UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

EDUARDO ROQUE BUDEMBERG

Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)

Lorena – SP

2013

EDUARDO ROQUE BUDEMBERG

Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)

Tese de doutorado apresentada à

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração: Materiais e Meio Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Ana Conte

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Julho, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Budemberg, Eduardo Roque

Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR) / Eduardo Roque Budemberg—ed. reimp., corr.-- 2013.

140 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais e Meio Ambiente) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Rosa Ana Conte

1. Sílica da casca de arroz 2. Borracha estireno butadieno 3. Reforço 4. Densidade de ligações cruzadas 5. Energia de formação de ligas I. Título

574.2 - CDU

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos os meus antigos professores da graduação que, desde tempos passados, foram meus incentivadores e inspiradores na pesquisa tecnológica e científica.

Dedico a todos os meus colegas de outros grupos de pesquisa e orientadores atuais que me incentivaram para a realização deste trabalho de pesquisa.

Dedico este também a Charles Goodyear o descobridor da vulcanização, para quem estou começando a responder três de suas indagações básicas, não respondidas em seu tempo: Quantas ligações? Qual a energia envolvida? Quais seus efeitos na borracha?

Dedico à minha família devido à minha quase constante ausência em razão das muitas viagens feitas para realizar os ensaios em diferentes instituições.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela sua constante inspiração do conhecimento em minha vida.

Agradeço a meus orientadores por esta ímpar oportunidade e paciência com meus erros e acertos.

Agradeço ao pessoal do Laboratório da Rhodia Brasil pela execução dos ensaios de absorção de óleo nas amostras e confirmação das áreas superficiais.

Agradeço ao pessoal do grupamento das Químicas da UFRGS pela execução das análises químicas das sílicas envolvidas neste estudo.

Agradeço ao pessoal do grupamento da Física de Materiais da UNESP Presidente Prudente, do qual sou pesquisador visitante, pela ajuda nas medições da densidade de ligações cruzadas pelo processo do inchamento em tolueno e pela ajuda no desenvolvimento do programa de cálculo das densidades e energia de formação das ligações.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do IQUSP pela realização dos ensaios TG/DTG e DSC e do auxílio na discussão dos resultados.

Agradeço à FLEXLAB, na pessoa do Sr. Marcelo, pela execução dos compostos de borracha, pela avaliação das propriedades mecânicas dos compostos e pelo levantamento das curvas de reometria em reômetro de platô oscilante.

Agradeço ao Departamento de Biotecnologia pela realização dos levantamentos das curvas para análise dinâmico-mecânica (DMA).

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Materiais, na pessoa do Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior, e ao MSc. Bento Ferreira, pela obtenção das micrografias por MEV dos compostos estudados.

Agradeço ainda às empresas Rhodia do Brasil, Maxitex Ltda., Indiana Artefatos de Borracha Ltda., pela doação das matérias-primas usadas na confecção dos compostos de borracha.

Agradeço ainda às pessoas que eventualmente eu tenha esquecido os nomes, mas que me auxiliaram no decurso deste trabalho.

RESUMO

Budemberg, E.R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR).** 2013. 140 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

O crescimento dos países em desenvolvimento aumentará em várias vezes o consumo de energia, materiais e alimentos. Para suprir essa demanda é necessário o aproveitamento racional dos resíduos gerados por processos industriais, agrícolas e lixo urbano, transformando-os em energia economicamente competitiva com as outras formas de energia, e em materiais com propriedades otimizadas. O objetivo do presente trabalho foi comparar o comportamento da sílica da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida seguida de calcinação controlada (Sil-PH) com sílicas de casca de arroz comerciais obtidas simplesmente pela queima da casca (Sil-B e Sil-C) e com a sílica comercial obtida da areia quartzítica (Sil-Z), como carga de reforço em borracha de estireno-butadieno (SBR), que é a mais usada na indústria de fabricação de pneus. Estudos foram conduzidos em SBR 1502, preparados conforme norma ASTM 3191-2010. Foram adicionadas à borracha as sílicas em concentrações de 0, 10, 20 e 40 ppcb. Foram conduzidos testes físicos, químicos, mecânicos, reométricos, dinâmico-mecânicos e análise térmica, bem como ensaios de inchamento dos corpos de prova em toluol e análise microestrutural das sílicas e dos compostos por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de determinar a natureza do reforço. O número de ligações cruzadas foi avaliado e a energia de formação dessas ligações foi calculada. A relação entre as metodologias de cálculo da densidade de ligações cruzadas foi também avaliada, obtendo a caracterização desse tipo de carga de reforço não somente por correlações mecânicas mas também pela energia de formação das ligações. Os resultados mostraram que quanto maior a adição de sílica, maior é sua interação com a borracha. Dentre as sílicas adicionadas, Sil-Z alcançou os maiores valores de propriedades mecânicas dos compostos, e Sil-PH mostrou os melhores resultados dentre as sílicas de casca de arroz. Por avaliação por inchamento em toluol (teste estático) e por testes de tração e testes dinâmicos foi possível afirmar que as densidades de ligações cruzadas estão correlacionadas. Usando os resultados de reometria e as equações de Arrhenius estimou-se uma energia média de ligação, concluindo que esta corresponde a uma ligação do tipo covalente. Pelos valores de $\tan \delta$ confirmou-se que os compostos com Sil-PH têm maior aderência no chão molhado do que aqueles com Sil-Z. A sílica nos compostos tende a diminuir a temperatura de transição vítrea. Os resultados da análise térmica mostraram elevada estabilidade térmica dos compostos com Sil-PH e Sil-Z. A falta de cominuição adequada da Sil-PH ocasionou uma dispersão irregular da sílica na SBR, uma molhabilidade parcial da sílica pela borracha e pelo agente de acoplamento, com conseqüente aparecimento de falhas na estrutura do composto. Por esse motivo as propriedades mecânicas dos compostos com Sil-PH foram inferiores às dos compostos com Sil-Z.

Palavras-chave: Sílica da casca do arroz, Borracha estireno-butadieno, Reforço, Densidade de ligações cruzadas, Energia de formação das ligações.

ABSTRACT

Budemberg, E.R. **Characterization of amorphous rice husk silica obtained by acidic prehydrolysis and calcination, and its application in styrene-butadiene rubber (SBR).** 2013. 140 p. Thesis (Doctor of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Developing countries are increasing by several times their consumption of energy, materials, and food. To attend their demand it is necessary to rationally reuse industrial, agricultural, and municipal solid waste residues, transforming them into economically competitive energy and materials with optimized properties. The objective of this work was to compare the behavior of a rice husk silica obtained by acidic prehydrolysis and controlled calcination (Sil-PH) with commercial amorphous silicas obtained from quartzite sand (Sil-Z) and from simply burned rice husks (Sil-B and Sil-C), as reinforcing filler in styrene-butadiene rubber (SBR) composites, which is the most used rubber in the tire manufacture industry. Studies were conducted on SBR 1502 rubber according to ASTM 3191-2010 in which amorphous silicas obtained from rice husk and quartzite silica were added at concentrations of 0, 10, 20, and 40 phr. Physical, chemical, mechanical, rheometric, dynamic-mechanical tests, thermal analysis, swelling studies in toluol and scanning electron microscopy of the silicas and composite specimens were made with objective to determine the nature of reinforcement. The number of crosslinks was evaluated and the energy of formation of these bonds calculated. The correlation between the methodologies of calculation of crosslink density was also evaluated, getting the characterization of this type of reinforcing filler not only by mechanical correlations but also by the energy of their formation. The results showed that the higher the content of added silica, the greater the interaction with rubber. According to the mechanical properties values Sil-Z achieved the highest properties values but Sil-PH showed better results compared to the other types of rice husk silicas. By evaluation by swelling in toluene (static), tensile tests and dynamic tests it was possible to affirm that the crosslink densities are correlated. By using the rheometry results and the Arrhenius equations the average bound was estimated to be of a covalent type. The silica in the compounds tends to lower the values of the glass transition temperature. The evaluation of $\tan \delta$ showed that Sil-PH has more stickiness on the wet floor, which is an important property to tire application. Due to the lack of appropriate grinding of the Sil-PH the dispersion of the silica on SBR was irregular; partial wetting of the silica particles by rubber and silane had also occurred. Those facts had caused failures on the compound structural integrity, with a consequent lowering of the mechanical property values as compared to the compounds with Sil-Z addition.

Key words: Rice husk silica, Styrene-butadiene rubber, Reinforcement, Crosslinking density, Energy of formation of bonds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama esquemático de obtenção de sílica da casca de arroz por calcinação.....	23
Figura 1.2	Diagrama esquemático de obtenção de sílica da casca do arroz por pré-hidrólise ácida e calcinação.....	23
Figura 1.3	Diagrama de fases $K_2O - SiO_2$ (Fonte: PINATTI et al., 2012).....	23
Figura 2.1	Subprodutos do arroz a partir do grão (Fonte: ALMANAQUE DO ARROZ, 2012).....	27
Figura 2.2	Produção brasileira de arroz e sua projeção até 2020-2021.....	28
Figura 2.3	Representação de Lewis do íon ortossilicato.....	29
Figura 2.4	Sequência de aparecimento dos silicatos e sílica na crosta terrestre (LEE, 1999).....	29
Figura 2.5	Tipos de SiO_2 (LEE, 1999).....	30
Figura 2.6	Esquema da estrutura da sílica (Fonte: VILAR, 2005).....	34
Figura 2.7	Distribuição de grupos silanóis em 1 nm^2 de sílica (Fonte: ILER, 1979, BARBY, 1976).....	35
Figura 2.8	Polimerização de condensação (Fonte: ZHURAVLEV, 2000).....	36
Figura 2.9	Rehidroxilação da superfície da sílica (Fonte: ZHURAVLEV, 2000).....	36
Figura 2.10	Ligações entre silanóis por seus hidrogênios (Fonte: BATES, 2011).....	37
Figura 2.11	Formação de barreira entre os silanóis das partículas próximas (Fonte: BATES, 2011).....	38
Figura 2.12	Reação dos grupos silanóis com estearato de zinco e óxido de zinco (Fonte: RUSSEL et al., 1968).....	38
Figura 2.13	Ligações de pontes de hidrogênio causadas pela adsorção da sílica pelo CBS (tipo sulfenamida) (Fonte: CHOI et al., 2004).....	39
Figura 2.14	Reação de hidrólise do agente de acoplamento (Fonte: Catálogo CK WITCO, 2000).....	39
Figura 2.15	Reação de interação silano/carga (sílica) (Fonte: Catálogo CK WITCO, 2000).....	40
Figura 2.16	Reações de cura dos silanos com as cadeias poliméricas. (exemplos) (Fonte: Catálogo CK WITCO, 2000).....	40
Figura 2.17	Estrutura da sílica precipitada amorfa, partícula elementar, agregado indestrutível e aglomerado fragmentável (Fonte: GARBELOTTO; BARRETO, 1997).....	41
Figura 2.18	Agentes de interface/acoplamento entre sílica e borracha (Fonte: GARBELOTTO; BARRETO, 1997).....	41
Figura 2.19	Aspecto das amostras após tratamento: (a) casca de arroz lixiviada; (b) cinza de casca de arroz tratada termicamente (Fonte: DELLA et al., 2006).	43
Figura 2.20	Difratograma de raios-X para (a)casca de arroz, (b) cinza da casca do arroz (são ambas amorfas) (Fonte: DELLA et al., 2006).....	45

Figura 2.21	(a) Sílica obtida de casca de arroz lixiviada e calcinada; (b) sílica obtida da cinza da casca do arroz tratada termicamente e moída (Fonte: DELLA et al., 2006).....	45
Figura 2.22	Rota geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre (Fonte: COSTA et al., 2003).....	47
Figura 2.23	Curva de vulcanização (Fonte: KIRK and OTHMER, 1982).....	47
Figura 2.24	Aceleradores usados em SBR (Fonte: COLEMAN et al.; 1974; MORELL, 1975).....	48
Figura 2.25	Tensão à tração na ruptura-TTR vs. concentração de anidrido maleico (Fonte: KHALF;WARD 2010).....	52
Figura 2.26	Tensão à tração na ruptura-TTR vs. concentração de casca de arroz (Fonte: KHALF;WARD 2010).....	53
Figura 2.27	Hidrólise do silano com silanol e condensação (Fonte: HUNSCHE et al. 1997; GÖRL et al., 1999).....	54
Figura 2.28	Reação de silanização na SBR (Fonte: HUNSCHE et al. 1997, GÖRL et al., 1999).....	54
Figura 2.29	Unidades repetitivas do SBR (Fonte: HIRAYAMA, 2009).....	57
Figura 3.1	Corpo de prova de rasgamento tipo I (medidas em mm) (Fonte: NBR MB 407).....	68
Figura 3.2	Corpo de prova de rasgamento tipo II (medidas em mm) (Fonte: NBR MB 407).....	68
Figura 3.3	Gráfico de TG e de sua derivada DTG.....	71
Figura 3.4	Esquema com detalhes de um equipamento de termogravimetria.....	72
Figura 3.5	DSC por fluxo de calor.....	73
Figura 4.1	Distribuição granulométrica das sílicas.....	76
Figura 4.2	Alongamento na ruptura vs. concentração de sílica.....	81
Figura 4.3	Deformação permanente à compressão vs. concentração de sílica.....	82
Figura 4.4	Massa específica dos compostos vs. concentração de sílica.....	82
Figura 4.5	Dureza Shore A vs. concentração de sílica.....	83
Figura 4.6	Índice de abrasão vs. concentração de sílica.....	83
Figura 4.7	Módulo a 300% de alongamento vs. concentração de sílica.....	84
Figura 4.8	Resistência ao rasgamento vs. concentração de sílica.....	85
Figura 4.9	Tensão à tração na ruptura vs. concentração de sílica.....	85
Figura 4.10	Estudo da variação do índice de abrasão nas versões 4Z, 4PH, 4B e 4C com a adição de agente de acoplamento tipo TESPT (silano) comparado às versões sem adição do silano.....	86
Figura 4.11	Estudo da resistência ao rasgamento nas versões 4Z, 4PH, 4B e 4C com a adição de agente de acoplamento tipo TESPT (silano) comparado às versões sem adição do silano.....	87
Figura 4.12	Estudo da tensão à tração na ruptura nas versões 4Z, 4PH, 4B e 4C com a adição de agente de acoplamento tipo TESPT (silano) comparado às versões sem adição do silano.....	87
	Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou	

Figura 4.13	GP, Sil-2B (10 ppcb de Sil-B), Sil-3B (20 ppcb de Sil-B), Sil-4B (40 ppcb de Sil-B), Sil-4BS (40 ppcb de Sil-B + 3,2 ppcb de TESPT).....	90
Figura 4.14	Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2PH (10 ppcb de Sil-PH), Sil-3PH (20 ppcb de Sil-PH), Sil-4PH (40 ppcb de Sil-PH) e Sil-4PHS (40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT)	91
Figura 4.15	Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2C (10 ppcb de Sil-C), Sil-3C (20 ppcb de Sil-C), Sil-4C (40 ppcb de Sil-C) e Sil-4CS (40 ppcb de Sil-C + 3,2 ppcb de TESPT).....	92
Figura 4.16	Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2Z (10 ppcb de Sil- Z), Sil-3Z (20 ppcb de Sil-Z), Sil-4Z (40 ppcb de Sil-Z) e Sil-4ZS (40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de TESPT).....	93
Figura 4.17	Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2B (10 ppcb de Sil-B), Sil-3B (20 ppcb de Sil-B), Sil-4B (40 ppcb de Sil-B) e Sil-4BS (40 ppcb de Sil-B + 3,2 ppcb de TESPT).....	95
Figura 4.18	Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2C (10 ppcb de Sil-C), Sil-3C (20 ppcb de Sil-C), Sil-4C (40 ppcb de Sil-C) e Sil-4CS (40 ppcb de Sil-C + 3,2 ppcb de TESPT).....	96
Figura 4.19	Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2PH (10 ppcb de Sil-PH), Sil-3PH (20 ppcb de Sil-PH), Sil-4PH (40 ppcb de Sil-PH) e Sil-4PHS (40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT).....	97
Figura 4.20	Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2Z (10 ppcb de Sil-Z), Sil-3Z (20 ppcb de Sil-Z), Sil-4Z (40 ppcb de Sil-Z) e Sil-4ZS (40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de TESPT).....	98
Figura 4.21	Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2B (10 ppcb de Sil-B), Sil-3B (20 ppcb de Sil-B), Sil-4B (40 ppcb de Sil-B) e Sil-4BS (40 ppcb de Sil-B + 3,2 ppcb de TESPT).....	99
Figura 4.22	Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2C (10 ppcb de Sil-C), Sil-3C (20 ppcb de Sil-C), Sil-4C (40 ppcb de Sil-C) e Sil-4CS (40 ppcb de Sil-C + 3,2 ppcb de TESPT).....	99
Figura 4.23	Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2PH (10 ppcb de Sil-PH), Sil-3PH (20 ppcb de Sil-PH), Sil-4PH (40 ppcb de Sil-PH) e Sil-4PHS (40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT).....	100
Figura 4.24	Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2Z (10 ppcb de Sil-Z), Sil-3Z (20 ppcb de Sil-Z), Sil-4Z (40 ppcb de Sil-Z) e Sil-4ZS (40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de TESPT).....	100
Figura 4.25	Micrografia do composto de SBR 1502 GP.....	111
Figura 4.26	Micrografia do composto Sil-4PH de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-PH.....	112
Figura 4.27	Micrografia do composto Sil-4PHS de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT.....	113
Figura 4.28	Micrografia do composto Sil-4Z de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-Z.....	113

Figura 4.29	Micrografia do composto Sil-4ZS de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de silano TESPT.....	114
Figura 4.30a	Composto Sil-4ZS: dispersão das partículas de sílica Sil-Z mostrando a uniformidade na estrutura do composto.....	115
Figura 4.30b	Composto Sil-4PHS: regiões com boa dispersão e regiões com aglomerados de cerca de 20 μm com falhas e falta de acoplamento entre a sílica e a SBR.....	116
Figura 4.31a	Composto Sil-4ZS: interação sílica-agente de acoplamento.....	117
Figura 4.31b	Composto Sil-4PHS: interação sílica-agente de acoplamento.....	117
Figura 4.32a	Composto Sil 4ZS: quase ausência de falhas na estrutura.....	118
Figura 4.32b	Composto Sil-4PHS: falhas na estrutura devido à falta de cominuição da Sil-PH.....	119
Figura 4.33a	Composto Sil-4ZS: quase ausência de falhas, boa molhabilidade das partículas de sílica, com boa dispersão da sílica na estrutura do composto...	120
Figura 4.33b	Composto Sil-4PHS: presença de falhas, partículas de sílica sem acoplamento com a borracha e dispersão irregular da sílica no composto....	120
Figura 4.34	Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras: GP, Sil-4Z, Sil-3Z e Sil-4ZS.....	122
Figura 4.35	Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras: GP, Sil-4PH, Sil-3PH e Sil-4PHS.....	123
Figura 4.36	Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}) e utilizando cadinho de Al com cerca de 2 mg das amostras: GP, Sil-3Z, Sil-4Z e Sil-4ZS.....	124
Figura 4.37	Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}) e utilizando cadinho de Al com cerca de 2 mg das amostras: GP, Sil-3PH, Sil-4PH e Sil-4PHS.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Produção mundial de arroz com casca (Fonte: PLANETA ARROZ, 2012).....	28
Tabela 2.2	Produção, consumo e importação de arroz (projeção até 2020-2021) (Fonte: ELABORAÇÃO DA AGE/MAPA E SGE/EMBRAPA COM DADOS DA CONAB).....	29
Tabela 2.3	Composição química (%-p) por fluorescência de raios-X da casca de arroz e da cinza de casca de arroz <i>in natura</i> (Fonte: DELLA et al., 2006).....	44
Tabela 2.4	Composição química (%-p) por fluorescência de raios-X da sílica após tratamento da casca de arroz (lixiviada e calcinada) e da cinza da casca de arroz (tratada termicamente) (Fonte: DELLA et al., 2006).....	44
Tabela 2.5	Formulações em SBR usadas para estudo do comportamento do N-220 (negro de fumo) e Zeosil 175 (sílica comercial) (Fonte: CHOI et al., 2004).....	50
Tabela 2.6	Formulações SBR/PEBD: influência do anidrido maleico (Fonte: KHALF; WARD, 2010).....	52
Tabela 2.7	Formulações SBR/PEBD: influência de casca arroz (Fonte: KHALF; WARD, 2010).....	52
Tabela 3.1	Especificação de SBR fabricada no Brasil (Fonte: LANXESS, 2012).....	59
Tabela 3.2	Formulação dos compostos.....	61
Tabela 3.3	Denominação e formulação dos compostos conforme Choi et al. (2004).....	61
Tabela 3.4	Sequência de preparação do composto de SBR.....	62
Tabela 4.1	Propriedades físicas e químicas das sílicas.....	75
Tabela 4.2	Distribuição granulométrica das sílicas (tamanho dos agregados).....	76
Tabela 4.3	Análise química das sílicas.....	77
Tabela 4.4	Densidades específicas dos grupos silanóis para as sílicas estudadas.....	77
Tabela 4.5	Valores das propriedades reométricas dos compostos com sílica.....	78
Tabela 4.6	Valores das propriedades reométricas dos compostos com sílica adicionando 8% de TESPT.....	79
Tabela 4.7	Valores das propriedades físicas dos compostos com sílica.....	79
Tabela 4.8	Valores das propriedades mecânicas dos compostos com sílica.....	80
Tabela 4.9	Valores das propriedades físicas dos compostos nas versões 4, nas quais foram adicionados 8% de TESPT.....	80
Tabela 4.10	Valores das propriedades mecânicas dos compostos nas versões 4, nas quais foram adicionados 8% de TESPT	80
Tabela 4.11	Densidade e número de ligações cruzadas usando valores das propriedades mecânicas.....	88
Tabela 4.12	Densidade e número de ligações cruzadas usando valores de E' obtidos por análise dinâmico-mecânica.....	94

Tabela 4.13	Resultados do teste de inchamento dos corpos de prova para o cálculo da densidade de ligações cruzadas.....	101
Tabela 4.14	Valores de M_c , v , Δv e $\Delta v \times NA$ obtidos a partir dos dados de inchamento em tolueno.....	102
Tabela 4.15	Comparação entre metodologias de cálculo de densidade e número de ligações cruzadas de sílica.....	103
Tabela 4.16	Comparação entre metodologias de cálculo da densidade total de ligações cruzadas.....	104
Tabela 4.17	Cálculo da energia média de ligação cruzada em cada versão de composto.....	107
Tabela 4.18	Cálculo da energia das ligações da sílica na borracha em todas as versões.....	108
Tabela 4.19	Tipo e número de ligações formadas nas versões Sil-4Z e Sil-4PH.....	108
Tabela 4.20	Comparação entre energias dos compostos e as energias das ligações conhecidas.....	109
Tabela 4.21	Cálculo do consumo real de energia com base no tipo de ligação e sua energia.....	110
Tabela 4.22	Resultados de TG/DTG para as amostras de GP, Sil-3Z, Sil-4Z, Sil-4ZS, Sil-3PH, Sil-4PH e Sil-4PHS.....	122

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

η – Rendimento térmico do ciclo vapor (%)

σ – tensão (kN/m²)

α_{OH} – número de grupos silanóis na superfície da sílica (no. de Si-OH/nm²)

1/2 M_c - Densidade de ligações cruzadas (mol de ligações/g)

2B ou Sil-2B – composto ASTM D 3191 com 10 ppb de Sil-B

2C ou Sil-2C – composto ASTM D 3191 com 10 ppb de Sil-C

2PH ou Sil-2PH – composto ASTM D 3191 com 10 ppb de Sil-PH

2Z ou Sil-2Z – composto ASTM D 3191 com 10 ppb de Sil-Z

3B ou Sil-3B – composto ASTM D 3191 com 20 ppb de Sil-B

3C ou Sil-3C – composto ASTM D 3191 com 20 ppb de Sil-C

3PH ou Si-3PH – composto ASTM D 3191 com 20 ppb de Sil-PH

3Z ou Sil-3Z – composto ASTM D 3191 com 20 ppb de Sil-Z

4B ou Sil-4B – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil B +3,2 ppb de TESPT

4B ou Sil-4B – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-B

4C ou Sil-4C – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-C

4C ou Sil-4C – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-C +3,2 ppb de TESPT

4PH ou Sil-4PH – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-PH

4PH ou Sil-4PH – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-PH +3,2 ppb de TESPT

4Z ou Sil-4Z – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-Z

4Z ou Sil-4Z – composto ASTM D 3191 com 40 ppb de Sil-Z +3,2 ppb de TESPT

AR – alongamento na ruptura (%)

A' = $v \times N_A$ = número de ligações cruzadas/cm³ (ligações/cm³)

B' = $v \times E_f$ = Energia de formação/cm³ (kJ/cm³)

B'/A' = Energia média de formação/ligação cruzada (J/ligação)

BET – Método para obtenção da área superficial conforme BRUNAUER, EMET and TELLER. Os valores são dados em m²/g

CBS – Ciclo benzil sulfenamida

cp – corpo de prova

d_i – distância inicial entre os centros dos traços de referência do corpo de prova de ensaio de tração (mm)

d_f – distância final entre os centros dos traços de referência do corpo de prova de ensaio de tração (mm)

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

DSC – Análise Calorimétrica Diferencial Exploratória

DTG – Análise Termogravimetria Diferencial

E' – Módulo de Armazenamento (MPa)

E'' – Módulo de Perda (MPa)

E_a – Energia de ativação da reação (kJ/mol)

E_f – Energia de formação das ligações cruzadas e ligações de sílica/borracha (kJ/mol)

E_{fcp} – Energia de formação do corpo de prova em kJ/mol

E_{fGP} – Energia de formação da goma pura (kJ/mol)

e_1 = espessura do espécime de teste padrão = 2,5 mm para ensaio de rasgamento (mm)

e_2 = espessura do espécime de teste para ensaio de rasgamento (mm)

EDS – Análise por energia dispersiva de raios-X

GP ou Ref. – Goma pura ou referência feita de SBR 1502 com zero adição de sílica

HPPD – n – fenil – n' – (1,3 – dimetilbutil) – p – fenilenodiamina

k – Constante da cinética da velocidade da vulcanização (s^{-1} ou min^{-1})

L – medida estendida do corpo de prova de tração (cm)

L_0 – Medida original sem estender o corpo de prova de tração = 2,54 cm

M – torque (dN. M - deciNilton x m)

$m_{tolueno}$ – massa de tolueno (g)

M_c – Massa molar entre duas ligações cruzadas (g/mol)

M_h – Torque máximo da curva de vulcanização (dN.M)

M_{hf} – Torque máximo quando na curva há platô (dN.M)

M_{hr} – Torque máximo da curva de vulcanização quando há reversão (dN.M)

M_l – Torque mínimo da curva de vulcanização (dN.M)

MPa – Mega Pascal

$M(X)$ – Módulo a X % de alongamento do corpo de prova no ensaio de tração (kgf/cm^2)

NA = número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ ligações/mol de ligações

PEBD - Polietileno de baixa densidade

pH – log de conc. de H^+ ; varia de 1 a 14: 7 é solução neutra, menor que 7 é solução ácida e maior que 7 é solução básica.

ppcb - partes por cem de borracha

R – Constante universal dos gases = 8,3145 J/ mol.K

RNM – Ressonância Nuclear Magnética

SBR – Borracha de Estireno-Butadieno

Sil-B – Sílica amorfa obtida da queima da casca do arroz da Fazenda Passos (RS)

Sil-C – Sílica amorfa obtida da queima da casca do arroz da Fazenda Corradini (RS)

Sil-PH – sílica amorfa obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação

