

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MONITHELLE PEREIRA MACIEL

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARGAS DE SÍLICA E CAULIM
NA PROPRIEDADE MECÂNICA E REOLÓGICA DA BLENDAS NR/NBR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2019

MONITHELLE PEREIRA MACIEL

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARGAS DE SÍLICA E CAULIM
NA PROPRIEDADE MECÂNICA E REOLÓGICA DA BLENDAS NR/NBR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rosário
Coorientador: Prof. Dr. Jean Halison de Oliveira

LONDRINA
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

MONITHELLE PEREIRA MACIEL

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARGAS DE SÍLICA E CAULIM NA PROPRIEDADE MECÂNICA E REOLÓGICA DA BLEND A NR/NBR

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 21 de novembro de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^ª. Dr^ª. Elisangela Corradini
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof. Dr. Francisco Rosário
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^ª. Dr^ª. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, em especial à Fatima Eloir Pereira e Mauricio Vieira Maciel que durante todos os anos da minha vida, estiveram do meu lado me apoiando em todas as decisões, possibilitando que fosse possível alcançar meus objetivos.

A empresa Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda de Ibiporã – PR, por possibilitar a realização deste trabalho, dispondo dos materiais e a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial a minha supervisora e amiga Viviane Eleoterio Fortunato a quem tenho eterna gratidão por ter me auxiliado, pelos conselhos, ensinamentos e conhecimentos.

Meus agradecimentos aos meus amigos Andreia Costa Barbosa, Fabio Zarate Bianconi, Fabricio Fernandes Carvalho, Francislaine Cristina Dos Santos, Kaira Imada de Oliveira, Lais Cristina Pereira Ferreira, Naldisya Drosdrocky Gonçalves e companheiros que ao longo da graduação fizeram parte da minha formação e compartilharam momentos de alegria, tristeza, ansiedade a cada semestre, saibam que fazem parte da minha história.

Aos professores e colegas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus - Londrina, que auxiliaram em meu desenvolvimento profissional e pessoal. Em especial aos Professores Francisco Rosário e Jean Halison de Oliveira pelo apoio e ensinamentos.

RESUMO

MACIEL, Monithelle P. **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARGAS DE SÍLICA E CAULIM NA PROPRIEDADE MECÂNICA E REOLÓGICA DA BLENDAS NR/NBR.** 2019. 54f. Exame de qualificação de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Na fabricação de uma borracha vulcanizada é necessário a adição de aditivos, onde as cargas são consideradas os materiais mais importantes na composição, devido a sua influência no processamento e nas propriedades adquiridas do produto final. No presente tem como o objetivo de avaliar a influência de diferentes teores de cargas na propriedade mecânica da blenda polimérica NR/NBR, sendo fabricado três formulações com diferentes teores de cargas. Foram submetidas a ensaio de deformação permanente à compressão sob deformação constante e dureza além da caracterização da blenda por meio de ensaios ODR e FTIR. As formulações estudadas apresentam uma alteração nos resultados das propriedades mecânicas e reológicas do material, onde a formulação contendo uma maior quantidade de carga apresenta dureza elevada, necessita de um tempo maior para que ocorra uma vulcanização completa do material além de sofrer uma menor deformação compressiva.

Palavras-chave: Borracha, Borracha Natural, Borracha Nitrílica, Cargas.

ABSTRACT

MACIEL, Monithelle P. **EVALUATION OF INFLUENCE OF SÍLICA AND KAULIN LOADS ON BLEND NR / NBR MECHANICAL AND REOLÓGICAL PROPERTY.** 2019. 54f. Qualification examination of course completion - Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2019.

At the production of vulcanized rubber, it is essential to add additives, in which the fillers are considered the most important materials in the composition due to their influence on the processing and properties that can be acquired at the final product. This present, paper was to study and evaluate the influence of different fillers on the mechanical property of polymeric blend NR / NBR, made three formulations with different fillers. They were submitted to permanent deformation test to compression under constant deformation and hardness in addition to the characterization of the blend by ODR and FTIR tests. The formulations studied show a change in the results of the mechanical and rheological properties of the material, where the formulation containing a higher amount of load has high hardness, needs a longer time for a complete vulcanization of the material to occur, as well as less compressive deformation.

Keywords: Rubber, Natural Rubber, Nitrile Rubber, Fillers.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DO POLI (CIS-1,4-ISOPRENO)	16
FIGURA 2 - OBTENÇÃO DO LÁTEX: A) SANGRIA DA SERINGUEIRA, B) LÁTEX SENDO EXTRAÍDO	17
FIGURA 3 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA BORRACHA NITRÍLICA	17
FIGURA 4 - REAÇÃO DE VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE	23
FIGURA 5 - CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO ATÉ UM ALONGAMENTO DE 600% PARA A BORRACHA NATURAL VULCANIZADA E NÃO VULCANIZADA	23
FIGURA 6 - MISTURADORES: A) MISTURADOR ABERTO DE CILINDROS; B) MISTURADOR INTERNO	24
FIGURA 7 - ESQUEMA DA CAVIDADE DE UM ODR	25
FIGURA 8 - CURVA TÍPICA DE TORQUE VS. TEMPO	26
FIGURA 9 - EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE DPC	27
FIGURA 10 - PROCESSAMENTO DA BORRACHA EM UM MISTURADOR ABERTO DE CILINDROS	32
FIGURA 11 - REÔMETRO DE DISCO OSCILANTE (ODR)	33
FIGURA 12 - PRENSA TÉRMICA	34
FIGURA 13 - DISPOSITIVO DE COMPRESSÃO	35
FIGURA 14 - ESTUFA	36
FIGURA 15 - ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO	37
FIGURA 16 - REOGRAMA DA FORMULAÇÃO B1	38
FIGURA 17 - REOGRAMA DA FORMULAÇÃO B2	39
FIGURA 18 - REOGRAMA DA FORMULAÇÃO B3	39
FIGURA 19 - VALORES CALCULADOS DAS DEFORMAÇÕES.	43
FIGURA 21 - DADOS DE DUREZA E DESVIO PADRÃO DAS FORMULAÇÕES DA DUREZA SHORE A	44
FIGURA 21 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES	46

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS ELASTÔMEROS PELO MÉTODO SHORE A	29
TABELA 2 - FORMULAÇÃO EM PARTES POR CEM DE BORRACHA (PHR)	31
TABELA 3 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS PADRÕES PARA DOS PARÂMETROS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES	40
TABELA 4 - MÉDIA DOS VALORES DIMENSIONAIS DE CADA UMA DAS FORMULAÇÕES.....	42
TABELA 5 - MÉDIA DOS VALORES DE DUREZA SHORE A DE CADA UMA DAS FORMULAÇÕES ..	44

LISTA DE SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Sociedade Americana de Ensaio e Materiais
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> – Reflectância Total Atenuada
DAEMA	Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
DPC	Deformação Permanente à Compressão Sob Deformação Constante
FTIR	<i>Fourier Transformed infrared</i> – Infravermelho com Transformada de Fourier
GEB	Granulado escuro brasileiro
LTDA	Sociedade Limitada
MBTS	2,2-Ditiobis (benzotiazol)
NBR	Borracha nitrílica
NR	Borracha natural
ODR	<i>Rheoline Oscillating Disc Rheometer</i> - Reômetro de disco oscilante
PHR	<i>Per hundred rubber</i> - Partes por cem de borracha
TMTD	Dissulfeto de tetrametil tiuram
ZEDC	Dietilditiocarbamato de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

