicionadas as demais matérias-primas, em uma sequência e tempo pré-estabelecidos.

Após a preparação do composto, ele é processado em um cilindro para formação de uma manta, com o objetivo de facilitar o seu manuseio. Nesta etapa, amostras do composto são coletadas e analisadas em laboratório. A seguir, a manta é peletizada e um agente de partição é aplicado para evitar aderência entre os *pellets*. Após avaliação do laboratório, o composto é embalado e expedido.

Na indústria de embreagens o composto é recebido e ensaios para a caracterização física e química são realizados. Se os resultados se apresentarem de acordo com o especificado, o composto é liberado para utilização na produção.

O fluxograma da Figura 3.1 resume o processo de fabricação do composto de borracha até utilização na produção da indústria de embreagens.

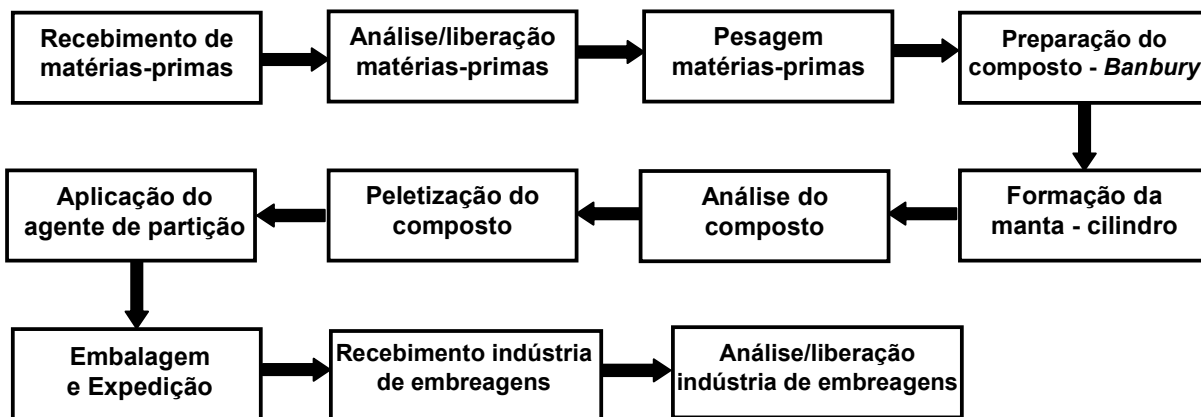


Figura 3.1. Fluxograma do processo de fabricação do composto de borracha até utilização na indústria de embreagens

3.1.2 Preparação de amostras – Estudo Qualitativo (Pré-formulação)

Primeiramente foi confeccionada uma blenda utilizando um misturador interno de laboratório marca Copé de capacidade de 3,5 L. Posteriormente, incorporou-se cada matéria-prima separadamente à blenda em um cilindro de laboratório marca Copé, na qual se promoveu a mistura até a completa homogeneização. Na Tabela 3.2 estão listadas as oito amostras obtidas para o estudo qualitativo de interação da blenda com cada um dos outros componentes da formulação.

Tabela 3.2. Composição das amostras do estudo de pré-formulação.

Amostra	Composição
1	Blenda
2	Blenda + DPG
3	Blenda + Resina hidrocarbônica
4	Blenda + Óxido de zinco
5	Blenda + Gesso
6	Blenda + Cal hidratada
7	Blenda + Grafite
8	Blenda + Negro de fumo

O tempo de preparação de cada amostra da pré-formulação variou de 5 a 10 minutos, dependendo da quantidade de matéria-prima adicionada. As proporções foram seguidas de acordo com a formulação do composto de borracha. A temperatura máxima de saída de cada amostra de pré-formulação foi de 67 °C.

3.1.3 Preparação de amostras – Estudo Quantitativo

Para o estudo quantitativo foram confeccionadas amostras com concentrações conhecidas dos elastômeros SBR emulsão a quente e a frio, DPG, resina hidrocarbônica, gesso, cal hidratada e óxido de zinco. Para o grafite e negro de fumo não foi necessário, pois a quantificação foi realizada diretamente pela técnica de TG/DTG (definido previamente na etapa qualitativa).

As amostras foram confeccionadas variando-se as concentrações em relação à formulação original. Todos os ingredientes da formulação foram mantidos para que fossem considerados possíveis efeitos de matriz. Variou-se a concentração da matéria-prima a ser quantificada em aproximadamente 25 e 50 % para mais e para menos, totalizando cinco formulações de variações de concentrações diferentes (aproximadamente 50, 75, 100, 125 e 150 %). A concentração dos outros ingredientes variou proporcionalmente de acordo com a porcentagem em peso da formulação original. A formulação original foi confeccionada uma única vez, visto que ela é considerada a referência (100 %) para todas as matérias-primas que foram quantificadas.

Para confecção de pequenas misturas é recomendável a utilização de um misturador interno de laboratório, visto que esse equipamento de pequena escala (nível laboratorial) é representativo em relação ao de grande escala (nível produtivo). A preparação de misturas em cilindro aberto se torna inviável, pois as perdas de massa são significativas (em torno 5,5 %) em relação ao misturador interno (até 1 %) e o processo de misturação é demorado em razão da complexidade da mistura.

Para este estudo prepararam-se as amostras em um misturador interno de laboratório da marca Luxor com capacidade de 2 L. A sequência de adição das matérias-primas foi realizada conforme processo produtivo do composto de borracha. O tempo total de mistura para cada amostra foi de 6 minutos, e a temperatura final de aproximadamente 95 °C. Esta temperatura de descarregamento está conforme processo produtivo do composto de borracha. Após descarregamento, as misturas foram processadas em cilindro para formação de mantas. A sequência de confecção das 29 amostras seguiu um padrão aleatório.

3.1 Métodos

Os ensaios foram realizados por meio dos equipamentos e recursos disponíveis no Laboratório Físico-Químico de Materiais de Fricção da empresa ZF Sachs e Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do Instituto de Química da USP.

Foram utilizadas as técnicas:

1. **TG/DTG** (Termogravimetria / Termogravimetria Derivada)
2. **FTIR** (Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier)
3. **GC** (Cromatografia com Fase gasosa)
 - 3.1 **GC/MS** (Cromatografia com fase gasosa / Espectrometria de Massas)
4. **EDXRF** (Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva)

Para todos os ensaios realizados, as amostras foram cortadas de modo a desprezar a parte externa, com o objetivo de eliminar qualquer interferência de espécies de superfície.

1. **TG/DTG (Termogravimetria/Termogravimetria Derivada)**

Para os ensaios de TG/DTG foram empregadas duas termobalanças, uma modelo TGA-51 da marca Shimadzu e outra modelo STA F3 Jupiter da marca Netzsch.

As duas termobalanças detectam variações de massa de $\pm 1 \mu\text{g}$ e podem operar com capacidade máxima até 200 mg para o TGA-51 e 5000 mg para o STA F3. O TGA-51 permite realizar aquecimentos de 25 até 1500 °C e o STA F3 de 25 até 1550 °C.

Para a avaliação da calibração e resposta das instrumentações com relação às variações de massa, foi empregada uma amostra padrão de oxalato de cálcio monohidratado, conforme norma ASTM E2040 (2008).

Antes de cada ensaio executou-se um ensaio com cadinho vazio nas mesmas condições experimentais para obtenção de uma curva em branco. Esta curva em branco foi empregada para subtração de linha base, eliminando assim, variações de massa aparentes que poderiam ocorrer e que dependem da configuração da própria instrumentação.

Em todos os ensaios utilizaram-se massas de amostras de aproximadamente 25 mg, cadinhos de platina no equipamento TGA-51 e cadinhos de alumina no equipamento STA F3.

Para o estudo qualitativo os ensaios foram executados no intervalo de 25 a 1250 °C empregando razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min).

Para o estudo quantitativo de determinação do teor de grafite aqueceram-se as amostras no intervalo de 25 a 1250 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera dinâmica de ar + CO₂ (50 mL/min ar; 50 mL/min CO₂).

Para o estudo quantitativo de determinação do teor de negro de fumo, as amostras foram aquecidas de 25 a 550 °C e em seguida resfriadas até 310 °C, com razões de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min). Posteriormente as amostras foram aquecidas até 1000 °C a 5 °C/min empregando atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min).

O tratamento dos dados foi realizado nos *softwares* TA-60 versão 1.40 para a termobalança da Shimadzu e *Proteus* versão 5.0.1 para a termobalança da Netzsch.

2. FTIR (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no equipamento modelo Vector 22 da marca Bruker, utilizando-se da técnica de reflectância total atenuada (ATR), na região espectral do infravermelho médio (4000 a 600 cm⁻¹), resolução 4 cm⁻¹ e número de varreduras (*scans*) 32. Foi utilizada uma cela de ATR (*diamond ATR*) modelo *DuraSampIR* da marca *SensIR Technologies*.

Para avaliação da instrumentação realizou-se um teste recomendado pelo manual do fabricante do equipamento, que verifica parâmetros como sinal ruído, amplitude do pico do interferograma, energia, exatidão do número de onda de um padrão de poliestireno, etc.

Antes de cada ensaio foi realizado um ensaio com a cela limpa e sem amostra para obtenção do *background* (ensaio em branco), visando minimizar interferências relativas a absorções de substâncias da atmosfera no espectro da amostra.

As amostras foram colocadas diretamente sobre o elemento de diamante, sem qualquer tratamento prévio. Esse acessório ATR permite que seja aplicada uma pressão do *probe* sobre a amostra para melhor contato com o elemento de diamante. Para todos os ensaios fixou-se um torque constante do *probe*.

O tratamento dos espectros foi realizado no *software OPUS* versão 6.5.

3. GC (Cromatografia com fase gasosa)

Os ensaios de cromatografia com fase gasosa foram realizados no equipamento modelo 3800 da marca Varian. O equipamento é constituído de um injetor de sólidos (*chromatoprobe*), no qual as amostras (4 a 6 mg) foram contidas em *microvials* e inseridas no probe do injetor. As amostras foram aquecidas de 100 a 350 °C com uma taxa de aquecimento de 200 °C/min. Os voláteis formados foram conduzidos por meio do gás de arraste He e introduzidos em uma coluna capilar constituída por sílica fundida (tubo) e internamente revestida por fase estacionária de baixa polaridade (composição 5 % fenil e 95 % dimetilpolisiloxano). A coluna possui 25 m de comprimento, diâmetro externo de 0,39 mm, diâmetro interno de 0,25 mm e filme (fase estacionária) com espessura de 0,25 µm. A coluna foi aquecida de 80 a 200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (com 1 minuto de isoterma), de 200 a 250 °C a 3 °C/min e de 250 a 300 °C a 6 °C/min (com 10 minutos de isoterma). A vazão da coluna foi mantida constante em 1 mL/min e utilizou-se o *split* (divisor de fluxo) na razão de 1:18. Utilizou-se um detector de ionização de chama (FID), sendo a chama formada a partir da combustão do gás H₂ com o O₂ presente no ar sintético. O detector foi mantido aquecido a uma temperatura de 300 °C.

Para avaliação da eficiência e resolução da coluna cromatográfica foram realizados ensaios com uma amostra de mistura de solventes padrão, constituída por hidrocarbonetos, alcoóis, ésteres, ácidos carboxílicos e aminas.

Os cromatogramas foram avaliados por meio do *software Star Interactive Graphics* versão 6.9.

3.1 GC/MS (Cromatografia com fase gasosa / Espectrometria de massas)

O ensaio de cromatografia com fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas foi realizado com o objetivo de identificar as substâncias provenientes dos voláteis do DPG e resina hidrocarbônica, cujos picos característicos foram utilizados para quantificação no ensaio de GC.

As condições de ensaio do GC foram mantidas, com exceção do *split* que foi utilizado na razão de 1:50. Utilizou-se um espectrômetro de massas da marca Varian modelo Saturn 2000, modo de ionização por impacto de elétrons (EI), analisador de massas do tipo armadilha iônica (*Ion Trap*) e detector do tipo multiplicador de elétrons.

O tratamento de dados foi realizado por meio do *software MS Data Review* versão 6.9 e as substâncias pesquisadas na biblioteca de espectros de massa NIST versão 05.

4. EDXRF (Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva)

Para os ensaios de EDXRF foi utilizado o equipamento modelo 720 da marca Shimadzu. Esse equipamento possui um tubo gerador de raios X com alvo de Rh e detector de estado sólido tipo Si(Li) resfriado com N₂ líquido. É possível analisar elementos da tabela periódica na faixa de ¹¹Na a ⁹²U.

As amostras foram previamente calcinadas em mufla, partindo de 25 até 800 °C, com o objetivo de eliminar a porção orgânica e analisar somente os elementos presentes nas cinzas.

As análises foram realizadas à pressão reduzida, com abertura do colimador de 10 mm e porta-amostra para sólidos o qual utiliza um filme de polipropileno de 6 µm.

A posição de energia dos elementos foi calibrada por meio de um material padrão fornecido pelo fabricante do equipamento, uma liga metálica denominada A-750 (composta por Al, Fe, Cu e Sn). Após calibração, o equipamento foi avaliado mediante análise de outra liga metálica composta basicamente por Fe, Cr, Ni e Mn, no qual os teores desses elementos foram medidos.

Os dados foram avaliados por meio do *software DXP-700E* versão 1.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aspectos gerais

Conforme mencionado no item 2, para fabricação de um revestimento de embreagem é necessário utilizar um composto de borracha constituído por diversos componentes. Por isso, na primeira etapa do trabalho, foi realizado um estudo exploratório utilizando a técnica TG/DTG para a avaliação do comportamento térmico de cada matéria-prima, e assim, promover uma caracterização qualitativa de cada componente no composto de borracha. Porém, em virtude da complexidade do material, verificou-se, por meio de resultados de TG/DTG, que não ocorriam perdas de massa individuais, mas sim uma sobreposição de eventos em regiões de temperatura similares dos vários componentes no composto.

Para melhor elucidação dos resultados foi necessário a realização de um estudo de pré-formulação. Para isto, foram preparadas amostras a partir da mistura da blenda elastomérica com cada um dos componentes do composto de borracha, conforme listado na Tabela 3.2. O objetivo deste estudo foi observar a interação da base elastomérica com cada um dos componentes empregados e, assim, identificar separadamente os eventos térmicos.

O estudo de pré-formulação auxiliou na definição da técnica adequada para caracterização de cada matéria-prima que compõe o composto de borracha. Em linhas gerais, a técnica definida variou de acordo com a sensibilidade do equipamento ao tipo de matéria-prima e à quantidade inserida na formulação. Discussões relativas à escolha das técnicas serão abordadas nos subitens posteriores. Na Tabela 4.1 estão listadas as técnicas definidas para a caracterização de cada matéria-prima no composto de borracha.

Tabela 4.1. Técnicas de caracterização para cada matéria-prima no composto de borracha.

Nº	Matéria-prima	Técnica de caracterização
1	SBR emulsão a quente	FTIR / GC
2	SBR emulsão a frio	FTIR / GC
3	DPG	GC
4	Resina Hidrocarbônica	GC
5	Grafite	TG/DTG
6	Negro de Fumo	TG/DTG
7	Óxido de Zinco	EDX
8	Gesso	FTIR
9	Cal Hidratada	FTIR

Após definição das técnicas partiu-se para a etapa de quantificação. Em análises quantitativas de composições de borracha é comum a preparação de amostras com concentrações conhecidas para elaboração de curvas analíticas, assim como é feito no método de calibração por padrão externo. Diversos trabalhos são encontrados em literatura descrevendo a utilização destas curvas para estudos quantitativos (DUTRA, et al., 2004; SANCHES, 2009; TEDESCO; PIEROZAN; SANTIN, 2004; LEE, et al. 2007; FERNÁNDEZ-BERRIDI; MUGICA; BERNICOT, 2006). As curvas analíticas correlacionam as respostas obtidas com as respectivas concentrações do componente a ser quantificado, e uma equação de regressão, geralmente linear, é obtida. A partir da equação de regressão linear (equação da reta) obtém-se a concentração do componente desconhecido.

Para a construção das curvas analíticas foram obtidos cinco valores para cada uma das cinco amostras de diferentes concentrações (conforme mencionado no item 3.1.3), totalizando vinte e cinco valores para cada matéria-prima quantificada. Para cada uma das concentrações calculou-se o desvio médio padrão e desvio relativo. O percentual de desvio relativo foi comparado aos limites de precisão de cada equipamento.

Com o auxílio do *software* de estatística *Minitab* verificou-se o grau de correlação entre as variáveis x e y por meio do valor de p e coeficiente de correlação de *Pearson* (r). A partir da comprovação da correlação, foram obtidas as curvas

analíticas e as equações de regressão, nas quais foram avaliados os coeficientes de determinação (r^2). Com o objetivo de aplicar o estudo na prática, compostos de borracha de lotes de produção (cujos teores são desconhecidos), foram ensaiados e a concentração de cada componente obtida a partir da equação de regressão. Para estas concentrações foram calculados os respectivos intervalos de previsão. Para todos os estudos estatísticos considerou-se um nível de confiança de 95 %.

Nos subitens seguintes serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada matéria-prima.

4.2 Copolímero de estireno e butadieno (SBR)

O composto de borracha é formado por uma blenda de elastômeros do tipo SBR, um produzido por emulsão a quente, outro por emulsão a frio, sendo que o processo de produção (temperatura de polimerização, utilização de diferentes tipos de aditivos) confere propriedades distintas aos elastômeros.

Por se tratar de dois copolímeros com a mesma base (monômeros estireno e butadieno), a análise quantitativa foi realizada considerando-se o somatório dos dois elastômeros. As curvas TG/DTG e os espectros de absorção na região do infravermelho médio evidenciaram a característica semelhante dos dois elastômeros.

As curvas TG/DTG apresentaram três perdas de massa distintas (Figura 4.1). A primeira, com perdas de massa de 3,7 % para a SBR emulsão a frio e 4,4 % para a SBR emulsão a quente, ocorreu entre 200 e 350 °C e está associada à eliminação dos sabões e ácidos graxos utilizados como emulsificantes no processo de polimerização por emulsão. A SBR obtida por emulsão pode apresentar perda de massa já em 175 °C, a qual depende do tipo de emulsificante utilizado (DUTRA et al., 2004). A segunda e mais acentuada perda de massa (84,8 % para a SBR emulsão a frio e 83,8 % para a SBR emulsão a quente) com $T_{\text{pico DTG}}$ em 450 °C (SBR emulsão a frio) e 451 °C (SBR emulsão a quente) se refere à decomposição térmica do estireno e butadieno que ocorrem simultaneamente. A temperatura do $T_{\text{pico DTG}}$ depende do teor de estireno presente na SBR, cujo aumento o desloca para temperaturas mais baixas (DUTRA et al., 2004). No caso dos elastômeros estudados, ambos possuem o mesmo teor de estireno (23,5%), fato que corrobora com o $T_{\text{pico DTG}}$, que ocorreu em temperaturas similares. Na decomposição térmica

do polímero (ensaio sob atmosfera dinâmica de ar), observou-se que houve a formação de carbono residual, caracterizada pela perda de massa com $T_{\text{pico DTG}}$ em 542 °C (SBR emulsão a frio) e 543 °C (SBR emulsão a quente). Essa formação de material carbonáceo ocorreu em razão do processo de decomposição térmica, que se processou por quebra aleatória da cadeia e que gerou uma baixa produção de monômero e uma rápida diminuição da massa molar. Como o ensaio se procedeu em atmosfera de ar, o material carbonáceo foi completamente convertido em CO_2 (MATOS; MACHADO, 2004), gerando perdas de massa de 11,4 % para a SBR emulsão a frio e 10,8 % para a SBR emulsão a quente.