Sil-Z – Sílica amorfa fabricada pela RHODIA (Zeosil 125)

T – Temperatura (K ou °C)

t – Tempo (min ou s)

T(o) – massa total do corpo de prova de borracha inchada após 24 h (equilíbrio) (g)

t₅₀ – tempo até atingir 50% do torque máximo (min.)

t₉₀ – tempo até atingir 90% do torque máximo (min.)

tan δ – Tangente de delta

TBBS – Terciário butil benzil sulfenamida

TESPT – bis trietoxi silil propil tetrasulfano

T_g – Temperatura de transição vítrea (K ou °C)

TG – Análise Termogravimétrica

T_{pico} – Temperatura de pico na curva DSC

TTR – Tensão à tração na ruptura (MPa)

T_{X%} - Torque a X % do torque máximo do estado vulcanizado da curva reométrica de cada composto (dN.m)

t_{s1} – Tempo para início da cura ou vulcanização (min.)

t_{s2} – Tempo do início de ganho de viscosidade durante a vulcanização ou solidificação (min)

t_x – Tempo de cura (min.) para x % do torque máximo

v - volume de material desgastado do corpo de prova do ensaio de abrasão (mm³)

V₀ – Volume molar do solvente (cm³/mol)

δ_B – Fração do volume de borracha na forma inchada

W₁ - largura do espécime padrão de teste = 9,7 mm (mm)

W₂ - largura do espécime de teste (mm)

X % - valor do alongamento em % do corpo de prova de tração (%)

ΔE_f = E_{f cp} - E_{f GP} – Variação da energia de formação de ligação da sílica/borracha (kJ/mol)

Δv = Variação da densidade de ligações cruzadas geradas pela sílica = v_{amostra} - v_{GP}
(mol de ligações/cm³)

λ – Razão de extensão = L/L₀ = (M 300% /100) + 1

δ_B – Fração do volume de borracha na forma inchada

v - Densidade de ligações cruzadas (mol de ligações/cm³)

$v_{amostra} = v_{cp} = v_{composto}$ = densidade de ligação cruzada de composto (mol lig./cm³).

v_{GP} = densidade de ligações cruzadas da goma pura (composto sem sílica) (mol lig./cm³)

$\rho_{tolueno}$ - massa específica do tolueno (g/cm³)

ρ_b – massa específica do composto de borracha (g/cm³)

$\rho_b / 2 M_c$ – Densidade de ligações cruzadas (mol de ligações/cm³)

χ - Parâmetro de interação polímero/solvente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Considerações gerais.....	21
1.1.1	Biomassa.....	22
1.2	Objetivos do trabalho.....	24
1.3	Justificativas.....	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	Arroz – Aspecto Geral.....	27
2.1.1	Produção brasileira e mundial de arroz.....	28
2.2	Química da sílica.....	29
2.2.1	Sílica biogênica.....	31
2.2.2	Produção da sílica da casca de arroz.....	33
2.2.3	Química dos silanóis.....	34
2.2.3.1	Reações dos silanóis.....	36
2.2.4	Teoria do reforço de polímeros através de partículas.....	40
2.2.4.1	Conceito de reforço.....	40
2.2.4.2	Fatores que influenciam o reforço elastomérico.....	42
2.2.4.3	Características das cargas.....	42
2.2.5	A chave para entender o reforço através da sílica.....	42
2.3	Comparação entre sílicas amorfas obtidas do processo de hidrólise ácida e das cinzas da casca do arroz	43
2.4	Vulcanização.....	45
2.4.1	Aspectos de vulcanização.....	45
2.4.1.1	Condições de cura de acordo curva elástica.....	47
2.4.2	Cinética de vulcanização de compostos de borracha.....	49
2.4.3	Influência do tipo e teor de carga nas propriedades do composto de SBR reforçado com negro de fumo e sílica.....	50
2.4.4	Reforço de SBR por sílica tratada com silanos.....	49
2.4.5	Reforço de SBR modificado com polietileno e anidrido maleico com casca do arroz.....	51
2.4.6	Aspectos da interação de agente de acoplamento em SBR e sílica...	53
2.5	Densidade de ligações cruzadas	54
2.5.1	Método de obtenção da densidade de ligações cruzadas através da análise dinâmico-mecânica (DMA)	55
2.5.2	Método de obtenção da densidade de ligações cruzadas através das propriedades mecânicas.....	56
2.5.3	Método de obtenção da densidade de ligações cruzadas através do estudo do inchamento do composto vulcanizado em solvente apropriado.....	56
2.6	Borrachas de estireno butadieno (SBR) - estudo do polímero.....	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1	Materiais.....	58
3.2	Métodos de caracterização das sílicas.....	59
3.2.1	Análise de distribuição granulométrica.....	59
3.2.2	Superfície específica.....	59
3.2.3	Absorção do óleo (DOP)	59
3.2.4	Análise química das sílicas.....	60

3.3	Preparação dos compostos conforme padrão ASTM D 3191-2010 em SBR.....	61
3.4	Ensaio reométrico.....	62
3.5	Análise dinâmico-mecânica.....	62
3.6	Ensaio mecânico.....	63
3.6.1	Ensaio de dureza Shore A.....	63
3.6.2	Ensaio de resistência à tração.....	64
3.6.3	Ensaio de resistência à abrasão.....	65
3.6.4	Ensaio de rasgamento ou resistência ao rasgo.....	67
3.7	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
3.8	Procedimento de avaliação da densidade de ligações cruzadas por inchamento em tolueno.....	70
3.9	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	71
3.10	Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1	Propriedades físicas e químicas das sílicas.....	75
4.2	Densidade específica dos grupos silanóis.....	77
4.3	Propriedades reométricas dos compostos.....	78
4.4	Propriedades mecânicas dos compostos.....	79
4.5	Densidade e número de ligações cruzadas usando valores de propriedades mecânicas.....	88
4.6	Densidade e número de ligações cruzadas usando valores do módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica.....	89
4.7	Cálculo da densidade e número de ligações cruzadas usando valores de inchamento em solvente (tolueno)	101
4.8	Comparação entre metodologias de cálculo da densidade e do número de ligações cruzadas da sílica.....	102
4.9	Comparação entre as metodologias de cálculo da densidade total de ligações cruzadas.....	104
4.10	Energias de formação das ligações obtidas pelo método reométrico..	106
4.11	Avaliação microestrutural dos compostos com SBR.....	111
4.12	Análise termogravimétrica.....	121
4.13	Análise das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	123
5	CONCLUSÃO	107
5.1	Trabalhos Futuros.....	109
	REFERÊNCIAS	110
	ANEXO A - Energia de ativação e sua relação com a velocidade de reação.....	119

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O crescimento dos países em desenvolvimento aumentará em várias vezes o consumo de energia, materiais e alimentos. A manutenção do meio ambiente exige o aproveitamento de todos os resíduos [sólidos, líquidos, emissões, gás de efeito estufa (CO_2), nucleares]. A solução de todos os problemas acima está na integração das energias, materiais, alimentos e meio ambiente, cuja prática será a característica principal do terceiro milênio.

Nesse contexto, o Grupo de Materiais Aplicados ao Meio Ambiente foi criado em 1997 e é uma das áreas de concentração do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL. Uma das linhas de pesquisa em desenvolvimento é o aproveitamento racional dos rejeitos gerados pelos processos industriais e agrícolas e lixo urbano, transformando-os em energia economicamente competitiva com as outras formas de energia, e em materiais com propriedades otimizadas, sempre com uma visão de controle do meio ambiente, almejando produzir o mínimo de poluição nos processos de transformação empregados.

Visando a atender à resolução nº. 1 de 11/09/2003 da Comissão Interministerial da Mudança Global do Clima, especificamente ao Anexo III, que trata de projetos de recuperação de biomassas para o desenvolvimento sustentável, pretende-se demonstrar a sustentabilidade do tratamento térmico e químico da casca de arroz para a produção de sílica de alta qualidade para aproveitamento em outros processos industriais (INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ, 2004), simultaneamente com a produção de energia elétrica, vapor de processo e ar quente (cogeração de quatro produtos).

Dentre os tratamentos possíveis para essa biomassa foi analisado o comportamento da sílica amorfa obtida por pré-hidrólise ácida na casca do arroz. Obteve-se, após o processo de extração e calcinação, uma sílica amorfa de área superficial próxima de $110 \text{ m}^2/\text{g}$, que é compatível com as sílicas comerciais amorfas (SiO_2) usadas como agente de reforço em borrachas (PINATTI et al., 2005). Pesquisas recentes já chegaram a valores acima de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (informação verbal)¹.

¹ Informação fornecida por Daltro Garcia Pinatti, em 2012.

O presente trabalho versa sobre a caracterização da sílica amorfa da casca do arroz e sua utilização como carga reforçante em compostos de borracha de estireno-butadieno (SBR).

A produção da sílica precipitada amorfa industrial cresce à medida que aumenta a demanda pela sua utilização em vários setores, não somente na borracha, mas também em plásticos e em outras aplicações industriais, o que justifica desenvolver a produção desse insumo a partir de recursos renováveis.

1.1.1 Biomassa

Do ponto de vista energético, biomassa é toda matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Embora grande parte do planeta esteja desprovida de florestas, a quantidade de biomassa existente na Terra é da ordem de dois trilhões de toneladas por ano, o que significa cerca de 400 toneladas per capita por ano (ANEEL, 2012). Em termos energéticos, a biomassa existente na Terra corresponde a mais ou menos $2,34 \times 10^{22}$ J por ano; ou seja, 585 vezes o consumo mundial de energia primária (da ordem de $2,34 \times 10^{22}$ J por ano) (ANEEL, 2012).

A biomassa produzida de maneira sustentável – a chamada biomassa moderna – exclui o uso tradicional da biomassa como lenha e inclui a geração de eletricidade e produção de calor, bem como de combustíveis de transporte, a partir de resíduos agrícolas e florestais. Por outro lado, “a biomassa tradicional” é produzida de uma maneira não sustentável e é usada como uma fonte não comercial, usualmente utilizada em processos de baixa eficiência para cozimento de alimentos, aquecimento e iluminação, em muitos países por mais da metade da população (PINATTI et al., 2003, 2005).

As tecnologias atuais para gerar energia a partir de fontes renováveis são binárias, ou seja, cada biomassa gera apenas um produto principal que tem de pagar todos os custos (matéria-prima, investimento, insumos, mão-de-obra). Principais exemplos são: etanol da cana, biodiesel de óleos vegetais, queima de biomassa em caldeira para geração de calor ou vapor ou energia elétrica.

As Figuras 1.1 e 1.2 mostram os processos de obtenção das sílicas em uso neste trabalho, sendo que a de pré-hidrólise ácida é uma das linhas das usinas de biomassas.

Figura 1.1 – Diagrama esquemático de obtenção de sílica da casca de arroz por calcinação

Figura 1.2 – Diagrama esquemático de obtenção de sílica da casca do arroz por pré-hidrólise ácida e calcinação

A Figura 1.3 mostra o diagrama de fases K_2O-SiO_2 , principais componentes da cinza da casca de arroz, com o ponto de operação das caldeiras de leito fluidizado com combustão rápida (PINATTI et al., 2012).

Figura 1.3 – Diagrama de fases $K_2O - SiO_2$ (Fonte: PINATTI et al., 2012)

Embora o ponto (1) esteja a 800 $^{\circ}C$, levemente acima de 767 $^{\circ}C$ correspondente à fase eutética $K_2Si_4O_9$, não há formação de vidro nem cristalização, resultando uma sílica

amorfa com alta superfície específica e aproveitamento da energia elétrica (ciclo vapor, $\eta = 27\%$), para viabilização econômica da usina.

Uma refinaria de biomassa é mais simples que a refinaria de petróleo devido ao uso de materiais especiais em seus equipamentos. É mais completa porque, além da energia, combustíveis e produtos químicos, gera também materiais nanométricos (fertilizantes, cinzas, sílicas, negro de fumo e outros).

Na refinaria de biomassa estas são agrupadas em lignocelulósicas ou lenhosas (floresta, bagaço/palha da cana, resíduos agrícolas, babaçu, pinhão-manso, bambu, manejo sustentado de floresta natural, resíduo orgânico municipal) e oleosas, contendo proteínas e lipídios (tortas, farelos, dejetos, graxarias, pneus usados). As lenhosas são inicialmente craqueadas por pré-hidrólise ácida diluída, que é o processo de extração da hemicelulose de materiais lignocelulósicos através de ação de solução ácida com ácidos de origem mineral ou ácidos orgânicos, na faixa de temperatura de 150°C a 170°C (MASON, 1928; RICHTER, 1956; SPRINGER, 1985; CARRASCO AND ROY, 1992; FOGEL, 2004). Este processo converte cerca de 80% da biomassa em celulignina (celulose + lignina) sólida com porosidade nanométrica e baixo teor de potássio e 20% em solução líquida de açúcares chamada pré-hidrolisado. A solução de açúcares de qualquer biomassa permite gerar furfural ou etanol e gesso agrícola com K, P (reciclagem de fertilizante para floresta ou lavoura). As oleosas são craqueadas por conversão de baixa temperatura, gerando óleos com frações esterificáveis a biodiesel e frações aromáticas para combustíveis, e carvão vegetal (ROMÃO, 2000).

O investimento de uma refinaria de biomassa processando acima de 1000 TBS/dia é da mesma ordem que as termoeletricas convencionais (USD 1500.00/kW) e os custos dos produtos são inferiores ao dos produtos fósseis: celulignina–USD 35.00/t (USD 2.00/MBTU), singás–US 3.00/MBTU comparados com USD 6.00/MBTU do gás natural, e energia elétrica USD 80.00/MWh (R\$ 140.00/MWh) (ROMÃO, 2000).

1.2 Objetivos do trabalho

O objetivo do presente trabalho de tese é a aplicação da sílica obtida da casca do arroz (dita amorfa) pelo processo de pré-hidrólise e calcinação (Sil-PH) comparada com sílica obtida diretamente da queima da casca de arroz e a da sílica amorfa obtida da areia quartzítica (RHODIA, Zeosil 125), como carga reforçante para compostos de SBR.

Tal estudo foi dividido em cinco etapas, a saber:

1. Caracterização físico-química das sílicas e análise das propriedades mecânicas da SBR com diversas concentrações das sílicas, seguindo recomendações de normas técnicas ASTM. E' , E'' , $\tan \delta$ (E' - módulo de armazenamento; E'' - módulo de perda e $\tan \delta$ - tangente de δ). Para determinação das propriedades usaremos como composto base a SBR com a composição adotada pela norma ASTM D 3191-2010.
2. Avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas em equipamento tipo DMA do SBR com adição das sílicas.
3. Avaliação das mudanças químicas no material com a incorporação das sílicas na SBR.
4. Estudo da densidade de ligações cruzadas (*crosslink*) nas formulações, utilizando os ensaios reológicos, DMA, estudo do inchamento, além de métodos usando valores das propriedades mecânicas.
5. Estudo da energia de ativação ou energia de formação das ligações (E_a) utilizando dados reométricos correlacionados com os resultados dos estudos dos itens 2, 3 e 4 acima.
6. Estudo da energia real total das ligações usando os valores de referências bibliográficas e o número total de ligações obtido pelo método do inchamento em tolueno e sua descrição.

1.3 Justificativas

a) A aplicação da tecnologia da pré-hidrólise ácida e calcinação para extração da sílica da casca do arroz possibilitam que este resíduo seja tratado de forma técnica e econômica, por exemplo, usando a sílica assim obtida em borracha de SBR, substituindo total ou parcialmente as sílicas comerciais, permitindo às empresas usuárias aperfeiçoarem seus custos e ganharem competitividade tanto no mercado nacional como internacional.

b) Atualmente as sílicas comerciais ainda não têm um substituto equivalente na indústria da borracha, tanto técnica como comercialmente.

c) Possibilidade de uso da Sil-PH como agente de reforço em compostos de borracha feitos à base de SBR (principal borracha sintética usada no mercado) visando a cobrir aplicações como pisos e calandrados, artefatos técnicos de borracha e pneumáticos (“pneu verde”).

d) A indústria da borracha, que é usuária deste tipo de carga reforçante, tem aumentado seu consumo anual das sílicas comerciais. A Sil-PH deverá ser absorvida, pois as empresas são de grande porte e estão atrás de alternativas para reduzir seus custos.

e) As sílicas comerciais já são um substituto (parcial) dos negros de fumo em aplicações técnicas e pneumáticos.

f) A produção de arroz no Brasil foi de 12.000.000 t em 2011; o Almanaque do Arroz de 2012 indica que 22% (2.640.000 t) poderiam ser transformados em sílica amorfa da casca do arroz. Com a adoção da queima em leito fluidizado este percentual pode chegar a 100%. Preços atuais de mercado: as sílicas comerciais estão com seu preço da ordem de USD 1.80/kg no mercado mundial; a Sil-PH entrará nesse mercado ao preço de USD 0.70/kg conforme o preço praticado e previsto pelos produtores de sílica da casca do arroz calcinada (informação verbal)².

g) A obtenção de Sil-PH, cuja origem é de biomassa, evitará em futuro próximo a degradação do meio ambiente provocada pela extração de areia e produção por processos poluentes das atuais sílicas comerciais.

² Informação fornecida pela empresa Rhodia do Brasil S.A., Paulínia, 2012.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Arroz – Aspecto geral

O arroz é uma gramínea anual do gênero *Oryza* que cresce nos mais variados meios, de 50° de latitude norte a 40° de latitude sul e em altitudes inferiores ao nível do mar ou superiores a 2.500 metros.

Hoje, segundo publicações especializadas, existem cerca de 140.000 variedades de arroz, a grande maioria proveniente da espécie *Oryza sativa*, cultivada em mais de 120 países (Almanaque do Arroz, 2012). A Figura 2.1 mostra os subprodutos do arroz a partir do grão.

Figura 2.1 - Subprodutos do arroz a partir do grão (Fonte: ALMANAQUE DO ARROZ, 2012)

Para cada tonelada de arroz há produção de 1 tonelada de palha (hoje desprezada no campo), com 10% de sílica, resultando nas seguintes quantidades de sílica contida: casca = 1 t x 22% de casca x 18% de sílica na casca = 0,0396 t sílica/t de arroz; palha = 1 t x 10% de sílica na palha = 0,1 t sílica), isto é, a sílica contida na palha é 2,53 vezes maior que a sílica da casca. A sílica extraída com a casca e com a palha dos campos de arroz devem ser repostas com adição de argila externa (cinzas das unidades termoeletricas alimentadas por florestas energéticas e outros resíduos de biomassa, argilas de morros e tabuleiros). A argila (sílica) que se perde no esgotamento da água de irrigação é maior que os valores aqui apresentados (poluição dos rios).

2.1.1 Produção mundial e brasileira de arroz

Conforme a Tabela 2.1 pode-se observar o crescimento da produção mundial de arroz e com isso o aumento da produção da casca do arroz.

Tabela 2.1 - Produção mundial de arroz com casca

Ano	2009	2010	2011
Quantidade (milhões t)	683	700	723

Fonte: PLANETA ARROZ, 2012

A Figura 2.2 mostra a evolução da produção e do consumo de arroz no Brasil com projeção até 2021. A Tabela 2.2 lista com aproximação nos dados produtivos uma projeção desses números.

Fonte: ELABORAÇÃO DA AGE/MAPA E SGE/EMBRAPA

Figura 2.2 - Produção brasileira de arroz e sua projeção até 2020-2021

Tabela 2.2 - Produção, consumo e importação do arroz (x 1000 t, projeção até 2021)

Ano	Produção	Consumo	Importação
	Projeção	Projeção	Projeção
2010/11	12.503,1	12.632,3	214,8
2011/12	12.570,2	12.787,5	346,0
2012/13	12.715,9	12.924,1	442,2
2013/14	12.803,6	13.066,0	517,5
2014/15	12.948,1	13.196,7	579,9
2015/16	13.083,1	13.334,4	637,6
2016/17	13.213,7	13.470,7	690,7
2017/18	13.343,8	13.606,8	739,9
2018/19	13.475,3	13.742,7	786,0
2019/20	13.606,8	13.878,7	829,5
2020/21	13.738,2	14.014,6	976,6

Fonte: ELABORAÇÃO DA AGE/MAPA E SGE/EMBRAPA COM DADOS DA CONAB

2.2 Química da sílica

A química do silício é aquela na qual se considerando a distribuição eletrônica dos elétrons no elemento, predomina o estado +4, sendo que os quatro elétrons de seu orbital de valência ($3s^2 3p^2$) são mais eletronegativos. (RUSSELL, 1994).

A mais simples de tais estruturas é a do íon *ortossilicato*, SiO_4^{4-} (Figura 2.3).

Figura 2.3 - Representação de Lewis do íon ortossilicato (Fonte: RUSSELL, 1994)

Cerca de 95% da crosta terrestre é constituída por minerais do grupo dos silicatos, aluminossilicatos (argilas) ou sílica. São os principais constituintes dos solos, rochas areias e seus produtos de decomposição. Os três elementos mais abundantes, O, Si e Al perfazem cerca de 81% da crosta terrestre (25% Si + 49,5% O + 8% Al) (SIENKO AND PLANE, 1976). Conforme Figura 2.4, durante o resfriamento da crosta terrestre a cristalização desses materiais e seus surgimentos seguiram aproximadamente uma sequência à medida que o magma resfriava. Ou seja:

Primeiro:	Olivina
	Piroxênios
	Anfibólios
	Micas do tipo biotita
	Feldspatos tipo ortoclásio
	Quartzo (sílicas)
Último:	Zeólitas

Figura 2.4 – Sequência de aparecimento dos silicatos e sílica na crosta terrestre (LEE, 1999)

A sílica ou óxidos de silício podem ser de dois tipos, SiO e SiO₂. Supõe-se que o monóxido de silício seja formado da redução do SiO₂ pelo Si a altas temperaturas (equação 1.1), mas há dúvidas sobre sua existência na temperatura ambiente. O SiO₂ apresenta massa específica entre 2 – 3 g/cm³ e índice de refração entre 1,5 – 1,6. Tem elevada resistência térmica, com ponto de fusão em torno de 1700 °C.

O SiO₂ é comumente chamado de sílica e é muito abundante na forma de areia e quartzo. Os elementos do grupo IVA (dito grupo do carbono C) geralmente formam quatro ligações. O carbono pode formar ligações pπ – pπ, de modo que o CO₂ é uma molécula discreta. Já o Si não pode formar ligações duplas da mesma maneira, usando orbitais pπ – pπ (atualmente são conhecidos diversos compostos de silício que contêm ligações pπ – pπ, nos quais o átomo de silício aparentemente usa orbitais d para formar as ligações). (EL SHAFEI, 2000) atribui a elevada resistência térmica a uma interação entre os dois elétrons p desemparelhados nos orbitais 2 py e 2 pz do oxigênio e ao orbital d vazio do

silício, resultando em um caráter de ligação π que, sobrepostos adequadamente às ligações σ , produzem um aumento da energia de todas as ligações Si-O.

O SiO_2 forma, portanto, uma estrutura tridimensional infinita, sendo o SiO_2 um sólido de elevado ponto de fusão. Existem pelo menos 12 formas diferentes de SiO_2 . Cada uma das quais tem uma estrutura diferente a altas e baixas temperaturas (Figura 2.5).

Formas a baixa temperatura

Formas a alta temperatura

Figura 2.5 - Tipos de SiO_2 (LEE, 1999)

2.2.1 Sílica biogênica

Sílica biogênica ou biossílca é toda sílica produzida em organismos vivos. No caso em estudo, a casca do arroz apresenta uma sílica biogênica de estrutura tipo gel, construída a partir da agregação de pequenas partículas (menores que 5 nm de diâmetro) (PERRY et al., 2003).

É consenso entre os pesquisadores que a sílica produzida em plantas como o arroz é um resultado de reações moleculares que levam a sílica solúvel no meio aquoso até a condição solidificada. De um modo geral, o processo de biossilicificação (formação de sílica em organismos vivos) ocorre através da absorção e acumulação do monômero ácido silícico na polimerização das unidades monoméricas, até formar núcleos estáveis de tamanho crítico, no crescimento desses núcleos até formar partículas esféricas e na agregação dessas partículas para formar cadeias ramificadas ou estrutura específica do ser vivo no qual ocorre este processo (ILER, 1979).

De acordo com (ILER, 1979), esse processo de polimerização e agregação na formação de sílicas pode ser modificado pela presença de aditivos, que podem afetar todos os aspectos do processo de biossilicificação, da cinética até as propriedades macroscópicas como área superficial, estrutura de poros e tamanho de partículas.

Todas as sílicas biologicamente produzidas são estabelecidas em presença de uma fase orgânica, sendo principalmente as proteínas em organismos mais simples (POULSEN et al., 2003), (PATWARDHAN; CLARSON, 2002) e as ligninas, nas plantas superiores (JIANG-YU; XUE-LONG, 2006).

A bioacumulação de sílica pelas plantas superiores tem como finalidade o aumento da resistência mecânica estrutural, aumento da resistência contra fungos patogênicos e a melhora da taxa fotossintética (FAUTEUX et al., 2005; LIMA FILHO et al., 2005). Esse efeito é observado em plantas cultivadas em áreas com características edafo-climáticas tropicais, nas quais a umidade e calor excessivos favorecem o ataque desses micro-organismos.

A casca do arroz, devido ao caráter imunológico e de reforço estrutural gerado pela sílica nas plantas superiores é bioacumulada principalmente nos caules, folhas e cascas. Plantas como o arrozeiro chegam a apresentar 18% em peso de sílica nas cascas e 10% em peso na palha. Devido à grande produção de arroz teremos um grande volume de resíduos, o que torna possível a casca de arroz como fonte de sílica.

A produção mundial de sílica da casca de arroz pode chegar a 735 x 22% de casca x 18% de sílica = 29,11 milhões de toneladas (AGRICULTURARURAL, 2012), comparada com a produção de cimento, que é de 3.300 milhões de toneladas por ano (CIMENTO, 2012). A produção de sílica da casca de arroz pode ser ampliada em 3,5 vezes se for aproveitada a sílica da palha (10% de sílica e taxa de coleta igual à produção de arroz). Considerando que a adição de 10% de sílica ao concreto de alto desempenho (CAD 90 MPa) triplica a resistência do concreto simples (CS 30 MPa), conclui-se que a sílica da casca e palha do arroz é suficiente para atender a toda a demanda da construção civil $[(29,11 / 0,1) \times 3,5 \text{ vezes} \times 3 \text{ vezes maior resistência} = 3.057 \text{ milhões de toneladas}]$.

A produção da sílica a partir da casca do arroz já vem sendo estudada há muitos anos e pode-se obtê-la a partir da combustão da casca do arroz ou pela extração por substâncias químicas em meio aquoso. A aplicação inicial foi usar a casca do arroz como fonte de energia devido ao poder calorífico de aproximadamente 14 MJ/kg em caldeiras de baixo nível técnico, resultando em uma sílica preta não amorfa. Devido às características das cinzas resultantes da queima, as atenções dos pesquisadores se voltaram para a determinação de métodos para a obtenção da sílica com características estruturais mais uniformes cujo valor agregado é maior (CHAVES, 2008).

2.2.2 Produção da sílica da casca do arroz

A produção da sílica a partir da casca do arroz pelo processo de calcinação da casca *in natura* tem como principais variáveis do processo a temperatura, tempo e atmosfera de combustão. Também são avaliados os tratamentos para remoção de contaminantes inorgânicos (CHAVES, 2008).

Com relação à temperatura e atmosfera de carbonização, (REAL, ALCALÁ e CRIADO, 1996) estabelecem que a distribuição homogênea de partículas nanométricas de sílica pode ser obtida a partir da queima da casca do arroz em temperaturas que variam de 873 e 1073 K em atmosfera de oxigênio puro.