B1	Formulação de borracha sem a presença de cargas
B2	Formulação de borracha com o teor de carga Caulim e Sílica 70/60
phr	
B3	Formulação de borracha com o teor de carga Caulim e Sílica 50/30
phr	
Tmax	Torque máximo
Tmin	Torque mínimo
T1	Tempo de início da formação de ligações cruzadas
T90	Tempo ótimo de vulcanização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
1.2	JUSTIFICATIVA	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	POLÍMEROS.....	15
2.2	BORRACHAS.....	15
2.2.1	Borracha natural (NR)	16
2.2.2	Borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR)	17
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	18
2.4	FORMULAÇÃO DA BORRACHA.....	19
2.4.1	Agentes de vulcanização.....	19
2.4.2	Aceleradores	19
2.4.3	Ativadores	20
2.4.4	Agentes de proteção	20
2.4.5	Plastificantes	21
2.4.6	Cargas.....	21
2.4.7	Auxiliares de processo	22
2.5	VULCANIZAÇÃO	22
2.6	PROCESSAMENTO DE MISTURA	24
2.7	ANÁLISES	25
2.7.1	Reômetro de disco oscilante (ODR).....	25
2.7.2	Deformação permanente à compressão sob deformação constante (DPC) ...	27
2.7.3	Dureza.....	28
2.7.4	Espectroscopia de infravermelho	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	30
3.2	MÉTODOS.....	31
3.3	PROCESSAMENTO DO MATERIAL	32
3.4	REÔMETRO DE DISCO OSCILANTE (ODR)	33

3.5	DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO SOB DEFORMAÇÃO CONSTANTE (DPC)	34
3.6	DUREZA	36
3.7	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	REÔMETRO DE DISCO OSCILANTE (ODR)	38
4.2	DEFORMAÇÃO PERMANENTE À COMPRESSÃO SOB DEFORMAÇÃO CONSTANTE (DPC)	42
4.3	DUREZA	43
4.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	45
5.	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

As borrachas são consideradas elastômeros, sendo constituídas de longas cadeias poliméricas com alta massa molar. Quando expostos a grandes esforços em uma temperatura ambiente, tendem a retornar rapidamente às suas dimensões, após cessar a aplicação da tensão. No entanto, a borracha vulcanizada não é perfeitamente elástica, ocorrendo geralmente uma recuperação incompleta (DICK, 2001).

A borracha crua basicamente não apresenta muita aplicabilidade, devido à ausência de significativas propriedades físicas e ou químicas requeridas pela indústria. Neste caso é necessário a adição de matérias primas como: cargas, auxiliares de processo, agente de vulcanização, aceleradores, entre outros que possibilitem uma aplicação do material.

Uma etapa importante do ponto de vista econômico e das propriedades são o estudo da formulação do produto e a influência dos materiais adicionados à composição. Sendo que estes fatores influenciam tanto no custo do produto final quanto nas propriedades adquiridas.

Um modo de atenuar os elevados custos de produção dentro da indústria de borracha é a mistura de dois ou mais elastômeros, formando uma blenda o que resulta em uma melhora das propriedades físicas, reológicas, do processamento além de modificar a performance do produto final (OLIVEIRA, 2002).

Outra forma de reduzir os custos é adicionar a mistura certas quantidades de cargas pretas e brancas o que influenciará no processo e nas propriedades do material. O negro de fumo é considerado a carga de reforço mais utilizada na indústria de borracha. Com tudo, devido à crise energética mundial forçou as indústrias produtoras de artefatos de borracha a substituírem a carga preta por cargas, como sílica e caulim.

No presente trabalho é avaliado a influência da adição de sílica e caulim, em diferentes teores, sobre as propriedades mecânicas e reológicas da blenda de borracha nitrílica (NBR) e borracha natural (NR) na proporção de 70/30 em phr.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Obter a blenda NR/NBR a fim de avaliar a influência dos diferentes teores de sílica e caulim na propriedade mecânica e reológica por meio de ensaio mecânico e reológico. Além da caracterização dos materiais por meio de espectroscopia de infravermelho.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver blenda NR/NBR, submetidos aos diferentes teores de cargas de caulim e sílica nas formulações;
- Caracterizar as propriedades reológicas da blenda NR/NBR, a partir do reômetro de disco oscilante (ODR);
- Avaliar o desempenho mecânico da blenda NR/NBR a partir das seguintes técnicas: dureza Shore A e deformação permanente à compressão sob deformação constante;
- Verificar a mudança ocasionada com a adição das cargas na estrutura química por meio do Espectroscopia de Infravermelho (FTIR- ATR).

1.2 Justificativa

A blenda NR/NBR, é um material de ótima solução para aplicações que exigem uma elevada resistência mecânica, resistência a óleo, elevada resistência a temperatura e outras propriedades requisitadas para aplicações na indústria podendo ser aplicada no setor automotiva, devido suas propriedades.

Usualmente este material é aplicado na fabricação de retentores tendo a principal função de vedação, retendo fluidos como óleos e graxas, além de evitar a entrada de possíveis impurezas advindas do meio externo como poeira, areia, entre outras.

O Caulim e a sílica são considerados cargas brancas que têm a função de baratear o custo final da formulação, alterando quase insignificamente nas

propriedades do produto final. Existem poucos estudos relacionados a estes materiais e a sua influência nas propriedades da borracha.

O presente trabalho é uma contribuição científica e industrial no estudo para possíveis aplicações da blenda NR/NBR, na indústria automotiva mais especificamente na fabricação de retentores. Além de contribuir de maneira significativa para o entendimento da influência de cargas (sílica e caulim) nas propriedades mecânicas e reológicas como dureza, tempo de vulcanização, deformação do material, entre outros.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

O termo polímero provém do grego *poli* (muitos) e *meros* (unidade de repetição). O polímero pode ser definido como um material orgânico ou inorgânico, que contém uma elevada massa molar decorrente da repetição dos meros (LOPES, NUNES, 2014).

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de reações químicas, com base no agrupamento de unidades de repetição, que por sua vez estão ligadas entre si através de ligações covalentes ou reticulares (CANEVAROLO, 2010; MANO et. al., 1999).

Segundo Canevarolo (2010), com base na estrutura química formada durante as reações químicas, os polímeros de forma geral podem ser classificados três em classes: plásticos, borrachas e fibras.

Além disso, os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são encontrados na natureza, ao contrário dos polímeros sintéticos que têm sua obtenção por meio de reações de polimerização (CANEVAROLO, 2010).

2.2 Borrachas

Os materiais considerados elastômeros possuem alta massa molar e, quando expostos a grandes esforços em uma temperatura ambiente, tendem a retornar rapidamente às suas dimensões, após cessar a aplicação da tensão. No entanto, a borracha vulcanizada não é perfeitamente elástica, ocorrendo geralmente uma recuperação incompleta (DICK, 2001).