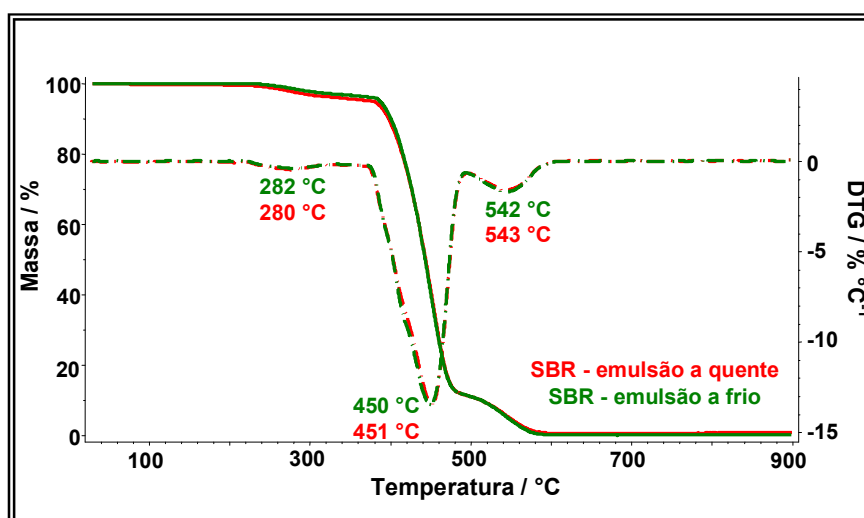


Figura 4.1. Sobreposição de curvas TG/DTG dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

Comparando-se as curvas TG/DTG individuais dos elastômeros com as curvas do composto de borracha, foi possível identificar no composto de borracha as perdas de massa provenientes dos elastômeros (Figura 4.2). Verificou-se nas curvas TG/DTG do composto de borracha a perda de massa relativa à eliminação da porção mais leve do elastômero (aditivos). Esta perda, em torno de 1,5 %, está de acordo com a proporção de elastômeros na formulação. A perda de massa relativa à decomposição térmica do estireno e butadieno foi claramente observada no composto de borracha ($T_{\text{pico DTG}}$ em 453 °C). As perdas de massa relativas à eliminação do CO_2 formado pela reação do material carbonáceo com o O_2 da atmosfera de ar foi observado no composto de borracha após um evento de ganho

de massa (1 a 2 %). Discussões relativas a esse evento de ganho de massa serão abordadas posteriormente no subitem 4.9.

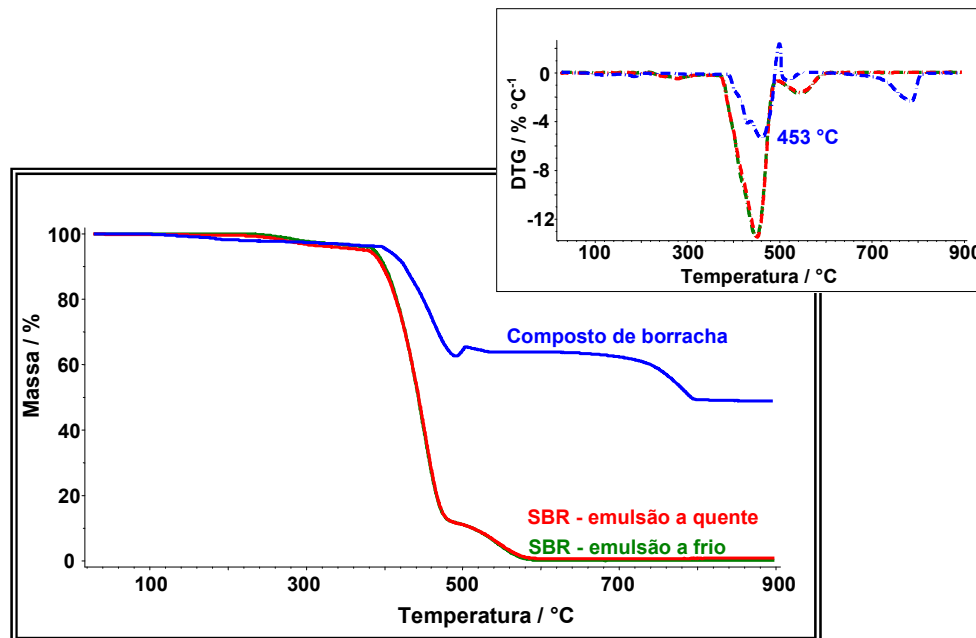


Figura 4.2. Sobreposição de curvas TG e DTG dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

Em razão da cal hidratada sofrer reação de decomposição térmica na mesma faixa de temperatura da decomposição térmica dos elastômeros, estes não foram quantificados pela técnica de TG/DTG, mas sim por meio dos espectros de absorção no FTIR.

Observou-se, nos espectros obtidos por meio da técnica ATR, que as bandas de absorção características da SBR a quente e a frio foram identificadas (Figura 4.3). Conforme mencionado anteriormente, por esta técnica não foi possível realizar uma diferenciação dos dois elastômeros, visto que eles são constituídos pelos mesmos monômeros. As atribuições prováveis das bandas características da SBR estão listadas na Tabela 4.2. As bandas relativas ao grupo aromático (698 , 757 e 1493 cm^{-1}) são provenientes do estireno e as bandas com número de onda em 909 e 963 cm^{-1} são relativas às absorções do butadieno (CIN AQI/IAE/CTA, 2000). Estas mesmas absorções foram observadas no composto de borracha (Figura 4.4).

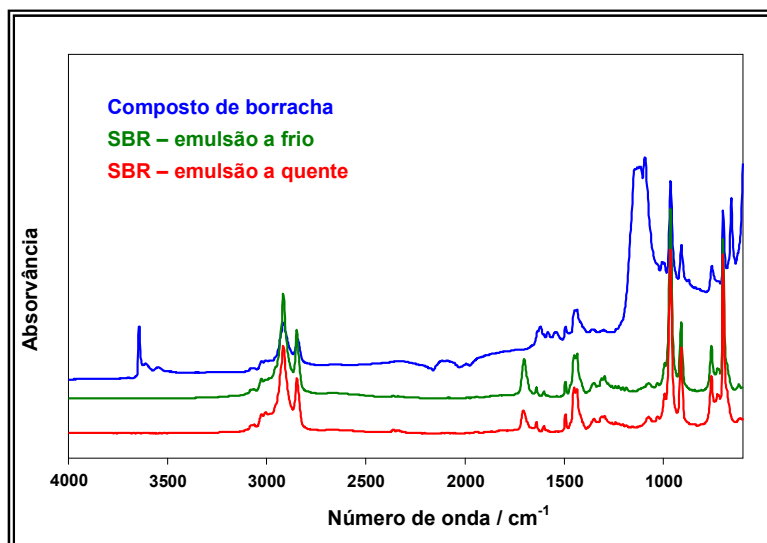


Figura 4.3. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente e composto de borracha.

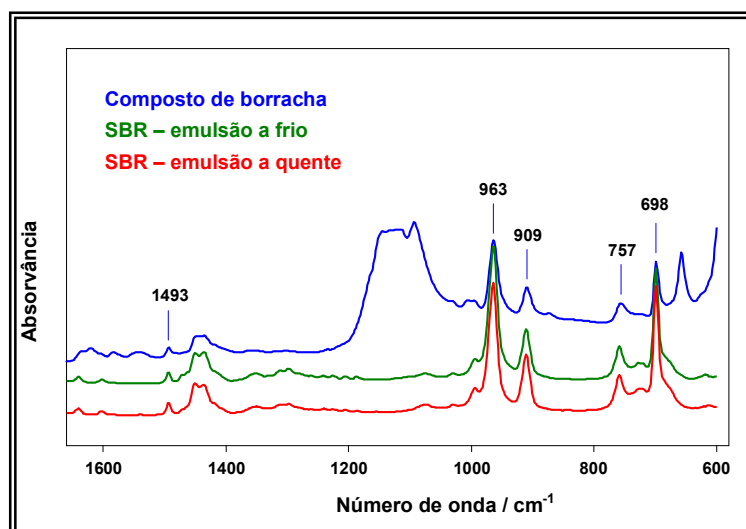


Figura 4.4. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de bandas dos elastômeros SBR emulsão a frio e a quente e composto de borracha.

Tabela 4.2. Atribuições prováveis das bandas de absorção características da SBR (CIN AQI/IAE/CTA, 2000).

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo Vibracional
909	C=C vinil	deformação tipo <i>wagging</i> (ω)
963	C=C trans	deformação tipo <i>wagging</i> (ω)
698	C-H aromático	deformação angular (δ)
757	C-H aromático	deformação angular (δ)
1493	C-C aromático	estiramento

Em análises quantitativas no infravermelho, nos casos em que não é possível garantir amostras com espessuras constantes, pode-se fazer uso da banda relativa, ou seja, fazer uma relação entre a banda analítica (banda associada ao grupo funcional que se deseja determinar) com uma banda de referência (banda que não mostra alteração de intensidade) para correção da espessura (CIN AQI/IAE/CTA, 2000). No caso de análises que utilizam a cela *diamond* ATR esta correção não é necessária, pois nesse acessório há uma área limitada do elemento de diamante e um grau de penetração superficial (1 a 2 μm). Porém, um fator a ser considerado é a força do *probe*, que deve ser ajustada a fim de se obter o contato mais adequado e uniforme para todas as medidas, uma vez que diferentes níveis de pressão influenciam diretamente nas intensidades dos espectros obtidos, impactando diretamente nos resultados quantitativos (SANCHES, 2009).

Para a análise quantitativa dos elastômeros foram selecionadas duas bandas, uma proveniente do grupo aromático do estireno e outra relativa ao butadieno. Foram construídas curvas analíticas utilizando-se as absorvâncias relativas das bandas de deformação do tipo *wagging* (ω) do C=C vinil (909 cm^{-1}) e deformação angular (δ) do C-H aromático (757 cm^{-1}). Estas duas bandas foram escolhidas levando-se em consideração a relação de linearidade entre a concentração e a absorvância. Segundo VOGEL (1998), a faixa de maior exatidão para medidas quantitativas seria de $A = 0,26$ a $A = 0,70$ ($T = 55$ a 20%), porém, foi observado que, mesmo os resultados de $A < 0,26$ apresentaram boa precisão. Os valores de concentrações para os elastômeros estão diferentes do mencionado no item 3.1.3, pois as amostras foram analisadas considerando-se o somatório das concentrações de SBR emulsão a quente e a frio.

Na Figura 4.5 estão ilustrados os espectros para as diferentes concentrações de elastômeros no composto de borracha, e na Figura 4.6 observa-se que a intensidade das bandas de absorção em 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1} estão relacionadas ao teor de elastômero presente, conforme esperado pela lei de *Lambert-Beer*.

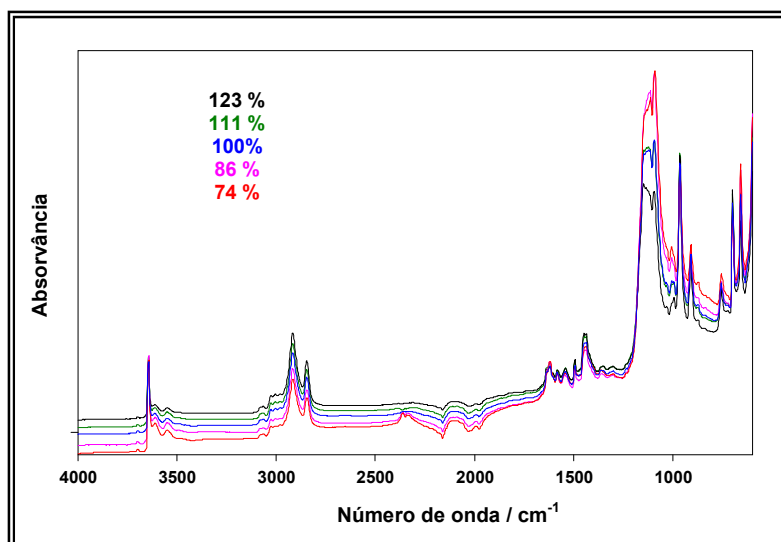


Figura 4.5. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de elastômeros.

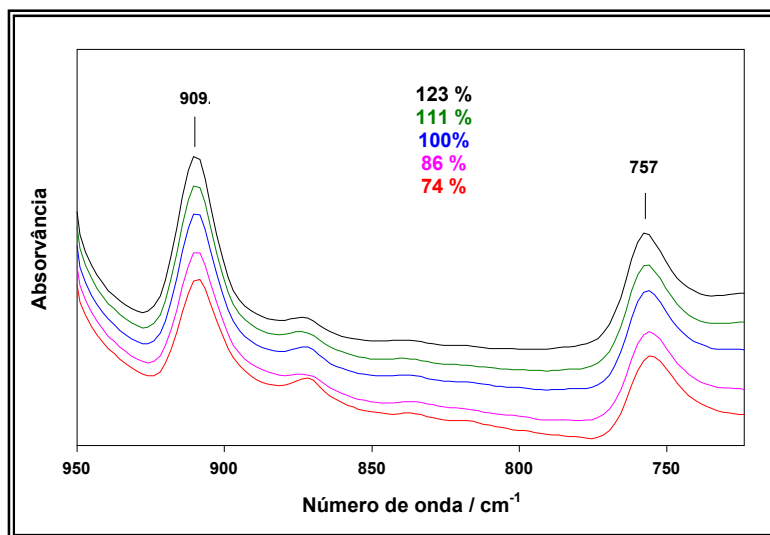


Figura 4.6. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de bandas das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de elastômeros.

Na Tabela 4.3 e Tabela 4.4 são apresentados os valores de absorvância para as bandas analíticas 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1} , respectivamente, em função dos dados de variação de concentração dos elastômeros no composto de borracha. Verificou-se que os dados não apresentaram variação significativa entre as medidas, pois o desvio relativo encontrado para as cinco medidas de cada concentração está de acordo com o limite de precisão (desvio relativo) do espectrômetro FTIR ($\leq 2\%$) (HORÁK; VÍTEK, 1978). Os valores de desvio médio padrão e desvio relativo foram calculados de acordo com HORÁK e VÍTEK (1978).

No estudo de correlação entre absorvância (bandas de absorção em 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1}) vs. variação de concentração de SBR, verificou-se que ambos apresentaram valor de $p = 0$, sendo este valor menor do que o nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Com base no valor de p , concluiu-se que existe correlação entre as variáveis. Este valor de p é um valor de probabilidade e indicou que há uma chance de 0% de afirmar que não existe correlação. Os coeficientes de correlação de *Pearson* ($r = 0,994$ para a banda de absorção em 909 cm^{-1} e $r = 0,991$ para a banda de absorção em 757 cm^{-1}) são valores positivos e apresentaram-se próximo de 1, indicando que a correlação existente é forte e positiva.

Na Figura 4.7 e Figura 4.8 estão ilustradas as curvas analíticas de absorvância para as bandas de absorção em 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1} , respectivamente, vs. variação da concentração de SBR. Por meio do coeficiente de determinação ($r^2 = 0,989$ para a banda de absorção em 909 cm^{-1} e $0,982$ para a banda de absorção em 757 cm^{-1}), observou-se que houve uma adequação de $98,9\%$ e $98,2\%$, respectivamente, ao modelo de regressão linear, ou seja, esses valores indicaram que as variáveis de saída (variação da concentração de SBR) foram explicadas em $98,9\%$ e $98,2\%$ pelas variáveis de entrada (absorvância).

Das curvas analíticas obtiveram-se as seguintes equações da reta:

$$y = 868,48 x + 31,031 \text{ (banda de absorção em } 909\text{ cm}^{-1}\text{)}$$

$$y = 1944,4 x + 1,682 \text{ (banda de absorção em } 757\text{ cm}^{-1}\text{)},$$

sendo y o teor de elastômero (%) a ser previsto e x a absorvância obtida do espectro da amostra de teor desconhecido.

Tabela 4.3. Dados de absorvância (banda de absorção em 909 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de SBR e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Variação da concentração de SBR emulsão a quente e frio (%)	Absorvância (banda de absorção em 909 cm^{-1})	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
74	0,051	0,001	1,54
	0,050		
	0,052		
	0,053		
	0,049		
86	0,066	0,001	1,86
	0,062		
	0,061		
	0,061		
	0,067		
100	0,081	0,001	1,42
	0,081		
	0,075		
	0,081		
	0,079		
111	0,089	0,001	0,64
	0,090		
	0,092		
	0,091		
	0,090		
123	0,106	0,001	0,73
	0,104		
	0,108		
	0,108		
	0,104		

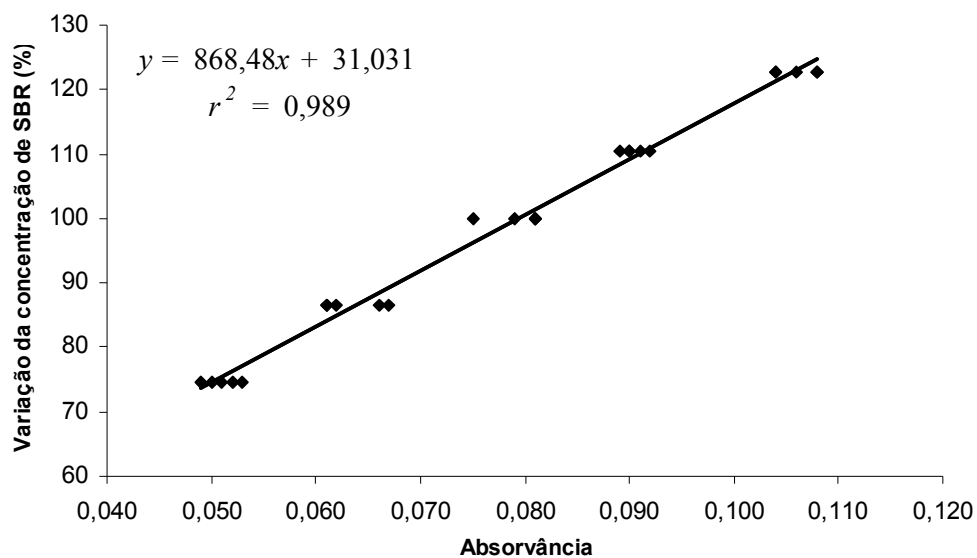


Figura 4.7. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 909 cm^{-1}) vs. variação de concentração de SBR.

Tabela 4.4. Dados de absorvância (banda de absorção em 757 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de SBR e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de SBR emulsão a quente e frio (%)	Absorvância (banda de absorção em 757 cm^{-1})	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
74	0,041	0,000	0,96
	0,039		
	0,040		
	0,041		
	0,039		
86	0,046	0,001	1,28
	0,045		
	0,044		
	0,044		
	0,047		
100	0,053	0,000	0,37
	0,051		
	0,050		
	0,053		
	0,052		
111	0,056	0,000	0,03
	0,057		
	0,057		
	0,057		
	0,057		
123	0,065	0,000	0,30
	0,065		
	0,064		
	0,066		
	0,063		

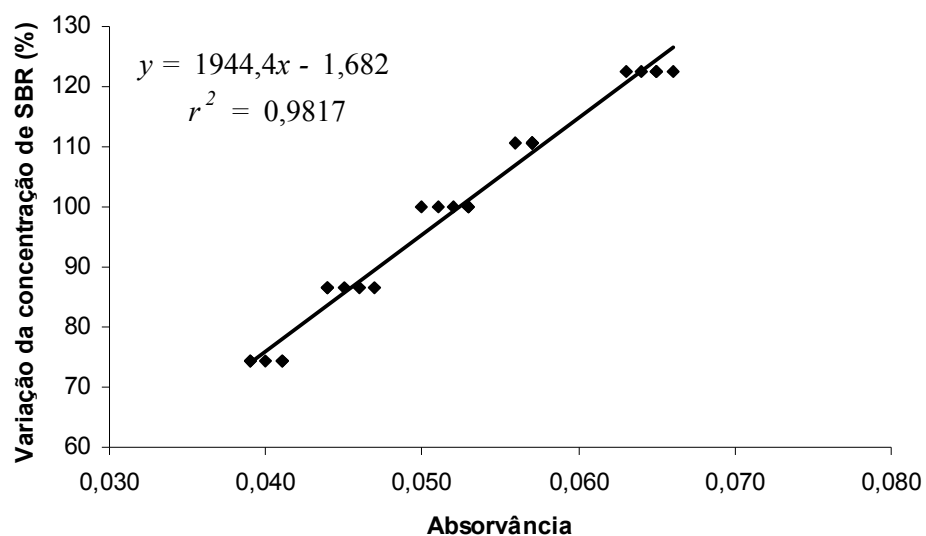


Figura 4.8. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 757 cm^{-1}) vs. variação da concentração de SBR.