Consegue-se sílica com elevada área superficial e essencialmente amorfa a partir da queima da casca do arroz a 973 K ao ar, desde que a sílica permaneça por 6 horas em tratamento térmico (DELLA et al., 2002)

A partir da queima controlada da casca de arroz em atmosfera de ar altamente purificado obtém-se sílica amorfa com 95 % de pureza e tamanho médio de 60 nm (LIOU, 2004a; IOU, 2004b).

Em estudo feito da cinética da pirólise e os efeitos do tratamento das cascas de arroz com diferentes ácidos (clorídrico, sulfúrico, fosfórico) sobre a pureza da sílica obtida, observou-se que o ácido clorídrico faz a maior remoção dos metais considerados impurezas (LIOU; CHANG; LO, 1997).

Obteve-se sílica amorfa com 99,66% de pureza utilizando tratamento com solução de HCl 3% em v/v antes e depois da carbonização durante 2 horas em atmosfera de argônio, seguida de 1 hora em atmosfera de oxigênio (YALÇIN; SERVİNÇ, 2003).

Apesar de o processo de obtenção por via térmica ser de tecnologia simples, o produto apresenta grande variabilidade de propriedades devido à dificuldade em controlar os parâmetros de processo. Neste contexto, a obtenção via extração química pode ser mais eficaz no controle das propriedades, resultando em um produto com maior valor agregado. (CHAVES, 2008), porém com custos significativamente maiores devido ao custo dos produtos químicos e não geração simultânea de energia elétrica.

O tratamento térmico em caldeira de leito fluidizado gera sílicas mais puras e com uniformidade significativamente superior às obtidas por outros tratamentos térmicos (caldeira de grelha, calcinações, etc.)

2.2.3 Química dos silanóis (química de superfície das partículas de sílica)

As propriedades das sílicas amorfas de área superficial elevada ou não, de partículas coloidais a gel macroscópico, dependem amplamente da química de superfície da fase sólida.

Como já sabemos, a sílica apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente, possuindo grupos siloxanas, Si-O-Si , em seu interior e têm uma vasta população de grupos silanóis, Si-OH , cobrindo toda a sua superfície (ARAKAKI et al., 1999), como mostrado na Figura 2.6. Esses grupos silanóis são sensíveis às reações que possibilitam a modificação química da matriz sílica (PRADO, 2005) para produzir novos materiais com aplicações tecnológicas diversas (WANG et al., 2003).

As hidroxilas dos grupos silanóis podem ser do tipo:

- Isolado (um átomo de silício ligado a apenas um grupo hidroxila);
- Geminal (um único átomo de silício ligado a dois grupos hidroxilas);
- Vicinal (dois átomos de silício ligados a dois grupos hidroxilas).

Figura 2.6 - Esquema da estrutura da sílica (Fonte: VILAR, 2005)

Segundo (BARBY, 1976) existem duas categorias de sílicas: o gel de sílica, que pode existir tanto de forma natural como obtido de forma sintética, e sílica pirogênica, classificadas de acordo com sua preparação. O gel de sílica divide-se em: hidrogel, xerogel e aerogel. Na sílica hidrogel, os poros são preenchidos com água; o xerogel é obtido através da desidratação do hidrogel em condições brandas e o aerogel é obtido através de desidratação do hidrogel em condições de temperatura de 350°C e 1 atm de pressão.

(RODRIGUES, 2008). A sílica pirogênica é obtida em elevadas temperaturas. A área superficial dos xerogéis e aerogéis está entre 250 e 1000 m²/g e a área superficial da sílica pirogênica varia de 25 a 600 m²/g (XI et. al., 1995).

A reatividade da superfície da sílica é determinada pela distribuição dos grupos silanóis, que se mostra de forma irregular (Figura 2.7).

Figura 2.7- Distribuição de grupos silanóis em 1 nm² de sílica (Fonte: ILER, 1979; BARBY, 1976)

Segundo Airoidi et al. (2002) os grupos silanóis têm um comportamento de ácido de Bronsted. Ácido de Bronsted é toda espécie química (molécula ou íon) capaz de ceder prótons. Como na estrutura da sílica temos Si – OH, na interação com o polímero ou com outros reagentes o OH libera o hidrogênio como H⁺, daí a denominação ácido de Bronsted. Eles são responsáveis pela reatividade da superfície da sílica, por isso, tenta-se obter a maior quantidade possível de grupos silanóis livres na superfície da sílica. (FARIAS,2005). Esses grupos podem interagir com compostos polares através de ligações de hidrogênio ou interação dipolo-dipolo (VRONKON et al., 2000).

Foram feitos muitos estudos com o objetivo de se calcular o número de grupos silanóis presentes na superfície da sílica, representado por α_{OH} , que é expresso por unidade de área em nm². Comumente, é aceitável que o número de grupos OH sobre a superfície da sílica esteja entre 4 e 5 OH/nm². (CHUNG; MACIAL, 1997; ZHURAVLEV, 1987). O valor 5,0 OH/nm² é considerado uma constante físico-química da sílica (ZHURAVLEV, 1987), independentemente da origem ou das diferentes características estruturais, tais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto Si-O-Si da sílica analisada. Esse valor foi confirmado por estudos de termogravimetria através de um método desenvolvido para determinar a densidade do grupo silanol segundo Farias e Airoid (1997), embora de um tipo de sílica para outro, de

origens diferentes, se possam ter pequenas variações devido às condições de obtenção e da temperatura (JAL et al., 2004).

2.2.3.1 Reações dos silanóis

De acordo com Zhuravlev (2000), como a sílica se origina do ácido ortossilícico polimerizado, os grupos silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$) perdem água e formam as ligações Si-O-Si , as siloxanas. A origem dos silanóis é devido à presença da água na superfície da sílica, que resulta na rehidroxilação das siloxanas superficiais (Figuras 2.8 e 2.9).

Figura 2.8 - Polimerização de condensação (Fonte: ZHURAVLEV, 2000)

Figura 2.9 - Rehidroxilação da superfície da sílica (Fonte: ZHURAVLEV, 2000)

Diferentemente dos negros de fumos, a sílica amorfa é hidrofílica por causa da presença dos silanóis na superfície das partículas de sílica (Figura 2.10). Esses grupos OH são problemáticos na mistura dos componentes da borracha no momento da incorporação para a produção de um composto, devido à interação entre eles. (BATES, 2011).

Figura 2.10 - Ligações entre silanóis por seus hidrogênios (Fonte: BATES, 2011)

Esses grupos OH formam fortes ligações entre as partículas da sílica, ligações de hidrogênio, promovendo uma forte aglomeração das partículas, causando:

- Elevação da viscosidade;
- Aumento da necessidade de torque elevado durante processo de preparação dos compostos;
- Incremento da viscosidade do composto durante a estocagem;
- Dificuldades em processos de extrusão;
- Piora do aspecto visual dos artefatos feitos com esses compostos.

Esse efeito da interação da carga com ela mesma chama-se efeito Payne.

Para melhorar a condição inicial de dispersão da sílica no polímero (elastômero) existem aditivos que permitem que se forme uma barreira entre os grupos silanóis de partículas vizinhas (Figura 2.11) (BATES, 2011).

Figura 2.11. Formação de barreira entre os silanóis das partículas próximas (Fonte: BATES, 2011)

Reação com estearato de zinco é outro fator que prejudica a dispersão da sílica nas borrachas. A reação preliminar do óxido de zinco com a sílica pode ocorrer assim que eles entrem em contato, devendo estes aditivos ser adicionados em um estágio posterior à adição da sílica na borracha. Possíveis reações com derivados do zinco são ilustradas na Figura 2.12.

Figura 2.12 - Reação dos grupos silanóis com estearato de zinco e óxido de zinco (Fonte: COSTA et al., 2003)

A reação com sulfenamida segundo Choi et al., 2004, é outro fator que ocasiona a aglomeração da sílica e o baixo grau de densidade de ligações cruzadas devido à adsorção

pelo ciclo benzil sulfenamida (CBS), ou aceleradores tipo sulfenamida, que são usados na maioria dos processos de cura dos pneus e artefatos técnicos (Figura 2.13).

Figura 2.13 - Ligações de pontes de hidrogênio causadas pela adsorção da sílica pelo CBS (tipo sulfenamida) (Fonte: CHOI et al., 2004).

A reação de agentes de acoplamento tipo silanos, que são de estrutura genérica $R'Si(OR)_3$, sendo que R' representa um grupo funcional (tal como amino, tetrasulfano, mercapto, vinil, epóxi ou metacril) e OR representa grupo alcoxi que reage com a sílica, e o R' que reage com a cadeia do polímero durante o processo de cura ou vulcanização. As Figuras 2.14, 2.15 e 2.16 representam de forma genérica as reações dos silanóis que são hidrólise, interação silano/sílica e, durante a vulcanização ou cura, a interação silano/sílica/elastômero.

Figura 2.14 - Reação de hidrólise do agente de acoplamento (Fonte: Catálogo CK WITCO, 2000)

Figura 2.15 - Reação de interação silano/carga (sílica) (Fonte: Catálogo CK WITCO, 2000)

Figura 2.16 - Reações de cura dos silanos com as cadeias poliméricas. (exemplos) (Fonte: Catálogo CK WITCO, 2000)

2.2.4 Teoria do reforço de polímeros através de partículas de sílica

2.2.4.1 Conceito de reforço

De acordo com Garbelotto e Barreto (1997) o reforço de uma matriz elastomérica pela sílica ocorre quando, durante o processo de mistura, as cadeias poliméricas da borracha são forçadas através do atrito (esforço mecânico) a penetrarem na estrutura de agregados das partículas de sílica, permanecendo as cadeias da borracha desta forma ancoradas nas partículas de sílica (Figura 2.17).

Figura 2.17 - Estrutura da sílica precipitada amorfa, partícula elementar, agregado indestrutível e aglomerado fragmentável (Fonte: GARBELOTTO; BARRETO, 1997)

Um mecanismo totalmente diferente de ação de reforço do negro de fumo deve ser o responsável pelo reforço aos elastômeros por partículas sólidas tipo sílica, as quais oferecem sua área superficial onde estão localizados os silanóis que têm uma interação com a cadeia do polímero ou borracha em questão.

Os silanos são os mais eficazes agentes de interface/acoplamento entre sílica e borracha, formando interações químicas de forte energia, de caráter permanente, difícil de serem quebradas, inibindo o deslizamento das cadeias de borracha sobre os agregados de sílica, resultando em aumento substancial de reforço (Figura 2.18).

A adição de um agente de interface/acoplamento melhora a dispersão da sílica, facilita a “molhagem” da sílica pela matriz elastomérica, ativa a vulcanização, pois impede a absorção dos seus aceleradores e ativadores, e aumenta a densidade de interações físicas na interface sílica/borracha.

Figura 2.18 - Agentes de interface/acoplamento entre sílica e borracha (Fonte: GARBELOTTO; BARRETO, 1997)

A goma pura de SBR convencional tem uma resistência à tensão não mais do que 2,2 MPa mas, pela mistura de 50 ppcb (partes por cem partes de borracha) de negro de fumo reforçante, este valor pode ser elevado para 25 MPa.

A melhor definição é provavelmente: “Uma carga reforçante é uma carga que melhora os módulos e propriedades de falha (resistência à tensão, resistência ao rasgo e resistência à abrasão) depois de vulcanizado” (BUDEMBERG, 2006).

2.2.4.2 Fatores que influenciam o reforço elastomérico

As partículas de menor tamanho propiciam melhores condições de reforço que as partículas mais grossas, devido à sua maior área superficial e, portanto, maior contato superficial com a borracha (elastômero).

Em altas quantidades, sílicas de menor tamanho de partícula acarretam a redução dos valores das propriedades mecânicas dos compostos de borracha, devido à simples diluição e diminuição volumétrica do polímero em relação à carga (BUDEMBERG, 2006).

2.2.4.3 Características das cargas

A interação de cargas particuladas com um elastômero é dependente de um número de fatores como extensividade, intensidade e fatores geométricos.

O fator extensividade é a quantidade total de área superficial da carga por centímetro cúbico de composto, em contato com o elastômero.

O fator intensidade é a atividade específica de superfície sólida por centímetro quadrado de interface, determinado pela natureza física e química da superfície da carga, ao longo de alguma extensão do elastômero.

Os fatores geométricos são (a) a estrutura da carga, a qual pode ser determinada através de seu volume vazio (pode ser obtido por absorção de dioctil ftalato (DOP) no caso das sílicas) e (b) a porosidade da carga, usualmente um fator menos importante (BUDEMBERG, 2006).

2.2.5 A chave para entender o reforço através da sílica

De acordo com Blume (1999) o conhecimento da área superficial da sílica, da absorção de dioctil ftalato (DOP), da densidade dos grupos silanóis, da viscosidade Mooney e da distribuição granulométrica permitem uma correta avaliação do reforço

conferido pelas sílicas. O cálculo da densidade de grupos silanóis presente na sílica é dado pela equação 2.1:

$$\text{Densidade específica de grupos silanóis} = \frac{\text{concentração de grupos silanóis} \times 1000}{\text{área superficial (BET)}} \quad (2.1)$$

sendo: concentração dos grupos silanóis (mmolOH/g); área superficial BET (m^2/g); densidade específica dos grupos silanóis ($\text{mol OH}/\text{m}^2$)

Conforme Blume (1999), áreas superficiais maiores que $200 \text{ m}^2/\text{g}$ dificultam a dispersão da sílica na SBR devido à alta densidade dos grupos silanóis e à interação que existe entre eles. A absorção de DOP maior que 235 g/100 g e áreas superficiais menores que $200 \text{ m}^2/\text{g}$ são as melhores condições para a sílica atingir dispersão no polímero e melhores condições de reforço, ou seja, melhores condições reológicas de processamento. Os estudos têm demonstrado que, assim que a viscosidade Mooney aumenta, temos muita interação entre os grupos silanóis e péssima condição de dispersão e, como consequência, péssima condição de reforço. Agentes de processo específicos e silanos podem melhorar essa condição de dispersão.

2.3 Comparação entre sílicas amorfas obtidas do processo de hidrólise ácida e das cinzas da casca do arroz

A comparação entre sílica obtida através da hidrólise ácida da casca do arroz e calcinação, e a sílica obtida da cinza da casca de arroz tratada termicamente mostra as seguintes diferenças (Figura 2.19 e Tabelas 2.3 e 2.4) (DELLA et al., 2006).

Figura 2.19 - Aspecto das amostras após tratamento: (a) casca de arroz lixiviada; (b) cinza de casca de arroz tratada termicamente (Fonte: DELLA et al., 2006)

Tabela 2.3 – Composição química (%-p) por fluorescência de raios-X da casca de arroz e da cinza de casca de arroz *in natura*

Óxidos	Casca de arroz <i>in natura</i>	Cinza da casca de arroz <i>in natura</i>
SiO ₂	13,55	72,10
Al ₂ O ₃	0,04	0,30
Fe ₂ O ₃	0,01	0,15
CaO	0,10	0,43
MgO	0,05	0,70
K ₂ O	0,03	0,72
Na ₂ O	0,02	0,50
MnO	0,02	0,15
TiO ₂	<0,01	0,05
P ₂ O ₅	0,05	0,60
Perda ao fogo	86,14	24,30

Fonte: (DELLA et al., 2006)

Tabela 2.4- Composição química (%-p) por fluorescência de raios-X da sílica após tratamento da casca de arroz (lixiviada e calcinada) e da cinza da casca de arroz (tratada termicamente)

Óxidos	Sílica da casca lixiviada e calcinada	Sílica da cinza da casca calcinada
SiO ₂	96,91	94,95
Al ₂ O ₃	0,43	0,39
Fe ₂ O ₃	0,02	0,26
CaO	0,07	0,54
MgO	0,05	0,90
K ₂ O	<0,01	0,94
Na ₂ O	0,07	0,25
MnO	0,01	0,16
TiO ₂	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,02	0,74
Perda ao fogo	2,43	0,85

Fonte: (DELLA et al., 2006)

Embora se tenham feito estudos com ácido sulfúrico a 10% e ácido clorídrico a 10%, o melhor resultado para sílica obtida por hidrólise ácida foi conseguido com solução de ácido clorídrico a 10%, seguida de lavagem, secagem e calcinação a 700 °C, sendo esta 97% amorfa com tamanho de partícula de 17,37 µm e área superficial de 296 m²/g (DELLA et al., 2006).

A sílica obtida por calcinação direta da casca do arroz (CCA) mostrou ser 95% amorfa e ter tamanho de partícula de 0,68 µm e 81 m²/g de área superficial. A calcinação foi feita a 700 °C por 6 horas e seguida de moagem por 80 min. Os difratogramas da

Figura 2.20 mostram que ambas as sílicas de processos de obtenção diferentes são amorfas. A Figura 2.21 mostra o aspecto das sílicas já moídas (DELLA et al., 2006).

Figura 2.20 - Difratoograma de raios-X para (a) casca de arroz, (b) cinza da casca do arroz (são ambas amorfas) (Fonte: DELLA et al., 2006)

Figura 2.21 - (a) Sílica obtida de casca de arroz lixiviada e calcinada; (b) sílica obtida da cinza da casca do arroz tratada termicamente e moída (Fonte DELLA et al., 2006)

No presente trabalho de estudo comparativo, usamos uma sílica obtida por lixiviação em ácido sulfúrico a 2% m/m e calcinada aproximadamente a 600 °C.

2.4 Vulcanização

2.4.1 Aspectos da Vulcanização

As borrachas, para serem usadas em aplicações diversas, precisam ser misturadas a agentes de vulcanização e aceleradores, os quais vão lhes dar as características desejadas

para, então, serem vulcanizadas. No esquema da Fig. 2.22 podemos ter uma visão das reações que ocorrem durante o processo de vulcanização (COSTA et al. 2003). Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S_8 , para formar um agente sulfurante (BATEMAN et al., 1963). A existência desses complexos foi detectada quimicamente (CAMPBELL; WISE, 1964; CORAN, 1964) e também pela combinação das análises por ressonância magnética nuclear (NMR) e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (KREJSA et al., 1994). Posteriormente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor foi detectado por evidências experimentais (CAMPBELL, 1970; PARKS et al., 1970), na forma de um polissulfeto, ligado a um fragmento da molécula do acelerador, e está presente como grupo pendente na cadeia principal da borracha. O precursor, subsequentemente, leva à formação de ligações cruzadas polissulfídicas. Continuando o processo, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais como decomposição ou dessulfurização dos precursores (CAMPBELL, 1970; MORRISON; PORTER, 1984). Por causa destas reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS , e grupos monossulfídicos pendentes podem ser observados. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas. Foi observado que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador (PARKS et al., 1970; PARKS et al., 1972) e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas. Finalmente, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante esse processo, a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas, ocorrem (MILLIGAN, 1966; LOO, 1974).

Para melhor entendermos o mecanismo da vulcanização precisamos compreender a curva de vulcanização, utilizando a curva elástica gerada através de um reômetro de torque.

Figura 2.22 - Rota geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre (Fonte: COSTA et al., 2003)

2.4.1.1 Condições de cura de acordo curva elástica

A combinação dos agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores, tipo de polímero, espécie e quantidade de carga de reforço, e outros ingredientes escolhidos para um composto particular, determina seu grau de cura. O grau de cura é medido pela rapidez com que as propriedades físicas do composto de borracha crescem com o tempo de aquecimento. O método de determinação do grau de cura é usar um curômetro ou reômetro para obter uma curva de torque vs. tempo de cura (Figura 2.23).

Figura 2.23 - Curva de vulcanização (Fonte: KIRK and OTHMER, 1982)

Elementos da figura: M = torque em dN.m; M_l = torque mínimo; M_h = o maior torque obtido durante período de tempo especificado quando não é obtido o platô da curva ou torque máximo (curva 1); M_{hf} = torque máximo quando a curva alcança o platô (curva 2); M_{hr} = torque máximo da curva de reversão (curva 3); T = temperatura; t = tempo; t_{sx} = tempo de indução, em min., para aumentar x unidades acima de M_l ; t_x = tempo de cura, em min., para $X\%$ do torque máximo; t_x = tempo de cura, em min., para $X\%$ de aumento de torque, isto é, minutos para $M_l + X (M_h - M_l)/100$ torque. Os valores mais comumente usados de X são 50 e 90.

O método antigo consistia em variar o tempo de vulcanização em vários corpos de prova, avaliar propriedades originais de tensão, traçar gráfico da tensão a 300% de deformação vs. tempo de cura. O maior valor do módulo a 300% é que definia o tempo de cura. Ótimo de cura ou cura ótima é o estado de vulcanização no qual um valor de propriedade ou combinação de valores de propriedades é obtido.

O ótimo de cura é aquele considerado para atingir 90% do torque final ou do módulo desenvolvido (BUDEMBERG, 2006). Os melhores aceleradores para vulcanização de SBR à base de enxofre são os seguintes (Figura 2.24):

Figura 2.24 - Aceleradores usados em SBR (Fonte: COLEMAN et al.; 1974; MORELL, 1975)

2.4.2 Cinética de vulcanização de compostos de borracha

Costa et al. (2003) fizeram os cálculos da energia de ativação da reação usando valores obtidos na curva reométrica. Assumindo que a vulcanização segue uma cinética de primeira ordem, a expressão cinética da equação 2.2 para a vulcanização pode ser definida em termos do torque medido:

$$\ln \left(\frac{M_h - M_l}{M_h - M_t} \right) = k t \quad (2.2)$$

sendo: M_t o torque em um tempo t ; M_l e M_h os torques mínimo e máximo, respectivamente; e k a constante de velocidade da vulcanização. Valores de M_t para 25% e 45% do torque máximo foram escolhidos para estimar a constante de velocidade. Essa faixa entre 25% e 45%, é a faixa mais linear da curva de vulcanização permitindo usar a curva de Arrhenius.

A partir da Equação de Arrhenius (equação 2.3), é possível calcular a energia de ativação ou de formação das ligações, com as constantes cinéticas (ANEXO A).

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (2.3)$$

sendo: T – temperatura (K); E_a – Energia de ativação da reação (kJ/mol) , k – constante cinética da velocidade da reação (min^{-1}); R – constante universal dos gases (8,3145 J/mol.K); A – fator pré-exponencial ou fator de frequência (seu valor é obtido a partir do gráfico $\ln K = f(1/T)$) (ATKINS, 2006).

Assim, a partir das equações fornecidas, estudamos a cinética das reações de vulcanização de cada uma das formulações, nas temperaturas de 160 °C e 170 ° C. Podemos calcular a energia de ativação ou energia de formação das ligações em cada uma das formulações usando valores de M a 1% e 90% do torque máximo, com o propósito de abranger o total do tempo de vulcanização e aproximar o valor da energia para um valor mais preciso. As equações 2.2 e 2.3 servirão de modelo para os cálculos da energia de formação das sílicas em SBR.

2.4.3 Influência do tipo e teor de carga nas propriedades do composto de SBR reforçado com negro de fumo e sílica

Choi et al. (2004) estudaram o reforço e a interação da borracha de SBR com negro de fumo e sílica conforme a Tabela 2.5, usando concentrações de 10 a 50 ppcb.

Tabela 2.5 – Formulações em SBR usadas para estudo do comportamento do N-220 (negro de fumo) e Zeosil 175 (sílica comercial)

	Concentrações, ppcb									
	C1	C2	C3	C4	C5	S1	S2	S3	S4	S5
SBR1500	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
N220	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z175	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
HPPD	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Parafina	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Fonte: (CHOI et al., 2004)

Para ambos os compostos, reforçados com negro de fumo ou com sílica, a viscosidade e densidade de reticulação aumentam com o aumento da concentração em ppcb. O tempo e a velocidade de cura ou vulcanização são mais rápidos com aumento da concentração do negro de fumo e no caso da sílica é um pouco mais lenta por causa da adsorção do acelerador CBS pela sílica. As propriedades de tensão são melhoradas com o aumento da quantidade de carga, tanto no negro de fumo como na sílica. As propriedades em ambas as cargas atingem seu ótimo na concentração de 40 ppcb. As propriedades de tensão são melhores no composto com negro de fumo do que nos compostos com sílica, que ficaram ligeiramente abaixo. O composto reforçado com negro de fumo N-220 atinge o valor de tensão da ordem de 23 MPa e o composto reforçado com sílica atinge o valor de 18 MPa. Para concentrações maiores temos uma queda de reforço em ambos os casos, tanto para negro de fumo como para a sílica (CHOI et al., 2004).

2.4.4 Reforço de SBR por sílica tratada com silanos

Ren et al. (2006) estudaram a interação da sílica tratada com silano com borracha de SBR usando como agentes de acoplamento o trietoxi silano (TES) e o bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfano (TESPT). Das avaliações feitas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e usando metodologias computacionais de cálculos com o programa GAUSSIAN 98 em uma estação de trabalho SGI 1450, observou-se que as modificações da sílica com o TESPT apresentou melhores condições, tanto para os valores de rasgo como para os valores de tensão. Observou-se também que a ação de ambos os agentes de acoplamento melhorou as propriedades de tensão e diminuíram a adsorção de água da superfície da sílica. O composto sem silano apresentou valores de tensão da ordem de 6,3 MPa e o composto tratado com TESPT atingiu 13 MPa. O rasgamento se manteve da ordem de 20 kN/m. Ocorre o aumento do teor de enxofre livre no processo de vulcanização devido à presença do silano. Os silanos aumentam o tamanho das ligações S-C na superfície atuante, mais do que os S-C nas regiões onde não há interação do silano com as cadeias moleculares da borracha. A densidade de ligações cruzadas aumenta nas regiões onde atuam os enxofres livres (-S-) produzidos pela presença dos silanos, principalmente o TESPT. Verificou-se a mudança das dimensões das ligações Si-O, Si-C, dentre outras. Essas mudanças explicam um pequeno aumento no valor das propriedades de tensão medidas nos corpos de prova vulcanizados conforme os padrões ASTM.

2.4.5 Reforço de SBR modificado com polietileno e anidrido maleico com a casca do arroz

Um estudo foi feito por Khalf e Ward (2010) no qual SBR modificado com polietileno de baixa densidade (PEBD) com agente de compatibilização anidrido maleico foi reforçado com casca do arroz em diferentes concentrações. Nessa formulação procurou-se estudar o efeito do anidrido maleico sobre a relação SBR/PEBD e o efeito da casca do arroz sobre essa combinação. No estudo da variação do anidrido maleico (Tabela 2.6 e Figura 2.25) verificou-se que com 2,5 ppcb de anidrido maleico atingiam-se melhores propriedades mecânicas e de interação do SBR com PEBD.

Tabela 2.6 - Formulações SBR/PEBD: influência do anidrido maleico

	Ingredientes, ppcb						
SBR 1502	50	50	50	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50	50	50	50
Casca do arroz	0	20	20	20	20	20	20
Peróxido de dicumila	3	3	3	3	3	3	3,
Anidrido maleico	0	0	1,25	2,50	5	7	10

Fonte: KHALF;WARD 2010

Figura 2.25 - Tensão à tração na ruptura - TTR vs. concentração de anidrido maleico (Fonte: KHALF;WARD 2010)

No estudo da variação da concentração de casca do arroz (Tabela 2.7 e Figura 2.26) verificou-se que concentração de 25 ppcb de casca do arroz na formulação SBR/PEBD atingiu as melhores condições mecânicas, tanto de tensão como de alongamento e propriedades dielétricas.