Os elastômeros possuem propriedades consideradas elásticas, contendo ligações cruzadas decorrentes de ligações covalentes, que por sua vez, mantêm unidas as cadeias poliméricas gerando uma rede tridimensional (CANEVAROLO, 2006).

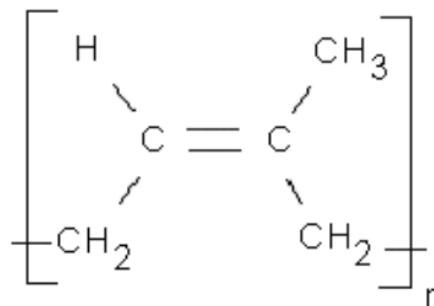
Segundo Tsutsui (2016), as borrachas têm pouca aplicação quando estão em seu estado natural, sendo necessário acrescentar compostos que possibilitem uma aplicação mecânica.

Em muitos casos, os compostos de borracha são baseados em uma mistura de duas ou mais borrachas cruas com diferentes propriedades para obter melhores propriedades, além de reduzir os custos do produto final. Podem ser expressos em partes por cem de borracha (*phr, per hundred resin*), em outras palavras se conceitua em adicionar um certo percentual de aditivos (cargas, aceleradores, auxiliares de processo, entre outros) em relação a massa total de borracha utilizada na formulação (HANHI, et. al. 2007).

2.2.1 Borracha natural (NR)

A borracha natural (NR) é considerada um material polimérico de alto massa molar, cuja estrutura química consiste na forma poli (cis-1,4-isopreno), representada pela unidade repetitiva mostrada na Figura 1 (MORTON, 1999).

Figura 1 - Estrutura do poli (cis-1,4-isopreno)



Fonte: Adaptado de Gomes (2008, p. 5)

Segundo Sakdapipanich e Rojruthai (2013), a NR pode ser obtida a partir de mais de 2.500 espécies diferentes de plantas.

Geralmente a NR é obtida a partir da espécie *Hevea brasiliensis*, pois é a única espécie que tende a gerar uma borracha de alta qualidade e economicamente viável. A partir desta espécie é possível extrair o látex, que consiste na suspensão de partículas de borracha em meio aquoso (sistema coloidal) (AGOSTINI, 2009; MORENO et al., 2003).

O método de obtenção do látex é dado pela sangria da seringueira, conforme mostrado na Figura 2. Após a extração o látex é conduzido para fábricas de borracha,

onde é coagulado usando ácido orgânico, lavado a seco e embalado (MÅRTENSON, 2017).

Figura 2 - Obtenção do látex: a) Sangria da seringueira, b) látex sendo extraído



Fonte: Adaptado de Oliveira (2017, p. 7)

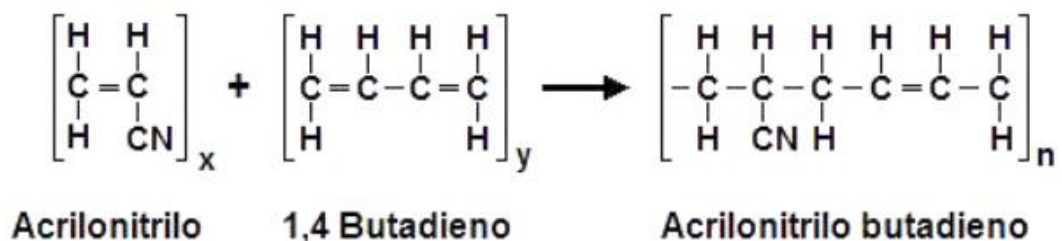
As limitações apresentadas por este material são: a fraca resistência aos derivados de petróleo, luz solar e ozônio. A faixa de temperatura em que pode ser trabalhada é de -50 °C até 100°C (VEDABRÁS, 2012).

A borracha natural pode ser empregada em artefatos industriais em autopeças, calçados, luvas, pneumáticos, tecidos emborrachados, entre outras aplicações (OLIVEIRA, 2017).

2.2.2 Borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR)

A borracha de acrilonitrilo butadieno também conhecida como borracha nitrílica (NBR), é considerada um elastômero constituído a partir de dois copolímeros: de acrilonitrilo e de butadieno. Na Figura 3 são apresentados os monômeros e a estrutura final para se obter a borracha nitrílica (PRINCI, 2019).

Figura 3 - Reação de formação da borracha nitrílica



Fonte: Adaptado de Ávila (2014, p. 24)

A borracha nitrílica pode ser obtida a partir do processo de polimerização em emulsão, este processo pode ser conduzido tanto a quente quanto a frio. A faixa de temperatura utilizada para o processo a quente ocorre entre 30 e 40°C, produzindo polímeros altamente ramificados. Já no processo a frio a temperatura utilizada varia entre 5 e 15°C, produzindo polímeros mais lineares (ROCHA; SOARES; COUTINHO, 2007).

A introdução de acrilonitrila na estrutura do polímero aumenta a resistência do material à óleo e solventes apolares. O teor de acrilonitrila pode variar de 18 a 50%. Já a adição de butadieno proporciona aos polímeros características elásticas (MEYER et al., 2006; SIMPSON, 2002).

Na presença de solventes altamente polares como acetona, hidrocarbonetos clorados, entre outros tende a sofrer o inchamento. A temperatura em que este material pode ser empregado entre as temperaturas de -40 °C até 100°C (VEDABRÁS, 2012).

Devido à sua propriedade de resistência a óleos, a NBR é largamente empregada em aplicações de vedação, mangueiras, rolos, revestimentos, correias transportadoras, solas de sapatos, entre outras aplicações (RODGERS, 2015).

2.3 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são consideradas uma mistura física de pelo menos dois polímeros distintos, estes materiais podem ser miscíveis ou imiscíveis dependendo, basicamente do nível de interação entre os polímeros utilizados (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JUNIOR, 2006).

O objetivo da mistura de polímeros para a formação de blendas é alcançar produtos comercialmente viáveis através de propriedades que não são encontradas em um único material ou custo mais baixo do que outros meios podem oferecer (FARHEEN, et al., 2015).

Existem basicamente três maneiras de se obter blendas poliméricas, os principais métodos de obtenção são: por solução em solventes comuns, por reticulados poliméricos interpenetrantes e por mistura mecânica no estado fundido (LUNA, et al., 2015).

Para o desenvolvimento deste trabalho será abordado apenas a obtenção por meio de mistura mecânica. Esse método consiste na utilização de extrusoras, injetoras ou misturadores para a realização da mistura dos componentes. A mistura mecânica consiste no aquecimento e alto cisalhamento do material, sendo o método mais utilizado pela indústria por razões econômicas e devido sua capacidade de mistura em larga escala (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO Jr, 2006).

2.4 Formulação da Borracha

Segundo Anjos (2007), a propriedade final do material elastomérico é dependente tanto da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, quanto dos materiais adicionados à formulação como: agentes de vulcanização, plastificantes, cargas, entre outros.