Com o objetivo de verificar os valores de concentrações obtidas por meio das equações da reta, os compostos de borracha de maior, menor e concentração intermediária (74, 100 e 123 % de SBR) foram ensaiados como amostras. Foram obtidos três valores de absorvância relativa para cada amostra e suas concentrações médias calculadas (Tabela 4.5 para a banda de absorção em 909 cm^{-1} e Tabela 4.6 para a banda de absorção em 757 cm^{-1}). Observou-se que os valores previstos de variação de concentração são exatos ou próximos aos nominais, fato que corrobora com o valor de coeficiente de determinação (r^2). Conforme mencionado no item 2.7.2, quanto mais esse valor se aproxima de 1, maior é a adequação ao modelo de regressão linear.

Para as demais curvas analíticas não serão expostos dados referentes aos compostos de borracha ensaiados como amostras, uma vez que ficou comprovado que valores de r^2 próximos de 1 implicam em concentrações obtidas a partir da equação da reta próximas ou iguais às concentrações nominais.

Tabela 4.5. Dados de absorvância (banda de absorção em 909 cm^{-1}) e concentração média obtida para os compostos de 74, 100 e 123 % de SBR.

Amostra	Absorvância	Concentração média (%)
Composto 74 % SBR	0,048	74
	0,048	
	0,052	
Composto 100 % SBR	0,080	98
	0,075	
	0,075	
Composto 123 % SBR	0,104	123
	0,105	
	0,108	

Tabela 4.6. Dados de absorvância (banda de absorção em 757 cm^{-1}) e concentração média obtida para os compostos de 74, 100 e 123 % de SBR.

Amostra	Absorvância	Concentração média (%)
Composto 74 % SBR	0,037	73
	0,038	
	0,040	
Composto 100 % SBR	0,053	97
	0,049	
	0,050	
Composto 123 % SBR	0,063	122
	0,063	
	0,065	

Na Tabela 4.7 são apresentados os dados referentes aos compostos de lotes de produção. Das curvas analíticas e equações da reta foram obtidos os valores de concentração média referentes aos resultados de absorvância para bandas de absorção em 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1} . Para o cálculo da concentração final de SBR no composto de borracha, considerou-se a média das concentrações obtidas para cada uma das bandas. Esses lotes apresentaram concentrações médias de 105 e 106 % de variação de SBR, sendo que, de acordo com o intervalo de previsão calculado, as concentrações previstas estão, com 95% de certeza, entre 100 a 110 %.

Tabela 4.7. Dados de concentração média (bandas de absorção em 909 cm^{-1} e 757 cm^{-1}) e concentração final dos lotes de compostos de borracha de produção.

Amostra	Concentração média (banda em 909 cm^{-1})	Concentração média (banda em 757 cm^{-1})	Concentração final (%)	Intervalo de previsão (nível de confiança de 95 %)
Composto de produção (1)	104	105	105	100 - 109
Composto de produção (2)	104	105	105	100 - 109
Composto de produção (3)	106	106	106	101 - 110

Conforme mencionado anteriormente, por meio das técnicas utilizadas (TG/DTG e FTIR) não foi possível diferenciar a presença dos dois elastômeros, uma vez que são constituídos pelos mesmos monômeros. Porém, qualitativamente podem ser diferenciados pela técnica de GC mediante a identificação dos aditivos,

visto que diferentes tipos de aditivos são utilizados no processo produtivo desses elastômeros. Os aditivos (antioxidantes, sabões, ácidos graxos) são compostos de baixo peso molecular e conforme apresentado nas curvas TG/DTG da Figura 4.1 são volatilizados em temperaturas de 200 a 350 °C, estando de acordo, portanto, com as temperaturas alcançadas pelo injetor do cromatógrafo gasoso.

Na Figura 4.9 são comparados os cromatogramas dos elastômeros SBR emulsão a quente, SBR emulsão a frio com o do composto de borracha. No cromatograma do composto de borracha foram identificados os picos relacionados aos aditivos de ambos os elastômeros. O primeiro pico (em destaque) com $t_R = 7,7$ minutos se refere ao pico de um aditivo utilizado na SBR emulsão a quente e o segundo pico (em destaque) com $t_R = 11,7$ minutos é relacionado a um aditivo proveniente da SBR emulsão a frio.

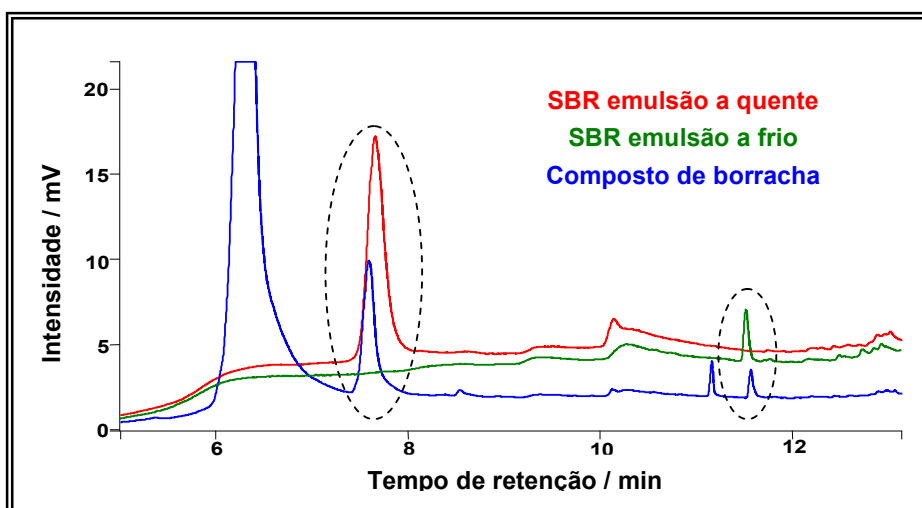


Figura 4.9. Sobreposição de cromatogramas da SBR emulsão a quente, SBR emulsão a frio e composto de borracha.

4.3 N,N'-Difenilguanidina (DPG)

O DPG é um acelerador orgânico cuja função básica é reduzir e controlar o tempo de vulcanização, sendo que pequenas quantidades são necessárias para formação do sistema de vulcanização. A quantidade desse acelerador pode variar de 0,4 a 5 phr (*parts per hundred rubber*), dependendo do tipo e quantidade de

borracha utilizada na composição e do tipo de sistema de vulcanização (BUDEMBERG, 1996).

A identificação de aditivos, agentes de processo e de vulcanização em um composto é complexa, pois existe uma grande variedade de tipos de aditivos e eles diferem bastante no peso molecular, volatilidade, polaridade e estabilidade. Alguns são puros, outros são misturas complexas. Aceleradores e outros agentes de vulcanização podem se decompor durante o processamento do polímero. Alguns aditivos podem interagir quimicamente um com outro ou com outros componentes poliméricos. Outro fator a considerar é que as concentrações de aditivos/agentes são muito baixas quando comparado à quantidade de polímeros ou cargas (LATTIMER, HARRIS, RHEE; 1986).

Com o objetivo de avaliar o comportamento térmico do DPG realizou-se o ensaio de termogravimetria e as curvas TG/DTG estão ilustradas na Figura 4.10. A decomposição térmica do DPG ocorreu em três etapas, sendo a primeira em um intervalo de temperatura de 150 a 270 °C ($T_{\text{pico DTG}}$ em 204 °C) com perda de massa de 35,09 % e a segunda de 270 a 465 °C ($T_{\text{pico DTG}}$ em 397 °C) com perda de massa de 57,00 %. A terceira etapa, com $T_{\text{pico DTG}}$ em 571 °C, se refere à eliminação de CO₂ em razão da reação do material carbonáceo proveniente do processo de decomposição térmica do polímero com o O₂ da atmosfera de ar empregada no ensaio. O DPG se mostrou termicamente estável até temperaturas de 150 °C (T_i onde $dm/dT \neq 0$) nas condições de ensaio utilizadas. Essa temperatura é suficientemente alta para evitar que o acelerador se decomponha durante o processamento do composto de borracha, sendo que a temperatura máxima atingida no processo é de 95 °C.

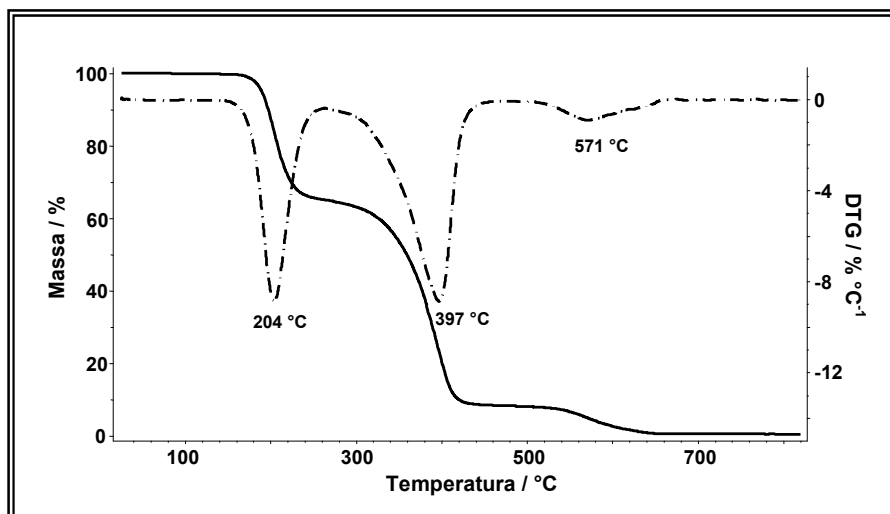


Figura 4.10. Curvas TG/DTG do DPG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

Por se tratar de uma matéria-prima que participa da formulação do composto de borracha com uma pequena quantidade e ser um composto orgânico de baixo peso molecular (M_w 211) (FLEXYS, 2000), a técnica utilizada para identificação e quantificação no composto de borracha foi a cromatografia com fase gasosa, com injeção direta de sólidos e detector de ionização de chama (FID). Segundo Lattimer, Harris e Rhee (1986), quando possível, métodos diretos de análise são preferencialmente utilizados, pois evitam pré-tratamento de amostra, possíveis perdas de analito e potenciais problemas relativos à eficiência do pré-tratamento. Além disso, reduzem o tempo e custo dos ensaios. A detecção por ionização de chama é uma das mais utilizadas para detecção e quantificação de compostos orgânicos.

Na Figura 4.11 verificou-se que o cromatograma do DPG apresentou um pico característico em um tempo de retenção de 6,3 minutos. Esse mesmo pico foi observado nos cromatogramas da pré-formulação blenda + DPG e composto de borracha. Uma pequena diferença no tempo de retenção foi notada entre os cromatogramas, sendo esse um fenômeno comum, considerando que estas análises não foram realizadas sequencialmente e que o comprimento da coluna foi reduzido ao longo do tempo. Outro fator a considerar é que a injeção foi procedida manualmente.

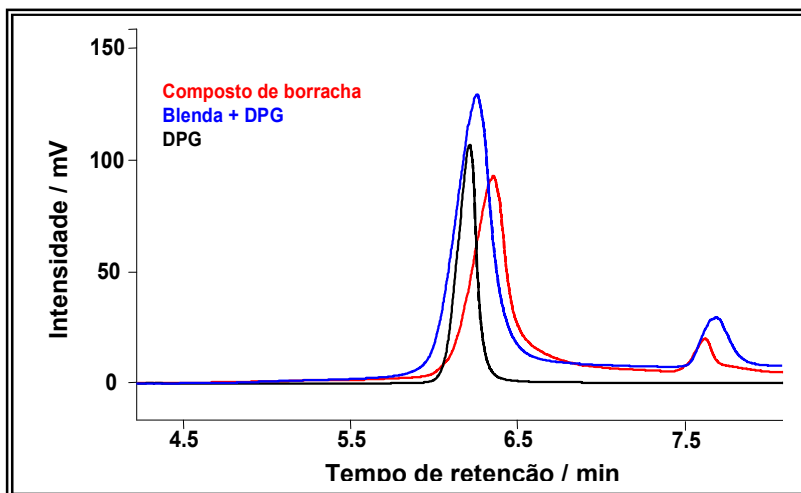


Figura 4.11. Sobreposição de cromatogramas do DPG, blenda + DPG e composto de borracha.

A espectrometria de massas é uma das técnicas mais utilizadas para identificação de substâncias. Fragmentos de quebra das moléculas são utilizados para elucidar microestrutura assim como informações sobre composições (WANG, 2000). O ensaio de GC/MS foi realizado e verificou-se que o pico em questão se refere à substância anilina, fragmento proveniente da quebra da cadeia do DPG. Um modelo de fragmentação de massas do DPG é descrito por Chauveau e Hamon (1991), na qual foi evidenciada a presença da substância anilina (Figura 4.12).

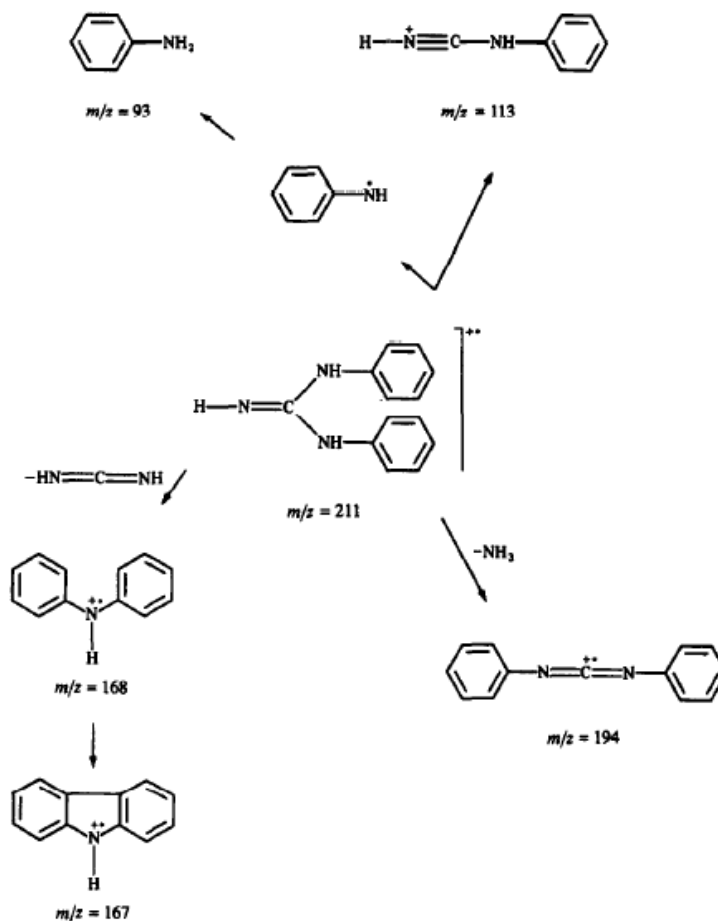


Figura 4.12. Modelo de fragmentação de massas do DPG sob energia de ionização de 20 eV (CHAUVEU; HAMON, 1991).

O pico com $t_R = 6,3$ minutos mostrou ser adequado para utilização em medidas quantitativas por ser um pico estável, não sofrer variações em relação ao formato, possuindo forma Gaussiana e não co-eluir com outras substâncias sendo um pico único e separado dos demais. Na Figura 4.13 estão ilustrados os cromatogramas dos compostos de borracha com diferentes concentrações de DPG.

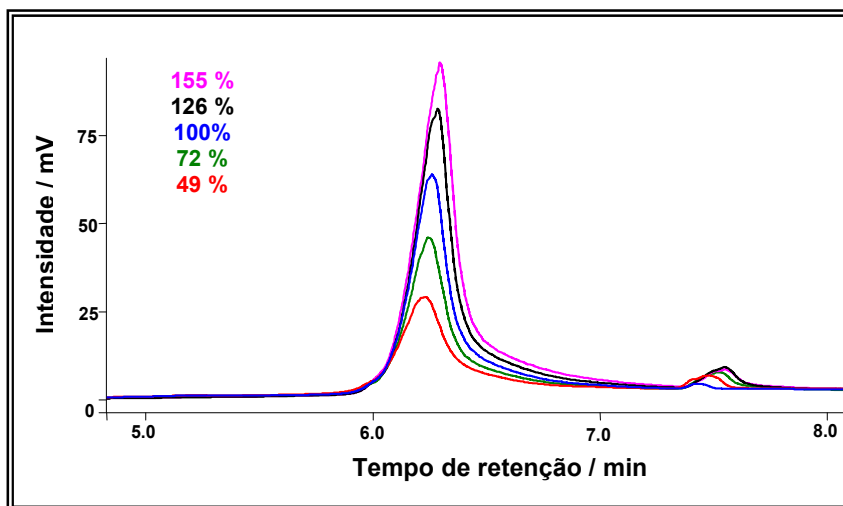


Figura 4.13. Sobreposição de cromatogramas das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de DPG.

Em virtude da resposta do detector ser proporcional à concentração do componente e à massa ou volume injetado, e da utilização de diferentes massas a cada injeção, verificou-se a necessidade da utilização de uma razão entre a área calculada e a massa injetada.

Na Tabela 4.8 estão listados os valores de razão área/massa em função da variação de concentração do DPG no composto de borracha. Nesta tabela são apresentados os valores da razão área/massa em função da variação de concentração de DPG no composto de borracha e os cálculos do desvio médio padrão e do desvio relativo para as cinco diferentes concentrações. Os valores de desvio relativo apresentaram-se de acordo com o limite de precisão do cromatógrafo gasoso (< 3 %) (SETTLE, 1997).

Os valores de p ($p = 0$) e o coeficiente de correlação de *Pearson* ($r = 0,995$), indicaram a existência de uma correlação forte e positiva.

Na Figura 4.14 é apresentada a curva analítica, na qual se verificou que a resposta do detector é linear em relação à variação de concentração de DPG. O coeficiente de determinação (r^2) indicou que a variável de saída (variação da concentração do DPG) é explicada em 99,06% pela variável de entrada (razão área/massa).

Da curva analítica, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 0,0007 x - 14,18,$$

sendo y a variação da concentração de DPG (%) e x a razão área/massa obtida do cromatograma da amostra de teor desconhecido.

Tabela 4.8. Dados de razão área/massa para as diferentes concentrações de DPG e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de DPG (%)	Razão Área/massa	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
49	81917	1295	1,5
	89359		
	86925		
	83865		
	84328		
72	126025	1415	1,1
	118252		
	125538		
	124357		
	122303		
100	166532	1631	1,0
	161325		
	166414		
	166427		
	171638		
126	204974	2473	1,2
	201859		
	193930		
	202419		
	192586		
155	237189	2492	1,1
	229821		
	230853		
	234501		
	243684		

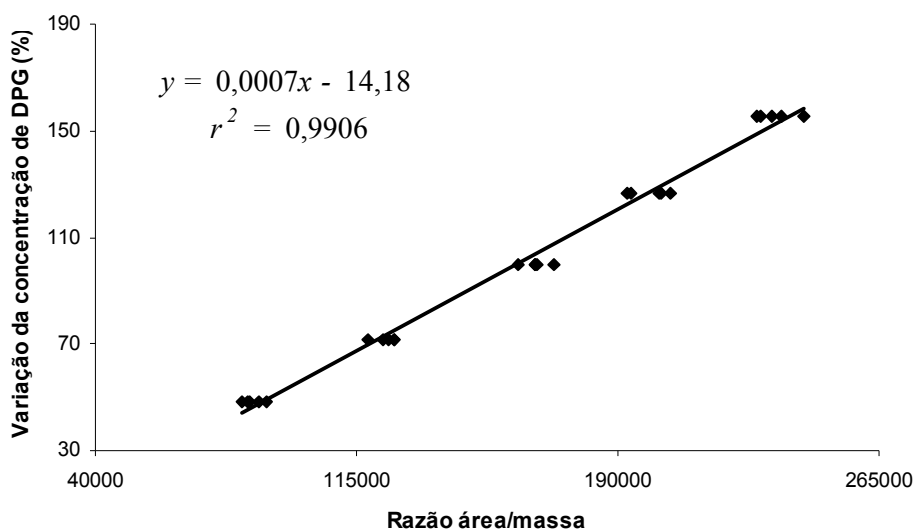


Figura 4.14. Curva analítica de razão área/massa vs. variação da concentração de DPG.

Na Tabela 4.9 estão listados os dados referentes aos compostos de borracha de lotes de produção. As concentrações calculadas a partir da equação da reta estão próximas ao teor do composto original (100 %), com um intervalo de previsão entre 91 % (valor mínimo obtido para o lote 1) a 112 % (valor máximo obtido para o lote 2).

Tabela 4.9. Dados de concentração média de DPG dos lotes de compostos de borracha de produção.