Tabela 2.7 - Formulações SBR/PEBD: influência de casca arroz

	Ingredientes, ppcb						
SBR 1502	50	50	50	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50	50	50	50
Casca do arroz	0	5	10	15	20	25	30
Peróxido de dicumila	3	3	3	3	3	3	3
Anidrido maleico	0	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50

Fonte: KHALF;WARD 2010

Figura 2.26. Tensão à tração na ruptura - TTR vs. concentração de casca de arroz (Fonte: KHALF;WARD 2010)

Usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível avaliar a morfologia das composições e verificar suas interações interfaciais, tanto do SBR/PEBD como da casca do arroz na blenda referida.

2.4.6 Aspectos da interação de agente de acoplamento em SBR e sílica

De acordo com Ten Brinke et al. (2003), comparado com os negros de fumo, a sílica usada com agente de reforço de elastômeros apresenta baixas perdas histeréticas para aplicações pneumáticas, baixa resistência ao rolamento, com consequente economia de energia. Como a borracha quase sempre é hidrofóbica e a sílica é hidrofílica, sempre se têm dificuldades para a dispersão da sílica no polímero ou borracha em questão. Aplicando diferentes tipos de silanos que têm enxofre, que é liberado na reação, e silanos que não têm enxofre, percebeu-se que o TESPT, que tem 3,8% de enxofre, reage com a molécula da borracha e atinge as melhores propriedades de interação com a partícula da sílica. Para ocorrer o acoplamento do silano na sílica e na borracha tem-se que fazer o processo de silanização na faixa de 120 °C em misturador fechado. Inicialmente a sílica sofre um processo de hidrólise, ocasionado pelo silano em questão, e este sofre, na superfície da sílica, uma reação de condensação. (Figuras 2.27 e 2.28).

Figura 2.27 - Hidrólise do silano com silanol e condensação (Fonte: HUNSCHE et al. 1997; GÖRL et al., 1999)

Figura 2.28 - Reação de silanização na SBR (Fonte: HUNSCHE et al. 1997; GÖRL et al., 1999)

O silano acoplado à sílica impede a reação silanol-silanol, melhorando a condição de dispersão da sílica na composição de borracha. Durante a reação de vulcanização, o enxofre presente no silano acoplado à partícula de sílica, reage com as cadeias da borracha. Como consequência, tem-se uma sensível melhora nas propriedades mecânicas (TEN BRINKE et al., 2003).

2.5 Densidade de ligações cruzadas

Segundo Blow e Hepburn (1987) a densidade de ligações cruzadas pode ser expressa por $1/2M_c$ como mols de ligações/g de borracha no retículo, sendo que o M_c é a

massa molecular média das cadeias entre ligações cruzadas. O número de cadeias no composto vulcanizado será duas vezes o número de ligações cruzadas.

Comparação de vulcanizados carregados com quaisquer cargas, com goma pura vulcanizada de formulações idênticas, mostram duas características diferentes: o módulo a 300% de alongamento é muito aumentado, e o inchamento do elastômero em solventes é reduzido. Observa-se que, com a adição de cargas reforçantes ao SBR, tem-se um aumento da densidade de ligações cruzadas além do valor obtido na goma pura (BUDEMBERG, 2006).

2.5.1 Método de obtenção da densidade de ligações cruzadas através de análise dinâmico-mecânica (DMA)

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação é denominado módulo de armazenamento (E') e o módulo oriundo da componente de tensão resposta fora de fase com a deformação é denominado módulo de perda (E''). A razão entre os valores do módulo de perda, E'' , e o módulo de armazenamento, E' , define uma grandeza denominada tangente de perda, $\tan \delta$, isto é, a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo.

De acordo com teoria da elasticidade da borracha podemos correlacionar E' com a densidade de ligações cruzadas, ν (equação 2.4) (NIELSEN, 1969):

$$\nu = E' / 6 RT \quad (2.4)$$

sendo: ν expresso em mols de ligações efetivamente elásticas nas cadeias por cm^3 do composto vulcanizado (mol/cm^3); E' (módulo de armazenamento) expresso em MPa, que deve ser obtido em uma temperatura bem acima da T_g (transição vítrea), na região elástica da curva de módulo de armazenamento; R —constante universal dos gases 8,3145 kJ.mol⁻¹.K; T — temperatura absoluta. 1 MPa = $10^6 \text{ N/m}^2 = 10^3 \text{ kN/m}^2$ (BUDEMBERG, 2006).

2.5.2 Método de obtenção da densidade de ligações cruzadas através das propriedades mecânicas (tensão e alongamento)

A densidade de ligações cruzadas relaciona-se com o módulo da tensão de tração pela M_c (equação 2.5):

$$\nu = \rho / 2 M_c = \sigma / 2 [RT \times (\lambda - 1 / \lambda^2)] \quad (2.5)$$

sendo: σ = tensão (kN/m^2); ν = densidade de reticulação (mol/cm^3 ou mol/mL); $T = 300 \text{ K}$ (temperatura ambiente); λ = razão de extensão = $L/L_0 = (\text{alongamento}/100) + 1$; $R = 8,3145 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{.K}$ (BLOW; HEPBURN, 1987).

A adição de uma carga reforçante aumenta o módulo a 300%, elevando a densidade de ligações cruzadas. Os retículos adicionais aparentemente introduzidos da matriz pelas cargas reforçantes são diferentes dos retículos químicos que consistem de pontes de enxofre ou ligações covalentes carbono-carbono. As ligações de reticulação introduzidas pelas cargas reforçantes são de uma mobilidade natural, permitindo maior “fluência” (deformação que ocorre por efeito repetitivo dinâmico) e dissipação de energia de fricção (BLOW; HEPBURN, 1987).

2.5.3 Método de obtenção da densidade de ligações cruzadas usando o estudo do inchamento do composto vulcanizado em um solvente apropriado

Conforme a equação de Flory-Rehner (FLORY, 1953), pode-se calcular a M_c (equação 2.6).

$$- [\ln (1 - \delta_B) + \delta_B + \chi (\delta_B)^2] = (\rho_B) (V_0) (M_c^{-1}) (\delta_B^{1/3} - \delta_B/2) \quad (2.6)$$

sendo: χ – parâmetro de interação polímero-solvente; ρ_B – massa específica da borracha; V_0 – volume molar do solvente (cm^3/mol); M_c – massa molar entre duas ligações cruzadas (g/mol); δ_B - fração de volume de borracha na forma inchada.

Uma vez obtida M_c , podemos calcular a $1/(2M_c)$ definida como a densidade de ligações cruzadas (CANEVAROLO JR., 2002).

2.6 Borrachas de estireno butadieno (SBR) - estudo do polímero

A borracha de estireno-butadieno (SBR) é um copolímero sintetizado por polimerização em emulsão ou em solução. A maior parte do SBR consumido pelo mercado industrial, entre 85 e 90%, é polimerizada por processo de emulsão. Existem duas variedades no processo, a frio e a quente (BRYDSON, 1988). O tipo mais usado comercialmente é o tipo de SBR que contém 23,5% de estireno e é obtido a frio em cerca de 5 °C. A SBR é um material amorfo e sua estrutura molecular é não polar.

A Figura 2.29 mostra as duas partes do polímero que se repetem na borracha estireno-butadieno. Devido à dupla ligação contida na molécula do butadieno, podem ocorrer três formas isoméricas: cis- 1,4 (18%), trans- 1,4 (65%) e vinil – 1,2 (17%) (BARLOW, 1993).

Figura 2.29 - Unidades repetitivas do SBR (Fonte: HIRAYAMA, 2009)

Neste trabalho foi usado como base de estudo a formulação ASTM D 3191-2010 para avaliar somente o efeito da carga na SBR. Escolheu-se o processo de reticulação a partir do enxofre. O enxofre como agente de vulcanização (reticulação) é o que apresenta a melhor relação entre custo e desempenho, exibindo excelente resistência e durabilidade com baixo custo (RODGER, 2004).

As propriedades adquiridas após a vulcanização estão relacionadas diretamente com a densidade de ligações cruzadas existente na borracha. Com o aumento desta, as propriedades elásticas como o módulo de elasticidade e de armazenamento, resistência à tração na ruptura, resiliência e dureza aumentam, enquanto as propriedades viscosas como histerese, diminuem (RODGER, 2004; HIRAYAMA, 2009).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes sílicas:

1. Sílica amorfa da casca do arroz obtida por pré-hidrólise ácida da casca do arroz com ácido sulfúrico em solução a 2% m/m, numa condição de temperatura de aproximadamente 170 °C. Após este tratamento, a casca é calcinada a 700/800 °C. Será denominada **Sil-PH**.
2. Sílica Fazenda Corradini (RS), comercialmente chamada de CCA – PLUS, obtida por calcinação da casca do arroz em bruto a 500 °C por aproximadamente 1 hora, sendo em seguida moída e peneirada. Este processo é largamente usado na Ásia e África, existindo vários tipos de calcinadores. Será denominada **Sil-C**.
3. Sílica Brasil (RS), comercialmente chamada de Microsílica 500, obtida por calcinação da casca do arroz em bruto a 900 °C por aproximadamente 1 hora, sendo em seguida moída e peneirada. Será denominada **Sil-B**.
4. Zeosil-125 (RHODIA), sílica comercial obtida pela reação da areia quartzítica com hidróxido de sódio em água e precipitação com ácido sulfúrico diluído, sendo em seguida moída e peneirada. O alto custo dos processos químicos é o maior limitante para a aplicação em larga escala desta sílica em elastômeros, refratários e cimento. Será denominada **Sil-Z**.

Especificação de SBR: nas formulações feitas neste trabalho foi usado o tipo 1502. A Tabela 3.1 mostra a especificação da SBR fabricada no Brasil pela LANXESS S.A., obtida pelo processo de emulsão. A SBR assim obtida, pelas avaliações de viscosidade Mooney ML 1+4 (100 °C) de 30 a 120 unidades, corresponde proporcionalmente ao peso molecular médio de 250.000 a 800.000 g/mol.

Tabela 3.1 - Especificação da SBR 1502 fabricada no Brasil

Especificação	SBR 1502
Matéria volátil, %-p	0,75
Cinzas, %-p	1,50
Ácidos orgânicos, %-p	$6,0 \pm 1,2$
Sabão, %-p	0,50
Estireno combinado, %-p	$23,5 \pm 1,0$
Viscosidade Mooney ML(1+4), 100° C	$52,0 \pm 6,0$
Massa específica, g/cm ³	0,94
Antioxidante	Não manchante

Fonte: (LANXESS DO BRASIL, 2012)

3.2 Métodos para caracterização das sílicas da casca de arroz e da Zeosil 125

Foram feitas avaliações das propriedades físicas e composição química das sílicas empregando as técnicas analíticas a seguir.

3.2.1 Análise de distribuição granulométrica

Para a análise da distribuição granulométrica foi utilizado o equipamento Cilas, Modelo 1180L, que mede o tamanho de partícula por difração a laser. Primeiro faz-se um branco com água. Pesa-se, então, uma amostra de aproximadamente 1,000 g, e a seguir, procede-se à medição.

3.2.2 Superfície Específica (BET)

A medida da área superficial foi feita no equipamento Quantachrome Modelo: Nova 10000, pelo método BET. Pesa-se amostra de aproximadamente 1,0000 g; seca-se a amostra por 24 h a 115 °C. Em seguida seca-se em pressão reduzida por 2 h a 300 °C. Logo após, a amostra é introduzida no aparelho e avalia-se a adsorção de N₂, calculando-se então o valor da superfície específica.

3.2.3 Absorção de Óleo (DOP)

O ensaio de absorção de DOP é uma medida da porosidade do produto e consiste na incorporação do óleo dioctilftalato (DOP, grau p.A., título mínimo de 99% em éster) à

amostra de sílica, até um ponto de absorção bem definido, para o qual, com a adição progressiva de DOP, obtém-se um pequeno cilindro sólido de sílica + DOP.

Neste ensaio são utilizados: bureta calibrada de 50 mL, com divisão de escala de 0,1 mL; espátula de aço inox com medidas aproximadas de 30 mm de largura e 210 mm de comprimento; placa de vidro temperado, com medidas aproximadas de 250 mm de diâmetro e 13 mm de espessura; papel manteiga para pesagem; balança analítica, com resolução de 0,1 mg; cronômetro calibrado (desvio de leitura observado em relação ao padrão não deverá exceder ± 6 segundos).

Procedimento: pesar no papel manteiga, aproximadamente $(5,0000 \pm 0,0001)$ g de sílica; transferir quantitativamente para o centro da placa de vidro; por intermédio da bureta previamente preparada, adicionar o DOP gota a gota, incorporando-o à amostra com o auxílio da espátula de aço inox; o ponto de máxima absorção de DOP corresponde à quantidade de DOP adicionada para se obter uma mistura cilíndrica, de modo que seja possível rolá-la sobre a placa de vidro sem se romper ou aderir à sua superfície.

NOTAS: 1. Abaixo do ponto de máxima absorção de DOP, esse cilindro formado torna-se quebradiço; 2. Acima desse ponto, torna-se aderente. Esse ponto é sensível a, aproximadamente, 0,1 mL de DOP, ou seja, duas gotas; 3. Essa determinação deverá ser finalizada em até 15 minutos.

Os resultados do ensaio são expressos segundo a equação 3.1.

$$\text{DOP(mL/100 g)} = \frac{\text{volume de DOP utilizado (mL)}}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.4 Análise química das sílicas

A análise química foi feita por fluorescência de raios-X, em espectrômetro Shimadzu, Modelo XRF1800, tubo de Rh. Pesa-se amostra de aproximadamente 1,0000 g e faz-se uma pastilha com 50% de ácido bórico e 50% da amostra em, massa. Em seguida é feita a análise da pastilha no aparelho.

3.3 Preparação dos compostos padrão de SBR

Os compostos padrão de SBR foram preparados conforme a norma ASTM D 3191 -2010 (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Formulação dos compostos

Materiais	ppcb
SBR 1502	100,00
Óxido de zinco	3,00
Ácido esteárico	1,00
Sil-PH ou Sil-B ou Sil-C ou Sil-Z	(conforme Tabela 3.3)
Enxofre	1,75
N–butil terciário-2 benzotiazol sulfenamida	1,00
Agente de Processo JV46F www.struktol.com	2,00

A concentração das sílicas nos compostos variou de 10 a 40 ppcb, conforme codificação mostrada na Tabela 3.3. A sequência de preparação dos compostos de SBR está mostrada na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Denominação e formulação dos compostos conforme* Choi et al. (2004)

GP ou Ref. goma pura ou	Formulação com concentração de sílica = 0 ppcb
Sil 2	Formulação com concentração de sílica = 10 ppcb
Sil 3	Formulação com concentração de sílica de 20 ppcb
Sil 4	Formulação com concentração de sílica de 40 ppcb

*Foi feito, para todas as sílicas, um composto do tipo Sil-4 no qual foram adicionadas 3,2 ppcb de TESPT

Tabela 3.4 - Sequência de preparação do composto de SBR*

Materiais	Abertura dos cilindros misturadores, mm	Tempo, min.
Borracha	1,1	2,00
JV 46F + Silano (140 °C)*	1,1	2,00
Sil-PH ou Sil-B ou Sil-C ou Sil-Z	1,4 a 1,8	10,0
Óxido de zinco + ácido esteárico	1,8	3,00
Enxofre + TBBS	1,1	2,00
Cortes laterais/frontais no composto (3 vezes)	1,8	2,00
Fechar cilindro/passar composto 6 vezes	0,8	2,00
Fechar cilindro passar mais 4 vezes	0,6	1,00
Total	-	24,00

*Foram vulcanizados placas e corpos de prova em ($t_{90} + 1$ min.) a 160 °C. O silano foi adicionado somente nos compostos das versões Sil-4

3.4 Ensaios reométricos

Os ensaios reométricos foram realizados em reômetro marca Alpha Technologies, MDR 2000, calibrado em fev./2012, com validade até fev./2013. Foram feitos em duas isotermas (160 °C e 170 °C), para todos os compostos.

3.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise de DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando-o em duas componentes: a contribuição elástica e a contribuição viscosa. A viscoelasticidade em um material pode ser definida como um comportamento intermediário entre sólido e líquido de forma que parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. Em geral, os polímeros podem apresentar diferentes “estados mecânicos” em função da temperatura e/ou tempo. Por exemplo, um plástico que apresenta certa rigidez à temperatura ambiente pode tornar-se um material mais flexível se submetido a uma temperatura mais elevada. Neste tipo de experimento a tensão ou a deformação é uma função oscilatória e senoidal acompanhada de uma frequência angular. O princípio da medida envolve a aplicação no material de uma deformação senoidal conhecida, sendo a tensão resposta apresentada em função da variação da temperatura ou da frequência. Essa tensão resposta irá depender do comportamento do material. Matematicamente, é possível acompanhar informações a respeito das contribuições elásticas e viscosas do material. Quando a deformação senoidal

coincide em fase com a tensão resposta, isto é, a amplitude da tensão resposta é máxima, então o material possui um comportamento elástico ideal. Porém, se a deformação senoidal se encontra fora de fase com a tensão resposta, também senoidal, então o material possui um comportamento viscoelástico.

As propriedades E' , E'' e $\tan \delta$ foram obtidas por ensaios dinâmicos em módulo de tensão, em equipamento da marca TA Instruments, modelo 2980, utilizando os seguintes parâmetros: amplitude de 6,0 μm , rampa de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, frequência de 1,0 Hz, faixa de temperatura de -100°C a 100°C e tamanho médio da amostra de 23,0 x 6,50 x 2,0 (mm). Foi utilizada a garra específica para filmes. As baixas temperaturas são atingidas com o uso de nitrogênio líquido.

3.6 Ensaios mecânicos

3.6.1 Ensaio de dureza Shore A

Foram realizados ensaios de dureza Shore A nos elastômeros vulcanizados, segundo norma ASTM D 2240- 2005, usando durômetro Shore A ou D, que consiste de uma base de pressão, penetrador, dispositivo indicador e mola calibrada.

Para o ensaio, o corpo de prova (cp) deve ter uma espessura mínima de 6 mm. Corpos de prova menos espessos devem ser superpostos para obter esta espessura. O ensaio deve ser efetuado com o aparelho e os cp condicionados à temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. O cp deve ser apoiado sobre uma superfície dura e horizontal. O durômetro é mantido em posição vertical e apoiado sobre o cp, tendo a base de pressão paralela à superfície do cp. O aparelho deve ser baixado o mais rápido possível, sem choque. Deve-se aplicar uma pressão adequada que assegure um contato firme entre a base de pressão e o cp. A leitura da dureza deve ser feita 1 s depois de estabelecido o contato firme entre a base e o cp. A cada determinação deve ser mudada a posição do aparelho em relação ao cp, a fim de evitar erros devido ao efeito de fadiga. Devem ser feitas, no mínimo, 5 leituras.

O valor da dureza é o valor da média das 5 determinações, dada em Shore A ou D. Utiliza-se o durômetro tipo D para valores acima de 90 no durômetro tipo A e o durômetro tipo A, para valores abaixo de 20 no durômetro tipo D.

3.6.2 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D 412 – 2010. A aparelhagem necessária para o teste consiste de: cunhos de corpo de prova, modelos F (funcional) e I (internacional); marcador metálico apropriado para o modelo de cp utilizado; micrômetro com mostrador graduado em 0,01 mm; dinamômetro; velocidade de afastamento das garras = (50 ± 5) cm/min. e o curso das garras deve permitir afastamento mínimo de 75 cm.

Devem ser ensaiados 5 cp da amostra, obtidos de lâminas de espessura uniforme de $(2,0 \pm 0,5)$ mm, por meio de cunha F ou I, com o eixo longitudinal paralelo à direção da laminação da borracha. O corte do cp deve ser obtido por um único golpe aplicado sobre o cunho, devendo a lâmina de borracha ter a sua superfície lubrificada à água e estar apoiada sobre um cepo plano, com uma camada intermediária de papelão.

Os cp devem ser marcados na sua porção paralela central, por meio do marcador metálico, com dois traços paralelos e normais ao eixo longitudinal do cp 00. Toma-se como largura do cp a largura média do cunho, $(4,00 \pm 0,20)$ mm para o modelo F, e de $(6,00 \pm 0,50)$ mm para modelo I. Toma-se como espessura do cp a média de 3 determinações efetuadas na seção central e extremas da porção paralela central, com aproximação 0,01 mm, e as espessuras medidas não se devem afastar mais do que $\pm 1\%$ da média. A temperatura deve estar compreendida entre (23 ± 2) °C, e os cp devem ser pré-condicionados durante um mínimo de duas horas nesse ambiente.

Para a execução do ensaio o cp deve ser preso pelas extremidades às garras da máquina, tomando o cuidado de ajustá-la simetricamente, de modo que a tensão se distribua uniformemente em qualquer seção transversal. A máquina deve ser acionada observando-se continuamente a distância entre os centros dos traços de referência do alongamento. Devem se registrar as cargas correspondentes aos alongamentos dos módulos procurados, com aproximação de 0,1 kgf; a carga no instante de ruptura, com aproximação de 0,1 kgf e a distância entre os centros dos traços de referência do alongamento no instante de ruptura, com aproximação de 1 mm.

Dos resultados dos testes de tração podem ser calculados os seguintes parâmetros.

Módulo $M(X)$ – (equação 3.2).

$$M(X) = c / (e \times l) \quad (3.2)$$

sendo: $M(X)$ – módulo a X % de alongamento, em kgf/cm^2 ; c – carga correspondente a X % de alongamento, em kgf ; e – espessura original do cp, em cm ; l – largura média do cunho, em cm .

O resultado do ensaio é a média das 5 determinações efetuadas, expressa com aproximação de 1 kgf/cm^2 .

Tensão à tração na ruptura TTR – (equação 3.3).

$$TTR = cr / (e \times l) \quad (3.3)$$

sendo: TTR – tensão à tração na ruptura, em kgf/cm^2 ; cr – carga de ruptura, em kgf ; e – espessura original do cp, em cm ; l – largura do cunho, em cm .

O resultado do ensaio é a média das 5 determinações efetuadas, expressa com aproximação de 1 kgf/cm^2 .

Alongamento na ruptura AR – (equação 3.4).

$$AR = (d_f - d_i) / d_i \times 100 \quad (3.4)$$

sendo: AR – alongamento na ruptura, em %; d_f – distância entre o centro dos traços de referência, em mm ; d_i – distância inicial entre os centros dos traços de referência, em mm ;

O resultado do ensaio é a média das 5 determinações efetuadas, expresso em % com arredondamento das dezenas ($1 \text{ MPa} = 10,197 \text{ kgf/cm}^2$).

3.6.3 Ensaio de resistência à abrasão

O ensaio de resistência à abrasão foi realizado segundo a norma ASTM 5963 – 2004. Denomina-se resistência à abrasão a resistência oposta pelas composições de borracha ao desgaste, quando em contato com superfície móvel e abrasiva.

A determinação do volume perdido por abrasão é feita submetendo-se o corpo de prova a um desgaste com uma lixa de abrasividade padronizada. A abrasão, em mm^3 , é a perda de volume sob determinadas condições. Um corpo de prova cilíndrico desloca-se sobre essa lixa, sob a ação de uma forma definida e numa distância constante. Os cp são cilindros de $(16 \pm 0,2)$ mm de diâmetro e espessura mínima de 6 mm. Devem ser obtidos utilizando facas de corte circular. Não é permitido obtenção de corpos de prova por estampagem. É permitida a obtenção dos corpos de prova vulcanizados em moldes. Se os corpos de prova têm espessura inferior a 6 mm., é necessário fazer a colagem em outro corpo de prova com dureza mínima de 80 IRHD (International Rubber Hardness). Para teste de resistência à abrasão usa-se uma lixa de grão 60 (índice de desgaste deve ser de 170 mg a 220 mg), para um percurso de 40 metros de uma borracha padrão. O Instituto Federal de Testes Materiais de Berlim fornece esta borracha padrão. Podemos conseguir a lixa também já padronizada. O Índice de Desgaste da Lixa é um parâmetro medido pela intensidade da ação da lixa, determinada com a borracha padrão, com no mínimo três determinações. Este índice deve ser verificado após cada amostra ensaiada.

O ensaio é feito em ambiente a 25 °C. Não deve ser realizado antes de 72 horas após a vulcanização do material. Ele é feito com uma carga de 10 N em um percurso de 40 m. O corpo de prova deve ser pesado antes e depois do ensaio.

Dos resultados dos ensaios de resistência à abrasão podem ser calculados os seguintes parâmetros.

Cálculo do volume desgastado do corpo de prova (equação 3.5)

$$v = (P1 - P2) \times I_a / (\rho_B \times IR) \quad (3.5)$$

sendo: v = volume de material desgastado do corpo de prova, em mm^3 ; $P1$ = Peso antes do ensaio, em mg; $P2$ = Peso depois do ensaio, em mg; ρ_B = massa específica do composto, em mg/mm^3 ; I_a = Índice de desgaste da lixa padrão. Obs.: está expresso na lixa quando se compra e também pode ser determinado pela borracha padrão (expresso em mg); IR = Índice real de desgaste da lixa, em mg. É determinado com a borracha padrão.

O índice de desgaste da lixa padrão é corrigido pelos fabricantes com um pino de aço (até o I_a ser, no máximo, 220 mg). O v , em mm^3 , é expresso sempre em relação ao I_a padrão da lixa. Ex.: seja uma borracha que perdeu um peso de 378 mg durante um ensaio e possuía uma massa específica de $1,20 \text{ g/cm}^3$. A determinação do índice real de desgaste da

borracha padrão mostrou que ela perdia um peso de 210 mg. Aplicando-se a fórmula da equação 3.5, temos: $I_a = 200 \text{ mg}$; $v = (378 \text{ mg} \times 200 \text{ mg}) / (1,20 \text{ mg/mm}^3 \times 210 \text{ mg})$; $v = 300 \text{ mm}^3$, ou seja, se a lixa estivesse gastando 200 mg, o volume perdido por este material seria de 300 mm^3 . Pode-se assim verificar que a abrasão é sempre expressa em relação à borracha padrão. Isto nos permite efetuar centenas de ensaios com a mesma lixa, uma vez que os valores sempre são reajustados, em função do índice padrão da lixa.

Caso no ensaio ocorra um desgaste exagerado do corpo de prova, deixa-se a máquina atingir 20 m, para-se o teste; em seguida, fazem-se os cálculos e multiplica-se os resultados por 2. A razão é que o corpo de prova sofrerá desgaste quase total no ensaio padrão, impossibilitando uma avaliação correta.

3.6.4 Ensaio de rasgamento ou resistência ao rasgo

O ensaio de rasgamento ou resistência ao rasgo foi realizado conforme a norma ASTM D624-2010. A resistência à progressão do rasgamento conforme este método presta-se como medida da sensibilidade de elastômeros contra a progressão do rasgamento provocados por cortes. Os valores determinados sob as condições deste método para a resistência à progressão do rasgamento permitem comparações apenas relativas. Não é possível nenhuma conclusão quanto ao comportamento de peças construtivas acabadas fabricadas destes materiais em relação a quaisquer outras influências de entalhes, não especialmente ao comportamento do entalhe sob condições de solicitações dinâmicas. A resistência à progressão ao rasgamento de um material depende da calandra do dispositivo de injeção, da velocidade do ensaio e da temperatura. Portanto, poderá ser recomendável executar estes ensaios também a baixas e altas temperaturas. A definição da resistência à progressão ao rasgamento, em N/mm, é o quociente da força máxima determinada conforme esta norma e da espessura do corpo de prova. Os corpos de provas devem, sempre que possível, ser retirados de tal modo que a resistência contra a progressão do rasgamento possa ser determinada em duas direções deslocadas entre si em 90° . Direções nas quais podem ser retirados os corpos de provas devem ser marcadas para eventual avaliação do efeito de calandra. A espessura do corpo de prova comporta $(2,0 \pm 0,2) \text{ mm}$ (corpo de prova I) ou então $(6,3 \pm 0,3) \text{ mm}$ (corpo de prova II) (Fig. 3.1 e 3.2).