2.4.1 Agentes de vulcanização

Os agentes de vulcanização são produtos utilizados para proporcionar a vulcanização do elastômero. Podem ser classificados em três classes: enxofre, doadores de enxofre e agentes não-sulfurosos, sendo que todos os grupos têm em sua composição o enxofre (LOVISON, 2001).

O enxofre é o agente de vulcanização mais utilizado; ao adicionar enxofre à borracha, é desenvolvido o endurecimento do material além de reduzir seu alongamento (CALLISTER, 2007).

2.4.2 Aceleradores

Estes produtos são de grande importância na composição do elastômero, devido sua influência no controle do tempo e temperatura da reação de vulcanização, melhorando as propriedades do material final (GRISON, BECKER, SARTORI, 2010).

Na escolha do acelerador devem ser considerados fatores como dimensões da peça a ser fabricada, processo de moldagem e a vulcanização (LOVISON, 2001).

Segundo Bueno (2014), o aumento da quantidade de acelerador acarreta em um aumento nas ligações mono e dissulfídicas; em contrapartida, provoca a perda de

propriedades dinâmicas, sendo de grande importância determinar a composição ótima.

Os aceleradores, em conjunto com os agentes de vulcanização, tendem a aumentar a velocidade de vulcanização, conseqüentemente reduzindo o tempo de cura. Podem ser utilizados o MBTS (2,2-ditiobis(benzotiazol)) e o TMTD (dissulfeto de tetrametil tiuram) (ROJAS, 2010).

O ZEDC (dietilditiocarbamato de zinco), é aplicado como um acelerador primário ou secundário. Segundo Tormento (2019), a utilização do ZEDC na presença dos aceleradores MBTS e TMTD, fazem com que estes aceleradores a atuarem reduzindo a velocidade de vulcanização.

2.4.3 Ativadores

São compostos que potencializam a ação dos aceleradores além de aumentar a sua eficiência, fazendo com que ocorra uma sinergia entre os compostos de aceleração e os agentes de vulcanização (GRISON, BECKER, SARTORI, 2010).

Segundo Gomes (2008), o óxido de zinco (ZnO) juntamente com o ácido esteárico são considerados ativadores, os dois componentes têm a função de ativar os aceleradores de reticulação. A mistura dos dois elementos tende a formar o estearato de zinco, posteriormente tornando os íons de zinco solúveis pela formação do sal advindo da reação entre o ácido e o óxido.

Outra propriedade do ZnO na mistura é que este pode ser usado para auxiliar na condução de calor através da massa de borracha, assim reduzindo o tempo de cura, além de ajudar na redução dos valores de contração do molde (SIMPSON, 2002).

2.4.4 Agentes de proteção

A degradação de todas as borrachas pela oxidação é uma ação independente de suas estruturas, sendo inevitável devido ao fato da energia associada à luz natural ser três vezes maior que a energia de uma ligação C-C ou C-H (SIMPSON, 2002).

Para se evitar a degradação da borracha, são utilizados agentes de proteção também são conhecidos como antioxidantes, têm a função de eliminar ou diminuir os

efeitos dos agentes catalizadores do envelhecimento (luz, oxigênio, calor, entre outros) (CHANDRASEKARAN, 2007).

Um exemplo de antioxidante utilizado é o TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada), comercialmente conhecido como vulkanox HS/LG, sendo considerado um polímero pertencente ao grupo amínico de baixo peso molecular, solúvel em solventes orgânicos e insolúvel em água (GOMES, 2008).

2.4.5 Plastificantes

São materiais utilizados com o objetivo de ajustar a dureza, reduzir a viscosidade, auxiliar na dispersão e a incorporação dos demais componentes, assim facilitando o processamento do material (GARBIM, 2011; LIVISON, 2001).

Basicamente são óleos de ação solvente, podem atuar como auxiliares de processo, extensores para a redução de custo e conferir ao material cru ou até mesmo ao material vulcanizado determinadas propriedades mecânicas (GARBIM, 2011).

O óleo mineral comercialmente conhecido como óleo NPA, a aplicação deste produto na composição tem como o objetivo a reduzir o tempo necessário para a mistura da borracha e controle de viscosidade do material. Tem a sua obtenção a partir do petróleo.

2.4.6 Cargas

As cargas utilizadas nas formulações têm a função de reforçar as propriedades físicas ou conferir ao material final certos aspectos de processamento e/ou redução de custo. São classificadas em reforçantes e inertes, podendo ser constituídas de cargas e pretas (LIVISON, 2001).

As cargas reforçantes têm a função de melhorar os elastômeros que apresentem baixa resistência mecânica além de conservar as suas características. Já a principal função da adição das cargas inertes é baratear o custo final da formulação, alterando quase insignificamente nas propriedades do produto final (CASSIANO, 2003).

O negro de fumo é classificado como carga reforçante preta, tem a sua obtenção a partir de um subproduto do petróleo, sendo constituído basicamente por

carbono elementar. Outra função deste composto dentro da composição é a pigmentação (CARDOSO, 2010).

O caulim é considerado a principal carga branca utilizada em formulações de borrachas. Proporciona ao material elastomérico final um aumento significativo na resistência mecânica, resistência à abrasão e rigidez (LUZ, et al. 2005).

A sílica é classificada como carga inerte branca. Na composição oferece uma melhora nas propriedades do composto elastomérico como: a resistência ao rasgo, redução no acúmulo de calor e aumento na adesão (MARK, ERMAN, ROLAND, 2013).

2.4.7 Auxiliares de processo

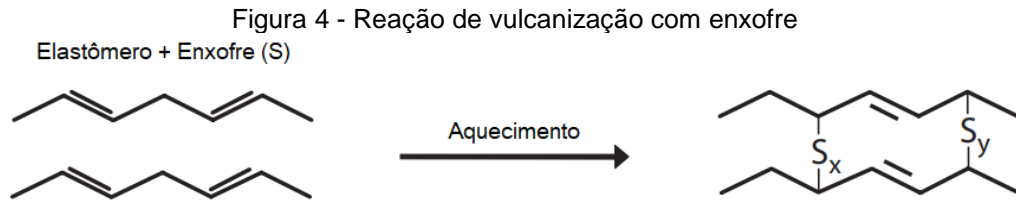
Quando adicionados a composição tem a função de facilitar o processamento na incorporação de grandes quantidades de cargas, redução do tempo necessário para o processamento além de minimizar os custos da produção. É recomendado utilizar uma pequena quantidade destes produtos para que não influencie nas propriedades físicas do material final (GUJEL, 2015).

Um exemplo destes compostos são as resinas também comercialmente como resina unilene A-80, dentro da composição tem a função de melhorar o processamento do material, incorporação e dispersão de cargas além de reduzir o tempo de mistura e evitar a degradação do material.

2.5 Vulcanização

O processo de vulcanização, consiste no aquecimento de um composto de borracha a uma certa temperatura, na qual ocorre a reação irreversível entre as cadeias poliméricas e o agente de vulcanização formando ligações cruzadas, levando a uma estrutura tridimensional (MÅRTENSON, 2017; KHIMI, PICKERING, 2013).

A Figura 4 apresenta a formação de ligações cruzadas entre o enxofre e as cadeias poliméricas, promovendo assim uma estrutura tridimensional. Outros agentes de vulcanização também podem ser utilizados, tais como peróxidos orgânicos, curativos fenólicos e curativos quinoídes (LI, 2014).