Amostra	Razão área/massa	Concentração média (%)	Intervalo de previsão (nível de confiança de 95%)
Composto de produção (1)	159550	98	91 - 107
	159582		
Composto de produção (2)	166248	103	96 - 112
	167177		
Composto de produção (3)	162488	101	94 - 111
	167325		

4.4 Resina Hidrocarbônica

A resina hidrocarbônica é uma resina que apresenta compatibilidade com uma grande gama de materiais poliméricos, sendo que o teor de resina a ser empregado depende das especificações requeridas para cada artefato. A faixa de utilização nas composições pode variar de 1 a 25 phr. Para elastômeros SBR uma faixa usual é de 5 a 15 phr (PETROQUÍMICA UNIÃO, 2003). Em formulações de revestimentos de embreagem participa com uma quantidade mínima, suficiente para atuar como agente de dispersão. Em razão da pequena quantidade inserida na formulação e por ser um composto orgânico que possui baixo peso molecular (M_n 550), a cromatografia com fase gasosa se mostrou adequada para caracterização da resina hidrocarbônica no composto de borracha.

Com o objetivo de avaliar o comportamento térmico da resina hidrocarbônica, foram obtidas curvas TG/DTG empregando atmosfera dinâmica de ar (Figura 4.15). Estas curvas indicaram que a decomposição térmica do polímero ocorreu inicialmente em duas etapas consecutivas, sendo possível observar os dois eventos somente por meio da curva DTG (T_{pico} DTG em 220 e 349 °C). O primeiro evento, com menor perda de massa (6,82 %), ocorreu em 150 a 260 °C e o segundo, que apresentou uma perda de massa acentuada (67,12 %), ocorreu entre 260 e 420 °C. Pode ser observada uma terceira perda de massa (T_{pico} DTG em 537 °C e $\Delta m = 25,10$ %) em virtude da eliminação de material carbonáceo formado nas etapas anteriores da decomposição térmica. A resina hidrocarbônica mostrou ser estável termicamente até temperaturas de 142 °C (T_i onde $dm/dT \neq 0$), sendo essa temperatura suficiente para não ocorrer decomposição térmica do polímero durante o processamento do composto de borracha.

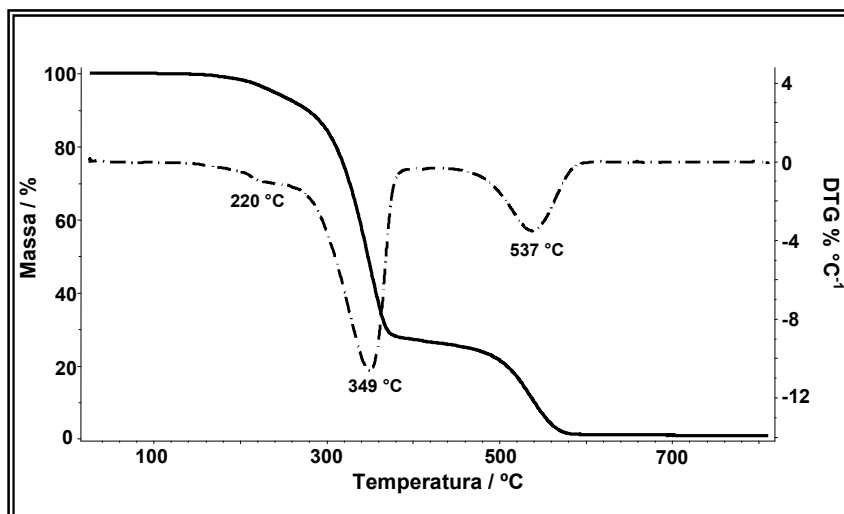


Figura 4.15. Curvas TG/DTG da resina hidrocarbônica obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

Similarmente ao DPG, no ensaio de cromatografia com fase gasosa da resina hidrocarbônica foram utilizados métodos diretos de injeção e detecção por ionização de chama. Nos cromatogramas comparativos da Figura 4.16, observaram-se, entre os tempos de retenção de aproximadamente 15,3 e 16,2 minutos, os picos característicos da resina hidrocarbônica no composto de borracha.

Por meio da utilização da técnica de GC/MS foi possível identificar as substâncias provenientes dos voláteis da resina. As substâncias mais prováveis indicadas pela biblioteca NIST foram aquelas relacionadas ao monômero indeno com seus metil derivados, fragmentos provenientes da quebra da cadeia da resina hidrocarbônica.

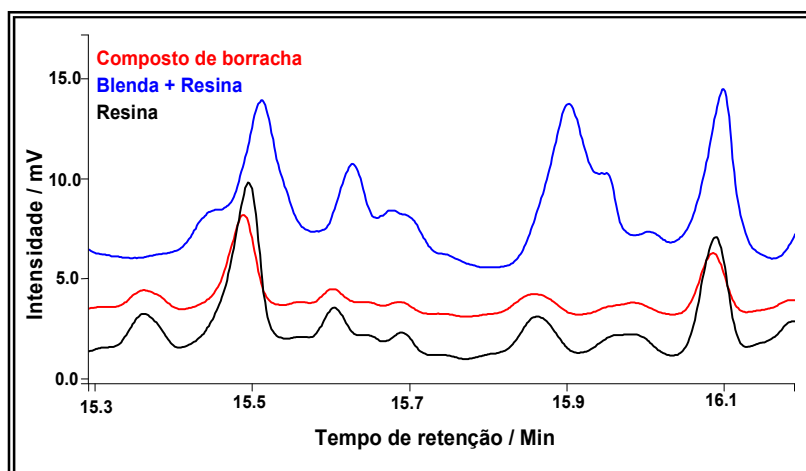


Figura 4.16. Sobreposição de cromatogramas da resina hidrocarbônica, blenda + resina e composto de borracha.

Para o estudo quantitativo foram selecionados dois picos ($t_R = 15,5$ min. e $t_R = 16,1$ min.) que mostraram ser picos estáveis, únicos e que possuem formato Gaussiano. Nas Figuras 4.17 e 4.18 foram sobrepostos os cromatogramas com as diferentes concentrações de resina para os tempos de retenção de 15,5 e 16,1 minutos. Observou-se uma relação de proporcionalidade entre variação de concentração de resina e intensidade dos picos, sendo que maiores teores de resina resultaram em picos mais intensos e com áreas maiores.

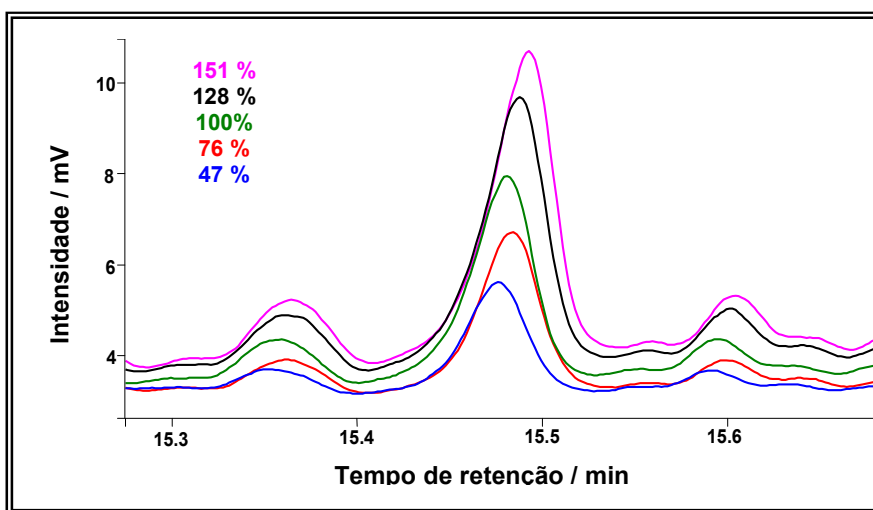


Figura 4.17. Sobreposição de cromatogramas (pico em $t_R = 15,5$ min.) das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de resina hidrocarbônica.

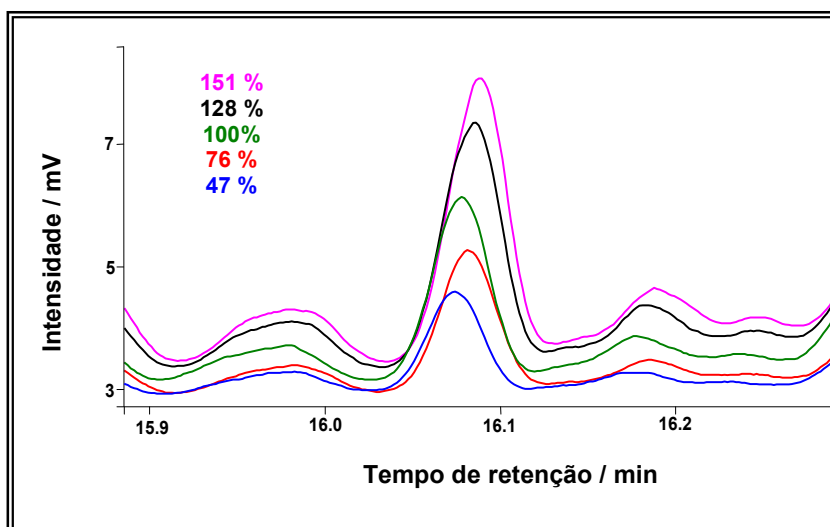


Figura 4.18. Sobreposição de cromatogramas (pico em $t_R = 16,1$ min.) das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de resina hidrocarbônica.

Na Tabela 4.10 são apresentados os dados relativos ao pico com $t_R = 15,5$ min. e na Tabela 4.11 os dados relativos ao pico com $t_R = 16,1$ min. Verificou-se que os valores de desvio relativo são inferiores ao limite de precisão do próprio equipamento ($< 3\%$) (SETTLE, 1997).

No estudo de correlação entre as duas variáveis (razão área/massa e variação da concentração de resina hidrocarbônica), constatou-se a existência de uma correlação forte e positiva para os dados relativos aos dois picos. Ambos apresentaram um valor de $p = 0$ e coeficiente de *Pearson* $r = 0,997$.

Das curvas analíticas construídas (Figura 4.19 e Figura 4.20), obtiveram-se as seguintes equações da reta:

$$y = 0,0518x - 3,136 \quad (\text{pico com } t_R = 15,5 \text{ min})$$

$$y = 0,0841x - 1,9472 \quad (\text{pico com } t_R = 16,1 \text{ min}),$$

sendo y a variação da concentração de resina hidrocarbônica (%) e x a razão área/massa obtida do cromatograma da amostra de teor desconhecido.

As curvas analíticas apresentaram um $r^2 = 0,9931$ (99,31% de ajuste ao modelo de regressão linear) e $r^2 = 0,9946$ (99,46% de ajuste ao modelo de regressão linear), respectivamente.

Tabela 4.10. Dados de razão área/massa para as diferentes concentrações de resina hidrocarbônica (pico com $t_R = 15,5$ min.) e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de resina hidrocarbônica (%)	Razão Área/massa	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
47	984	18	1,8
	982		
	926		
	892		
	965		
76	1618	24	1,6
	1489		
	1575		
	1508		
	1517		
100	1938	35	1,8
	2052		
	1976		
	1975		
	2135		
128	2525	23	0,9
	2466		
	2593		
	2526		
	2473		
151	2843	37	1,3
	2994		
	3072		
	2944		
	2988		

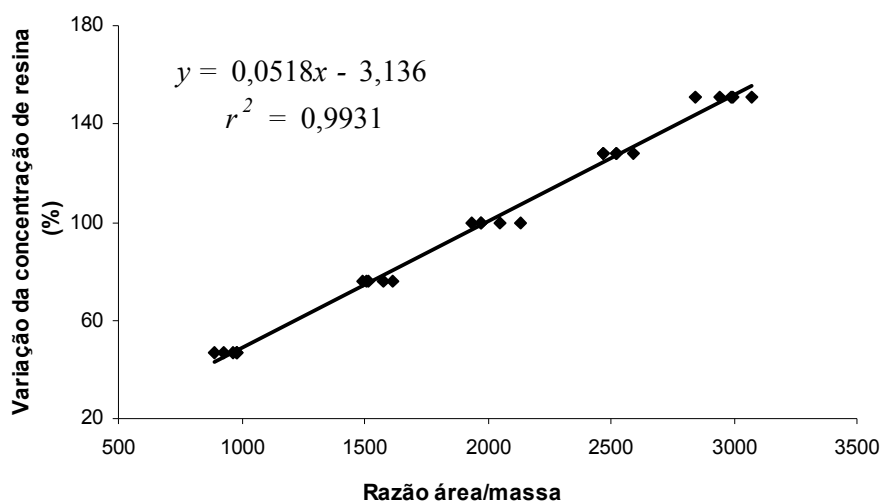


Figura 4.19. Curva analítica de razão área/massa ($t_R = 15,5$ min.) vs. variação da concentração de resina hidrocarbônica.

Tabela 4.11. Dados de razão área/massa para as diferentes concentrações de resina hidrocarbônica (pico com $t_R = 16,1$ min.) e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de resina hidrocarbônica (%)	Razão Área/massa	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
47	617	13	2,3
	608		
	552		
	571		
	563		
76	951	11	1,2
	905		
	951		
	899		
	915		
100	1169	19	1,5
	1238		
	1201		
	1181		
	1269		
128	1538	11	0,7
	1499		
	1563		
	1546		
	1534		
151	1760	23	1,2
	1851		
	1890		
	1809		
	1796		

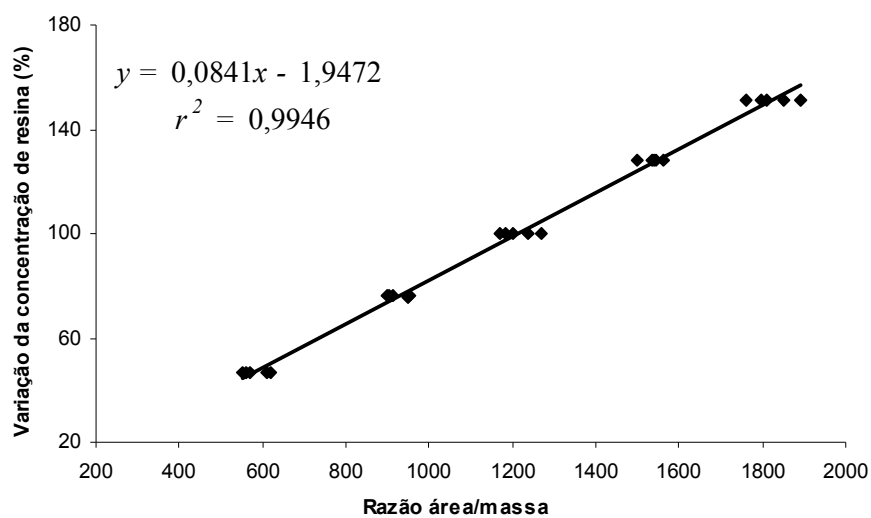


Figura 4.20. Curva analítica de razão área/massa ($t_R = 16,1$ min.) vs. variação da concentração de resina hidrocarbônica.

Os dados relativos aos compostos de lotes de produção são apresentados na Tabela 4.12. As concentrações finais para esses lotes são iguais ou próximas ao teor nominal do composto original (100 %), sendo que o intervalo de previsão das concentrações previstas se encontram entre 91 % (valor mínimo obtido para o lote 2) e 110 % (valor máximo obtido para o lote 3).

Tabela 4.12. Dados de concentração média de resina hidrocarbônica dos lotes de produção de compostos de borracha.

Amostra	Concentração média (pico tR 15,5 min.)	Concentração média (pico tR 16,1 min.)	Concentração final (%)	Intervalo de previsão (nível de confiança de 95 %)
Composto de produção (1)	101	100	100	94 - 108
Composto de produção (2)	98	97	97	91 - 105
Composto de produção (3)	103	104	104	97 - 110

4.5 Grafite

O grafite, diamante e carbono amorfo são as três principais formas alotrópicas do carbono, um dos elementos mais abundantes existentes na natureza. O grafite pode ser de origem natural ou sintética, sendo que o grafite natural pode ainda ser encontrado em mais de uma forma na natureza. O grafite utilizado em composições de revestimentos de embreagem é de origem natural e do tipo cristalino. Por ser retirado da natureza, contém defeitos em sua estrutura, apresentando planos entrelaçados (ou enrolados) e também impurezas químicas tais como Fe e outros metais de transição (BERTHOLDO, 2001). Tal fato foi evidenciado por meio dos ensaios de TG/DTG e EDXRF. Avaliando-se as curvas TG/DTG do grafite (Figura 4.21), verificou-se que ele possui estabilidade térmica até temperaturas em torno de 600 °C (T_i onde $dm/dT \neq 0$), quando, sob atmosfera de ar, sua decomposição térmica é iniciada. Por ser constituído de carbono, reagiu com o O_2 da atmosfera de ar, liberando o volátil CO_2 . Esse evento (T_{pico} DTG em 852 °C) corresponde a uma perda de massa de 75,76 %. Após a T_f de decomposição térmica verificou-se que o material não apresentou nenhum evento de variação de massa, e, desse modo, sua

massa residual foi calculada. O grafite apresentou uma massa residual de 23,73%, revelando um teor de impurezas elevado. Um ensaio por EDXRF identificou basicamente a presença dos elementos Si, K e Fe. Apesar de elevado, esse teor residual é descrito pela especificação técnica do produto e o valor está de acordo com o limite máximo permitido.

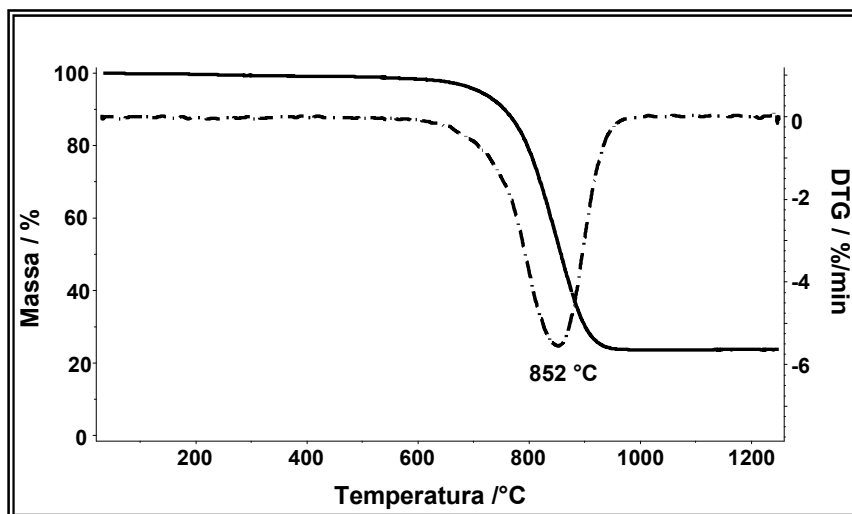


Figura 4.21. Curvas TG/DTG do grafite obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

O carbono, por ser um elemento leve, não é detectável pela técnica EDXRF, e pelo fato do grafite possuir alta estabilidade térmica, a técnica GC tornou-se inviável. Portanto, optou-se pela utilização da TG/DTG como técnica para caracterização do grafite no composto de borracha.

A decomposição térmica do grafite, sob atmosfera de ar, ocorreu em uma etapa única e bem definida. Porém, quando o composto de borracha é submetido às mesmas condições de ensaio, não é possível distingui-la separadamente, pois esta ocorre simultaneamente com a reação de decomposição térmica do carbonato. Uma única perda de massa foi observada entre 650 e 950 °C.

Experimentos desta natureza, em que ocorrem processos de decomposição térmica sobrepostos, podem ser separados modificando-se as condições experimentais, por exemplo, utilizando-se diferentes razões de aquecimento ou atmosferas de forno. No caso da modificação da atmosfera do forno, um dos componentes se decompõe sem sofrer influência pela atmosfera do gás de purga,

enquanto que para o outro, o processo térmico é influenciado. Para que fosse possível a separação do evento de decomposição térmica do grafite no composto de borracha, realizou-se um ensaio de TG/DTG do material em atmosfera de ar + CO₂, seguindo o princípio de Le Chatelier (Figura 4.22). Como o processo de decomposição térmica de carbonatos envolve a liberação do volátil CO₂, a presença da mesma substância (CO₂) na atmosfera do forno dificultou a ocorrência desta reação de decomposição. Observou-se que a Δm é similar para o ensaio em ar e ar + CO₂, apenas o intervalo de reação foi deslocado para temperaturas maiores. No ensaio em que foi utilizado ar como atmosfera de purga, a T_{pico} DTG de decomposição térmica do carbonato ocorreu em 817 °C, enquanto que para o ensaio em ar + CO₂ a T_{pico} DTG ocorreu em uma temperatura de 981 °C. O deslocamento desta reação revelou uma perda de massa distinta (T_{pico} DTG = 867 °C), não observada no ensaio realizado sob atmosfera de ar. Esta perda de massa se refere à decomposição térmica do grafite, sendo que, desta forma, foi possível a sua identificação no composto de borracha.