Figura 3.1 - Corpo de prova de rasgamento tipo I (medidas em mm) (Fonte: NBR MB 407)

Figura 3.2 - Corpo de prova de rasgamento tipo II (medidas em mm) (Fonte: NBR MB 407)

A elaboração dos corpos de prova é feita a partir de recortes de peças acabadas, eliminando irregularidades por esmerilhamento, e deve-se escolher o formato tipo placa. A espessura da placa deve ser igual à espessura do corpo de prova acabado. Na direção longitudinal, os corpos de prova são lados cortados numa lateral com uma faca de aproximadamente 30 mm de profundidade. A espessura deve ser medida em pelo menos três pontos de cada corpo de prova. Para o cálculo da resistência à progressão ao

rasgamento, tomar o valor médio aritmético das três medições. Pelo menos três corpos de prova, eventualmente 3 em cada uma das direções mencionadas acima, devem ser ensaiados.

Para realizar o ensaio é usada uma máquina de ensaio de tração conforme as normas DIN, ASTM ou ISO. Esta deverá possuir um adequado dispositivo de fixação e um dispositivo registrador da força com curso de reduzida inércia. Caso o ensaio deva ser executado sob condições de baixa ou alta temperatura, prover uma câmara de temperatura que envolva o corpo de prova e o dispositivo de fixação e que permita manter a temperatura de ensaio prevista com precisão de ± 2 K e a execução de todo o ensaio a esta temperatura. A temperatura da câmara deve ser controlada por meio de um sensor de edição instalado nas proximidades do corpo de prova.

O ensaio é geralmente executado a (23 ± 2) °C, depois de decorridas 16 horas e, em caso de arbitragem, não antes de 72 horas após a vulcanização dos corpos de prova. As línguas que se formam devido ao entalhe do corpo de prova são fixadas nas garras da máquina de ensaio na utilização dos corpos de prova 1 e 2. A velocidade do avanço a ser utilizada deve ser de 500 mm/min. no corpo de prova 1 e de 200 mm/min. no corpo de prova 2. No caso de utilização de outra temperatura de ensaio que não (23 ± 2) °C, o corpo de prova, após sua fixação e antes da aplicação das forças de tração, deverá sofrer tratamento na câmara de temperatura do aparelho até que esteja assegurado que todo o corpo de prova assumiu a temperatura de ensaio (20 a 30 minutos). A máxima força que se instala no procedimento de progressão do rasgamento, em N, é registrada via registrador ou dial do aparelho.

A avaliação dos resultados é feita com base em, pelo menos, 3 ensaios individuais; os valores máximos devem ser referidos a 1 mm de espessura do corpo de prova. O valor médio e a distância entre pontos de fixação dos valores máximos para cada direção devem ser determinados.

O cálculo da resistência ao rasgamento é feito a partir da máxima força registrada pela máquina de tração e a espessura do espécime e é expresso como a força em newtons (ou lbf ou kgf) requerida para rasgar um espécime de 1 mm (ou 1 polegada) de espessura. Por ex., se uma força de 160 N é necessária para rasgar um espécime de 2,08 mm (0,082") de espessura, a resistência ao rasgamento será de: $(160/2,08) = 77$ kN/m ou $36/0,082 = 439$ lbf/pol. Para a norma ISO/r34 a resistência é relatada como um valor de força, utilizando a seguinte equação:

$$F = (L \times W_1 \times e_1) / (W_2 \times e_2) \quad (3.6)$$

sendo: L = força (N, lbf ou kgf); W_1 = largura do espécime padrão de teste = 9,7 mm = 0,38"; W_2 = largura do espécime de teste; e_1 = espessura do espécime de teste padrão = 2,5 mm; e_2 = espessura do espécime de teste, mm.

3.7 Microscopia eletrônica de varredura

Para estudo da microestrutura dos compostos foram usados dois microscópios eletrônicos de varredura: (a) modelo EVO LS 15, da marca CARLS ZEISS (UNESP- Presidente Prudente), utilizando detetor de elétrons secundários em alto vácuo em temperatura constante de 25° C e as amostras foram cortadas com tesoura; (b) modelo LEO1450VP (DEMAR – EEL USP) no modo de elétrons secundários, com energia de aceleração de 10 keV e ampliações de até 10.000 vezes. Neste último caso, para evitar a criação de artefatos na preparação das amostras, que podem ser gerados pelo corte ou preparação inadequados, as amostras foram fraturadas após resfriamento em nitrogênio líquido. Este procedimento tem sido utilizado, com bons resultados, para amostras poliméricas, cerâmicas e metálicas, que não permitam a preparação materialográfica convencional devido às propriedades mecânicas do material a ser ensaiado.

3.8 Procedimento de avaliação da densidade de ligações cruzadas através do inchamento em tolueno

Para realizar esse ensaio são usados tubos de ensaio com suporte, pinça, papel absorvente, papel alumínio, balança e amostras de borracha SBR previamente inchadas em tolueno. Com, no mínimo, 6 horas de antecedência, as amostras de borracha vulcanizada são pesadas, com aproximadamente $(0,25 \pm 0,05)$ g e cada amostra é transferida para um tubo de ensaio, anotando os valores. Adicionam-se aproximadamente 10 mL de tolueno e os tubos de ensaio são cobertos com papel alumínio para evitar a evaporação. Espera-se o inchamento atingir o equilíbrio (24 h). Depois desse tempo, a amostra é retirada do solvente, tem sua superfície levemente enxuta com papel absorvente e, rapidamente, é colocada sobre uma balança, e acompanhando a redução de seu peso com o tempo devido à evaporação do solvente. O peso inicial da amostra seca (peso seco) é anotado; o peso da

amostra (com três casas decimais) durante a evaporação do solvente é anotado, com intervalo de 30 segundos, completando a Tabela de variação de peso conforme o tempo em segundos até 180 s. Em seguida, é traçado um gráfico (peso vs. tempo); a extrapolação da curva do gráfico para $t=0$ fornece o peso real da amostra inchada.

A massa molar, M_c , entre ligações cruzadas e a densidade de ligações cruzadas, v , são calculadas usando as equações 2.6 e 3.7.

$$- [\ln(1 - \delta_B) + \delta_B + \chi (\delta_B)^2] = (\rho_B) (V_0) (M_c^{-1}) (\delta_B^{1/3} - \delta_B / 2) \quad (2.6)$$

$$v = \rho_B / (2 M_c) \text{ (mol de ligações/cm}^3\text{)} \quad (3.7)$$

sendo: χ – parâmetro de interação polímero - solvente = 0,42; ρ_B – massa específica da borracha (g/cm^3); V_0 – volume molar do solvente = $M_{\text{solvente}} / \rho_{\text{solvente}}$ (cm^3/mol); M_c – massa molar entre duas ligações cruzadas (g/mol); δ_B - fração de volume de borracha na forma inchada = $(m_{\text{borracha}} / \rho_B) / (m_{\text{tolueno}} / \rho_{\text{tolueno}} + m_{\text{borracha}} / \rho_B)$; v - densidade de ligações cruzadas ($\text{mol de ligações/cm}^3$).

3.9 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Termogravimetria é a técnica em que a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a um aumento controlado. As curvas TG e sua primeira derivada (DTG) são apresentadas como na Figura 1.

Figura 3.3 - Gráfico de TG e de sua derivada DTG

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa p-%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador, sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A Figura 3.4 apresenta um desenho detalhado deste instrumento (CANEVAROLO, 2006).

Figura 3.4 – Esquema com detalhes de um equipamento de termogravimetria

As curvas TG/DTG foram obtidas usando termobalança modelo TGA51 (Shimadzu), no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do IQUSP, utilizando cadinho de Pt, massa de amostra de aproximadamente 20 mg, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL/min) e razão de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C. Antes dos ensaios foi obtida uma curva em branco, nas mesmas condições, para ser utilizada para subtração de linha base. Também foi executado um ensaio com uma amostra de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (padrão), que apresenta três perdas de massa bem definidas, para verificar as condições da instrumentação.

3.10 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

DSC foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTG ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra (A) e a referência (R) são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia, conforme mostra na Figura 3.5. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina.

Figura 3.5 - DSC por fluxo de calor

Os dados, na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno, devem aumentar linearmente e simetricamente. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. Os gráficos da técnica DSC, na técnica de fluxo de calor, são expressos em temperatura ou tempo ($^{\circ}\text{C}$, min.) no eixo X e em fluxo de calor (mW/mg) no eixo Y. Note que o fluxo de calor é dividido pela massa. Desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Isto porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada / absorvida na reação.

Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva mW/mg é proporcional à entalpia ΔH envolvida no processo endotérmico / exotérmico, expresso em kJ/kg ou J/g .

Transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.

As curvas DSC foram obtidas empregando a célula DSC-50 (Shimadzu), no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito do IQUSP, utilizando cápsula de Al aberta contendo massa de amostra entre 1,5 e 2 mg, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL/min), razão de aquecimento (β) de 10 °C/min e no intervalo de temperatura de 25 até 550 °C. A célula DSC foi calibrada antes dos ensaios e depois (verificação) com amostras padrão (99,99%) de In^0 [$T_{fusão} = 156,4^{\circ}C$ (Temperatura *onset*) e $\Delta H_{fusão} = 28,5$ J/g] e Zn^0 ($T_{fusão} = 419,6^{\circ}C$).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi enfatizado o estudo do efeito reforçante da sílica obtida de areia quartzítica Zeosil 125 (Sil-Z) e da sílica obtida por pré-hidrólise ácida da casca do arroz (Sil-PH) sobre a borracha de SBR 1502. Em paralelo foi feito um estudo comparativo de algumas propriedades mecânicas e dinâmicas de (Sil-B) e (Sil-C), típicas cinzas de casca de arroz comercializadas como sílicas amorfas da casca do arroz aplicadas à indústria da borracha.

4.1 Propriedades físicas e químicas

A seguir são mostrados os resultados das propriedades físicas e químicas das sílicas estudadas neste trabalho (Tabelas 4.1 e 4.2).

Tabela 4.1 – Propriedades físicas e químicas das sílicas

Sílicas	Propriedades		
	pH	BET (m ² /g)	Adsorção DOP (mL/100g)
Sílica M 500 (Sil-B)	10,4	25	66
Sílica CCA plus (Sil-C)	7,5	112	84
Sílica PH (Sil-PH)	6,9	94	112
Sílica ZEOSIL 125 (Sil-Z)	7,0	120	250

A Sil-Z é a sílica que apresenta a melhor condição de dispersão, conforme Blume (1999), a área superficial menor que 200 m²/g e absorção de DOP maior que 235 mL/100g. O lote utilizado da versão PH é a segunda melhor condição para dispersar na borracha de SBR 1502. É possível obter lotes otimizados de Sil-PH com as mesmas características da Sil-Z através da moagem e micronização da Sil-PH, aproximando suas características daquelas da Sil-Z.

Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica das sílicas (tamanho dos agregados)

Tipo de sílica		Tamanho médio de partícula (μm)			
		Sil - Z	Sil-B	Sil-PH	Sil-C
Granulometria passante abaixo cumulativa em %	0,50	1,8	0,5	0,5	0,4
	6,00	3,4	1,0	8,0	1,0
	15,00	4,5	7,0	19,0	3,0
	29,00	6,5	12,0	30,0	5,0
	50,00	10,0	24,0	45,0	8,0
	60,00	14,0	27,5	55,0	10,0
	80,00	27,0	33,0	70,0	11,0
	100,00	40,0	70,00	150,0	11,5
Diâmetro médio (μm)		13,4	21,87	47,18	6,24

Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das sílicas

A Sil-Z é o padrão de comparação. Nota-se que a Sil-PH apresenta diâmetro médio de partícula maior, o que explica parcialmente suas propriedades mecânicas inferiores (Tabela 4.2 e Fig. 4.1) devido, em parte, à disponibilidade menor dos grupos silanóis para interagir com a borracha de SBR 1502. A Tabela 4.2 e a Figura 4.1 mostram que o tamanho médio de partícula da Sil-PH é 3,52 vezes maior que a da Sil-Z, evidenciando que faltou micronização da Sil-PH no presente trabalho.

A Tabela 4.3 mostra a composição química das sílicas. Suas composições são bem diferentes, principalmente em relação ao teor de SiO_2 . Sil-B e Sil-C apresentam composições ricas em diferentes metais, que na forma de óxidos, interagem com SiO_2 e reduzem o teor de silanóis presentes. Sil-PH apresenta teores baixos ou traços que

respondem, em parte, pelo menor desempenho frente às propriedades de tensão em relação à Sil-Z, como será mostrado nas Tabelas 4.7 a 4.10.

Tabela 4.3 – Análise química das sílicas

Composição	Concentração (%-p)			
Base seca	Sil-B	Sil-C	Sil-PH	Sil-Z
SiO ₂	80	80	99,1	100
CaO	0,5	0,5	0,3	ND
MgO	0,8	0,28	0	ND
Fe ₂ O ₃	ND	0,1	0,06	ND
Al ₂ O ₃	0,15	0,65	0,18	ND
Na ₂ O	ND	ND	ND	ND
K ₂ O	ND	0,88	0,06	ND
TiO ₂	ND	0,02	ND	ND
MnO	ND	0,2	ND	ND
SO ₃	ND	0,3	0,22	ND
P ₂ O ₅	ND	0,8	0,08	ND
Carbono	18,55	16,27	ND	ND
Total	100	100	100	100
Sais insolúveis em água	ND	1,03	ND	1,2
Umidade	1,0	2,3	2,0	5,0

4.2 Densidade específica dos grupos silanóis

Zhuravlev (2000) e Airolti e Farias (2000) confirmam que 5,0 OH/nm² é uma constante física para todos os tipos de sílicas. Portanto, basta ter a área superficial da sílica em m²/g para calcular a densidade dos grupos silanóis em molOH/g, ou seja, considerando (5,0 OH/nm²) x 10¹⁸ nm²/m² = 5,0 x 10¹⁸ OH/ m² tem-se 8,3 x 10⁻⁶ mol OH/m² (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Densidades específicas dos grupos silanóis para as sílicas estudadas

Sílicas	BET (m ² /g)	no. mol OH/g com carbono	no. mol OH/g sem carbono
Sílica M 500 (Sil - B)	25,1	2,08 x 10 ⁻⁴	1, 67 x 10 ⁻⁴
Sílica CCA plus (Sil C)	112	9,29 x 10 ⁻⁴	7, 44 x 10 ⁻⁴
Sílica PH (Sil-PH)	94,2	7,82 x 10⁻⁴	7, 82 x 10⁻⁴
Sílica ZEOSIL 125 (Sil - Z)	120,4	9,99 x 10⁻⁴	9, 99 x 10⁻⁴

Analisando a Tabela 4.4 verifica-se que, na segunda coluna (no. mol OH/g com carbono), nas versões B e C, está calculado o número de mol OH/g considerando a superfície sílica + carbono, pois as sílicas Sil-B e Sil-C contêm cerca de 17-18% em peso

de C. No entanto, os grupos silanóis estão presentes somente na superfície da sílica. Por isso, foi contabilizado o número mol OH/g *sem* carbono (última coluna). Provavelmente, as impurezas K₂O, Na₂O CaO e MgO diminuiram a quantidade de silanol e as demais impurezas são inertes.

4.3 Propriedades reométricas

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram os valores das propriedades de cura de todas as versões (compostos de SBR mais sílica), e também das versões com adição de TESPT.

Tabela 4.5 – Valores das propriedades reométricas dos compostos com sílica

Compostos	Propriedades reométricas a 160 °C					
	M _l dN.m	M _h dN.m	t _{S1} , min.	t _{S2} , min.	t ₅₀ , min.	t ₉₀ , min.
Ref.(Goma Pura)	0,68	7,8	7,44	8,29	9,77	16,28
Sil 2Z	1,06	8,82	10,57	11,78	14,08	22,49
Sil 3Z	1,44	10,79	10,01	11,26	14,53	24,7
Sil 4Z	4,9	17,11	8,76	10,99	18,59	35,57
Sil 2 PH	0,87	8,76	9,6	10,65	12,78	20,54
Sil 3 PH	1,14	9,24	8,54	9,7	12,18	20,68
Sil 4 PH	1,99	11,95	9,24	10,6	15,45	28,27
Sil 2C	0,82	8,5	7,8	8,75	10,57	17,9
Sil 3C	0,95	9,24	6,85	7,81	9,8	16,76
Sil 4C	1,33	11,33	5,83	6,84	9,49	16,97
Sil 2B	0,76	8,22	7,79	8,54	9,99	15,68
Sil 3B	0,96	10,27	6,39	6,94	8,44	13,32
Sil 4B	1,17	11,73	5,24	5,73	7,38	12,5

Analisando a Tabela 4.5 pode-se observar que, em termos de início (t_{S1}) e término da cura (t₉₀), as versões 2Z, 3Z e 4Z estão mais próximas das versões 2PH, 3PH e 4PH devido ao baixo teor de óxidos e por seu pH ser mais baixo (Tabela 4.1), o que causa um retardamento na cura ou vulcanização. As versões B e C são mais aceleradas em termos de cura ou vulcanização devido ao seu maior valor de pH. Todos os valores reométricos da Sil – PH aproximam-se muito da Sil – Z.

Tabela 4.6 – Valores das propriedades reométricas dos compostos com sílica adicionando 8% de TESPT, indicado pela letra S no código do composto

Compostos	Propriedades reométricas a 160 °C					
	M _h dN.m	M _l dN.m	t _{s1} , min.	t _{s2} , min.	t ₅₀ , min.	t ₉₀ , min.
Sil - 4ZS	15,52	3,30	3,75	4,72	6,61	15,96
Sil - 4PHS	10,69	2,30	3,90	4,39	5,53	13,95
Sil - 4 CS	10,17	1,77	4,02	4,65	6,05	14,62
Sil - 4 BS	10,84	1,37	3,38	3,78	4,77	12,23

Analisando a Tabela 4.6 pode-se observar que, com a adição do silano TESPT, há um aumento da velocidade de vulcanização ou cura, observando t_{s1} e t₉₀ em relação às versões sem o silano. Ambas as versões Sil-Z e Sil-PH, com a ação do silano TESPT, apresentaram aceleração do processo de vulcanização. Certamente porque a interação carga/borracha e a interação enxofre/acelerador melhoraram.

4.4 Propriedades mecânicas dos compostos

Nas Tabelas 4.7 a 4.10 estão mostrados os valores das propriedades físicas e mecânicas dos compostos em estudo, sempre em comparação com a goma pura (GP).

Tabela 4.7 – Valores das propriedades físicas dos compostos com sílica

Compostos	Dureza, Shore A	Deform. perman., % (22h/100 °C)	Índ.abrasão, mm ³ /40 m	ρ _B , g/cm ³	Viscosidade Mooney 100 °C
GP ou Ref.	40	39,85±2,79	115,1±58,5	0,973	34,16
Sil 2 Z	45	31,88±2,19	88,8±14,0	1,016	46,95
Sil 3 Z	50	30,96±2,58	101,7±9,2	1,055	56,21
Sil 4 Z	61	59,65±1,00	106,2±9,0	1,129	85,28
Sil 2 PH	43	31,30±1,09	127,9±5,5	1,019	40,95
Sil 3 PH	46	36,59±0,82	161,5±21,6	1,052	49,78
Sil 4 PH	53	40,71±2,54	145,2±11,6	1,135	70,37
Sil 2 C	43	43,60±1,17	138,8±50,1	1,019	39,43
Sil 3 C	46	43,05±0,91	157,4±4,7	1,057	43,67
Sil 4 C	52	33,04±1,49	157,0±3,8	1,127	50,33
Sil 2 B	42	43,17±2,94	136,8±30,2	1,017	36,6
Sil 3 B	47	38,28±2,13	183,9±10,4	1,061	49,89
Sil 4 B	50	39,86±2,10	202,4±39,4	1,137	45,95

Média ± 1 desvio padrão, n = 5

Tabela 4.8 - Valores das propriedades mecânicas dos compostos com sílica

Compostos	$\sigma_{ruptura}$, MPa	Along., %	Mód.100%, MPa	Mód.300%, MPa	Resist. rasgam., N/mm
GP ou Ref.	1,57±0,19	437,57±38,88	0,67±0,01	1,15±0,04	13,20±1,07
Sil 2 Z	2,65±0,70	500,72±76,45	0,80±0,01	1,46±0,07	22,71±0,29
Sil 3 Z	6,49±1,66	670,14±50,86	0,96±0,01	1,82±0,08	24,33±0,73
Sil 4 Z	15,14±0,11	870,90±10,46	1,17±0,01	2,42±0,03	38,29±1,56
Sil 2 PH	1,74±0,09	391,63±30,24	0,82±0,01	1,40±0,04	16,05±1,11
Sil 3 PH	2,63±0,14	408,00±15,39	1,07±0,05	2,04±0,11	15,54±1,38
Sil 4 PH	3,06±0,10	497,65±41,47	1,23±0,09	2,04±0,13	21,49±0,67
Sil 2 C	2,80±0,15	451,08±29,95	0,88±0,02	1,80±0,08	14,24±1,88
Sil 3 C	3,05±0,07	574,10±12,44	0,85±0,02	1,57±0,05	19,08±1,78
Sil 4 C	4,54±0,34	676,10±43,40	1,08±0,01	2,00±0,03	22,05±1,65
Sil 2 B	2,06±0,04	469,88±20,49	0,81±0,02	1,37±0,04	14,87±1,74
Sil 3 B	2,81±0,06	478,93±29,48	0,94±0,04	1,69±0,14	14,84±1,59
Sil 4 B	2,52±0,22	496,03±54,56	1,00±0,03	1,55±0,08	14,03±0,49

Média ± 1 desvio padrão, n = 5

Tabela 4.9 – Valores das propriedades físicas dos compostos nas versões 4, nas quais foram adicionados 8% de TESPT

Compostos	Dureza Shore A	Deformação permanente % (22 h/100 °C)	Índice de abrasão mm ³ /40 m	Massa específica g/cm ³	Viscosidade Mooney (ML 1+4) 100 °C
Sil 4Z S	60	21,84±3,18	66,4±10,5	1,102	112.79
Sil 4PHS	53	29,68±1,50	101,4±15,5	1,118	95.20
Sil 4 CS	50	39,04±1,24	154,3±16,7	1,111	75.16
Sil 4 B S	50	32,50±1,41	129,7±31,7	1,121	68.45

Média ± 1 desvio padrão, n = 5

Tabela 4.10 - Valores das propriedades mecânicas dos compostos nas versões 4, nas quais foram adicionados 8% de TESPT

Compostos	Tensão de ruptura, MPa	Alongamento, %	Módulo 100%, MPa	Módulo 300%, MPa	Resist. ao rasgam., N/mm
Sil 4Z S	14,08±0,49	439,40±26,52	1,98±0,29	7,81±0,74	46,87±3,29
Sil 4PHS	5,54±0,11	305,25±20,16	2,13±0,11	5,25±0,13	27,50±2,02
Sil 4 CS	7,01±0,29	343,18±19,51	2,06±0,20	6,31±0,35	30,48±1,94
Sil 4 B S	5,25±0,10	419,14±31,57	1,72±0,10	4,27±0,22	21,53±1,55

Média ± 1 desvio padrão, n = 5

Com a adição de TESPT, temos uma considerável melhora nas condições de rasgo e resistência à abrasão. Isso se deve ao aumento de ligações cruzadas e ligações por silano.

Os valores das propriedades mecânicas e físicas foram plotados para observar o comportamento dos compostos de SBR 1502 com as adições dos quatro tipos de sílicas. Propriedades mecânicas mostraram uniformidade de carga dispersa na borracha pelo crescimento linear da propriedade medida graficamente com a adição crescente do teor de sílica. Por exemplo, o gráfico do alongamento na ruptura é praticamente uma reta na versão Z; as outras apresentam maior dispersão para os diferentes teores de sílica (Figs. 4.2 a 4.12), quando comparados com a GP. Essa tendência é consequência do aumento da densidade de ligações cruzadas pela interação das sílicas com a borracha de SBR 1502.

Figura 4.2 - Alongamento na ruptura vs. concentração de sílica

O comportamento da deformação permanente em função da concentração de sílica pode ser observado na Figura 4.3. Os compostos com adição de Sil-Z apresentam baixos valores de deformação com concentrações até 20 ppcb; com 40 ppcb, a deformação é elevada. Isso é devido às ligações entre silanóis geradas pela sílica, as quais sofrem o fenômeno de fluência. Nas outras versões nota-se que os valores de deformação são menores em decorrência do menor teor de silanóis. Esse fato é por causa da menor área superficial exposta, portanto menos silanóis e menor interação entre eles. Logo, temos menos formação de aglomerados de sílica. Durante a fluência ocorre a quebra, deslocamento e escorregamento das ligações silano-silano entre as cadeias do polímero. Portanto, temos uma piora nos valores da deformação permanente à compressão (GENT, 2000).

Figura 4.3 - Deformação permanente à compressão vs. concentração de sílica

Na fig. 4.4 nota-se que as massas específicas dos compostos são praticamente as mesmas em todas as versões. O aumento no número de ligações cruzadas não afeta a densidade dos compostos.

Figura 4.4 - Massa específica dos compostos vs. concentração de sílica

Observa-se que a dureza é crescente à medida que se aumenta a concentração de sílica de cada tipo. A adição de Sil-Z leva a um maior valor da dureza, seguida pela Sil-PH.

A dureza também é diretamente proporcional ao aumento da densidade de ligações cruzadas (Fig. 4.5).

Figura 4.5 - Dureza Shore A vs. concentração de sílica

À medida que a concentração de sílica aumenta, tem-se uma redução do desgaste (índice de abrasão), como visto na figura 4.6, que mostra que os valores do índice de abrasão com Sil-PH aproximam-se mais de Sil-Z que as demais versões, principalmente na versão com 40 ppcb, apesar de aquela ter granulometria maior. Esta propriedade é exclusiva das sílicas. Para aplicação em pneus, a abrasão é a propriedade principal.

Figura 4.6 - Índice de abrasão vs. concentração de sílica

Observando a Figura 4.7 nota-se que, aumentando a concentração da sílica, tem-se um aumento do módulo a 300%. Módulo a 300% da Sil-PH com 40 ppcb de sílica aproxima-se mais de Sil-Z do que as demais versões. Segundo (GEDDE, 1996), para o cálculo da densidade de ligações cruzadas devemos usar esse valor 300% calculado para $\lambda = [(300\%/100\%)] + 1 = 4$ (equação 2.5), ou seja, a situação para a qual o corpo de prova de tração está estirado 300% além da posição inicial.

Figura 4.7 - Módulo a 300% de alongamento vs. concentração de sílica

A resistência ao rasgamento aumenta com o aumento da concentração da sílica em todas as versões dos compostos, como visto na Figura 4.8. A resistência ao rasgamento da Sil-PH com 40 ppcb de sílica equivale ao valor com Sil-C e está mais próxima do valor com Sil-Z.

Figura 4.8 - Resistência ao rasgamento vs. concentração de sílica

A tensão à tração na ruptura aumenta com o aumento da concentração de sílica; esse comportamento é mais acentuado na versão com Sil-Z (Figura 4.9). Compostos com os outros tipos de sílica apresentam valores menores devido às composições químicas das sílicas, áreas superficiais, absorção de DOP e também devido à distribuição dos tamanhos de partículas.

Figura 4.9 - Tensão à tração na ruptura vs. concentração de sílica

Nos compostos com adição dos quatro tipos de sílicas, com e sem o agente de acoplamento (silano), nota-se uma redução do desgaste (índice de abrasão) devido à melhora na dispersão da sílica nos compostos e, conseqüentemente, melhora o acoplamento da sílica na borracha de SBR 1502 através do silano (Fig. 4.10). O índice de abrasão com adição de Sil-PH está mais próximo daquele com Sil-Z, na versão com silano.