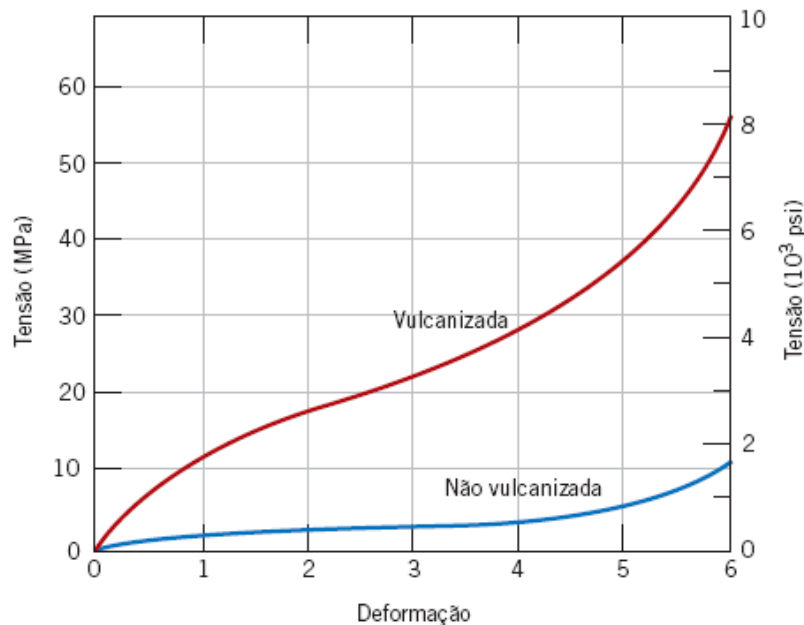
Fonte: Adaptado de Rodgers (2015, p. 467)

Quando a mistura de borracha e enxofre é submetida ao calor, as duplas ligações do material elastomérico sofrem ataque pelos átomos de enxofre, formando ligações do tipo covalente estabelecem pontes entre os átomos de enxofre e as cadeias poliméricas, por fim formando uma rede tridimensional (BALLARDIN, 2014).

Segundo Rojas (2010), o processo de vulcanização pode ocorrer sem a presença de aceleradores, por meio da combinação dos aditivos de vulcanização, temperatura, pressão e tempo.

A borracha em seu estado não vulcanizado possui poucas ligações cruzadas, fazendo com que suas propriedades sejam baixas em comparação as borrachas que sofreram o processo de vulcanização. A Figura 5 apresenta as curvas tensão-deformação para a borracha natural vulcanizada e sem vulcanização (CALLISTER, 2007).

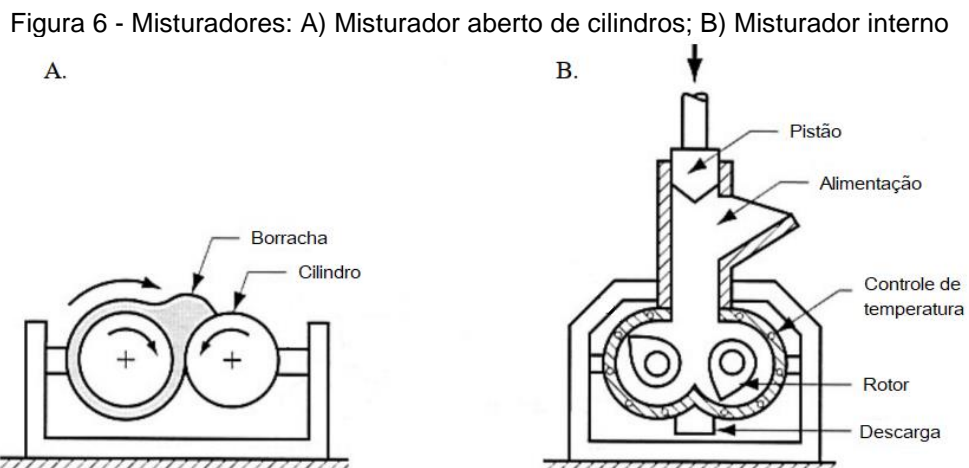
Figura 5 - Curvas tensão-deformação até um alongamento de 600% para a borracha natural vulcanizada e não vulcanizada



Fonte: Adaptado de Callister (2017, p. 547)

2.6 Processamento de mistura

Para que ocorra o processamento de uma borracha é possível utilizar dois tipos de misturadores, sendo estes conhecidos como misturador interno, comumente chamado de Banbury, e o misturador aberto de cilindros. Na Figura 6 é possível observar a representação esquemática dos diferentes misturadores (SAPKOTA, 2011).



Fonte: Adaptado de Sapkota (2011, p.18)

Para o desenvolvimento deste trabalho não serão abordados os misturadores do tipo Banbury. O Misturador aberto de cilindro é constituído de dois rolos lisos metálicos posicionados horizontalmente, que giram com velocidades diferentes e em sentidos inversos, com o objetivo de promover o cisalhamento da mistura de borracha, fazendo com que ocorra a incorporação dos ingredientes (RABELLO, 2011).

Todo o processo de mistura é realizado através do carregamento e descarregamento repetidos da borracha entre os rolos, simultaneamente é adicionado os aditivos enquanto a borracha é processada (NAKAJIMA, 2000).

Segundo Lovison, et al. (2008), o processamento dado por misturador aberto de cilindros é um procedimento específico na preparação de compostos de borracha, tem como o objetivo do controle da qualidade de produção, pesquisa e desenvolvimento além da possibilidade de comparação de diferentes materiais.

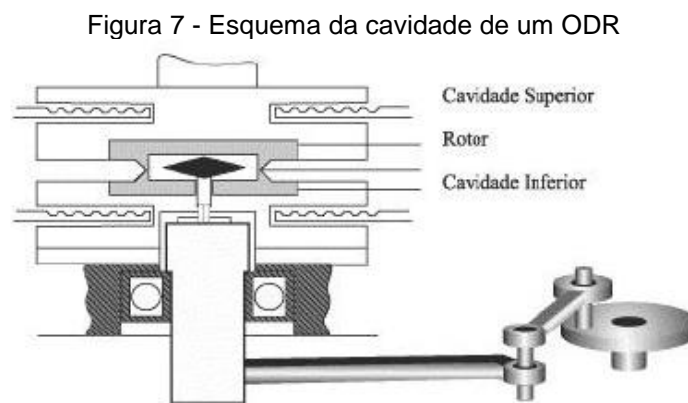
Esse processo é caracterizado por mistura e homogeneização do material processado. As desvantagens da utilização do misturador aberto de cilindro é a necessidade de um tempo muito extenso para o processamento em comparação ao

processo do Banbury, baixa capacidade de mistura além de oferecer riscos ao operador (RABELLO, 2011).

2.7 Análises

2.7.1 Reômetro de disco oscilante (ODR)

O reômetro de disco oscilante (ODR) é considerado um equipamento de teste, simples e confiável. O reômetro descreve as características completas de cura e processamento de um composto de borracha vulcanizáveis. Na Figura 7 abaixo esquema da cavidade do reômetro de disco oscilante (PINHEIRO, 2001).