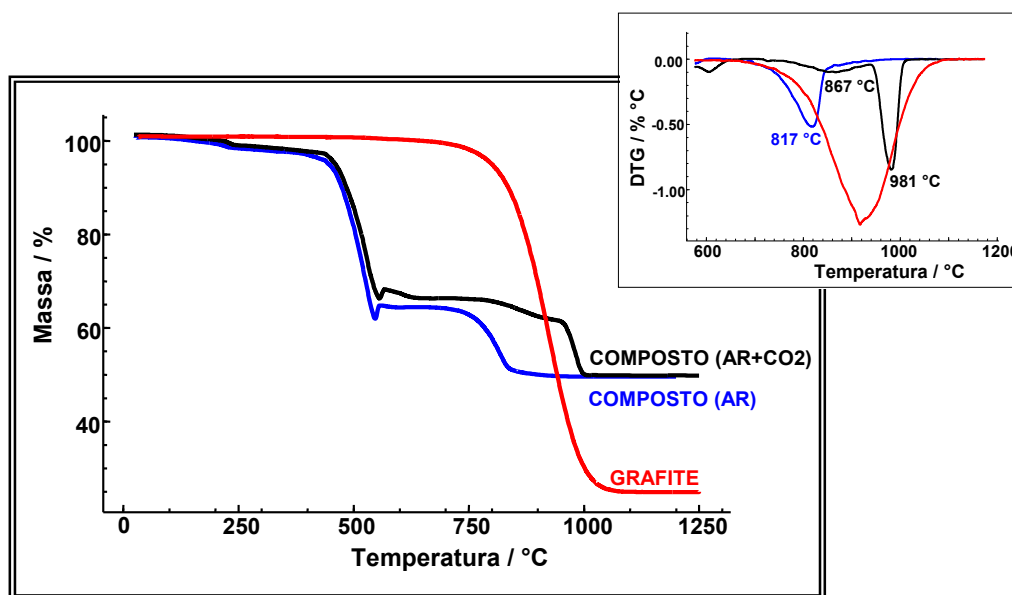


Figura 4.22. Sobreposição de curvas TG e DTG do grafite obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e ar + CO₂ a 10 °C/min.

Para determinação quantitativa de componentes em uma composição a partir de ensaios em TG/DTG, é necessário realizar o cálculo de variação de massa do evento térmico tanto do componente puro como do componente na composição.

Caso o componente puro apresente curvas cuja decomposição térmica seja total (100 %), o cálculo do teor do componente na composição é obtido diretamente a partir do valor de perda de massa. Caso a perda de massa envolvida seja parcial, como ocorre para o grafite, o teor desse componente no composto de borracha é calculado proporcionalmente em relação à perda de massa ocorrida para o componente puro. No caso do ensaio apresentado na Figura 4.22, a perda de massa associada à decomposição térmica do grafite no composto de borracha foi de 5,17 %. Calculando-se o teor de grafite no composto de borracha em relação à perda de massa do componente puro, ele representou uma variação de 99 %. Esta variação está similar ao teor nominal do composto original que é de 100 %.

4.6 Negro de fumo

Em um material polimérico, o teor de negro de fumo (NF) pode ser determinado quantitativamente por TG. Similarmente ao grafite, por ser constituído essencialmente por carbono e por possuir estabilidade térmica relativamente alta, não é detectável pela técnica EDXRF e GC.

Esta matéria-prima não se decompõe termicamente em atmosfera de N_2 , porém, em atmosfera de O_2 ou ar é convertida em CO_2 (MATOS; MACHADO, 2004). Esse comportamento é verificado na Figura 4.23. No ensaio efetuado sob atmosfera dinâmica de N_2 não é detectada nenhuma perda de massa relacionada à decomposição térmica, no entanto, quando o mesmo ensaio é realizado sob atmosfera dinâmica de ar, verificou-se uma etapa de perda de massa bem definida. Nesse mesmo ensaio observou-se uma pequena perda de massa (0,96 %) até aproximadamente 150 °C, relacionado à umidade do material. A etapa de decomposição térmica ocorreu entre 450 e 750 °C com T_{pico} DTG em 666 °C e $\Delta m = 97,70$ %. Uma massa residual de 1,07 % foi observada a 1200 °C.

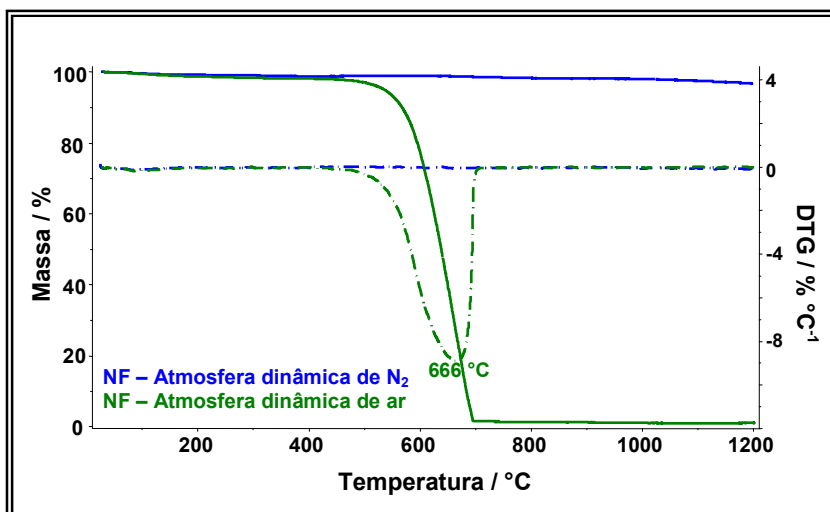


Figura 4.23. Curvas TG/DTG do negro de fumo obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e N_2 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ensaio de termogravimetria da blenda + NF e composto de borracha foram realizados e suas curvas TG/DTG comparadas com as do NF puro (Figura 4.24). Por meio da curva DTG, identificou-se a perda de massa referente ao NF na composição blenda + NF ($T_{\text{pico DTG}} = 614^\circ\text{C}$); porém não foi possível a separação de eventos nas curvas TG/DTG do composto de borracha, provavelmente em virtude do CO_2 formado ter sido consumido em uma reação de carbonatação (explicado posteriormente no subitem 4.9).

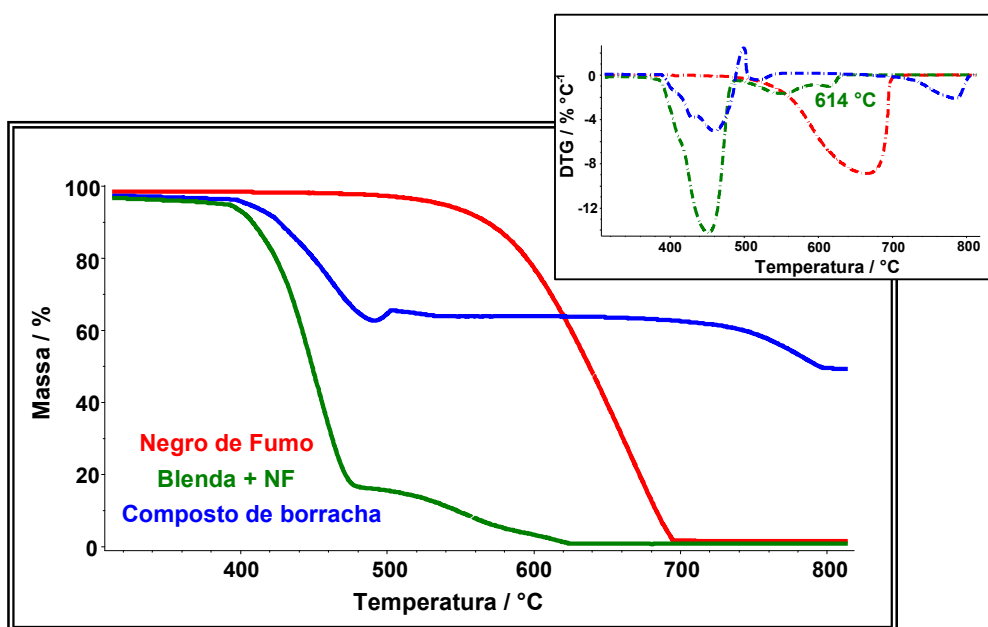


Figura 4.24. Sobreposição de curvas TG/DTG do negro de fumo, blenda + negro de fumo e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O negro de fumo é uma carga reforçante amplamente utilizada pela indústria da borracha. Existem inúmeras normas relacionadas a esta matéria-prima, incluindo desde aquelas referentes à nomenclatura e terminologia, amostragem e métodos estatísticos, até as associadas às suas propriedades e caracterização (morfologia, área superficial, dureza, densidade, etc.). As normas ASTM D6370 (2009) e E1131 (2003) descrevem a utilização da técnica TG/DTG para análises composicionais em compostos de borracha, e incluem a determinação quantitativa de negro de fumo. Ambas mencionam a utilização de diferentes atmosferas de purga (N_2 ou Ar, ar ou O_2) como metodologia para separação de polímero, negro de fumo (materiais oxidáveis) e cargas inorgânicas.

Partindo-se desse princípio, foram realizados ensaios combinando uma atmosfera inerte de N_2 para inicialmente eliminar os elementos mais leves e polímeros, e posteriormente, efetuar a troca do gás de purga para ar, com o objetivo de decompor termicamente o negro de fumo.

Com o objetivo de determinar a T_f de decomposição térmica das matérias-primas orgânicas SBR emulsão a quente, SBR emulsão a frio, resina hidrocarbônica e DPG, foram realizados ensaios de termogravimetria. Na Figura 4.25 estão ilustradas as curvas TG/DTG dessas matérias-primas, ensaiadas sob atmosfera dinâmica de N_2 . Verificou-se que os elastômeros SBR possuem a maior T_f de decomposição térmica (aproximadamente $550\text{ }^\circ\text{C}$), sendo esta temperatura suficiente, portanto, para decompor termicamente as matérias-primas orgânicas.

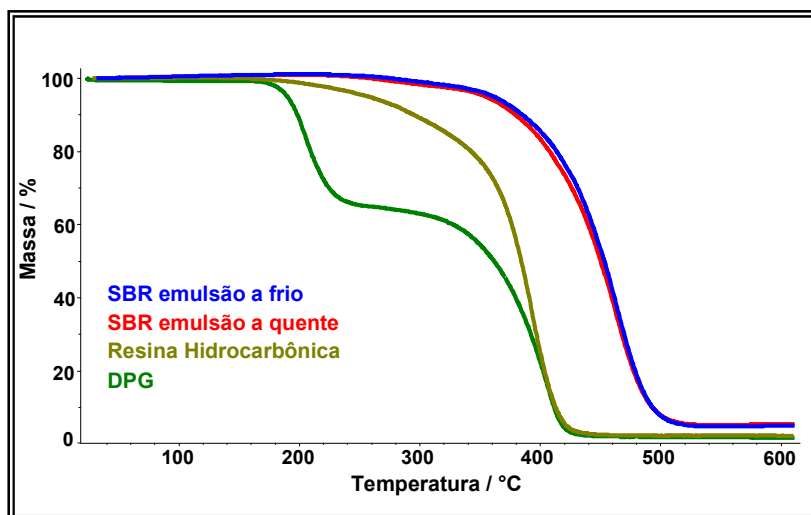


Figura 4.25. Sobreposição de curvas TG/DTG da SBR emulsão a frio, SBR emulsão a quente, DPG e resina hidrocarbônica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

O ensaio de termogravimetria do composto de borracha para determinação de negro de fumo foi realizado, portanto, aquecendo-se o material de 25 a 550 °C e posteriormente resfriado até 310 °C sob atmosfera dinâmica de N₂. Em seguida o material foi aquecido novamente até 1100 °C sob atmosfera dinâmica de ar. Utilizou-se uma razão de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min. Na Figura 4.26 observou-se que a perda de massa referente ao NF no composto de borracha não ficou evidente, ao contrário da composição blenda + NF na qual foi observada uma perda de massa com T_{pico} DTG em 639 °C. Porém, na curva TG/DTG do composto de borracha verificou-se um evento de ganho de massa que não ocorreu na composição blenda + NF. Esse ganho de massa se iniciou lentamente após a troca do gás de purga para ar (T_{pico} DTG em 491 °C).

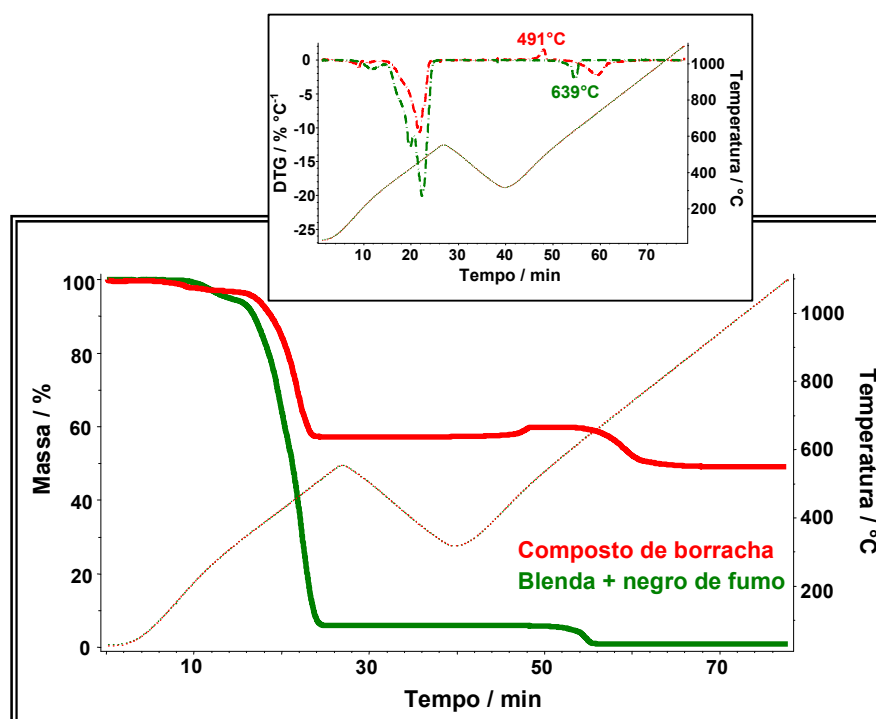


Figura 4.26. Sobreposição de curvas TG/DTG do composto de borracha e blenda + NF obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ e ar a 20 °C/min.

Mediante a esta observação constatou-se que poderia estar ocorrendo uma reação de carbonatação (formação de carbonato) a partir da reação do CaO proveniente da cal hidratada com o CO₂ gerado a partir da decomposição térmica do

NF. Detalhes sobre esta reação são abordados no subitem 4.9. Para comprovar esse fato, realizou-se uma mistura física de NF com cal hidratada e esta mistura foi submetida ao aquecimento sob as mesmas condições de ensaio. A mistura física apresentou o mesmo ganho de massa (T_{pico} DTG em 529 °C), enquanto que somente os componentes puros não evidenciaram esse tipo de evento (Figura 4.27).

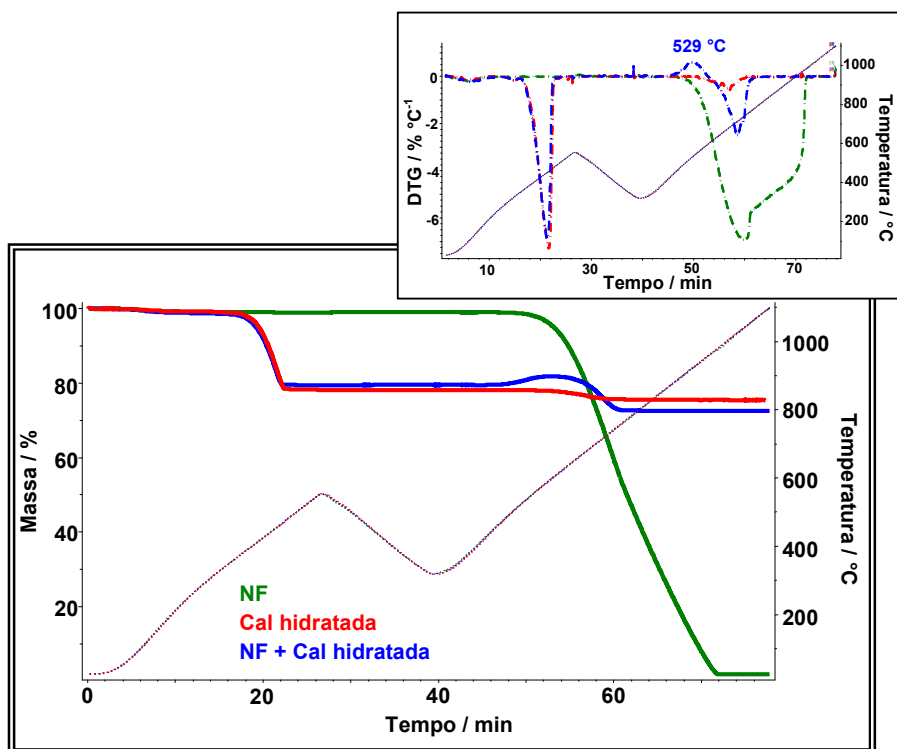


Figura 4.27. Sobreposição de curvas TG/DTG do NF, cal hidratada e mistura de NF + cal hidratada obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar a 20 °C/min.

Desse modo, a identificação do negro de fumo foi realizada indiretamente pela reação de formação do carbonato, assim como sua quantificação. O teor de negro de fumo na amostra foi calculado, porém esse teor apresentou-se menor que o valor teórico do material presente na composição. Reações competitivas de perda e ganho de massa podem ocorrer na mesma região de temperatura e a carbonatação ocorrer somente superficialmente, não atingindo as partes internas do material. Desta forma, realizou-se um ensaio no qual a razão de aquecimento da segunda etapa foi reduzida de 20 °C/min para 5 °C/min e a amostra de composto de borracha cortada em tamanhos menores (aproximadamente 1 mm²). Nestas condições, verificou-se que o ganho de massa foi maior em relação aos ensaios anteriores, indicando que a reação de carbonatação ocorreu de maneira mais lenta e

uniforme. Nas curvas TG/DTG da Figura 4.28, que ilustra esta nova condição, o ganho de massa no composto de borracha foi de 3,59 %. Comparado ao ganho de massa teórico calculado por estequiometria, o ganho de massa no composto de borracha representou uma variação de 102 %, estando, portanto, próximo ao teor do composto original (100 %).

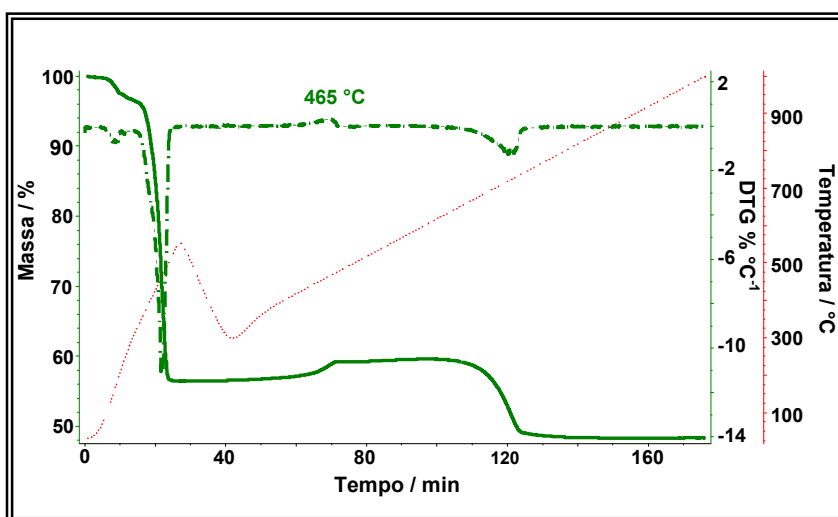


Figura 4.28. Curva TG/DTG do composto de borracha obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na segunda etapa de aquecimento.