Figura 4.10 - Estudo da variação do índice de abrasão nas versões 4Z, 4PH, 4B e 4C com a adição de agente de acoplamento tipo TESPT (silano) comparado às versões sem adição do silano

A Figura 4.11 é referente ao estudo da resistência ao rasgamento dos compostos com adição dos quatro tipos de sílicas, com e sem o agente de acoplamento (silano). Também nesse caso, observa-se uma melhora nos valores da resistência ao rasgamento em todas as versões devido à melhora na dispersão das sílicas e ao aumento da densidade de ligações cruzadas pelo acoplamento da sílica na borracha de SBR 1502 através do silano. No caso do rasgamento com adição de TESPT, a versão com Sil-PH atingiu valores maiores que 25 N/mm, que são aceitáveis conforme as normas ASTM do ensaio.

Figura 4.11 - Estudo da resistência ao rasgamento nas versões 4Z, 4PH, 4B e 4C com a adição de agente de acoplamento tipo TESPT (silano) comparado às versões sem adição do silano

O mesmo estudo comparativo foi feito em relação à tensão à tração na ruptura (Figura 4.12). No caso da tensão à tração, com adição do TESPT, todas as versões tiveram uma melhora considerável no valor; somente a versão com Sil-Z manteve, praticamente, seu valor, próximo de 15 MPa, levando em conta que o valor de TTR da Sil-4Z é de $(15,14 \pm 0,11)$ MPa e o da TTR-4ZS é de $(14,08 \pm 0,49)$ MPa.

Figura 4.12 - Estudo da tensão à tração na ruptura nas versões 4Z, 4PH, 4B e 4C com a adição de agente de acoplamento tipo TESPT (silano) comparado às versões sem adição do silano

4.5 Densidade e número de ligações cruzadas usando valores de propriedades mecânicas

No procedimento de cálculo da densidade e do número de ligações cruzadas usando os valores das propriedades mecânicas tomam-se as condições do módulo a 300% estirado, para o qual contribuem as ligações da sílica e parte das ligações de enxofre, como será mostrado pelos cálculos. O procedimento calcula $v = f(\lambda)$, nas condições de $T = 298 \text{ K}$ e $R = 8,3145 \text{ J/mol.K}$, usando a equação 2.5. Os valores do módulo a 300% usando $\lambda = 4$ (tem-se 300% de estiramento do corpo de prova, ou seja $\lambda = 3 + 1 = 4$). O σ da formulação é o M300%, em MPa, da Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Densidade e número de ligações cruzadas usando valores das propriedades mecânicas

Compostos	σ , Módulo 300%, MPa	v , $10^{-5} \text{ mol lig./cm}^3$	Δv , $10^{-5} \text{ mol lig./cm}^3$	$\Delta v \times NA$, $10^{18} \text{ lig./cm}^3$
GP ou Ref.	1,15±0,04	5,89	0	35,48
Sil 2 Z	1,46±0,07	7,48	1,59	9,57
Sil 3 Z	1,82±0,08	9,33	3,43	20,67
Sil 4 Z	2,42±0,03	12,40	6,51	39,18
Sil 2 PH	1,40±0,04	7,18	1,28	7,71
Sil 3 PH	2,04±0,11	10,46	4,56	27,46
Sil 4 PH	2,04±0,13	10,46	4,56	27,46
Sil 2 C	1,80±0,08	9,23	3,33	20,05
Sil 3 C	1,57±0,05	8,05	2,15	12,96
Sil 4 C	2,00±0,03	10,25	4,36	26,22
Sil 2 B	1,37±0,04	7,02	1,13	6,78
Sil 3 B	1,69±0,14	8,66	2,77	16,66
Sil 4 B	1,55±0,08	7,94	2,05	12,34
Sil 4Z S	7,81±0,74	40,03	34,13	205,48
Sil 4PHS	5,25±0,13	26,91	21,01	126,50
Sil 4 CS	6,31±0,35	32,34	2,64	15,92
Sil 4 B S	4,27±0,22	21,88	15,99	96,26

Média ± 1 desvio padrão, $n = 3$

Neste cálculo estimou-se a quantidade de ligações efetivamente usadas no ensaio. Considerando que há coerência dos valores da GP em relação a todas as versões, temos valores maiores em comparação com o valor do número de ligações na GP. Sua ordem de grandeza é de $10^{-5} \text{ mol de ligações/cm}^3$. As equações 4.1 e 4.2 são usadas para calcular, respectivamente a densidade e o número de ligações cruzadas geradas pela adição da sílica nos compostos de SBR.

$$\Delta v = v_{\text{amostra}} - v_{\text{GP}} \text{ (mol lig./cm}^3\text{)} \quad (4.1)$$

sendo: Δv = densidade de ligações cruzadas geradas pela sílica

$$\text{número de ligações cruzadas gerada pela sílica} = \Delta v \times NA \text{ (lig./cm}^3\text{)} \quad (4.2)$$

sendo: NA = número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ ligações./mol ligações

O valor de $\Delta v \times NA$ na linha da GP corresponde às ligações cruzadas de enxofre presente em todos os compostos. A diferença desta em cada composto com adição de sílicas é a densidade de ligações cruzadas geradas pela sílica. O valor medido neste procedimento corresponde às ligações efetivamente usadas no processo de tração.

4.6 Densidade e número de ligações cruzadas usando valores do módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica

As Figuras 4.13 até 4.16 mostram as curvas de E' vs. temperatura para cada versão do composto com adição de sílica, cujas concentrações variaram de 10 ppb até 40 ppb e mais o composto com 40 ppb + silano. Em todas as versões nota-se o aumento da densidade de ligações cruzadas com o aumento da concentração de sílica nos compostos. O comportamento do módulo de armazenamento com a temperatura para os compostos com adição de Sil-B e do composto com adição de Sil-B e de silano, como mostrado na Figura 4.13, apresenta um aumento crescente de E' .

Figura 4.13 - Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2B (10 ppcb de Sil-B), Sil-3B (20 ppcb de Sil-B), Sil-4B (40 ppcb de Sil-B), Sil-4BS (40 ppcb de Sil-B + 3,2 ppcb de TESPT)

A Figura 4.14 mostra o comportamento do módulo de armazenamento com a temperatura para os compostos com adição de Sil-PH e do composto com adição de Sil-PH e de silano. Neste caso, tem-se um aumento crescente de E' . A versão Sil-4PHS tem uma ligeira redução do seu valor. Isso acontece porque o silano, para melhorar o acoplamento, reduz a viscosidade do composto, fazendo com que o módulo E' fique menor.

Figura 4.14 - Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2PH (10 ppcb de Sil-PH), Sil-3PH (20 ppcb de Sil-PH), Sil-4PH (40 ppcb de Sil-PH) e Sil-4PHS (40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT)

A Figura 4.15 mostra o comportamento do módulo de armazenamento com a temperatura para os compostos com adição de Sil-C e do composto com adição de Sil-C e de silano. Neste caso temos um aumento do E' com a adição progressiva de Sil – C, mas, com a adição de silano na versão 4C, temos um aumento do valor devido à melhora da dispersão da sílica no composto.

Figura 4.15 - Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2C (10 ppb de Sil-C), Sil-3C (20 ppb de Sil-C), Sil-4C (40 ppb de Sil-C) e Sil-4CS (40 ppb de Sil-C + 3,2 ppb de TESPT)

A Figura 4.16 mostra o comportamento do módulo de armazenamento com a temperatura para os compostos com adição de Sil-Z e do composto com adição de Sil-Z e de silano. Neste caso, tem-se um aumento crescente de E' , o qual é mostrado com o aumento de concentração da sílica. A versão Sil-4ZS tem uma grande redução no valor de E' . Isso acontece porque o silano, para melhorar o acoplamento, reduz a viscosidade do composto e, desta forma, o módulo E' fica menor. A melhora sensível dessas propriedades da versão Sil-4Z se deve à melhor dispersão do Zeosil 125 na borracha de SBR 1502.

A Sil-PH mostrou uma sequência de variação no E' similar à da Sil-Z, enquanto que Sil-B e Sil-C têm sequências similares e diferentes da Sil-PH e Sil-Z.

Figura 4.16 - Módulo de armazenamento vs. temperatura para as composições Ref. ou GP, Sil-2Z (10 ppcb de Sil- Z), Sil-3Z (20 ppcb de Sil-Z), Sil-4Z (40 ppcb de Sil-Z) e Sil-4ZS (40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de TESPT)

A Tabela 4.12 mostra os valores calculados de densidade e do número de ligações cruzadas usando os valores de E' , que por sua vez, foram obtidos por análise dinâmico-mecânica realizadas nos compostos. Para o cálculo de ν foi usada a equação 2.4

$$\nu = E'/6 RT \quad (2.4)$$

sendo: ν = densidade de ligações cruzadas; $\Delta \nu = \nu_{\text{amostra}} - \nu_{\text{GP}}$ (mol lig./cm³) = densidade de ligações cruzadas gerada pela sílica; $\Delta \nu \times NA$ = número de ligações cruzadas gerada pela sílica (lig./cm³); NA = número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ lig./mol de ligações.

Tabela 4.12 – Densidade e número de ligações cruzadas usando valores de E' obtidos por análise dinâmico-mecânica

Compostos	E' , MPa	v , 10^{-4} mol lig./cm ³	Δv , 10^{-4} mol lig./cm ³	$\Delta v \times N_A$, 10^{19} lig./cm ³
GP ou Ref.	2,42	1,63	0	9,80
Sil 2 Z	3,50	2,36	0,91	5,47
Sil 3 Z	5,26	3,54	1,91	11,48
Sil 4 Z	18,01	12,12	10,49	63,13
Sil 2 PH	3,13	2,11	0,48	2,87
Sil 3 PH	3,91	2,63	1,00	6,04
Sil 4 PH	6,56	4,41	2,79	16,77
Sil 2 C	3,27	2,20	0,57	3,44
Sil 3 C	3,45	2,32	0,70	4,18
Sil 4 C	5,18	3,49	1,86	11,19
Sil 2 B	3,12	2,10	0,47	2,85
Sil 3B	3,72	2,50	0,88	5,27
Sil 4 B	4,77	3,21	1,58	9,524
Sil 4ZS	6,84	4,60	2,97	17,89
Sil 4PHS	5,30	3,56	1,93	11,64
Sil 4 CS	5,46	3,67	2,04	12,30
Sil 4 BS	5,01	3,37	1,74	10,84

Analisando os valores da Tabela 4.12, verifica-se que as ligações geradas na goma pura representam as ligações cruzadas de enxofre. A diferença desta em cada composto com concentração de sílica é a concentração de ligações de sílica. Neste cálculo estimou-se um número maior de ligações do que aquele baseado nas propriedades mecânicas. Porém, isso se deve ao corpo de prova ser submetido ao ensaio cíclico dinâmico, que usa um valor maior do número de ligações efetivamente elásticas. Sua ordem de grandeza é 10^{-4} mol de ligações/cm³. Neste tipo de ensaio temos interferência do formato não exato do corpo de prova, acarretando valores maiores e incoerentes com as demais medições. Por exemplo, na versão com Sil-4Z obteve-se um número muito maior de ligações, valores estes incoerentes à medida que as adições aumentaram.

Através do módulo de perda (E'') obteve-se uma estimativa do valor da temperatura de transição vítrea. O valor obtido na GP (-41,53 °C) em ambas situações temos uma redução da T_g com o aumento da concentração das respectivas sílicas. As Figuras 4.17 a 4.20 mostram o comportamento do módulo de perda com a variação da temperatura, para os compostos com adições de sílica. A temperatura é reduzida devido à presença do silano e da sílica. A Figura 4.17 se refere aos compostos com adição de Sil-B. Verifica-se que a adição deste tipo de sílica nos compostos diminui progressivamente o

valor da temperatura de transição vítrea, T_g , (Sil-2B -43,6 °C, Sil-3B -44,16 °C, Sil-4B -45,82 °C e Sil-4BS -45,91 °C) quando comparado com a GP (-41,30 °C). A Figura 4.18 se refere aos compostos com adição de Sil-C. Verifica-se que a adição desta versão de sílica nos compostos diminui o valor da temperatura de transição vítrea, T_g , (Sil-2C -44,65 °C, Sil-3C -44,47 °C, Sil-4C -42,92 °C e Sil-4CS -45,65 °C) quando comparado com a GP (-41,30 °C).

Figura 4.17 - Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2B (10 ppcb de Sil-B), Sil-3B (20 ppcb de Sil-B), Sil-4B (40 ppcb de Sil-B) e Sil-4BS (40 ppcb de Sil-B + 3,2 ppcb de TESPT)

Figura 4.18 - Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2C (10 ppcb de Sil-C), Sil-3C (20 ppcb de Sil-C), Sil-4C (40 ppcb de Sil-C) e Sil-4CS (40 ppcb de Sil-C + 3,2 ppcb de TESPT)

A Figura 4.19 se refere aos compostos com adição de Sil-PH. Verifica-se que a adição desta versão de sílica nos compostos diminui o valor da temperatura de transição vítrea, T_g , (Sil-2PH -44,05 °C, Sil-3PH -41,77 °C, Sil-4PH -44,14 °C e Sil-4PHS -43,52 °C) quando comparado com a GP (-41,30 °C).

Figura 4.19 - Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2PH (10 ppcb de Sil-PH), Sil-3PH (20 ppcb de Sil-PH), Sil-4PH (40 ppcb de Sil-PH) e Sil-4PHS (40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT)

A Figura 4.20 se refere aos compostos com adição de Sil-Z. Verifica-se que a adição desta versão de sílica nos compostos diminui o valor da temperatura de transição vítrea, T_g , (Sil-2Z -42,35 °C, Sil-3Z -46,97 °C, Sil-4Z -45,48 °C e Sil-4ZS -43,52 °C) quando comparado com a GP (-41,30 °C).

Figura 4.20 - Módulo de perda vs. temperatura para as composições Sil-2Z (10 ppcb de Sil-Z), Sil-3Z (20 ppcb de Sil-Z), Sil-4Z (40 ppcb de Sil-Z) e Sil-4ZS (40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de TESPT)

As Figuras 4.21 a 4.24 mostram o comportamento de $\tan \delta$ com a variação da temperatura, para os compostos com adições de sílica. De acordo com (BLUME, 1999) e (BATES, 2011), considerando o composto vulcanizado para os quais os valores de $\tan \delta$ a 0 °C são maiores que os de $\tan \delta$ a 50 °C e $\tan \delta$ a 60 °C, as sílicas conferem às formulações de pneu uma melhora na tração no chão molhado (pega no chão molhado). Este comportamento foi observado nos quatro tipos de sílica adicionados aos compostos. A versão com silano, Sil-4ZS, e a versão com Sil-2Z têm um aumento da $\tan \delta$ a 50 °C e mostram pequena redução da $\tan \delta$ a 60 °C, não tão significativa como com as sílicas C, B e PH, em relação a $\tan \delta$ a 0 °C. Razão esta que torna a banda de rodagem feita com o Sil-Z com pouca aderência no chão molhado (Fig. 4.24). Nas temperaturas de 0 °C, 50 °C e 60 °C temos um decrescimento de $\tan \delta$, nessa ordem, indicando a possibilidade de pega no chão molhado. Os valores são mais acentuados no Sil-PH do que no Sil-Z, ou seja, a versão com Sil-4Z, concentração típica de sílica usada em pneumáticos, irá gerar escorregamento, devido ao crescente valor de $\tan \delta$ de 0 °C até 60 °C.

Figura 4.21 - Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2B (10 ppcb de Sil-B), Sil-3B (20 ppcb de Sil-B), Sil-4B (40 ppcb de Sil-B) e Sil-4BS (40 ppcb de Sil-B + 3,2 ppcb de TESPT)

Figura 4.22 - Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2C (10 ppcb de Sil-C), Sil-3C (20 ppcb de Sil-C), Sil-4C (40 ppcb de Sil-C) e Sil-4CS (40 ppcb de Sil-C + 3,2 ppcb de TESPT)

Figura 4.23 - Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2PH (10 ppcb de Sil-PH), Sil-3PH (20 ppcb de Sil-PH), Sil-4PH (40 ppcb de Sil-PH) e Sil-4PHS (40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT)

Figura 4.24 - Tangente de delta vs. temperatura para as composições Sil-2Z (10 ppcb de Sil-Z), Sil-3Z (20 ppcb de Sil-Z), Sil-4Z (40 ppcb de Sil-Z) e Sil-4ZS (40 ppcb de Sil-Z + 3,2 ppcb de TESPT)

4.7 Cálculo da densidade e número de ligações cruzadas usando valores de inchamento em solvente (tolueno)

Neste procedimento usou-se método descrito por Canevarolo Jr. (2002) no qual se mediu a massa seca do corpo de prova e seu peso inchado pelo solvente tolueno. Os resultados do teste estão mostrados nas Tabelas 4.13 e 4.14. O método de cálculo da densidade de ligações cruzadas usando o método do inchamento é o mais aceito, tanto na área da pesquisa como na área tecnológica, devido aos resultados a partir da goma pura serem sempre menores em valor em relação às outras versões com concentrações crescentes da sílica. Além disso, se consegue o total das ligações presentes nas amostras avaliadas.

Tabela 4.13 – Resultados do teste de inchamento dos corpos de prova para o cálculo da densidade de ligações cruzadas

Compostos	m _{borracha} , g	ρ _B , g/cm ³	massa T(o), g	m _{tolueno} , g	m _{borracha} / ρ _B	m _{tolueno} /ρ _{tolueno} , cm ³
GP ou Ref.	0,6520	0,9730	3,5245	2,8725	0,6700	3,3150
2Z	0,2700	1,0160	1,3957	1,1257	0,2657	1,2991
3Z	0,2741	1,0550	1,2894	1,0153	0,2598	1,1717
4Z	0,2534	1,1290	1,1394	0,8860	0,2244	1,0225
2PH	0,2600	1,0190	1,3247	1,0647	0,2552	1,2287
3PH	0,2692	1,0520	1,1067	0,8375	0,2559	0,9665
4PH	0,2706	1,1350	1,2126	0,9420	0,2384	1,0872
2C	0,2691	1,0190	1,3783	1,1092	0,2641	1,2801
3C	0,2619	1,0570	1,1884	0,9265	0,2478	1,0692
4C	0,2850	1,1270	1,1464	0,8614	0,2529	0,9941
2B	0,2016	1,0170	1,0477	0,8461	0,1982	0,9764
3B	0,2566	1,0610	1,1177	0,8611	0,2418	0,9937
4B	0,2625	1,1370	1,2107	0,9482	0,2309	1,0943
SIL 4ZS	0,2671	1,1020	0,9340	0,6669	0,2424	0,7697
SIL 4PHS	0,2666	1,1180	0,9188	0,6522	0,2385	0,7527
SIL 4CS	0,2655	1,1110	0,9848	0,7193	0,2390	0,8302
SIL 4BS	0,2660	1,1210	0,9494	0,6834	0,2373	0,7886

massa T(o) = massa do composto inchado em tolueno (g).

Para os cálculos de M_c , v , Δv e $\Delta v \times NA$ mostrados na Tabela 4.14 foram usadas as equações 2.6, 3.7, 4.1 e 4.2.

$$- [\ln(1 - \delta_B) + \delta_B + \chi(\delta_B)^2] = (\rho_B)(V_0)(M_c^{-1})(\delta_B^{1/3} - \delta_B/2) \quad (2.6)$$

$$v = \rho_B / (2 M_c) \text{ (mol de ligações/cm}^3\text{)} \quad (3.7)$$

$$\Delta v = v_{amostra} - v_{GP} \text{ (mol lig./cm}^3\text{)} \quad (4.1)$$

sendo: Δv = densidade de ligações cruzadas geradas pela sílica

$$\text{Número de ligações cruzadas gerada pela sílica} = \Delta v \times NA \text{ (lig./cm}^3\text{)} \quad (4.2)$$

sendo: NA = número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ ligações./mol ligações

Tabela 4.14 – Valores de M_c , v , Δv e $\Delta v \times NA$ obtidos a partir dos dados de inchamento em tolueno

Compostos	δ_B	M_c , g/mol	Densidade de ligações cruzadas, 10^{-3} mol lig./cm ³		$\Delta v \times NA$, 10^{20} lig./cm ³
			v	Δv	
GP Ref.	0,1681	118,53	4,10	0	24,71
Sil-2Z	0,1698	120,98	4,20	0,10	0,58
Sil-3Z	0,1815	107,69	4,90	0,80	4,79
Sil-4Z	0,1800	117,48	4,81	0,70	2,22
Sil-2PH	0,1719	117,91	4,32	0,22	1,31
Sil-3PH	0,2093	76,50	6,88	2,77	16,68
Sil-4PH	0,1799	118,32	4,80	0,69	4,17
Sil-2C	0,1710	119,40	4,27	0,16	0,98
Sil-3C	0,1881	99,16	5,33	1,23	7,38
Sil-4C	0,2028	88,46	6,37	2,27	13,64
Sil-2B	0,1688	122,87	4,14	0,03	0,21
Sil-3B	0,1957	90,63	5,85	1,75	10,53
Sil-4B	0,1742	127,62	4,45	0,35	2,11
Sil-4ZS	0,2395	57,57	9,57	5,47	32,91
Sil-4PHS	0,2406	57,75	9,68	5,58	33,57
Sil-4CS	0,2235	68,87	8,07	3,96	23,85
Sil-4BS	0,2313	63,87	8,78	4,67	28,12

v = densidade de ligações cruzadas (mol lig./cm³); $\Delta v = v_{cp} - v_{GP}$ (mol lig./cm³) = densidade de ligações cruzadas gerada pela sílica; $\Delta v \times NA$ = número de ligações cruzadas gerada pela sílica (lig./cm³); NA = número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ lig./mol de ligações;

O valor de $\Delta v \times NA$ para a GP corresponde às ligações cruzadas de enxofre presentes em todos os compostos. Na condição do ensaio de inchamento foi obtido o total de ligações cruzadas e de sílicas, bem como as ligações cruzadas geradas pelo silano no volume total dos corpos de prova, de **forma estática**.

4.8 Comparação entre metodologias de cálculo da densidade e do número de ligações cruzadas da sílica

A Tabela 4.15 compara os resultados obtidos para a densidade e o número de ligações cruzadas pelos três métodos: propriedades mecânicas, propriedades dinâmicas e inchamento em solvente. Os valores em negrito mostram números discrepantes, levando em consideração que podemos ter um número maior de ligações devido à interpretação dos valores obtidos por DMA (E'). Esse tipo de resultado pode ser ocasionado pela dispersão

irregular da sílica naqueles compostos, embora tenha sido usado na composição o aditivo STRUKTOL JV46F para melhorar a dispersão na maioria dos compostos (BATES, 2011). Esta estimativa do número de ligações de sílica é dependente da dispersão uniforme da sílica na borracha. Segundo Bates (2011) e Choi (2004) pode-se ter diferentes níveis de interação da sílica com a borracha, diferentes níveis de interação de sílica/sílica e diferentes níveis de interação sílica/acelerador. Nos compostos marcados em negrito pode-se afirmar que houve má dispersão da sílica e esses resultados não serão considerados. Os demais valores apresentam coerência em relação à GP e ao total de ligações formadas, ou seja, o número de ligações obtido na goma pura deve inicialmente ser inferior a qualquer resultado obtido nas versões dos compostos com sílica.

Tabela 4.15 - Comparação entre metodologias de cálculo de densidade e número de ligações cruzadas de sílica

Composto	Propriedades mecânicas			Propriedades dinâmicas			Propriedade de inchamento em tolueno		
	Densid. lig. cruzadas,		$\Delta v \times NA, 10^{18} \text{ lig./cm}^3$	Densid. lig. cruzadas,		$\Delta v \times NA, 10^{19} \text{ lig./cm}^3$	Densid. lig. cruzadas,		$\Delta v \times NA, 10^{20} \text{ lig./cm}^3$
	$10^{-5} \text{ mol lig./cm}^3$	$\frac{v}{\Delta v}$		$10^{-4} \text{ mol lig./cm}^3$	$\frac{v}{\Delta v}$		$10^{-3} \text{ mol lig./cm}^3$	$\frac{v}{\Delta v}$	
GP ou Ref.	5,89	0	35,48	1,63	0	9,80	4,10	0	24,71
2Z	7,48	1,59	9,57	2,36	0,91	5,47	4,20	0,096	0,58
3Z	9,33	3,43	20,67	3,535	1,91	11,48	4,90	0,80	4,79
4Z	12,40	6,51	39,18	12,12	10,49	63,13	4,81	0,70	2,22
2PH	7,18	1,28	7,71	2,11	0,48	2,87	4,32	0,22	1,31
3PH	10,46	4,56	27,46	2,63	1,00	6,04	6,88	2,77	16,68
4PH	10,46	4,56	27,46	4,41	2,79	16,77	4,80	0,69	4,17
2C	9,23	3,33	20,05	2,20	0,57	3,44	4,27	0,16	0,98
3C	8,05	2,15	12,96	2,32	0,70	4,18	5,33	1,23	7,38
4C	10,25	4,36	26,22	3,49	1,86	11,19	6,37	2,27	13,64
2B	7,02	1,13	6,78	2,10	0,47	2,85	4,14	0,034	0,21
3B	8,66	2,77	16,66	2,50	0,88	5,27	5,85	1,75	10,53
4B	7,94	2,05	12,34	3,21	1,58	9,52	4,45	0,35	2,11
SIL 4ZS	40,03	34,13	205,48	4,60	2,97	17,89	9,57	5,47	32,91
SIL 4PHS	26,91	21,01	126,50	3,56	1,93	11,64	9,68	5,58	33,57
SIL 4CS	32,34	2,64	15,92	3,67	2,04	12,30	8,07	3,96	23,85
SIL 4BS	21,88	15,99	96,26	3,37	1,74	10,84	8,78	4,67	28,12

4.9 Comparação entre as metodologias de cálculo da densidade total de ligações cruzadas

Neste estudo foi usado o total de ligações obtidas em cada corpo de prova. Avaliando o total das ligações medidas verificou-se que, dentre as metodologias empregadas, devemos considerar as condições a que os corpos de prova são submetidos, como mostrado na Tabela 4.16. Os valores da densidade de ligações cruzadas totais foram expressos numa única ordem de grandeza, a menor, que é a que ocorre no levantamento feito para propriedades mecânicas. Comparando as metodologias na mesma ordem de grandeza, observa-se um valor menor de número de ligações usados nos ensaios descritos em relação ao método por inchamento, considerado o mais correto e aceito.

Tabela 4.16 - Comparação entre metodologias de cálculo da densidade total de ligações cruzadas

Compostos	Propriedades mecânicas		Propriedades dinâmicas		Inchamento
	v , 10^{-5} mol lig./cm ³	Var. com o inchamento	v , 10^{-5} mol lig./cm ³	Var. com o inchamento	v , 10^{-5} mol lig./cm ³
GP ou Ref.	5,89	1,4	16,28	4	410,4
Sil-2Z	7,48	1,8	23,57	5,6	420,0
Sil-3Z	9,33	1,9	35,35	7,2	489,9
Sil-4Z	12,40	2,6	121,15	25,2	480,5
Sil-2PH	7,18	1,7	21,05	4,9	432,1
Sil-3PH	10,46	1,5	26,31	3,8	687,5
Sil-4PH	10,46	1,5	44,14	9,2	479,6
Sil-2C	9,23	2,2	21,99	5,2	426,7
Sil-3C	8,05	1,5	23,23	4,4	533,0
Sil-4C	10,25	1,6	34,86	5,5	637,0
Sil-2B	7,02	1,7	21,01	5,1	413,8
Sil-3B	8,66	1,5	25,04	4,3	585,3
Sil-4B	7,94	1,8	32,10	7,2	445,4
Sil-4ZS	40,03	4,2	46,00	4,8	957,0
Sil-4PHS	26,91	2,8	35,62	3,7	968,0
Sil-4CS	32,34	4,0	36,71	4,6	806,6
Sil-4BS	21,88	2,5	33,69	3,8	877,5
Média da variação da v (%)		1,75 %		4,75 %	

Os cálculos de variação dos resultados obtidos pelas propriedades mecânicas e por DMA comparados aos de inchamento foram feitos usando as equações 4.3 e 4.4.