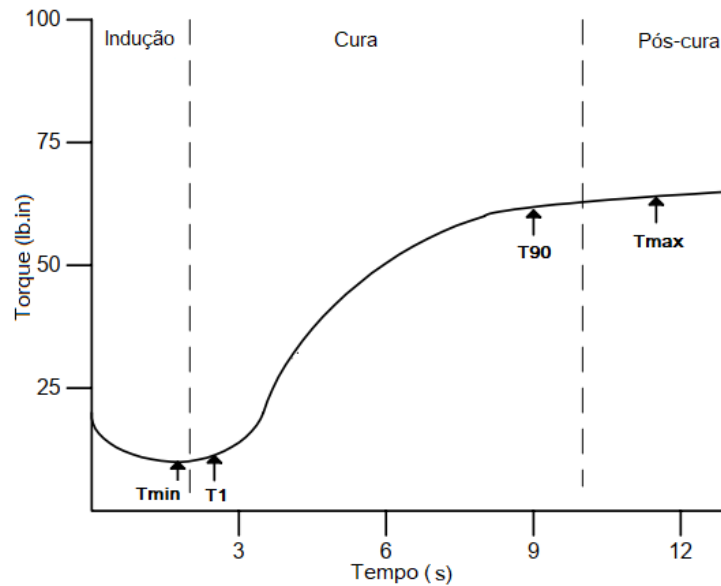
Fonte: Adaptado de Oliveira (2010, p.9)

Segundo Lovison (2008), após a cavidade ser fechada o material analisado envolve totalmente o disco bicônico ou rotor. O disco em questão pode ser oscilado através de diferentes amplitudes rotacionais (1° , 3° ou 5°), gerando um cisalhamento ao material analisado.

O equipamento ODR traça um gráfico de torque versus tempo para qualquer temperatura de cura. Durante o decorrer do ensaio a medida que o composto de borracha sofre o processo de cura, sua viscosidade aumenta e é necessário mais torque para mover o rotor do equipamento (CIESIELSKI, 1999).

Os dados que podem ser extraídos a do gráfico gerado pelo equipamento ODR são apresentados na Figura 8 abaixo:

Figura 8 - Curva típica de torque vs. Tempo



Fonte: Adaptado de Ciullo (1999, p.58).

A curva pode ser fragmentada em três áreas, sendo a primeira área denominada como período de indução, onde nesta área ocorre a maioria das reações que envolve os compostos de aceleradores. Já a segunda área ocorre a cura formando estruturas reticuladas, sendo conhecida como período de cura. Na terceira área ocorre a maturação das reticulações, nesta área pode haver um processo de reversão, equilíbrio ou aumento (SIRQUEIRA; SOARES, 2006).

Os parâmetros retirados a partir do gráfico podem ser descritos da seguinte forma:

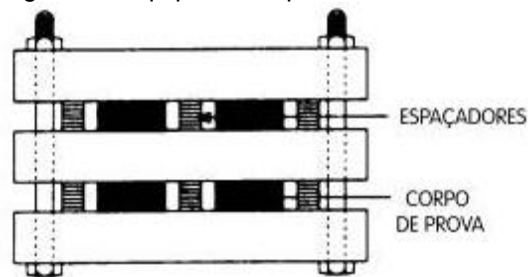
- Torque mínimo (Tmin) - É uma medida da viscosidade do material não curado;
- Torque máximo (Tmax) - Considerado uma medida do estado de cura. Em alguns casos o torque máximo pode estar relacionado ao módulo e à dureza do vulcanizado.
- T1 – É o tempo para o torque aumentar 1 dn.m (0.1N.m) ou 1 lbf-in acima de M_L , em suma é o tempo característico do início da formação de ligações cruzadas.
- T90 – É o tempo necessário para se atingir 90% da cura do material, sendo que quanto menor o tempo, mais rápida a taxa de cura. Podendo ser considerado também o tempo ótimo de vulcanização.

2.7.2 Deformação permanente à compressão sob deformação constante (DPC)

Segundo a norma ASTM D 395, existem dois métodos para se determinar à deformação permanente à compressão: método A consiste em um corpo de prova sob carga constante, já o método B ocorre sob deflexão constante.

Para o desenvolvimento deste trabalho será abordado apenas o método B. A deformação permanente à compressão sob deformação constante (DPC) também é conhecida como compression set, este método têm o objetivo de avaliar a capacidade que um elastômero vulcanizado cuja dureza esteja entre 30 e 90 Shore A. A Figura 9 ilustra o equipamento utilizado para o método B (MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003).

Figura 9 - Equipamento para ensaio de DPC



Fonte: Adaptado Norma ASTM D 395.

O ensaio de DPC mede a capacidade do elastômero de retornar à sua espessura original posterior a uma ação prolongadas de esforços e compressão a uma determinada temperatura (LOVISON, 2008).

Segundo Turland (2010), o ensaio é realizado com uma amostra compactada aproximadamente 25% da sua altura original sendo aquecida por várias horas. A temperatura e o tempo do ensaio são arbitrários podendo ser determinadas pelos padrões de teste ou pelos requisitos específicos do cliente.

A partir do ensaio o conjunto de compressão é calculado expressando a diferença entre a espessura original e final da amostra como uma porcentagem da deflexão à qual a amostra foi submetida. Conforme a equação (1) abaixo:

$$C_B = \left(\frac{e_0 - e_t}{e_0 - e_n} \right) * 100 \quad (1)$$

Onde C_B é a deformação permanente à compressão sob deformação constante expressa em porcentagem (%) relativa à deformação aplicada. Já e_0 e e_i são as espessuras inicial, final do corpo de prova respectivamente e e_n é a espessura do espaçador todos em mm.

Para um desempenho ideal em serviço, os valores do conjunto de compressão devem ser baixos, significando que o material se recuperou quase até a sua altura original e há muito pouca deformação residual. Isso é particularmente importante em aplicações nas quais se espera uma peça de borracha para fornecer uma vedação sob uma força compressiva (DICK, 2003).

2.7.3 Dureza

A medida de dureza para as borrachas é dada pela resistência que o material oferece à penetração de um indentador patronizado sobre uma carga de deformação definida, sendo inversamente proporcional à profundidade que ocorre a penetração. É considerada uma propriedade dependente do módulo de elasticidade e da viscosidade do material analisado (GARCIA, et. al., 2012).

O método utilizado para aferir a dureza em borrachas é o Shore A, onde o penetrador utilizado tem como característica uma base plana, sendo utilizado uma escala que varia entre 0 a 100 Shore A.

Segundo Callister (2007), quanto mais macio for o material, a indentação tenderá a ocorrer em uma profundidade maior conseqüentemente menor será o índice de dureza. Sendo um ensaio que se deve ter cuidado ao comparar valores obtidos por técnicas distintas, devido as medidas de dureza serem apenas relativas (em vez de absolutas).

A Tabela 1 apresenta a classificação dos elastômeros quanto a dureza Shore A.