Conforme mencionado no item 2.1.3.4.3, neste trabalho também foi avaliada a possibilidade de otimizar os ensaios que são realizados atualmente, visto que, a utilização de técnicas instrumentais permite a obtenção de resultados similares daqueles obtidos por métodos convencionais. Na curva TG/DTG da Figura 4.28, observou-se que, a partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorreram mais variações de massa. Isto significa que a partir desta temperatura foi possível obter a massa residual (teor de cinzas) do material. Nesse caso, o teor de massa residual a $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi calculado, e constatou-se que o valor obtido por meio da curva TG/DTG (48,44 %) é similar ao teor de cinzas obtido pelo método convencional - mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (48,24 %).

4.7 Óxido de zinco

O ZnO é uma matéria-prima que possui alta estabilidade térmica. As curvas TG/DTG (Figura 4.29) mostraram que na faixa de temperatura estudada (25 a $1250\text{ }^\circ\text{C}$) é termicamente estável, apresentando uma pequena perda de massa

(0,15 %) até uma temperatura de 150 °C, referente ao teor de umidade presente no material. Esta pode atingir valores de até 0,25 % quando obtido em um ensaio por metodologia convencional (estufa por 2 h a 105 °C).

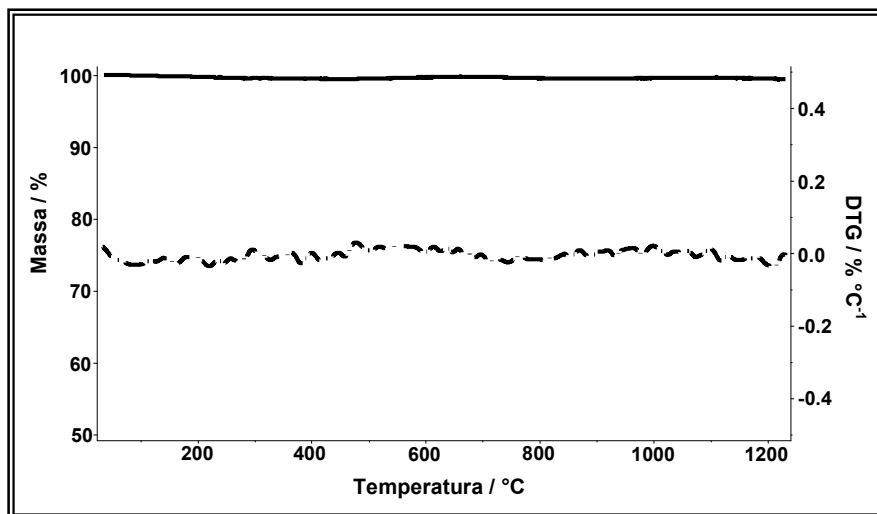


Figura 4.29. Curvas TG/DTG do ZnO obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

Em razão da alta estabilidade térmica e por ser um material inorgânico, não foi possível caracterizá-lo pelas técnicas TG/DTG e GC. A técnica EDXRF mostrou-se adequada visto que é uma técnica utilizada para identificação de elementos da tabela periódica de $_{11}\text{Na}$ a $_{92}\text{U}$, sendo o Zn pertencente à família dos metais de transição de número atômico 30. A identificação do elemento Zn nos ensaios de EDXRF do ZnO e do composto de borracha foi realizada por meio das linhas espectrais características K_{α} e K_{β} do elemento Zn. O resultado pode ser expresso em sistema metal ou óxido.

Nos ensaios por fluorescência de raios X, o preparo de amostras é um fator importante, visto que se trata de uma técnica que atinge apenas sua superfície. Habitualmente as amostras empregadas nos ensaios e submetidas ao equipamento estão no formato sólido, que por várias razões de ordem prática, são ideais para esse tipo de técnica de análise (SALVADOR, 2002). Apesar do composto de borracha estar na forma sólida, optou-se pela análise do material após calcinação, visto que, nas cinzas é possível obter uma maior uniformidade e representatividade do material. A utilização das cinzas também permite analisar somente a porção inorgânica da amostra.

Os resultados para o estudo quantitativo foram expressos utilizando o sistema óxido e os teores de ZnO para as diversas amostras de concentrações conhecidas foram corrigidos de acordo com os valores obtidos das cinzas. A Figura 4.30 mostra o espectro para o elemento Zn (linha espectral K_{α}) para as diferentes concentrações de ZnO. Observou-se uma relação de linearidade entre intensidade e concentração de ZnO.

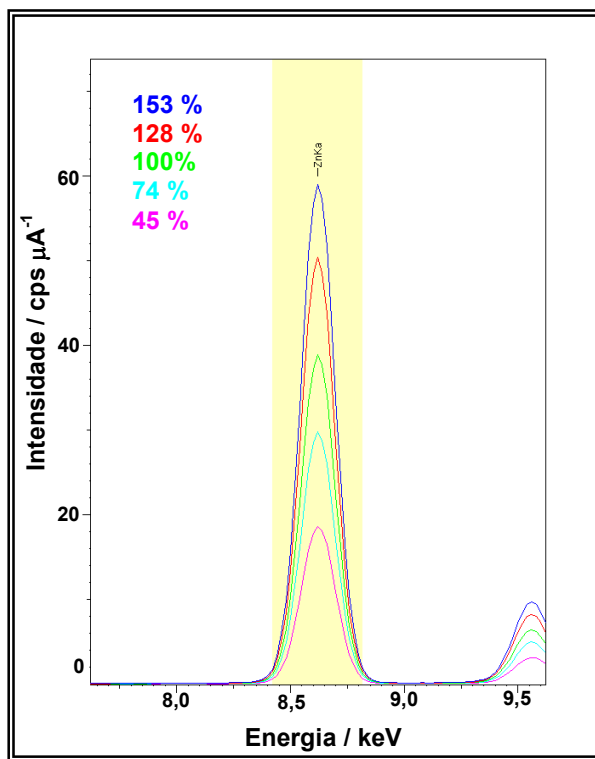


Figura 4.30. Sobreposição de espectros EDXRF para o elemento Zn (linha espectral K_{α}) das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de ZnO.

Na Tabela 4.13 estão expressos os dados relativos à intensidade em função da variação de concentração de ZnO, assim como os cálculos do desvio médio padrão e desvio para as cinco diferentes concentrações. Os dados de desvio relativo são inferiores ao limite de precisão do equipamento EDXRF (<1 %) (SETTLE, 1997), portanto, concluiu-se que as medidas não apresentaram variação significativa para uma mesma concentração.

No estudo de correlação entre intensidade e concentração de ZnO, constatou-se, por meio do valor de $p = 0$ e coeficiente de *Pearson* $r = 1,000$, que as variáveis apresentaram uma correlação perfeita e positiva.

A partir da construção da curva analítica obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 0,2823 x - 3,6694,$$

sendo x a intensidade e y a variação da concentração de ZnO.

A curva analítica (Figura 4.31) apresentou 99,93% de ajuste ao modelo de regressão linear ($r^2 = 0,9993$).

Tabela 4.13. Dados de intensidade para as diferentes concentrações de ZnO e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de ZnO (%)	Intensidade (cps/ μ A)	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
45	172,7680	0,2274	0,13
	173,0340		
	172,4008		
	173,7874		
	172,9802		
74	275,2113	0,4630	0,17
	276,7513		
	276,9057		
	276,1781		
	278,0373		
100	364,0486	1,8899	0,52
	359,2499		
	362,6523		
	367,7163		
	369,9938		
128	467,1680	0,9370	0,20
	471,7257		
	470,6434		
	469,3593		
	472,4718		
153	551,2452	1,0798	0,20
	550,1375		
	546,3203		
	550,9887		
	552,7678		

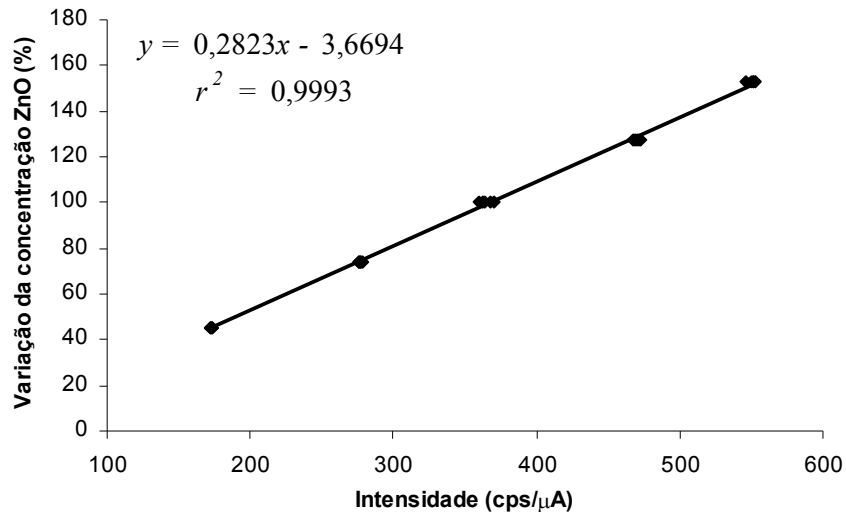


Figura 4.31. Curva analítica de intensidade vs. variação de concentração de ZnO.

Na Tabela 4.14 são apresentados os dados de compostos de borracha de lotes de produção. As concentrações calculadas por meio da equação da reta são iguais ou próximas ao teor do composto original (100%), com intervalo de previsão de 97 a 103 %.

Tabela 4.14. Dados de concentração de ZnO dos lotes de compostos de borracha de produção.

Amostra	Intensidade (cps)	Concentração (%)	Intervalo de previsão (nível de confiança de 95%)
Composto de produção (1)	365,5485	100	97 - 102
Composto de produção (2)	366,3544	100	97 - 102
Composto de produção (3)	369,3848	101	98 - 103

4.8 Sulfato de cálcio hemi-hidratado (Gesso)

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), quando aquecido, sofre desidratação e resulta na formação de diversos tipos de anidrita (CaSO_4) dependendo da faixa de temperatura de aquecimento (SANTANA, 2008). As curvas TG/DTG do gesso evidenciaram a eliminação da $\frac{1}{2}$ molécula de H_2O (hemihidrato) de desidratação a partir da temperatura de 65°C (Figura 4.32). Esse evento atingiu um máximo em 121°C (T_{pico} DTG), porém, observou-se que esta liberação é gradual até uma temperatura de aproximadamente 400°C . Segundo Santana (2008), na faixa de temperatura de 300 e 700°C obtém-se a anidrita II, um produto totalmente desidratado, insolúvel, com natureza mineralógica semelhante à anidrita natural. A perda de massa envolvida foi de $5,99\%$, e está próximo ao teor obtido por cálculo estequiométrico ($5,84\%$). Na faixa de temperatura de 500 a 1000°C observou-se uma segunda perda de massa com T_{pico} DTG em 678°C e $\Delta m = 1,92\%$ em virtude da eliminação de CO_2 proveniente de uma impureza de CaCO_3 presente na gipsita natural (matéria-prima precursora do gesso). No cálculo estequiométrico da perda de massa de $\frac{1}{2}$ molécula de água do gesso, levou-se em consideração esse teor de impureza, que equivale a $4,36\%$. A partir de 1100°C iniciou-se uma perda de massa que pode ser associada à decomposição térmica do CaSO_4 , na qual ocorre a formação de CaO livre (SANTANA, 2008).

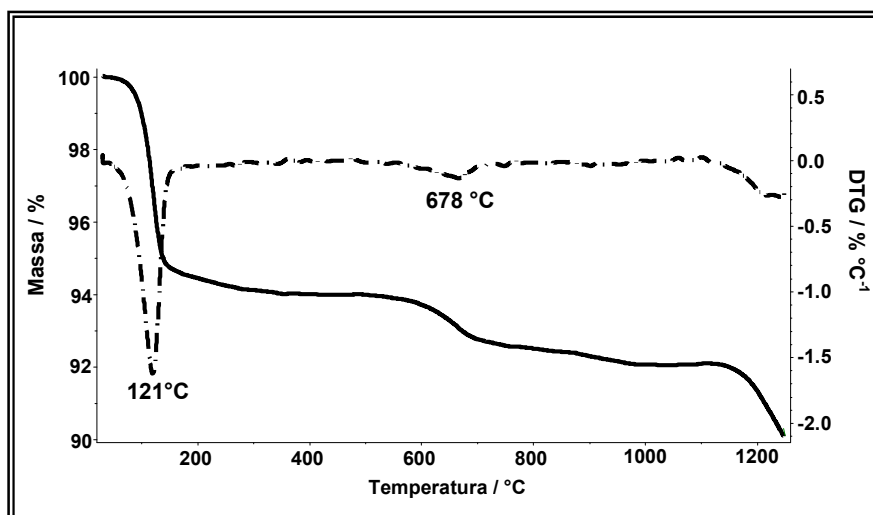


Figura 4.32. Curvas TG/DTG do gesso obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Comparando-se as curvas TG/DTG da composição blenda + gesso e composto de borracha com a curva TG/DTG do gesso, foi possível observar a T_{pico} DTG do evento de eliminação de $\frac{1}{2}$ molécula de H_2O (Figura 4.33). Porém, esse evento está deslocado para temperaturas mais altas para a composição blenda + gesso e composto de borracha, sendo esta mais alta para o composto de borracha (T_{pico} DTG blenda + gesso = $175,1^\circ\text{C}$ e T_{pico} DTG composto de borracha = $185,7^\circ\text{C}$). Esse fenômeno pode ser atrelado à maior dificuldade de eliminação de água do hemidrato, em virtude destas já serem composições carregadas.

Nesta mesma faixa de temperatura de desidratação do gesso, ocorreram perdas de massa relativas a outras matérias-primas que compõe o composto de borracha, como a cal hidratada e o negro de fumo. Em razão desse fato, a técnica TG/DTG não foi utilizada para quantificação do gesso, sendo utilizada como caráter qualitativo.

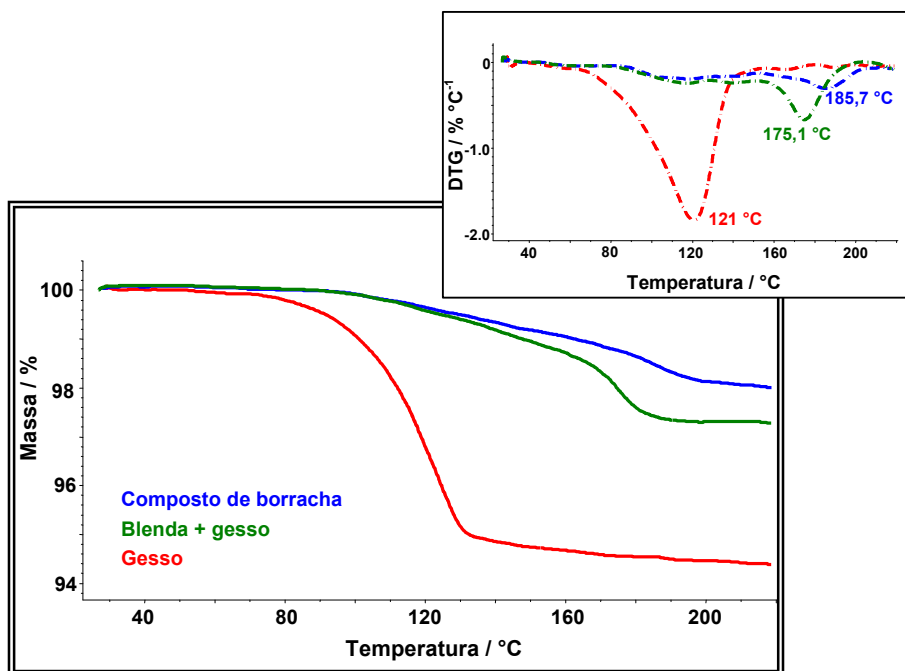


Figura 4.33. Curvas TG/DTG do composto de borracha, blenda + gesso e gesso obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os espectros de FTIR obtidos por meio da técnica ATR mostraram que as bandas de absorção características do gesso foram identificadas e estas mesmas absorções foram observadas no composto de borracha (Figura 4.34). As atribuições

prováveis das bandas de absorção características do gesso estão listadas na Tabela 4.15.

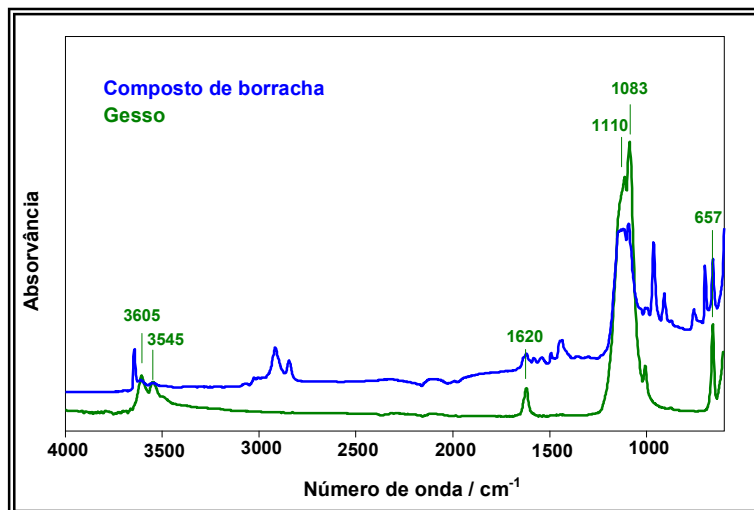


Figura 4.34. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho do gesso e composto de borracha.

Tabela 4.15. Atribuições prováveis das bandas de absorção características do gesso (SANTANA, 2008).

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo Vibracional
3605	OH	estiramento (ν)
3545		
1620	OH	deformação angular (δ)
1110	SO ₄	estiramento (ν)
1083		
657	SO ₄	deformação angular (δ)

Conforme mencionado anteriormente no item 4.2, o acessório *diamond* ATR pode ser utilizado para análises quantitativas em FTIR sem fazer o uso de bandas relativas. Para a análise quantitativa do gesso foi selecionada a banda de absorção com número de onda em 657 cm^{-1} referente ao grupo funcional SO₄, uma vez que para análises quantitativas em FTIR é recomendável a utilização de bandas definidas.

Na Figura 4.35 estão ilustrados os espectros obtidos dos compostos de borracha com diferentes concentrações de gesso, e na Figura 4.36 observou-se que a intensidade da banda selecionada está relacionada ao teor de gesso presente, conforme esperado pela lei de *Lambert-Beer*.

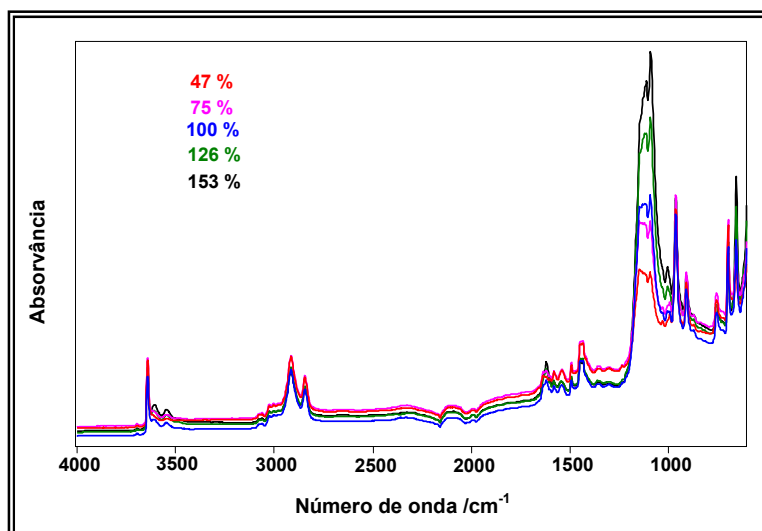


Figura 4.35. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de gesso.