Fração correspondente de ligações usadas no ensaio mecânico:

$$v \text{ (mecânico)} / v \text{ (inchamento)} \times 100 \quad (4.3)$$

Fração correspondente de ligações usadas no ensaio dinâmico:

$$v \text{ (dinâmico)} / v \text{ (inchamento)} \times 100 \quad (4.4)$$

O ensaio mecânico é feito em corpo de prova de dimensões 25,4 mm x 6,00 mm x 2,00 mm, que é tracionado no sentido maior a uma velocidade de 500 mm/min. Desse modo se avalia o $M_{300\%}$ (em MPa) estirado, que corresponde ao $\lambda = 4$ (razão de estiramento). Observando os resultados do ensaio mecânico verifica-se que, durante sua execução, não são utilizadas todas as ligações, afirmam Blow e Hepburn (1987), somente as ligações efetivamente elásticas.

A avaliação dos valores da densidade de ligações totais usando dados de DMA (E') evidencia também que não se usa a mesma quantidade de ligações resultantes do ensaio de inchamento. A aplicação dinâmica da carga na amplitude do ensaio também usa menor quantidade de ligações que o valor obtido no processo de inchamento em tolueno (Tabela 4.16). Em qualquer versão seja Z, PH, C ou B, temos um aumento da densidade de ligações cruzadas da versão 2 (10 ppcb) para a versão 4 (40 ppcb). Os valores que estão exagerados (em negrito) podem ser causados pelas pequenas diferenças dimensionais dos respectivos corpos de prova.

Na variação dos resultados obtidos pelo cálculo de v a partir das propriedades mecânicas, em média encontrou-se que é usada 1,75% da densidade de ligações cruzadas totais em relação à densidade calculada através do método do inchamento. Neste cálculo foram consideradas todas as medidas, menos as versões com silano.

Na variação dos resultados obtidos pelo cálculo de v a partir das propriedades dinâmicas, em média encontrou-se que são usadas 4,75% da densidade de ligações cruzadas totais em relação à densidade calculada através do método do inchamento. Neste cálculo foram consideradas todas as medidas, menos as versões com discrepâncias e as versões com silano.

Nas versões com silano, nos ensaios mecânico e dinâmico, foram obtidos, em média, 3,4% e 4,2% de ligações, respectivamente, que contribuem efetivamente para o valor obtido em cada ensaio.

4.10 Energias de formação das ligações obtidas pelo método reométrico

Para o cálculo da energia de formação das ligações cruzadas (equação 4.5) foram feitas as seguintes considerações: a cinética da reação foi considerada de primeira ordem; para efeito de cálculo foram extraídos da curva reométrica os valores na faixa de torque de $M_{1\%}$ até $M_{90\%}$ do torque máximo M_{hf} e foi ajustado um modelo linear para essa faixa de torque. A equação descrita por Costa et al. (2003) procura a faixa de $M_{25\%}$ a $M_{45\%}$ do torque máximo M_{hf} em que se consegue estimar a E_a da reação. Observou-se que medindo de $M_{1\%}$ até $M_{90\%}$ consegue-se levar em conta o tempo do início até o final da vulcanização. Neste cálculo foram consideradas todas as versões dos compostos, incluindo as versões com silano. Uma vez tendo o valor de E_f , foi feita a distribuição desse valor sobre o total das ligações obtido pelo método do inchamento em tolueno como uma primeira estimativa da energia de formação das ligações cruzadas.

$$E_f = \ln[(t_{90\%} - t_{1\%})_{443K} / (t_{90\%} - t_{1\%})_{433K}] / [(1/443) - (1/433)] \quad (4.5)$$

sendo: $E_a = E_f$ = energia de formação das ligações cruzadas (kJ/mol); $t_{90\%}$ = tempo (min.) no qual se atingiu 90% do torque máximo da curva de vulcanização, nas temperaturas estabelecidas de 160 °C e 170 ° C; $t_{1\%}$ = tempo (min.) no qual se atingiu 1% do torque máximo da curva de vulcanização, nas temperaturas estabelecidas de 160 °C e 170 ° C.

Os valores mostrados na Tabela 4.17 foram obtidos usando as equações 4.6 a 4.9.

$$\text{N}^\circ \text{ de ligações cruzadas } / \text{cm}^3 (\text{lig.}/\text{cm}^3) = A' = v \times NA \quad (4.6)$$

$$\text{Energia de formação}/\text{cm}^3 \text{ (kJ}/\text{cm}^3) = B' = v \times E_f \quad (4.7)$$

$$\text{Energia média de formação}/\text{ligação cruzada (J}/\text{lig.}) = B/A \quad (4.8)$$

$$\Delta E_f = E_{f \text{ cp}} - E_{f \text{ GP}} \quad (4.9)$$

sendo: v densidade de ligações cruzadas dada pelo ensaio de inchamento

Observa-se que todos os valores médios das ligações estão próximos de $1,30 \times 10^{-19}$ J/ligação, que representam ligações covalentes. Para o cálculo da energia de

ligação da sílica na borracha (ΔE_f) foi feita a diferença entre a energia para a formação da GP e cada energia de formação de cada versão de sílica usada nos compostos. O cálculo do $E_f = E_a$ foi expandido da curva da vulcanização de 25% a 45% do torque para 1% a 90% com o objetivo de poder-se avaliar o total da energia existente na curva.

Tabela 4.17 – Cálculo da energia média de ligação cruzada em cada versão de composto

Compostos	E_f , kJ/mol	v , 10^{-3} mol lig./cm ³	A' , 10^{20} lig./cm ³	B' , J/cm ³	B'/A' , 10^{-20} J/lig.
GP Ref.	79,682	4,1040	24,71	327	1,323
Sil-2Z	77,997	4,2000	25,28	327,6	1,296
Sil-3Z	77,637	4,8990	29,49	380,3	1,290
Sil-4Z	78,394	4,8050	28,93	376,7	1,302
Sil-2PH	77,895	4,3210	26,01	336,6	1,294
Sil-3PH	77,62	6,8750	42,62	533,6	1,252
Sil-4PH	79,369	4,7960	28,87	380,7	1,318
Sil-2C	79,016	4,2670	25,69	337,4	1,313
Sil-3C	80,567	5,3300	32,09	429,4	1,338
Sil-4C	77,167	6,3700	38,35	491,6	1,282
Sil-2B	78,571	4,1380	24,91	325,1	1,305
Sil-3B	75,556	5,8530	35,23	442,2	1,255
Sil-4B	79,035	4,4540	26,81	352	1,313
Sil-4ZS	81,186	9,5700	57,61	777	1,349
Sil-4PHS	77,08	9,6800	58,27	746,1	1,280
Sil-4CS	79,121	8,0660	48,56	638,2	1,314
Sil-4BS	78,699	8,7750	52,82	690,6	1,307

Na Tabela 4.18 observa-se que existem diferenças negativas de energia. Estas variações ΔE_f correspondem ao atrito entre sílica e polímero, se esta fosse a única energia envolvida na reação de vulcanização. Analisando com base no número real de ligações formadas durante o processo de vulcanização e os valores já existentes nas referências bibliográficas, podemos ter uma estimativa mais próxima da realidade. O processo real compreende as seguintes etapas: preparação a 24 min x 70 °C + silanização (4 min x 140 °C) + vulcanização a partir de 25 °C + vulcanização a 160 °C.

A formação das ligações começa no processo de preparação (ligações de sílica) + ligações de silanos (na silanização) + vulcanização com enxofre (a partir do momento da adição do enxofre + aceleradores a partir da temperatura ambiente) + a vulcanização propriamente dita no reômetro a 160 °C (ANEXO A).

Tabela 4.18 - Cálculo da energia das ligações da sílica na borracha em todas as versões

Compostos	E_f , kJ/mol	v , 10^{-3} mol lig./cm ³	Δv , 10^{-3} mol lig./cm ³	$\Delta v \times NA$, 10^{20} lig./cm ³	ΔE_f , kJ/mol
GP ou Ref.	79,682	4,1040	0	24,706	0
Sil-2Z	77,997	4,2000	0,096	0,578	-1,685
Sil-3Z	77,637	4,8990	0,795	4,786	-2,045
Sil-4Z	78,394	4,8050	0,701	2,22	-1,288
Sil-2PH	77,895	4,3210	0,217	1,306	-1,787
Sil-3PH	77,62	6,8750	2,771	16,681	-2,062
Sil-4PH	79,369	4,7960	0,692	4,166	-0,313
Sil-2C	79,016	4,2670	0,163	0,981	-0,666
Sil-3C	80,567	5,3300	1,226	7,38	0,885
Sil-4C	77,167	6,3700	2,266	13,641	-2,515
Sil-2B	78,571	4,1380	0,034	0,205	-1,111
Sil-3B	75,556	5,8530	1,749	10,529	-4,126
Sil-4B	79,035	4,4540	0,35	2,107	-0,647
Sil-4ZS	81,186	9,5700	5,466	32,905	1,504
Sil-4PHS	77,08	9,6800	5,576	33,567	-2,602
Sil-4CS	79,121	8,0660	3,962	23,851	-0,561
Sil-4BS	78,699	8,7750	4,671	28,12	-0,983

A Tabela 4.19 mostra o número de ligações de sílica, subtraindo o número de mols de cada versão da GP. As que estão discriminadas como ‘sílica’ são as ligações tipo dipolo-dipolo ou hidrogênio que se formam entre a sílica e o polímero. As classificadas como ‘silano’ são aquelas referentes à ligação sílica/silano/borracha. Estas são obtidas da diferença do total do Sil-4ZS e Sil-4PHS das versões sem silano. GP mostra somente as ligações de enxofre.

Tabela 4.19 - Tipo e número de ligações formadas nas versões Sil-4Z e Sil-4PH

Compostos	$v, 10^{-3}$ mol lig./cm ³	$\Delta v, 10^{-3}$ mol lig./cm ³	$\Delta v \times NA, 10^{20}$ lig./cm ³	$\Delta, \Delta v \times NA$
GP	4,1	0	(Enxofre) 24,71	
Sil-4Z	4,8	0,70	(Sílica) 4,22	
Sil-4ZS	9,6	5,50	32,91	(Silano) 28,69
Sil-4PH	4,8	0,69	(Sílica) 4,17	
Sil-4PHS	9,7	5,58	33,57	(Silano) 29,40

Na Tabela 4.20 podemos verificar, usando as referências citadas na Tabela, que a primeira estimativa usando dados reométricos, o tipo de ligação é covalente, mas é sabido que temos ligações dipolo-dipolo presentes devido à interação da sílica/borracha.

Tabela 4.20 - Comparação entre energias dos compostos e as energias das ligações conhecidas

Ligações e compostos	E _f , kJ/mol	Energia média, 10 ⁻¹⁹ J/lig.	Fonte
GP	79,68	1,323	
Sil -4Z	78,39	1,302	
Sil - 4ZS	81,19	1,349	
Sil - 4PH	79,37	1,318	
Sil - 4PHS	77,08	1,28	
C - C	349	5,8	Hirayama, 2009
C - S - C	302	5,1	
C - S ₂ - C	273	4,53	
C - S _x - C	256	4,25	
Si - O	368,5	6,12	Canevarolo, 2006
S - S	213,5	3,55	
iônica	600-1500	9,97 - 24,9	Callister Jr., 2000
covalente	65-750	1,08 - 12,45	
hidrogênio/dipolos	> 51	> 0,85	
van der Walls	10	0,17	

Segundo o fabricante do equipamento de reometria de torque de platô oscilante, a FLEXSYS (2000), atual ALPHA Technologies, nesse sistema de vulcanização de SBR tipo convencional, tem-se 38% de ligações cruzadas de enxofre tipo C – S – C e 62% de ligações tipo C – S₂ – C + C – S_x – C. Segundo Blow and Hepburn (1987), geralmente tem-se a formação de quantidades equivalentes de ligações monossulfídicas e dissulfídicas. Portanto, nesse tipo de vulcanização de SBR por aproximação, tem-se cerca de 38 % de C – S₂ – C e 24 % de C – S_x – C. O silano forma três ligações Si – O e uma ligação C – S₂ – C. O Sil-4ZS tem 28,69 x 10²⁰ lig./cm³ geradas pelo silano, ou seja 7,17 x 10²⁰ lig./cm³ de ligações C – S₂ – C e 21,52 x 10²⁰ lig./cm³ de ligações Si – O, além da quebra de –S – S – do silano que corresponde a 1/2 do total de ligações C – S₂ – C, quando o silano sofre uma quebra em duas moléculas, que vão gerar as ligações do silano em borracha e no Si da sílica no silanol superficial. O Sil-4PHS tem 29,40 x 10²⁰ lig./cm³ geradas pelo do silano, ou seja 7,35 x 10²⁰ lig./cm³ de ligações C – S₂ – C e 22,05 x 10²⁰ lig./cm³ de ligações Si – O, além da quebra de –S – S – do silano, que corresponde a 1/2 do total de ligações C – S₂ – C, quando o silano sofre uma quebra em duas moléculas, que vão gerar as ligações do silano em borracha e na sílica no silanol superficial.

A Tabela 4.21 mostra os valores obtidos pelo cálculo real do consumo de energia, com base no tipo de ligação. Parte das reações, incluindo o processo de silanização e a

reação dos silanois com o polímero, não ocorre durante o processo de vulcanização no reômetro e sim, durante o processo de preparação do composto. Isto é decorrente da metodologia ASTM, na qual cada fase é feita em separado, geralmente com uma diferença de 24 h, no mínimo. O processo de vulcanização ocorre assim que se adiciona o enxofre + acelerador, já na temperatura ambiente (CALVI, 1994). A previsão baseada na reometria deverá ser reavaliada usando um reômetro HAAKE, no qual se pode ter a análise passo a passo, desde a preparação do composto até sua vulcanização, em termos de energia consumida na formação das ligações. A energia calculada na Tabela 4.20 representa o consumo real de cada tipo de ligação nas versões. Comparando com os valores pela reometria, podemos perceber que esses valores obtidos são, na realidade, a finalização do processo das ligações sulfídicas oriundas do enxofre adicionado com o acelerador e parte das reações dissulfídicas do silano com a estrutura da borracha.

Tabela 4.21 – Cálculo do consumo real de energia com base no tipo de ligação e sua energia

Tipo de ligação	E_f da ligação 10^{-19} J/lig.	E_f da GP J/cm ³	E_f com 4Z J/cm ³	E_f com 4ZS J/cm ³	E_f com 4PH J/cm ³	E_f com 4PHS J/cm ³
C - S - C	5,1	478,8	478,8	478,8	478,8	478,8
C - S ₂ - C	4,53	425,3	425,3	425,3	425,3	425,3
C - S _x - C	4,25	252	252	252	252	252
(silano) C - S ₂ - C	4,53			325		333
(silano) Si - O	6,12			1316		1349
(silano) S - S	3,55			127		130
(sílica) hidrogênio/dipolo	0,85		35,8	35,8	35,3	35,3
Total		1156,1	1191,9	2634,9	1191,4	3003,4
obtida pelo reômetro		327	376,7	777	380,7	746,1

Calculando o percentual da energia obtida, por reometria, sobre o total real calculado temos: GP – 28,28%; 4Z – 31,61%; 4ZS – 29,48%; 4PH – 31,95%; 4PHS – 24,84%. Neste nível de adição das sílicas, pode-se afirmar que, por reometria, para goma pura e adições de sílica até 40 ppcb, foram quantificados aproximadamente 30%

do total de energia gasta na formação das ligações. Nas situações com adição de TESPT foram quantificados aproximadamente 25% a 30% do total de energia gasta na formação das ligações.

4.11 Avaliação microestrutural dos compostos com SBR

Foram feitas micrografias dos compostos SBR GP e SBR com adições de Sil-Z e Sil-PH, nas quais se podem avaliar visualmente algumas das razões dos resultados obtidos nos tópicos anteriores (Figuras 4.25 a 4.29). Os aglomerados que são visíveis nas micrografias são ocasionados pelo processo de preparação baseado na norma ASTM para a qual não se tem variação de composto para composto em relação aos tempos de adição dos ingredientes. Esse processo em estudos futuros deverá ser aprimorado para melhorar a dispersão e distribuição da carga no polímero, seja sílica ou outra qualquer.

Na Figura 4.25 é mostrada a microestrutura de uma goma pura feita de SBR 1502, sem adição de nenhuma carga reforçante. São vistos poucos pontos mais brancos que são devidos ao óxido de zinco presente em todas as formulações.

Figura 4.25 - Micrografia do composto de SBR 1502 GP

Na Figura 4.26 tem-se a micrografia do composto Sil-4PH, que é a SBR 1502 reforçada com 40 ppbc de Sil-PH. Observa-se que, apesar de ter sido adicionado agente de melhora da dispersão da sílica, as microestruturas apresentam aglomerados de sílica de tamanho médio de 3,30 µm, que fazem com que os valores das propriedades mecânicas

sejam baixos. Este comportamento decorre do fato de a Sil-PH não ter sido moída (cf. Tabela 4.2). A Sil-4PH apresenta aglomerados grandes que são devido à má dispersão da sílica; isso afeta os resultados dos ensaios de inchamento e DMA. Essas regiões dos corpos de prova que apresentam grandes aglomerações causam trincas nos ensaios de tração pois criam regiões de fratura devido à rigidez dos aglomerados. São visíveis também algumas áreas dos corpos de prova que apresentaram melhor dispersão.

Figura 4.26 - Micrografia do composto Sil-4PH de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-PH

Na Figura 4.27 abaixo se observa que, apesar de ter sido adicionado Struktol JV 46F e TESPT, há ainda a presença de aglomerados de sílica, porém um pouco menores (aprox. 1,75 µm) e mais distribuídos (efeito causado pelo silano TESPT). Isso faz com que as propriedades mecânicas sejam um pouco melhores para o composto Sil-4PH. Caso a sílica Sil-PH tivesse sido moída, sua microestrutura seria muito próxima das obtidas com a Sil-Z.

Figura 4.27 - Micrografia do composto Sil-4PHS de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-PH + 3,2 ppcb de TESPT

Na micrografia da Figura 4.28 (Sil-4Z), também se observa uma melhoria na dispersão devido ao Struktol JV 46F embora continue apresentando aglomerados grandes (aprox. 2,30 µm). Ocorreu uma melhora na distribuição das partículas de sílica. Assim mesmo, as propriedades mecânicas desta versão são superiores àquelas correspondentes à versão com Sil - PH.

Figura 4.28 - Micrografia do composto Sil-4Z de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil-Z

Verificando a micrografia da Figura 4.29 (Sil-4ZS) observa-se que, com a adição do Struktol JV 46F e silano TESPT ocorre uma melhor distribuição das partículas e os aglomerados estão mais distribuídos, embora ainda apresente aglomerados grandes (aprox. 2,0 μm). Mesmo nessas condições, suas propriedades mecânicas são elevadas em relação à versão correspondente com sílica da casca do arroz.

Figura 4.29 - Micrografia do composto Sil-4ZS de SBR 1502 reforçado com 40 ppcb de Sil- Z + 3,2 ppcb de silano TESPT

A integridade estrutural dos compostos estudados será discutida utilizando os quatro pares de figuras seguintes (Figuras 4.30 a,b até 4.33 a,b). Elas mostram as micrografias MEV em diferentes magnificações, de fraturas criogênicas com nitrogênio líquido dos compostos de SBR com adição de sílica Sil-Z (indicada pela letra *a*) e Sil-PH (indicada pela letra *b*), ambas com adição de agente de acoplamento TESPT (compostos Sil-4ZS e Sil-4PHS, respectivamente).

O primeiro par tem magnificação de 1000 vezes. A Figura 4.30a (Sil-4ZS) mostra excelente dispersão, com partículas remanescentes de sílica de diâmetro de 3 μm , comparado com o diâmetro médio de 13,4 μm da sílica original, o que indica que eram aglomerados que se desintegraram na preparação do composto. A micrografia, coerentemente, mostra também vazios distribuídos, com cerca de 3 μm com forma quase esférica, isto é, com pouca concentração de tensões e propagação de trincas (aparecem

também algumas partículas e vazios maiores que 3 μm porque a própria Sil-Z não é uma sílica uniforme). Em relação à micrografia da Sil-4PHS (Figura 4.30b), notam-se grandes regiões com boa dispersão, partículas remanescentes de sílica e vazios com diâmetro de 3 μm , indicando que a fração cominuída da Sil-PH é similar e tem a mesma distribuição granulométrica a estrutura cristalográfica da Sil-Z. Por outro lado, aparecem partículas da ordem de 20 μm que não são aglomerados passíveis de dispersão na fabricação do composto. A matéria-prima Sil-PH deveria ter sido micronizada antes de ser utilizada no processo e a falta deste preparo constitui uma deficiência do presente trabalho. Coerentemente, onde há grandes partículas, há grandes falhas e falta de acoplamento.

Figura 4.30a – Composto Sil-4ZS: dispersão das partículas de sílica Sil-Z mostrando a uniformidade na estrutura do composto

Figura 4.30b – Composto Sil-4PHS: regiões com boa dispersão e regiões com aglomerados de cerca de 20 μm com falhas e falta de acoplamento entre a sílica e a SBR

O segundo par de micrografias tem a mesma magnificação de 1000 vezes (Figuras 4.31 a,b) no qual se podem observar três particularidades: (1) houve bom acoplamento na maior parte do campo visual, tanto no composto Sil-4ZS como no Sil-4PHS, porém as folhas da delaminação na preparação com Sil-PH são menos acopladas entre si do que nos compostos com Sil-Z, mostrando a conveniência de se estudar agentes de acoplamento específicos para a Sil-PH. Fato interessante será mostrado no final desta discussão, que este fato é responsável pelo melhor desempenho do composto com Sil-PH no chão molhado (melhorando também a flexibilidade no gelo devido à redução da T_g do composto) do que com Sil-Z; (2) na Sil-Z aparecem partículas/aglomerados com quatro estágios de desaglomeração: nenhum, iniciando, avançado e dividido em partículas menores e quase totalmente desaglomerado. Notar que a desaglomeração é provocada pelo agente de acoplamento e não pela delaminação no preparo do composto; (3) embora em menor grau, nota-se no composto Sil-4PHS os mesmos estágios de desaglomeração descritos para o composto Sil-4ZS.

Figura 4.31a – Composto Sil-4ZS: interação sílica-agente de acoplamento

Figura 4.31b – Composto Sil-4PHS: interação sílica-agente de acoplamento

O terceiro par de micrografias, com aumento de 5000 vezes (Figuras 4.32 a,b) mostra o acoplamento das partículas de sílica da ordem de 2 μm com os componentes orgânicos do composto. No composto com Sil-Z os acoplamentos são quase totais (molhabilidade quase total entre os orgânicos e a sílica). A identificação das partículas de sílica necessita de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), que não foi possível realizar nesse estudo devido à quebra do equipamento e prazos para cumprir o trabalho. Nos compostos com Sil-PH são observadas desde partículas de 2 μm completamente acopladas até partículas sem nenhum acoplamento. Estas diferenças têm origem na calcinação não uniforme da casca de arroz pré-hidrolisada bem como a própria heterogeneidade da sílica em diferentes posições da casca. Vizinhas às regiões com 20 μm sem acoplamentos não há coesão das folhas de delaminação na preparação do composto. Estas falhas são as responsáveis pela concentração de tensões, propagação de trincas e diminuição das propriedades do composto com Sil-PH em relação àqueles com Sil-Z. Diminuição dessas falhas pela micronização da matéria-prima Sil-PH fará suas propriedades se aproximarem às da Sil-Z.

Figura 4.32a – Composto Sil 4ZS: quase ausência de falhas na estrutura

Figura 4.32b – Composto Sil-4PHS: falhas na estrutura devido à falta de cominuição da Sil-PH

O quarto par de micrografias, com aumento de 10.000 vezes (Figuras 433 a,b) é uma ampliação de uma região do par de micrografias anterior (Figuras 4.32 a,b) e mostram as mesmas características já discutidas. É conveniente lembrar que as maiores falhas de 10 μm entre folhas de delaminação em regiões onde não houve bom acoplamento são 5 a 10 vezes maiores que os contornos de grão das cerâmicas e dos metais que possuem resistência mecânica de 5 a 10 vezes maiores que os resultados dos compostos estudados nesse trabalho. Esta visão comparativa mostra que no cálculo da resistência mecânica (e de outras propriedades) seria necessário usar a seção efetiva do corpo de prova (seção total menos a seção das falhas, onde não houve acoplamentos).

Figura 4.33a – Composto Sil-4ZS: quase ausência de falhas, boa molhabilidade das partículas de sílica, com boa dispersão da sílica na estrutura do composto

Figura 4.33b – Composto Sil-4PHS: presença de falhas, partículas de sílica sem acoplamento com a borracha e dispersão irregular da sílica no composto

As micrografias discutidas mostram claramente o porquê de os compostos com sílica de casca de arroz terem melhor aderência no chão molhado e no gelo do que os com Sil-Z. Esta última é completamente coberta com o material orgânico e, portanto, mais lisa no contato com pavimento molhado ou congelado. Os compostos com Sil-PH possuem partículas de sílica sem cobertura que riscam ('agarram') o chão molhado. O pneu ideal para temperaturas baixas é um compromisso entre os resultados da Sil-Z com a Sil-PH obtidos nesse trabalho, isto é, é preciso micronizar a Sil-PH, porém sem exageros.

4.12 Análise termogravimétrica

A Figura 4.34 ilustra a sobreposição das curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) das amostras GP, Sil-4Z, Sil-3Z e Sil-4ZS. Pode-se observar um perfil termogravimétrico similar entre as amostras. A amostra GP é estável termicamente até próximo a 200 °C enquanto para as outras amostras as curvas TG evidenciaram perda de massa entre 1,1 e 1,5%. Entre 200 e 400 °C para todas as amostras a perda de massa variou entre 3,0 e 4,6%, como consequência da eliminação de voláteis de menor massa molar, possivelmente ácido esteárico. Acima de 400 °C ocorreu a decomposição térmica da borracha SBR 1502. A temperatura de pico na DTG para as amostras Sil-4Z, Sil-3Z e Sil-4ZS está deslocada para valores maiores (cerca de 493 °C) em relação à amostra GP que apresentou $T_{\text{pico DTG}} = 475$ °C. Essa diferença indica uma maior estabilidade térmica para as amostra contendo sílica. O resíduo isolado acima de 600 °C é correspondente ao material inorgânico presente na formulação, conforme listado na Tabela 4.22. Por exemplo, a amostra Sil-4Z é aquela que apresenta o maior teor de sílica; isso justifica o seu maior teor de substâncias inorgânicas.