Tabela 1 - Classificação dos elastômeros pelo método Shore A

Classificação	Dureza
Muito Macia	<40
Macia	40-60
Média	60-75
Dura	75-90
Muito Dura	90-100

Fonte: Adaptado de Santos (2017, p. 8)

2.7.4 Espectroscopia de infravermelho

Segundo Theophanides (2012), a espectroscopia é considerada o estudo da interação da matéria com as ondas eletromagnéticas. Sendo obtido um espectro infravermelho a partir da interação dos movimentos vibracionais característicos de cada material.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o método de reflectância total atenuada (ATR). A região do espectroscopia de infravermelho é mais comumente utilizada é 4000 a 400 cm^{-1} . Para se adquirir os dados por infravermelho existem apenas dois métodos, sendo estes por transmissão/absorção e reflectância (ALISKE, 2010).

A análise é realizada a partir de um feixe incide em uma amostra, o material tende a absorver a energia conseqüentemente nesta região ocorre uma atenuação, em outras palavras uma alteração na energia do feixe. O equipamento detecta a oscilação gerada é projetado o gráfico de intensidade (u.a) x número de onda (cm^{-1}) (PAVIA, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão evidenciadas as atividades que foram realizadas, tal como os materiais e metodologias que utilizadas para a aquisição dos resultados.

3.1 Materiais utilizados

Todas as matérias primas e o processamento das diferentes formulações foram fornecidas e realizadas pela Indústria e Comércio de Juntas Universal LTDA de Ibiporã - PR. A seguir será descrito os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

- Borracha nitrílica (NBR): Em sua composição a borracha é constituída de 30,8% de acrilonitrila e 69,2% de butadieno - Fabricante é a empresa nitrilfrefx.
- Borracha natural (NR) é do tipo GEB-10 (Granulado Escuro Brasileiro), no formato de blocos e obtida a partir de coagulados diversos de diferentes clones - Fabricante é a Borrachas Industriais SK.
- Óxido de zinco tem como característica o tamanho médio de partículas controlado, facilitando a dispersão e a incorporação - Fabricante é a Brasóxidos Indústria Química.
- TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada) os grânulos são apresentados na cor amarelo a acastanhados tem forma de lentilha – Fabricante é a Lanxess Indústria de Produtos Químicos e Plásticos.
- Ácido esteárico é constituído por uma mistura de ácidos graxos saturados de origem vegetal – Fabricante é a SGS Grupo Agricultura e Indústria Ltda.
- Negro de Fumo - Fabricante é a Columbian Chemicals Brasil Ltda.
- Óleo é uma mistura de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares - Fabricante é a Petrobras.
- Caulim é constituído basicamente por carbonato de cálcio e magnésio - Fabricante é a Mineração São Judas.
- Sílica é composto por dióxido de silício seu formato é em grânulo convencional, utilizado exclusivamente para o reforço de compostos de borracha - Fabricante é a Rhodia Brasil Ltda.
- Resina Unilene A-80 é constituído de uma mistura de estireno, metil-estireno, indeno e metil-indeno - Fabricante é a Braskem.

- Enxofre é apresentado em forma de pó o que facilita a dispersão e a incorporação atuando como agente de vulcanização para que ocorra a vulcanização - Fabricante é a Basile Química.
- TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram) acelerador de vulcanização – Fabricante é a Lanxess Indústria de Produtos Químicos e Plásticos.
- ZEDC (dietilditiocarbamato de zinco) - Fabricante é a Lanxess Indústria de Produtos Químicos e Plásticos.
- MBTS (2,2-dissulfeto de mercaptobenzotiazila) - Fabricante é a Lanxess Indústria de Produtos Químicos e Plásticos.

3.2 Métodos

As matérias primas para a obtenção da blenda NR/NBR foram adicionadas à formulação em forma de partes por cem de borracha (*phr, per hundred resin*) conforme a Tabela 2. Os aditivos de vulcanização utilizados não sofreram nenhum tratamento ou modificação antes do processamento.

Foram confeccionadas três formulações distintas, sendo a formulação B1 corresponde ao material sem a presença de carga. Já as formulações B2 e B3 foram adicionadas quantidades diferentes de cargas, sendo estas o caulim e a sílica

Tabela 2 - Formulação em partes por cem de borracha (phr)

Matérias Primas	B1	B2	B3
Borracha Nitrílica	70	70	70
Borracha Natural	30	30	30
Oxido de Zinco	-	5,5	5,5
TMQ	-	1,5	1,5
Ácido esteárico	-	1,5	1,5
Negro de Fumo	-	1	1
Óleo	-	17	17
Caulim	-	70	50
Sílica	-	60	30
Resina	-	5	5
Enxofre	1	1	1
Acelerador TMTD	1,5	1,5	1,5
Acelerador MBTS	2,64	2,64	2,64
Acelerador ZEDC	2,64	2,64	2,64

Fonte: Autoria própria.

As formulações utilizadas neste trabalho além das quantidades dos compostos, foram baseados em uma formulação utilizada na indústria para a fabricação de retentores. Desta maneira o material utilizado como base para comparação é a formulação B1.

3.3 Processamento do material

As diferentes formulações disponíveis na Tabela 2 foram preparadas com o auxílio de um misturador aberto da marca L. P. COPÉ modelo MC2, com dimensões de 350 mm x 1000 mm. O equipamento foi disponibilizado pela empresa Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda.

A preparação foi realizada segundo a norma ASTM D 3182, a preparação das formulações ocorreu separadamente, onde a ordem de mistura utilizada das matérias primas foram: primeiramente a borracha nitrílica e em seguida a borracha natural, para facilitar o processamento, foram colocadas em um misturador de cilindro aberto.

Em seguida para ambas formulações B2 e B3 foram inseridas lentamente sobre a massa de borracha o restante das matérias primas sendo o plastificante, cargas, resina, óxido de zinco, ácido esteárico, TMQ, os aceleradores MBTS, TMTD e ZEDC por fim o enxofre almejando uma mistura homogênea. A Figura 10 ilustra o processo de mistura.

Figura 10 - Processamento da borracha em um misturador aberto de cilindros



Fonte: Autoria Própria.

3.4 Reômetro de disco oscilante (ODR)

Como o auxílio de um reômetro de disco oscilante (ODR) da marca TEAM modelo TE – 100/03, foram possíveis a realização dos ensaios segundo a norma ASTM D2084. O equipamento disponibilizado pela Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda.

Logo após ocorrer a mistura e homogeneização de cada uma das formulações, foram coletadas cinco amostras de aproximadamente 12 gramas e em seguida foram realizados os ensaios de reometria. O ensaio tem como o objetivo de determinar o tempo ótimo de vulcanização. A Figura 11 abaixo ilustra o reômetro de disco utilizado para a análise dos materiais.

Figura 11 - Reômetro de disco oscilante (ODR)



Fonte: Autoria Própria

Os parâmetros utilizados para o ensaio de reometria foram uma temperatura de 185 °C por um período de tempo de 2 minutos, além de uma amplitude de oscilação do rotor de 1°. Todas as formulações utilizaram o mesmo parâmetro para a análise.