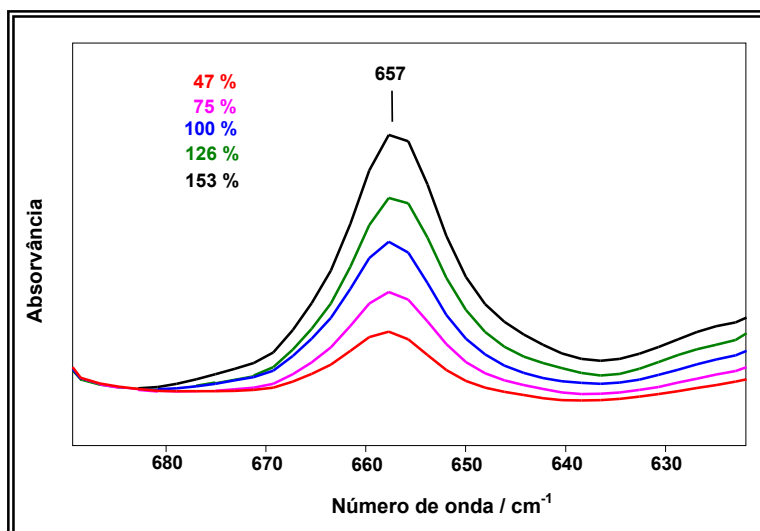


Figura 4.36. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de banda das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de gesso.

Na Tabela 4.16 estão expressos os valores de absorvância relativa para a banda de absorção em 657 cm^{-1} em função dos dados de variação de concentração de gesso no composto de borracha. O desvio relativo encontrado para as cinco medidas de cada concentração foi menor que os limites de precisão do espectrômetro FTIR ($\leq 2 \%$) (HORÁK; VÍTEK, 1978).

Observou-se uma correlação forte e positiva entre absorvância e variação de concentração de gesso (valor de $p = 0$ e $r = 0,994$).

Na Figura 4.37 está ilustrada a curva analítica de absorvância vs. variação da concentração de gesso, sendo que esta curva apresentou um coeficiente de determinação $r^2 = 0,9909$. A seguinte equação da reta é obtida:

$$y = 818,79 x + 2,4887,$$

sendo y o teor de gesso (%) a ser previsto e x a absorvância obtida do espectro da amostra de teor desconhecido.

Tabela 4.16. Dados de absorvância (banda de absorção em 657 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de gesso e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de gesso (%)	Absorvância (banda de absorção em 657 cm^{-1})	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
47	0,060	0,001	0,88
	0,058		
	0,057		
	0,058		
	0,059		
75	0,093	0,001	1,51
	0,092		
	0,097		
	0,095		
	0,100		
100	0,134	0,002	1,27
	0,129		
	0,133		
	0,125		
	0,133		
126	0,159	0,002	1,05
	0,149		
	0,155		
	0,155		
	0,153		
153	0,190	0,002	1,02
	0,187		
	0,186		
	0,195		
	0,184		

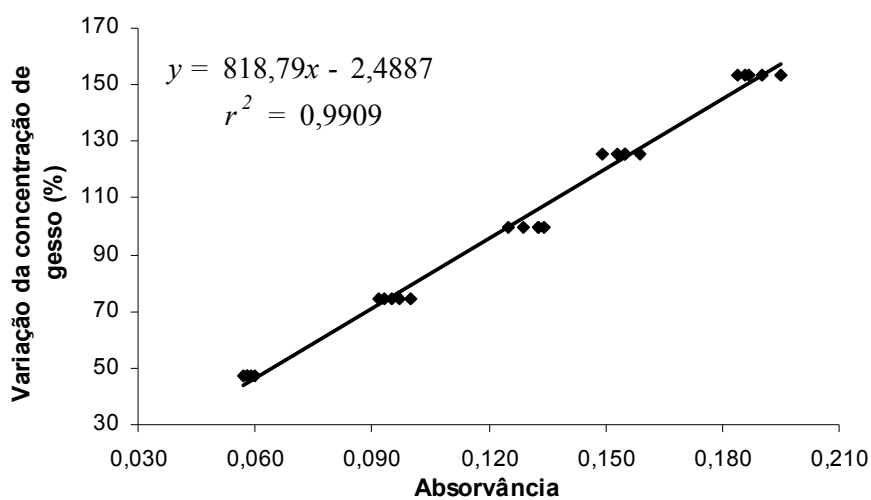


Figura 4.37. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 657 cm^{-1}) vs. variação da concentração de gesso.

Na Tabela 4.17 são apresentados os dados referentes aos lotes de compostos de produção. Esses lotes apresentaram concentrações médias de 98, 101 e 102 % de variação de gesso, sendo que, segundo o intervalo de previsão, estas concentrações previstas se encontram entre 90 (valor mínimo obtido para o lote 1) a 110 % (valor máximo obtido para o lote 3).

Tabela 4.17. Dados de concentração média (banda de absorção em 657 cm^{-1}) e intervalo de previsão dos compostos de borracha de lotes de produção.

Amostra	Absorvância (banda de absorção em 657 cm^{-1})	Concentração média (%)	Intervalo de previsão (nível de confiança de 95 %)
Composto de produção (1)	0,114	98	90 - 106
	0,128		
	0,128		
Composto de produção (2)	0,125	101	94 - 109
	0,129		
	0,126		
Composto de produção (3)	0,122	102	95 - 110
	0,131		
	0,131		

4.9 Hidróxido de cálcio (Cal hidratada)

A cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é uma matéria-prima obtida a partir da calcinação do calcário ou outras fontes de matérias-primas constituídas principalmente por CaCO_3 . O processo de decomposição térmica do CaCO_3 ocorre em temperaturas acima de $850/900\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse processo, o CO_2 é liberado e o CaO , comumente chamado de cal virgem, é isolado como produto final. Posteriormente, para a obtenção da cal hidratada, é promovida a reação do CaO com a H_2O (reação de hidratação) (KANAN, 2008). Quando a cal hidratada é submetida ao aquecimento, ocorre o processo inverso da hidratação, ou seja, há liberação de H_2O e formação de CaO como produto final.

Na Figura 4.38 estão ilustradas as curvas TG/DTG de uma amostra de cal hidratada. Observou-se uma perda de massa inicial de 1,39 % entre 25 e $150\text{ }^\circ\text{C}$ referente à umidade presente no material. O evento de liberação de H_2O , que corresponde à decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ocorreu em $433\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{pico}} \text{DTG}$) e corresponde à uma $\Delta m = 21,80\%$. Determinando-se esta perda de massa por

estequiometria, obteve-se um valor de 22,00 %, sendo esse valor próximo ao obtido por TG/DTG. No intervalo de temperatura de 500 a 800 °C verificou-se uma terceira perda de massa com $\Delta m = 3,67$ %, proveniente da liberação de CO_2 em virtude da decomposição térmica do CaCO_3 presente na composição da cal hidratada. Esse CaCO_3 forma-se espontaneamente (no ambiente), em razão de um processo lento de carbonatação.

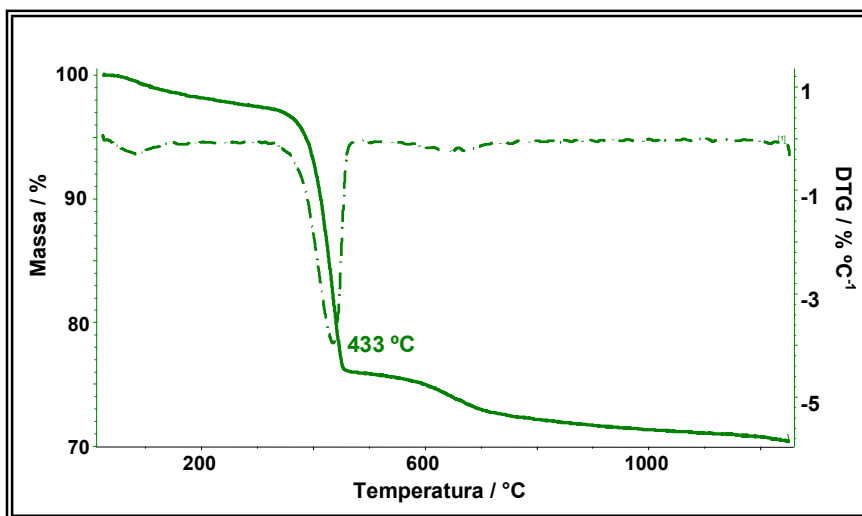


Figura 4.38. Curvas TG/DTG da cal hidratada obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a 10 °C/min.

Comparando-se as curvas TG/DTG da composição blenda + cal hidratada e composto de borracha com as curvas TG/DTG da cal hidratada, verificou-se que o evento de liberação de H_2O de hidratação ocorreu em faixas de temperaturas similares à decomposição térmica dos elastômeros. Com isso, o evento de liberação de H_2O foi visualizado na composição blenda + cal hidratada e composto de borracha somente por meio das curvas DTG (Figura 4.39). A uma temperatura de aproximadamente 500 °C observou-se que ocorreu um pequeno ganho de massa na composição blenda + cal hidratada (3,8 %) e composto de borracha (3,0 %). Esse ganho de massa foi proveniente da reação de carbonatação que ocorreu entre o CaO e o CO_2 gerado a partir da decomposição térmica dos compostos orgânicos e NF, resultando na formação de CaCO_3 . Na engenharia civil, a carbonatação é um termo utilizado para designar reações de cura que ocorrem nas argamassas à base de cal. No processo, a cal hidratada presente na argamassa fresca reabsorve o CO_2 presente no ar e se transforma em CaCO_3 , resultando em um aumento da

resistência mecânica da argamassa (KANAN, 2008). Posteriormente, observou-se nas curvas TG/DTG que esse carbonato sofreu decomposição térmica, com eliminação de CO_2 . Esse fato foi evidenciado pela perda de massa a uma temperatura de $732\text{ }^\circ\text{C}$ (T_{pico} DTG), visto que carbonatos de cálcio decompõem-se em temperaturas entre 650 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, nas condições de ensaio utilizadas (MATOS; MACHADO, 2004). Além do CaCO_3 proveniente da reação de carbonatação, esse componente está presente na cal hidratada e também no gesso.

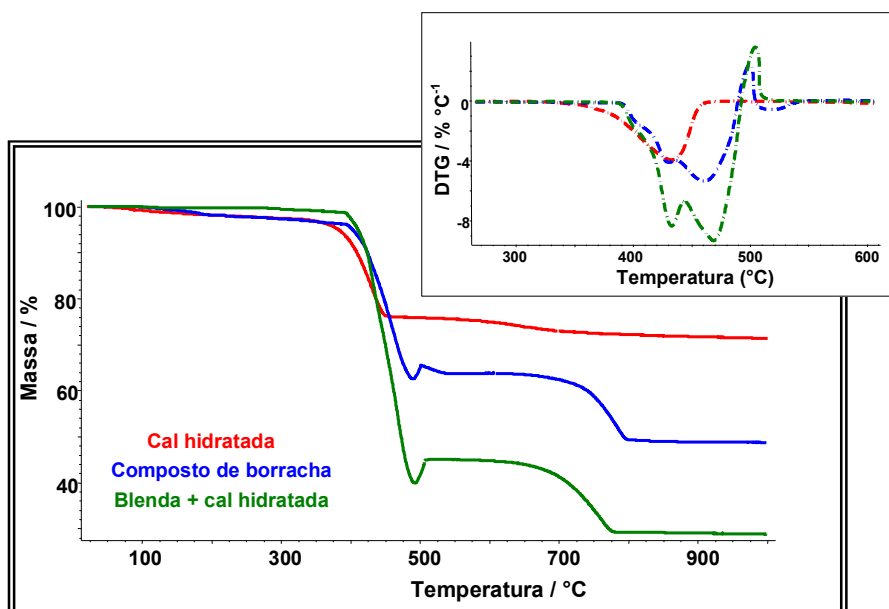


Figura 4.39. Curvas TG/DTG da cal hidratada, blenda + cal hidratada e composto de borracha obtidas sob atmosfera dinâmica de ar a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Em virtude de ocorrerem reações em faixas de temperaturas similares, conforme mencionado anteriormente, as curvas TG/DTG não foram utilizadas para quantificação da cal hidratada no composto de borracha.

Para a quantificação da cal hidratada foi utilizada a técnica FTIR. Na Figura 4.40 está ilustrado o espectro da cal hidratada obtido por ATR, comparativa com o espectro do composto de borracha. No espectro da cal hidratada observou-se a presença de uma banda de absorção de maior intensidade a 3641 cm^{-1} atribuída a vibrações de estiramento de grupos hidroxilas. Outras bandas de menor intensidade (1443 e 874 cm^{-1}) foram identificadas e atribuídas ao estiramento de grupos carbonato (BRINGEL, 2007). No espectro do composto de borracha verificou-se a

presença da banda de absorção de maior intensidade (3641 cm^{-1}). As demais bandas da cal hidratada não foram observadas em virtude da sobreposição de bandas de outros grupos de maior intensidade.

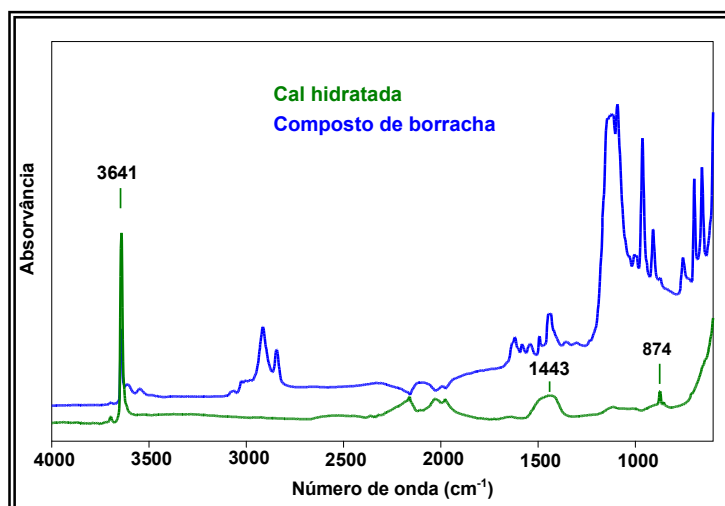


Figura 4.40. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho da cal hidratada e composto de borracha.

Para a quantificação da cal hidratada no composto de borracha, os espectros dos compostos de borracha com diferentes concentrações de cal foram obtidos (Figura 4.41). Conforme esperado pela lei de *Lambert-Beer*, a absorvância da banda de absorção em 3641 cm^{-1} está relacionada ao teor de cal hidratada presente (Figura 4.42).

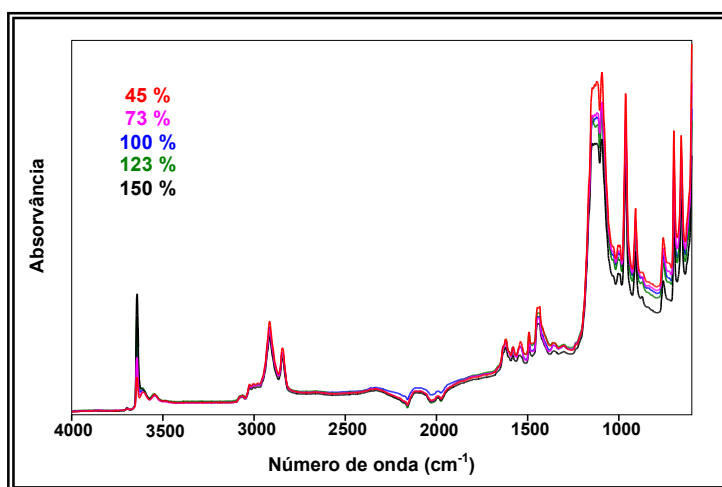


Figura 4.41. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de cal hidratada.

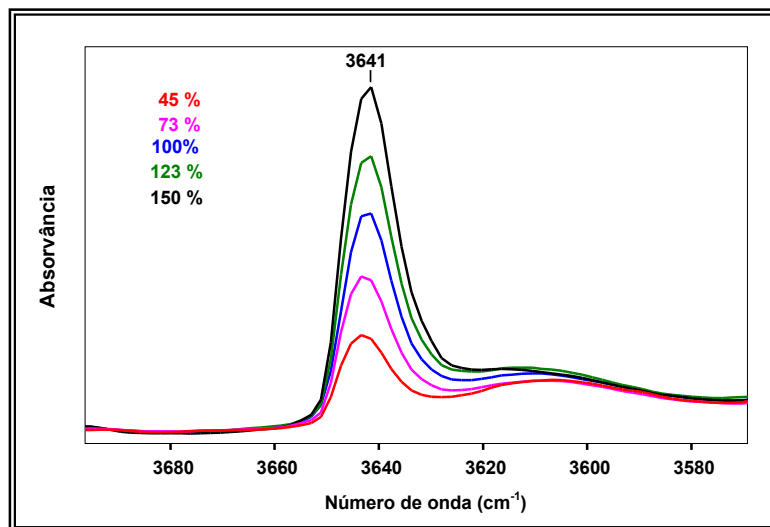


Figura 4.42. Sobreposição de espectros de absorção no infravermelho com atribuição de banda das amostras de compostos de borracha com diferentes concentrações de cal hidratada.

Os valores de absorvância para a banda de absorção em 3641 cm^{-1} em relação à variação da concentração de cal hidratada no composto de borracha são apresentados na Tabela 4.18. Os dados não apresentaram variação significativa para as cinco medidas de cada concentração, pois o desvio relativo encontrado foi menor que os limites de precisão do equipamento FTIR ($\leq 2\%$) (HORÁK; VÍTEK, 1978).

Constatou-se a existência de uma correlação forte e positiva entre as variáveis ($p = 0$ e $r = 0,996$). A curva analítica de absorvância vs. variação de concentração de cal hidratada (Figura 4.43) apresentou 99,23% de adequação ao modelo de regressão linear e a equação da reta correspondente é:

$$y = 0,0015x - 0,0028,$$

em que y é o teor de cal hidratada (%) a ser previsto e x a absorvância obtida do espectro da amostra de teor desconhecido.

Tabela 4.18. Dados de absorvância (banda de absorção em 3641 cm^{-1}) para as diferentes concentrações de cal hidratada e cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo.

Varição da concentração de cal hidratada (%)	Absorvância (banda de absorção em 3641 cm^{-1})	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
45	0,067	0,001	1,80
	0,067		
	0,068		
	0,062		
	0,063		
73	0,109	0,002	1,75
	0,100		
	0,107		
	0,109		
	0,111		
100	0,162	0,002	1,33
	0,155		
	0,150		
	0,157		
	0,160		
123	0,181	0,002	1,25
	0,189		
	0,185		
	0,194		
	0,192		
150	0,223	0,001	0,48
	0,225		
	0,223		
	0,222		
	0,228		

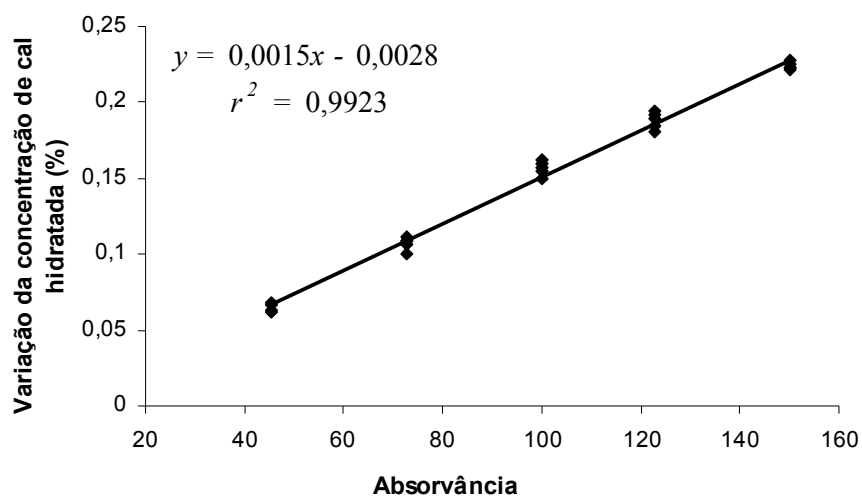


Figura 4.43. Curva analítica de absorvância (banda de absorção em 3641 cm^{-1}) vs. concentração de cal hidratada.

Os dados de compostos de borracha de lotes produção estão listados na Tabela 4.19. As concentrações previstas a partir da equação da reta se encontram entre 90 % (valor mínimo para o lote 3) e 107 % (valor máximo para o lote 1) de variação de cal hidratada, de acordo com o intervalo de previsão.