Figura 4.34 - Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas a 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras: GP, Sil-4Z, Sil-3Z e Sil-4ZS

Tabela 4.22 - Resultados de TG/DTG para as amostras de GP, Sil-3Z, Sil-4Z, Sil-4ZS, Sil-3PH, Sil-4PH e Sil-4PHS

Amostra	Δm (%)			% Resíduo inorgânico
	25-200°C	200-400°C	400-650°C ($T_{\text{pico DTG, } ^\circ\text{C}}$)	
GP	0,16	3,03	93,38 (475)	3,56
Sil-3Z	1,11	3,22	79,52 (495)	16,14
Sil-4Z	1,34	3,28	68,90 (493)	26,59
Sil-4ZS	1,48	4,55	68,37 (492)	25,58
Sil-3PH	0,48	2,75	80,44 (472)	16,35
Sil-4PH	0,41	2,31	65,85 (473)	28,45
Sil-4PHS	0,67	4,11	68,41 (457)	26,71

A Figura 4.35 ilustra a sobreposição das curvas TG e DTG das amostras GP, Sil-4PH, Sil-3PH e Sil-4PHS. Pode-se observar um perfil termogravimétrico similar entre as amostras. A amostra GP é estável termicamente até próximo a 200 °C, enquanto para as outras amostras as curvas TG evidenciaram perda de massa entre 0,4 e 0,7%. A menor perda de massa, comparada com as amostras anteriores, está associada ao tipo de sílica utilizada nessa formulação, ou seja, nesse caso foi empregada uma sílica que foi calcinada até aproximadamente 800 °C. Entre 200 e 400 °C para todas as amostras a perda de massa variou entre 2,3 e 4,2%, como consequência da eliminação de voláteis de menor massa molar, possivelmente ácido esteárico. Acima de 400 °C ocorreu a decomposição térmica da

borracha SBR 1502. A temperatura de pico na DTG para as amostras Sil-4PH, Sil-3PH e Sil-4PHS está deslocada para valores menores (Tabela 4.22) em relação à amostra GP, que apresentou $T_{\text{pico DTG}} = 475\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa diferença indica uma menor estabilidade térmica para as amostras contendo sílica calcinada até cerca de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também, nesse caso, o resíduo isolado acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ é correspondente ao material inorgânico presente na formulação, conforme listado na Tabela 4.22.

Figura 4.35 - Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera dinâmica de ar das amostras: GP, Sil-4PH, Sil-3PH e Sil-4PHS

4.13 Análise das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 4.36 ilustra a sobreposição das curvas DSC das amostras GP, Sil-3Z, Sil-4Z e Sil-4ZS. A curva DSC da amostra GP evidencia uma endoterma com T_{pico} em $102,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ que não está associada à perda de massa, como pode ser visto nas curvas TG/DTG inseridas na figura da sobreposição das curvas DSC. Tudo indica que esse evento é de origem física e sua T_{pico} diminui com a inserção de sílica no composto de borracha, conforme observado na curva DSC das amostras Sil-3Z ($94,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Sil-4Z ($91,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). O material é estável termicamente até aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entre 200 e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a curva DSC evidenciou duas exotermas (T_{pico} em $368,3$ e $488,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) devido à decomposição térmica da borracha. As curvas DSC das amostras Sil-3Z e Sil-4Z mostram que perfil o termoanalítico é similar àquele da amostra GP indicando que, de maneira geral, a presença de sílica na composição de 20 ou 40 ppcb não alterou significativamente o comportamento térmico do material. Por outro lado, no caso da amostra Sil-4ZS, a curva DSC não

evidenciou o evento de origem física próximo à temperatura de 100 °C, indicando que esse comportamento é característico da presença do agente de acoplamento.

Figura 4.36 - Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹) e utilizando cadinho de Al com cerca de 2 mg das amostras: GP, Sil-3Z, Sil-4Z e Sil-4ZS

A Figura 4.37 ilustra a sobreposição das curvas DSC das amostras GP, Sil-3PH, Sil-4PH e Sil-4PHS. A curva DSC da amostra GP evidencia uma endoterma com T_{pico} em 102,7 °C que não está associada à perda de massa, como pode ser visto nas curvas TG/DTG inseridas na figura da sobreposição das curvas DSC. Tudo indica que esse evento é de origem física e sua T_{pico} diminui com a inserção de sílica no composto de borracha, conforme observado na curva DSC das amostras Sil-3PH (98,1 °C) e Sil-4PH (103,1 °C). O material é estável termicamente até aproximadamente 200 °C. Entre 200 e 550 °C a curva DSC evidenciou duas exotermas (T_{pico} em 368,3 e 488,8 °C) devido à decomposição térmica da borracha. As curvas DSC das amostras Sil-3PH e Sil-4PH mostram que o perfil termoanalítico é similar àquele da amostra GP indicando que, de maneira geral, a presença de 20 ou 40 ppb de sílica na composição não alterou significativamente o comportamento térmico do material. Por outro lado, no caso da amostra Sil-4PHS, a curva DSC não evidenciou o evento de origem física próximo à temperatura de 100 °C, indicando que,

também para essa amostra, o comportamento é característico da presença do agente de acoplamento.

Figura 4.37 - Sobreposição das curvas DSC obtidas a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹) e utilizando cadinho de Al com cerca de 2 mg das amostras: GP, Sil-3PH, Sil-4PH e Sil-4PHS

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

A sílica como carga de reforço em borrachas vem sendo estudada há décadas por muitos pesquisadores, sempre com o propósito de aumentar a sua quantidade nas composições devido às suas propriedades peculiares de reforço, resistência ao desgaste e possibilidade de ser antiderrapante no chão molhado (BATES, 2011).

Mostrou-se através de propriedades mecânicas, reométricas, químicas, físicas, dinâmicas e microestruturais que se pode fazer um estudo completo do nível de reforço, não somente da sílica como de outras cargas em diferentes borrachas.

Quanto maior o teor de SiO_2 e menor o teor de outros metais, maiores são as possibilidades de interação da sílica com a borracha e seus agentes de acoplamento e, como consequência, melhores são as propriedades, tanto mecânicas como dinâmicas. A influência qualitativa e quantitativa de cada impureza metálica necessita ser pesquisada.

Através do estudo da densidade de silanóis verificou-se que a sílica comercial tem a melhor condição de reforço, vindo em segunda posição a sílica obtida por pré-hidrólise ácida, Sil-PH, e depois as outras, Sil-B e Sil-C. O alto teor de carbono dessas duas últimas não permite que este tipo de cinza alcance as propriedades de Sil-Z. A Sil-PH, se for micronizada e for identificado agente de acoplamento específico, tem amplas possibilidades de alcançar as características de Sil-Z.

Através do estudo do inchamento, análise mecânica e análise dinâmica (DMA) pôde-se mostrar o nível de interação carga/polímero (SBR) com a avaliação da densidade de ligações cruzadas, número total de ligações, e estimar o número de ligações geradas pela sílica, com e sem adição de agente de acoplamento.

Estudos reométricos permitiram obter fração da energia gasta para formação das ligações cruzadas de enxofre restantes da reação de vulcanização.

Através das metodologias de obtenção das densidades de ligações cruzadas, foi possível concluir que as metodologias de quantificação da densidade de ligações cruzadas por ensaio de inchamento em tolueno, quantificação da densidade de ligações cruzadas a partir de propriedades mecânicas e quantificação da densidade de ligações cruzadas usando propriedades dinâmicas não são diferentes em valores, mas em condições de ação dos fenômenos. Como descrito pelos autores dessas metodologias Gedde (1996), Hill (1995) e Nilsen (1969) usam-se quantidades diferentes de ligações cruzadas em cada fenômeno.

Na metodologia por inchamento em tolueno obtém-se o total das ligações. Na metodologia baseada nas propriedades mecânicas foi possível confirmar o que afirma Gedde (1996): é tensionada fração das ligações cruzadas de enxofre e fração das ligações de sílica/borracha, sem quebrá-las. Na metodologia baseada nas propriedades dinâmicas, foi possível confirmar o que Hill (1995) e Nilsen (1969) afirmam: usam-se somente as ligações efetivamente elásticas durante o ensaio, ou seja, uma fração do conteúdo total de ligações obtido pelo método do inchamento em solvente.

O cálculo da quantidade total das ligações obtidas por cada metodologia permite afirmar que, por meio dos ensaios feitos neste estudo, pode-se estimar o total de ligações formadas por volume para qualquer tipo de artefato de borracha. Em termos de energia de formação das ligações consideradas, seus valores médios obtidos por correlações reométricas, pode-se afirmar que a maioria delas são ligações tipo covalente, principalmente as ligações de sílica/SBR.

Considerando a quantidade de ligações e distribuídos os valores conforme cada tipo de ligação presente em cada versão, podemos concluir que a formação das ligações não se dá somente durante a reação de vulcanização que ocorre no reômetro. No caso específico da SBR, podemos estimar, pelos estudos da ALPHA Technologies, o número de ligações monossulfídicas e polissulfídicas, e associado a valores de ligações formadas prever-se o gasto energético real de formação das ligações. Para tanto, precisa-se do auxílio de um estudo de calorimetria do processo de vulcanização como um todo e de ressonância nuclear magnética para confirmação da quantidade, tipo de ligações e o valor real da energia envolvida em cada tipo de ligação.

As avaliações da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura mostraram que a sílica apresenta diferentes níveis de dispersão e que a formação dos aglomerados prejudica os níveis de reforço e formação das ligações. Pode-se concluir também que, com a adição de TESPT, as composições com Sil-Z e Sil-PH tiveram uma melhora na interação e redução do tamanho dos aglomerados.

Na avaliação das propriedades dinâmicas pode-se concluir pelo módulo de perda que as sílicas oriundas da casca do arroz apresentam a capacidade de reduzir a temperatura de transição vítrea nas formulações das composições e são melhores que a sílica comercial. Nesta condição, a Sil-PH poderá figurar na composição das bandas de rodagem de pneus para ambientes frios. Na avaliação da tangente de delta nosso estudo confirmou que as sílicas da casca do arroz melhoram a pega no chão molhado, conforme já constatado por

Blume (1999) e Bates (2011). Desta forma, a Sil-PH poderá ser incorporada às formulações das bandas de rodagem de pneus como carga de reforço assim que sua granulometria seja corrigida para o nível da Sil-Z (13,4 μm em média), que embora seja mais reforçante, como demonstrado, não tem propriedades de aderência no chão molhado. Isso recomenda a otimização da mistura das duas sílicas para tirar vantagem das características de cada uma.

5.1 Trabalhos Futuros

- Repetição dos trabalhos com Sil-PH micronizada.
- Pesquisa sobre agentes de dispersão e de acoplamento específicos para Sil-PH.
- Detalhamento da influência das impurezas metálicas na Sil-PH.
- Estudo comparativo de formulações dos compostos para medições da densidade de ligações cruzadas e energia de formação usando o reômetro HAAKE.
- Estudo comparativo de formulações com progressiva adição de sílica usando as técnicas de ensaio deste trabalho para compreender a melhor condição de preparação dos compostos em termos de processamento, procurando uma melhor condição de dispersão da sílica no composto.
- Estudo de outros tipos de agentes de acoplamento, além do TESPT.
- Estudo de propriedades mecânicas e dinâmicas com misturas de Sil-PH e Sil-Z.
- Estudo da natureza das ligações cruzadas com o auxílio da técnica de RNM.
- Estudo da natureza das ligações cruzadas e das ligações da sílica através da associação das técnicas de FTIR e RNM.
- Estudo das ligações formadas através de análise termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória.

REFERÊNCIAS

AGE/MAPA E SGE/EMBRAPA COM DADOS DA CONAB. **Estatísticas**. Brasília, 2012. Disponível em: <www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/ministerio/gestao/projecao.2012>. Acesso em: 18 Ago. 2012.

AGRICULTURA RURAL. **Produção mundial de arroz**. 2012. Disponível em: <<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia2012/06/producao-mundial-de-arroz-deve-ser-maior-na-safra-2012-2013-3791504.html>>. Acesso em: 03 Mar. 2013.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.

ALMANAQUE DO ARROZ. Arroz e seus aspectos gerais. São Paulo, 2012. Disponível em: <www.almanaquedoarroz.com.br>. Acesso em: 13 Ago. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2240-2010**: Standard test method for rubber property-durometer hardness. West Conshohocken, PA, 2010. 13 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3191-2010**: Standard test methods for carbon black evaluation in SBR. West Conshohocken, PA, 2010. 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5963-2010**: Standard test method for rubber property-abrasion resistance (rotary drum abrader). West Conshohocken, PA, 2010. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 624-2012**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. West Conshohocken, PA, 2012. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 395-2010**: Standard test for compression set method B. West Conshohocken, PA, 2010. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 412-2010**: Standard test for tension. West Conshohocken, PA, 2010. 14 p.

AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Produção mundial de biomassa**. São Paulo, 2012. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05Biomassa(2).pdf)>. Acesso em: 13 Mar. 2013.

ARAKAKI, L. N.H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 132-153, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB -407.1990. Elastômero vulcanizado – Resistência ao Rasgamento. ABNT, Rio de Janeiro. 1990. 5p.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. p. 231-233.

BARBY, D.; PARFITT, G. D.; SING, G. S. W. **Silicas in characterization of powder surfaces**. London: Academic Press, 1976. 464 p.

BARLOW, F.W. **Rubbery compounding principles, materials and techniques**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993. 294 p.

BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B.; SAVILLE, B. Vulcanization. In: BATEMAN, L. (Ed.). **The chemistry and physics of rubber-like substances**. London: Maclaren and Sons, 1963. cap.15, p. 430-460.

BATES, K. New process additives for high silica compounds. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE, 2011., São Paulo. **Proceedings**. São Paulo, 2011, p. 6.

BLOW, C. M.; HEPBURN, C. **Rubber technology and manufacture**. 2nd ed. Norwick: Butterworths, 1987. p. 299-301.

BLOW, C. M.; HEPBURN, C. **Rubber technology and manufacture**. 2nd ed. Norwick: Butterworths, 1987. p. 269-308.

BLUME, A. A key for understanding silica reinforcement. **Applied Technology Advanced Fillers**. Zuerich: Evonik Degussa International AG. 1999, p.1-7.

BRIDSON, J.A. **Rubbery materials and their compounds**. London: Elsevier Applied Science, 1998. 496 p.

BUDEMBERG, E. R. **Caracterização e aplicações do negro de fumo recuperado obtido pela conversão em baixa temperatura do pneu em NR e SBR**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a. edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 2000. p. 12-17.

CALVI, L. C.; VULCANIZACION. CAUCHOTECNIA. Enciclopedia Latinoamericana de Tecnologia del Caucho. FAIC. vol. 2. p. 9–10, 1994.

CAMPBELL, R. H.; WISE, R. W. Zinc complex of vulcanization. **Rubber Chem. Technol.**, v. 37, p. 635, 1964.

CAMPBELL, D. S. J. Crosslinks precursor. **Appl. Polym. Sci.**, v. 14, p. 1409, 1970.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2006. 600 p.

CARRASCO, E.; ROY, C. Kinetic study of diluted-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. **Wood Sci. Technol.**, v.26, p.189-208, 1992.

CIMENTO. **Produção mundial de cimento**. São Paulo, 2013. Disponível em: < <http://www.cimento.org/site/cimentomundo.html> >. Acesso em: 20 Mar. 2013.

CHAVES, M. R. M. **Preparação da sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz com capacidade adsorvente de íons metálicos**. 2008, 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHOI, S-S; PARK, B-H; SONG, H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica. **Polym. Adv. Technol.**, v. 15, p. 122-127, 2004.

CK WITCO. **Organosilanos para compostos de borracha: informações técnicas: catálogo**. São Paulo, 2000. 10 p. Catálogo que mostra as reações dos silanos com a sílica.

COLEMAN, M. M.; SHELTON, J. R.; KOENING, J. L. Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers. **Ind. Eng. Chem.& Prod. Res. Develop.**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 1974.

CORAN, A. Y. Vulcanization process. **Rubber Chem. Technol.**, v. 37, p. 679, 1964.

COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Cinética da vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza da casca do arroz. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2. p. 102-106, 2003.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca do arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza da casca do arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1175-1179, 2006.

DELLA, V. P.; KÜLN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternative source for active silica production. **Mater. Lett.**, v. 57, p. 818 – 821, 2002.

EL SHAFEI, G. M. S. Silica surface chemical properties. In: PAPIRER, E. (Ed.) **Adsorption on silica surfaces**. New York: Marcel Dekker, 2000, p. 35-62.

FARIAS, R.F. **Química de coordenação, fundamentos e atualidades**. São Paulo: Átomo, 2005. 600 p.

FARIAS, R.F.; AIROLDI, C. J. Thermogravimetry as a Reliable tool to Estimate the Density of Silanols on a Silica Gel Surface. **J. Thermal Anal.**, v. 53, n. 3, p. 751-756, 1998.

FAUTEUX, F. et al. Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. **FEMS Microbiol. Lett.**, v. 249, n.1, p. 1-6, 2005.

FLEXSYS Chemicals for the rubber industry: Compounders Pocket Book. Akron, 2000. 248p. Type of cross links formed with a conventional and efficient vulcanization (EV) in SBR 1502.

FLORY, P.J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.

FOGEL, R. **Otimização da hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e utilização do hidrolisado da produção de xilitol por *Candida guilliermondii***, 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

GARBELOTTO, P.; BARRETO, M. **Avaliação de desempenho de silanos em borracha nitrílica reforçada com sílica**. Paulínia: RHODIA do Brasil, 1997. 9 p. Estudo cedido pelo laboratório de desenvolvimento de sílicas da Rhodia do Brasil S. A. RTB 005/97.

GENT, A. N. **Engineering with rubber: how to design rubber components**. Munich: Hanser Publishers, 1992. p.333.

GEDDE, U. W. **Polimer physics**. London: Chapman & Hall, 1996. p. 48-53.
GÖRL, U.; MÜNZENBERG, J.; LUGINSLAND, D.; MÜLLER, A. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 52, p. 588, 1999.

HILL, L. W. Paint and coating testing manual. In: KLESKE, J. V. (Ed.). **Gardner-Sward Handbook**. 14th. ed. Philadelphia: ASTM, 1995. cap. 46, p. 534.

HIRAYAMA, D. **Estudo da desvulcanização do SBR por microondas em processo contínuo**. 2009. 154 f. Dissertação (Mestrado de Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

HUNSCHE, A.; GÖRL, U.; MÜELLER, A.; KNAACK, M.; GOEBEL, T. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 50, p. 881, 1997.

LANXESS DO BRASIL S.A. **SBR-1502**. Rio de Janeiro, 2012. 2 p. Catálogo de especificação técnica.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley, 1979. p. 3–49, p. 544–570, p. 578–587, p. 622–714.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. **Classificação da produção de arroz em diferentes regiões**. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/arquivos/ranking.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2008.

JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, p. 1005-1028, 2004.

JIANG-YU, F.; XUE-LONG, M. In vitro simulation studies of deposition induced by lignin from rice. **J. Zhejing Univ. Sci. B.**, v. 7, n. 4, p. 367 -271, 2006.

KHALF, A.I.; WARD, A. A. Use of rice husk as potential filler in styrene butadiene rubber/linear low density polyethylene blends in the presence of maleic anhydride. **Materials and Design**, v. 31, p. 2414–2421, 2010.

KREJSA, M. R.; KOENING, J. L.; SULLIVAN, A. B. Analysis of the Mechanism of N-*t*-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide Accelerated Sulfur Vulcanization of *cis*-Polyisoprene. **Rubber Chem. Technol.**, v. 67, p. 348-358, 1994.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1995, v. 20, p. 377, 410 e 477.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5^a. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 202 – 218.

LIMA FILHO, O. F. et al. O silício na agricultura. **Informações agronômicas**, n. 87, Set. 1999. Disponível em:

<[http://www.ipni.org.br/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e005370/7759ddc6878ca7eb83256d05004c6dd1/\\$FILE/Enc1-7-87.pdf](http://www.ipni.org.br/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e005370/7759ddc6878ca7eb83256d05004c6dd1/$FILE/Enc1-7-87.pdf)> Acesso em 10 out.2012. Encarte técnico.

LIOU, T-H.; CHANG, F.W.; LO, J-J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice rusk. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 568-573, 1997.

LIOU, T-H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice rusk. **Carbon**, v. 42, p. 785-794, 2004a.

LIOU, T-H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice rusk. **Mater. Sci. Eng. A.**, v. 364, p. 313-323, 2004b.

LOO, C. T. High temperature vulcanization of elastomers: Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes. **Polymer**, v. 15, p. 729 - 737, 1974.

(Delaware, USA). W. H. Mason. **Apparatus for and process of explosion fibrating lignocelluloses material** US 1656618, 1928.

MILLIGAN, B. Vulcanization accelerator and activator complexes. Chemistry of amine and zinc carboxylate complexes of zinc and cadmium benzothiazolyl mercaptides. **Rubber Chem. Technol.**, v. 39, p. 1115-1125, 1966.

MORELL, S. H. The chemistry and technology of vulcanization. In: BLOW, C.M. (Ed.) **Rubber technology and manufacture**. London: Newnes-Butterworths, 1975. cap. 5.

MORRISON, N. J.; PORTER, M. Zinc-acelerator complex. **Rubber Chem. Technol.**, v. 57, p. 63, 1984.

NIELSEN, L. E. Cross-linking—effect on physical properties of polymers. **J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. C3**, v. 3, p. 69-103, 1969.

PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A.; COX, W. L. Zinc-acelerator complex concentration. **Rubber Chem. Technol.**, v. 43, p. 572, 1970.

PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A. Zinc-acelerator complex. **Rubber Chem. Technol.**, v. 45, p. 467, 1972.

PATWARDHAN, S. V.; CLARSON, S. J. Silicification and biosilicification. **Silicon Chem.**, v. 1, p. 207-214, 2002.

PERRY, C. C.; KEELING-TUCKER, T. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. **Colloid Polym. Sci.**, v. 281, p. 652-664, 2003.

PINATTI, D.G.; SOARES, A.G.; CONTE, R.A.; ROMÃO, E.L.; OLIVEIRA, I.; FERREIRA, J.C. Uso sustentado da biomassa como fator de mudança na matriz energética brasileira. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 58., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro. 2003. 1 CD-ROM.

PINATTI, D. G.; SOARES, A. G.; ROMÃO, E. L.; OLIVEIRA, I.; FERREIRA, J. C.; ROSENTHAL, R. Refinery makes biomass energy competitive with fossil fuel. In: WORLD RENEWABLE ENERGY CONGRESS, 2005, Aberdeen, **Anais ...** Aberdeen. 2005. 1 CD-ROM.

ONÉLIO PILECCO (Alegrete, RS). Daltro Garcia Pinatti, Luiz Fernando Motta Marton, Onélio Pilecco. **Processo de produção de sílica de casca de arroz fluidizada e respectivo produto resultante**. BR n. PI 1101915-8 A2, 27 abr. 2011, 25 set. 2012.

PLANETA ARROZ. **Produção mundial de arroz**. São Paulo, 2012. Disponível em: <www.planetaarroz.com.br>. Acesso em: 18 Ago. 2012.

POULSEN, N.; SUMPER, M.; KROGER, N. Biosilica formation in diatoms: characterization of native silaffin-2 and its role in silica morphogenesis. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA.**, v. 100, n. 21, p. 12075-12080, 2003.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, M. P. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v.28, n.3, p. 544-547, 2005.

REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of silica from rice husk. **J. Am. Soc.**, v. 79, p. 2012-2016, 1996.

REN, H.; QU, Y.; ZHAO, S. Reinforcement of styrene-butadiene rubber with silica modified by silane coupling agents: experimental and theoretical chemistry study, **Chinese J. Chem. Eng.**, v. 14, n. 1, p. 93-98, 2006.

RICHTER, G. A. Some aspects of prehydrolysis pulping. **Tappi**, v. 39, p. 193-210, 1956.

ROMÃO, E. L. **Pré-hidrólise da matéria orgânica do lixo municipal**. 2000. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2000.

RODGERS, B. **Rubber compounding: chemistry and applications**. New York: Marcel Dekker, 2004, 645 p.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 2, p.1086-1089.

RUSSEL, R. M.; SKINNER, T. D.; WATSON, A. A. Sinergic effect of zinc over vulcanization. **Rubber Chem. Technol.**, v. 42, p. 418, 1969.

SIENKO, M., J.; PLANE, R. A. **Química**. 7. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1976. p. 600.

SPRINGER, E. L. Prehydrolysis of hardwoods with dilute sulfuric acid. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v. 24, p. 614-623, 1985.

TEN BRINKE, J.W.; DEBNATH, S.C.; REUVEKAMP, L. A. E. M.; NOORDEMEER, J. W. M. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1165-1174, 2003.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso etanólico**. 2007. 95 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

XI, Y.; LIANGYING, Z.; SASA, W. Measurement of silica surface area. **Sensors and Actuators Beijing**, v. 347, p. 24-25, 1995.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceram. Int.**, v. 27, p. 219-224, 2001.

WANG, X. X.; VEYRE, L.; LEFEBRE, F.; PATARIN, J.; BASSET, J. M. Preparation and characterization of zirconium containing mesoporous silicas. Grafting reaction of tetra-n-pentyl zirconium on MCM-41 and characterization of the grafted species and of the resulting materials. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 66, p. 169-179, 2003.

VRONKON, M. G.; VLASOVA, N. N.; POZHIDAEV, Y. N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. **Appl. Organomet. Chem.**, v. 14, n. 6, p. 287-303, 2000.

ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1-3, p. 1-38, 2000.

ANEXO A - Energia de ativação e sua relação com a velocidade de reação

As constantes de velocidade da maior parte das reações aumentam quando a temperatura aumenta. Observa-se, experimentalmente, que em muitas reações o gráfico de $\ln k$ contra $1/T$ leva a uma reta. Esse comportamento exprime-se, normalmente, de maneira matemática introduzindo-se dois parâmetros, um representando o coeficiente linear e o outro o coeficiente angular da reta, e escrevendo-se a equação de Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

O parâmetro A , que corresponde à interseção da reta com o eixo vertical em $1/T = 0$ (na temperatura infinita, figura 1), é denominado **fator pré-exponencial** ou ‘fator de frequência’. O parâmetro E_a é obtido através do coeficiente angular da reta ($-E_a/R$), e é chamado de **energia de ativação**. Esses dois parâmetros são chamados **parâmetros de Arrhenius**.

Figura 1 - O gráfico $\ln k$ contra $1/T$ é uma reta quando a reação segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius (ATKINS e DE PAULA, 2008)

Uma energia de ativação alta significa uma forte dependência entre a constante de velocidade e a temperatura. Se a energia de ativação for nula, a constante de velocidade não depende de temperatura. Em alguns casos a energia de ativação é negativa, o que mostra a diminuição da constante de velocidade com a elevação da temperatura. Neste caso, a reação tem um mecanismo mais complexo.

Interpretação dos parâmetros de Arrhenius

Para interpretar E_a é útil considerar como a energia potencial varia no decorrer de uma reação química que, começa com a colisão entre as moléculas de A e B. Observando a Figura 2, quando a reação avança, A e B entram em contato, se deformam, e começam a trocar ou perder elétrons.

Figura 2 – Perfil da energia potencial para uma reação exotérmica (ATKINS e DE PAULA, 2008)

E_a (energia de ativação da reação) é a altura da barreira entre os reagentes e os produtos.

A **coordenada de reação** é um conceito puramente geométrico (variação dos ângulos e distâncias entre ligações); é inteiramente distinto do grau de avanço da reação.

A energia potencial alcança um máximo e o aglomerado de átomos ou moléculas que corresponde à região próxima do máximo é denominada **complexo ativado**. Depois do máximo, a energia potencial diminui à medida que átomos e moléculas se organizam no aglomerado, alcançando o valor característico dos produtos. Podemos concluir que a **E_a é a energia cinética mínima que os reagentes devem ter para que se formem os produtos ou se formem as ligações**.

O **fator pré exponencial** é uma medida da velocidade de reação que ocorre independente da respectiva energia (ATKINS and DE PAULA, 2008).