Tabela 4.19. Dados de concentração média (banda de absorção em 3641 cm^{-1}) e intervalo de previsão dos lotes de compostos de borracha de produção.

Amostra	Absorvância (banda de absorção em 3641 cm^{-1})	Concentração média (%)	Intervalo de previsão (nível de confiança de 95 %)
Composto de produção (1)	0,151 0,148 0,152	102	92 - 107
Composto de produção (2)	0,147 0,15 0,15	101	91 - 106
Composto de produção (3)	0,148 0,147 0,148	100	90 - 106

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo do trabalho foi alcançado, visto que a metodologia desenvolvida qualificou e quantificou todos os componentes presentes na formulação do composto de borracha. As seguintes considerações são feitas:

- Por meio do perfil de decomposição térmica (curvas TG/DTG) pode-se realizar um monitoramento desses materiais quanto à estabilidade térmica e demais fenômenos atrelados a variações de massa;

- As técnicas utilizadas apresentaram-se adequadas para análise quantitativa, uma vez que todos os componentes foram quantificados com boa precisão;

- Os resultados da análise quantitativa dos compostos de borracha de produção indicaram que os lotes ensaiados foram produzidos de acordo com a formulação especificada;

- É possível eliminar o ensaio de determinação do teor de cinzas (atualmente realizado em mufla), pois esse mesmo resultado pode ser obtido diretamente por meio de um único ensaio de TG/DTG em atmosfera de $N_2 + ar$.

O esquema da Figura 5.1 resume a metodologia desenvolvida, com os respectivos ensaios utilizados para a análise composicional do composto de borracha.

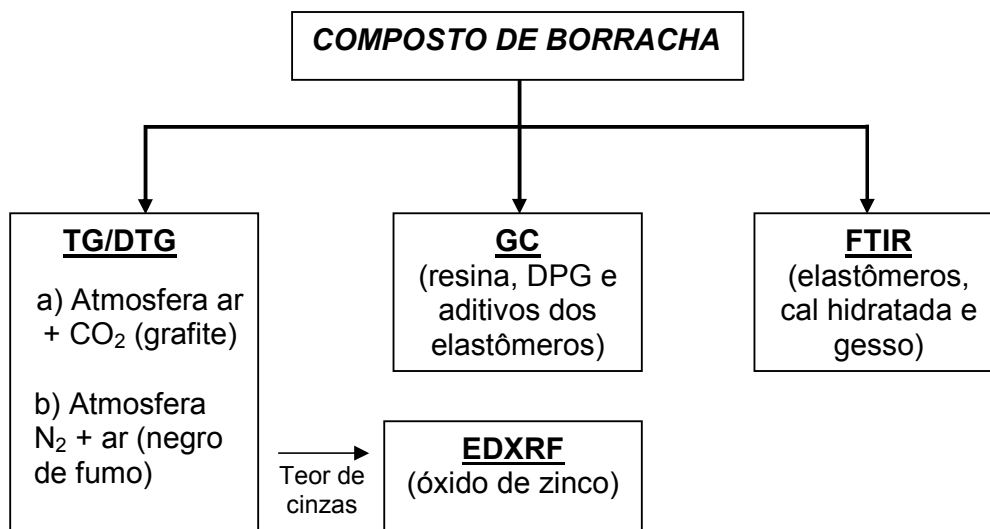


Figura 5.1 Esquema representativo da metodologia desenvolvida para análise composicional do composto de borracha

6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Otimizar a metodologia para os ensaios de TG/DTG, combinando as atmosferas de N₂, ar e CO₂ em um único ensaio;

- Avaliar e definir as especificações de variação de concentração para cada componente do composto de borracha com o objetivo de utilizar a metodologia para controle de qualidade de recebimento;

- Utilizar a metodologia desenvolvida neste trabalho como base para as outras formulações de compostos de borracha utilizadas na produção de revestimentos de embreagem.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ¹

AGULLÓ, N.; BORRÓS, S. Qualitative and quantitative determinations of the polymer content in rubber formulations. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.67, p.513-522, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM E0473-08**: Standard terminology relating to thermal analysis. West Conshohocken: ASTM International, 2008. 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM D6370-99**: Standard Test Method for Rubber - Compositional analysis by thermogravimetry (TGA). West Conshohocken: ASTM International, 1999. 4p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM E1131-03**: Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. West Conshohocken: ASTM International, 2003. 4p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM E2040-08**: Standard test method for mass scale calibration of thermogravimetric analyzers. West Conshohocken: ASTM International, 2008. 3p.

BARBIN, W.W.; RODGERS, M.B. The science of rubber compounding. In: MARK, J.E.; ERMAN, B.; EIRICH, F.R., eds. **Science and technology of rubber**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1994. p.465.

BERTHOLDO, R. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. Curitiba, 2001. 135p. Dissertação de Mestrado – Setor de Ciências Exatas - Química - Universidade Federal do Paraná.

BEZZAZI, M.; KHAMLIHI, A.; JABBOURI, A.; REIS, P.; DAVIM J.P. Experimental characterization of frictional behaviour of clutch facings using Pin-on-disk machine. **Materials & Design**, v.28, p.2148–2153, 2007.

BIJWE, J. Composites as friction materials: recent developments in non-asbestos fiber reinforced friction materials: a review. **Polymer Composites**, v.18, n.3, p.378-396, 1997.

BOONSTRAN, B.B. Fillers: carbon black and nonblack. In: MORTON, M. **Rubber technology**. 2.ed. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1973. p.51-52.

BRINGEL, R.M. **Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos**. Fortaleza, 2007. 174p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química Inorgânica - Universidade Federal do Ceará.

¹ As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002 preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- BRYDSON, J.A. **Rubbery materials and their compounds**. London, New York: Elsevier Applied Science, 1988. p.5, 401, 411.
- BUDEMBERG, E.R. **Fundamentos à formulação da borracha**: módulo I. S.I.: Budemberg Tecnologia de Elastômeros, 1996, p.74. [Apostila].
- CHAN, D.; STACHOWIAK, G.W. Review of automotive brake friction materials. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal Automobile Engineering**, v.218, n.9, p.953–966, 2004.
- CHAUVEAU, S.; HAMON, M.; LELEU, E. Separation and identification of various vulcanization agents and antioxidants in two types of rubber by chromatographic and spectrometric methods. **Talanta**, v.38, n.11, p.1279-1283, 1991.
- CHUI, Q.S.H., coord. **Curso de estatística básica aplicada à análise química**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1997. p.77–78.
- CIN AQI/IAE/CTA. **Apostila sobre identificação de elastômeros**. São José dos Campos, 2000. p.3-7,12-14. [Apostila].
- COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 4.ed. Campinas: Unicamp, 1990. p.13.
- COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos da cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2006. p.203, 204, 213.
- CONANT, F.S. Physical testing in vulcanizates. In: MORTON, M. **Rubber technology**. 2.ed. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1973. p.114-115.
- CORISH, P.J. The science of rubber compounding. In: MARK, J.E.; ERMAN, B.; EIRICH, F.R., eds. **Science and technology of rubber**. San Diego, London: Academic Press, 1994. p.545.
- COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R.; FURTADO, C.R.G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v.13, n.2, p.125-129, 2003.
- DREXL, H.J. **Motor vehicle clutches**: function and design. Munique: Moderne Industrie, 1998. p.5.
- DUTRA, R.C.L.; DINIZ, M.F.; RIBEIRO, A.P.; LOURENÇO, V.L.; CASSU, S.N.; AZEVEDO, M.F.P. Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FTIR. **Polímeros**, v.14, n.5, p.334-338, 2004.
- EGGLESTON, D. **Automotive friction materials**. S.I.: EURAC, 2000. p.7, 9. (EURAC Technical Bulletin, 00010433).
- FERNÁNDEZ-BERRIDI, M.J.; MUGICA, N.G.A.; BERNICOT, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. **Thermochimica Acta**, v.444, p.65–70, 2006.
- FLEXSYS. **Perkacit DPG**: N, N' Difenilguanidina. S.I.: FLEXSYS, 2000. p.1. [Especificação técnica].

GINIC-MARKOVIC, M.; CHOUDHURY, N.R.; DIMAPOULOS, M.; WILLIAMS, D.R.G.; MATISONS, J. Characterization of elastomer compounds by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.316, p.87-95, 1998.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – parte II. **Cerâmica**, v.34, n.225, p.163-164, 1988.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, n.121, p.17-24, 1980.

GLOBAL PRODUCTIVITY SOLUTIONS. **Apostila de treinamento de ferramentas avançadas de desenvolvimento de produto**. São Paulo, 2009. p.1-21. [Apostila].

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal analysis**: fundamentals and application to polymer science. 2.ed. Chichester: John Willey, 1999. p.68.

HIBBS, J. Styrene-butadiene rubbers. In: OHM ROBERT, F., ed. **The Vanderbilt rubber handbook**. 13.ed. Norwalk: R.T. Vanderbilt company, 1990. p.54.

HORÁK, M.; VÍTEK, A. **Interpretation and processing of vibrational spectra**. London, New York: John Willey, 1978. p.81-83.

JACKO, M.G.; TSANG, P.H.S.; RHEE, S.K. Automotive friction materials evolution during the past decade. **Wear**, v.100, p.530-515, 1984.

JENKIS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. New York: John Willey, 1988. p.59, 63. (Chemical analysis, v.99).

KANAN, M.I. **Manual de conservação e intervenção em argamassas e revestimentos à base de cal**. Brasília: IPHAN/Programa Monumenta, 2008. 172p. (Caderno técnico, 8).

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO Jr., S.V., ed. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.20-22, 31.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise técnica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. p.219-221, 151-153, 160.

KNAPPE, S.; URSO, C. Application of thermal analysis in the rubber industry. **Thermochimica Acta**, v.227, p.35-42, 1993.

LATTIMER, R.P.; HARRIS, R.E.; RHEE C.K. Identification of organic additives in rubber vulcanizates using mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.58, p.3188-3195, 1986.

LEE, Y.S.; LEE, W.; CHO, S.; KIM, I.; HA, C. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: a model study on NR/SBR/BR system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.85-94, 2007.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S.V., ed. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.

MELLAWATI, J.; SUMARTI M.; MENRY, Y.; SURTIPANTI, S. Application of X-ray fluorescence spectrometry in multielemental analysis of rubber samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v.54, p.881-885, 2001.

MISKOLCZI, N.; NAGY, R.; BARTHA, L.; HALMOS, P.; FAZEKAS, B. Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry as multielemental analysis to determine the elemental composition of crumb rubber samples. **Microchemical Journal**, v.88, p.14-20, 2008.

NETO, R.B. Raios X. In: CANEVAROLO Jr., S.V., ed. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.41-42.

NEWMAN, L.B. **Friction materials**: recent advances. Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1978. cap.1, p.1. (Chemical technology review, n.100).

NORMAN, D.T. Rubber grade carbon blacks. In: OHM ROBERT, F., ed. **The Vanderbilt rubber handbook**. 13.ed. Norwalk: R.T. Vanderbilt company, 1990. p.399.

OTHMER, D.F.; KIRK, R.E. **Encyclopedia of chemical technology**. 4.ed. New York, Chichester: Wiley-Interscience, 1992. v.4, p.523-525.

PETROFLEX. **SBR**: Styrene butadiene rubber. S.I.: PETROFLEX, 2004. p.1. [Especificação técnica].

PETROQUÍMICA UNIÃO. **Resina hidrocarbônica**. São Paulo: PETROQUÍMICA UNIÃO, 2003. p.1-3. [Especificação técnica].

REES, D.G. **Essential statistics**. 3.ed. London: Chapman and Hall, 1995. p.161, 162.

SALTMAN, W.M. Styrene-butadiene rubbers. In: MORTON, M. **Rubber technology**. 2.ed. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1973. p.178–185.

SALVADOR, V.L.R. **Introdução à técnica de espectrometria de fluorescência de raios X**. São Paulo: Shimadzu do Brasil, 2002. p.8. [Apostila].

SANCHES, N.B. **Avaliação da aplicabilidade de técnicas FTIR e análise térmica à caracterização e quantificação de elastômeros**. São José dos Campos, 2009. 164p. Tese de Mestrado - Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Física e Química dos Materiais Aeroespaciais - Instituto Tecnológico Aeronáutico.

SANCHES, N.B.; DINIZ, M.F.; ALVES, L.C.; DUTRA, J.C.N.; CASSU, S.N.; AZEVEDO, M.F.P.; DUTRA, R.C.L. Avaliação da aplicabilidade de técnicas FTIR de reflexão (UATR) e de transmissão para a determinação do teor de acrilonitrila (NA) em NBR. **Polímeros**, v.18, n.3, p.249-255, 2008.

SANCHES, N.B.; DINIZ, M.F.; REIS, T.B.; CASSU, S.N.; DUTRA, R.C.L. Avaliação do uso de técnicas PIR-G/FT-IR para caracterização de elastômeros. **Polímeros**, v.16, n.3, p.211-216, 2006.

SANTANA, D.M.F. **Estudo de obtenção de água do processo de desidratação da gipsita na produção de gesso**. Recife, 2008. 104p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Pernambuco.

SANTOS, L.M.N.; PRACIDELLI, S. **Matérias-primas**. São Bernardo do Campo: Escola Senai Mário Amato, 1992. p.76, 86, 110. [Apostila].

SENAI. Escola Mário Amato. **Cromatografia**. São Bernardo do Campo, 2006. p.11-14. [Apostila].

SETTLE, F.A., ed. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall PRT, 1997. p.127, 270, 461-462, 467-468.

SHAVER, R. Clutch friction materials. In: _____, ed. **Manual transmission clutch systems**. Warrendale: SAE International, 1997. cap.12, p.131-144. (Society of Automotive Engineers - Publications AE, 17)

SHIMADZU DO BRASIL. **Espectrômetro de fluorescência de raios-x por energia dispersiva**: EDX 720. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectrometros/raios-x/eds/edx-720.aspx>. Acesso em: 09 out. 2010.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1998. p.67, 74.

SMITHS. **DurasamplIR II ATR accessory user's guide**. Danbury: Smiths Detection, 2002. p.13.

SOUZA, T.F.; ARAÚJO, S.P.; LIMA, R.F.S.; MELO, J.V. Análise da composição química de minerais pertencentes ao grupo dos feldspatos na região do Seridó. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47, Natal, 2007. **Resumos**. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/4/4-535-400.htm>. Acesso em: 20 out. 2010.

STEPHENS, H.L. The compounding and vulcanization of rubber. In: MORTON, M. **Rubber technology**. 2.ed. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1973. p.22.

TEDESCO, A.; PIEROZAN, N.S.; SANTIN, C.K. Contribuição do TGA para análise quantitativa em compostos de NR/SBR. **Borracha Atual**, ano.8, n.52, p.42-44, 2004.

TRIOLA, M.F. **Introdução à estatística**. In: _____. 10.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. p.4, 411-412, 429, 434, 444-447.

TURI, E.A., ed. **Thermal characterization of polymeric materials**. 2.ed. San Diego, Academic Press: Academic Press, 1997. 2v.

- VARIAN. **ChromatoProbe user's guide**. California: Varian Associates, 1998. p.5.
- VIEIRA, E.R.; PIEROZAN, N.J.; SOARES, R.D.; JARDIM, A.P.N. Cromatografia gasosa e suas aplicações para as indústrias de borracha, plástico, adesivos e aditivos. In: JORNADAS LATINO-AMERICANAS DE TECNOLOGIA DA BORRACHA, 9. Anais. Porto Alegre, 2007.
- VIMALASIRI, P.; HAKEN, J.K.; BURFORD, R.P. Chromatographic analysis of elastomer antidegradants and accelerators. **Journal of Chromatography**, v.300, p.303-355, 1984.
- VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. p.160-161, 394, 396.
- WANG, F.C.-Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. I Plasticizers. **Journal of Chromatography**, v.883, p.199-210, 2000.
- WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York: Willey, 1985. p.1, 52-53.
- WIEBECK, H.; ESPER, F.; FEIJÓ, A.C. **Tecnologia da borracha**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002. p.23, 23, 43. [Apostila].
- YAMAMOTO, M.K. **Modelagem, simulação e desenvolvimento de sistema de acionamento de embreagem**. São Paulo, 2000. p 9 -11. Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.
- ZF DO BRASIL. **Embreagem: conceitos e funções**. São Bernardo do Campo: ZF do Brasil, 2005. p.20. [Apostila Técnica].
- ZF DO BRASIL. **Visão funcional do revestimento de embreagem: apresentação técnica**. São Bernardo do Campo: ZF do Brasil, 2009.

APÊNDICE A – Cálculos de desvio médio padrão e desvio relativo

Quando um pequeno número de experimentos (≤ 10) é realizado, recomenda-se empregar a mediana ao invés da média em cálculos estatísticos (HORÁK; VÍTEK, 1978). O desvio relativo foi determinado por meio da Equação 1 (SANCHES, 2009):

$$\text{Desvio relativo (\%)} = \left(\frac{\hat{\sigma}_{\mu}}{\mu} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

sendo $\hat{\sigma}_{\mu}$ o desvio médio padrão e μ o valor mediano. O desvio médio padrão é a medida da precisão da mediana (resultado obtido por meio do tratamento de um número finito de medidas as quais foram repetidas sob condições idênticas). Foi calculado por meio da Equação 2:

$$\hat{\sigma}_{\mu} = \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 2}$$

sendo $\hat{\sigma}$ o desvio padrão e n o número de experimentos. O desvio padrão é a medida quantitativa da precisão de cada medida individual, e foi calculado por meio da Equação 3:

$$\hat{\sigma} = K_R \times R \quad \text{Equação 3}$$

sendo K_R o coeficiente utilizado de acordo com o número de experimentos e R a diferença entre o maior e menor valor do conjunto de experimentos ($R = X_n - X_1$) Equação 4. Na Tabela 1 estão listados os valores do coeficiente (K_R) para um determinado número de experimentos (n).

Tabela 1. Valores de coeficiente (K_R) para um determinado número de experimentos (n).

n	K_R	n	K_R	n	K_R
2	0,886	5	0,430	8	0,351
3	0,591	6	0,395	9	0,337
4	0,486	7	0,370	10	0,325

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Carina Kiomi Oushima Misawa

Local e data de nascimento: São Paulo, 19 de abril de 1980

2. EDUCAÇÃO

2º Grau - Técnico em Cerâmica
Senai Mario Amato (1995 – 1998)

Bacharelado com Atribuições Tecnológicas em Ciências – Química
Faculdade São Bernardo (1999 – 2002)

Licenciatura em Ciências – Química
Faculdade São Bernardo (1999 – 2002)

3. OCUPAÇÃO

Escola Politécnica de Metalurgia e Materiais da Universidade de São Paulo
Período: Fev.99 a Jul.00
Área: Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
Função: Estagiária técnica em cerâmica

ZF do Brasil – Divisão Sachs
Área: Engenharia de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais de Fricção
Primeira função: Estagiária em química
Período: Jul.00 a Jan.03
Última função: Analista de desenvolvimento de produto
Período: Jan.03 a data atual

4. CURSOS DE APERFEIÇOAMENTO

Ferramentas avançadas de desenvolvimento de produto – GPS (Global Productivity Solutions) – 56 h (2009).

Resolução de problemas e tomada de decisão – Kepner and Tregoe – 16 h (2009).

Espectrometria de fluorescência de raios X – Shimadzu do Brasil – 16 h (2008).

Planejamento de experimentos – Statsoft South America – 21 h (2008).

Introdução à análise Térmica – Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos – Instituto de Química da Universidade de São Paulo - 60h (2008).

Projetos em Análise Térmica – Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos – Instituto de Química da Universidade de São Paulo - 60h (2009).

Implantação da norma NBR ISO/IEC 17025 – Fundação CERTI - 20h (2007).

MSA - Análise dos Sistemas de Medição - Estatcamp - 20h (2006).

5. PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

Participação no 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Poços de Caldas (MG), de 3 a 6 de junho de 1998.

Apresentação do trabalho “*Thermogravimetric studies of rubber compounds and their components for manufacture of clutch facings*” na forma de pôster durante o 14º Congresso Internacional em Análise Térmica e Calorimetria – São Pedro (SP), no dia 18 de setembro de 2008.

Apresentação do trabalho “Análise qualitativa de compostos de borracha destinados à fabricação de revestimento se embreagem” na forma de pôster durante o VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – São Pedro (SP), no dia 27 de abril de 2010.