3.5 Deformação Permanente à Compressão sob Deformação Constante (DPC)

Já para a confecção dos corpos de prova utilizados para o ensaio de deformação permanente à compressão, foram produzidos segundo a norma ASTM D 395, com o auxílio de uma prensa térmica marca Luxor e acessórios limitadores cilíndricos dimensionais.

Os equipamentos utilizados para confeccionar os corpos de provas foram disponibilizados pela Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda. A Figura 12 apresenta a prensa utilizada para a fabricação dos corpos de prova.

Figura 12 - Prensa térmica



Fonte: Autoria própria.

A temperatura utilizada para a vulcanização dos corpos de prova de todas as formulações foram uma temperatura de 180 °C com a aplicação de uma pressão de 9 toneladas por um período de 5 minutos.

Os limitadores utilizados para a confecção dos corpos de prova apresentam as seguintes dimensões diâmetro interno e externo de 29,5 mm e 36 mm respectivamente, com uma espessura de 13 mm.

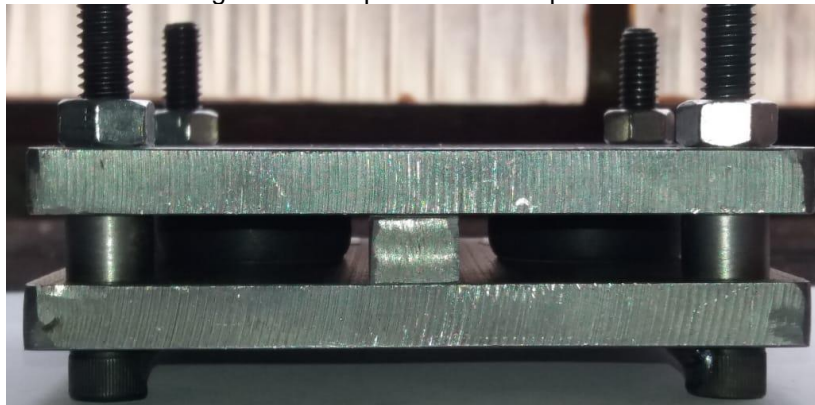
Possibilitando a confecção dos corpos de prova com dimensões aproximadamente de 12 mm de espessura e 29 mm de diâmetro. Está diferença

dimensional se dá pelo fato de ocorrer uma retração dos corpos de prova após a vulcanização.

O ensaio de deformação permanente à compressão sob deformação constante foi executado conforme a norma

Antes do início do ensaio, foram aferidas as medidas de espessura dos corpos de prova. Em seguida os corpos de prova foram posicionados ao centro do dispositivo e posteriormente foram comprimidos até 25% da espessura original. A Figura 13 apresenta o dispositivo utilizado para a compressão dos corpos de prova.

Figura 13 - Dispositivo de compressão



Fonte: Autoria Própria.

Após a compressão pelo dispositivo os corpos de prova, foram encaminhados para uma estufa marca Fanem®, a uma temperatura de 100 °C por um período de aproximadamente 24h. A temperatura escolhida para a realização deste ensaio tem como o objetivo de se aproximar da temperatura sofridas em aplicações de juntas de vedação.

Posteriormente ao termino do ensaio as amostras foram retiradas de dentro da estufa e removidas do dispositivo. Para que fosse aferida as medidas de espessura dos corpos de prova aguardou-se um período de 30 minutos. A Figura 14 ilustra a estufa utilizada durante o ensaio.

Figura 14 - Estufa



Fonte: Autoria própria.

Foram ensaiados ao todo quatro corpos de prova de cada uma das formulações, com o objetivo de se obter uma análise estatística das propriedades apresentadas por cada uma das formulações.

Os equipamentos utilizados para este ensaio tanto o dispositivo de compressão quanto a estufa, foram disponibilizados pela empresa Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda.

3.6 Dureza

Para o desenvolvimento do teste de dureza do tipo Shore A, foi realizado segundo a norma ASTM D 2240, sendo utilizado um durômetro marca Kori Durometer modelo 11SA. O equipamento foi disponibilizado pela empresa Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda.

O ensaio em questão foi realizado nos corpos de prova utilizados no ensaio de DPC, com a aplicação de carga no período de 4 segundos.

3.7 Espectroscopia de Infravermelho

Para a caracterização dos materiais, os corpos de prova utilizados no ensaio DPC, foram submetidos a caracterização pelo espectrômetro de infravermelho Spectrum Two da PerkinElmer. A Figura 15 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 15 - Espectrômetro de infravermelho



Fonte: Autoria própria.

O equipamento foi disponibilizado no Laboratório de análise de materiais do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina. Sendo utilizado o método de aquisição de reflexão total atenuado (ATR) com uma resolução 1 cm^{-1} com uma acumulação em um intervalo de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$

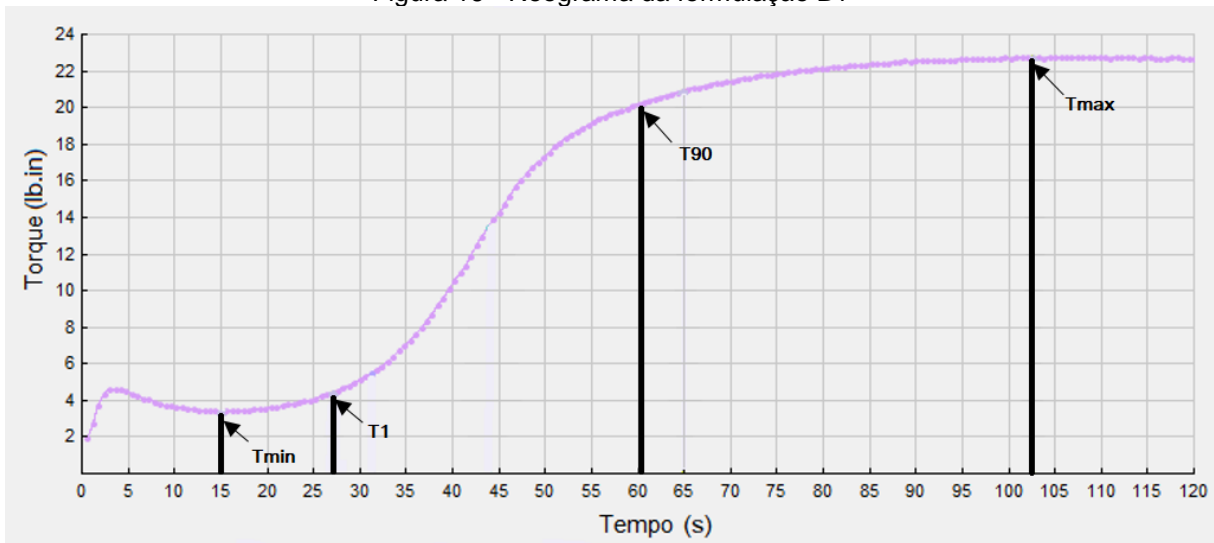
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reômetro de Disco Oscilante (ODR)

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam as curvas médias dos cinco ensaios realizados para cada uma das formulações B1, B2 e B3 respectivamente. A partir ensaios é possível observar que com o aumento da quantidade de carga na composição é requisitado uma maior quantidade de torque para que o ensaio de reometria ocorra.

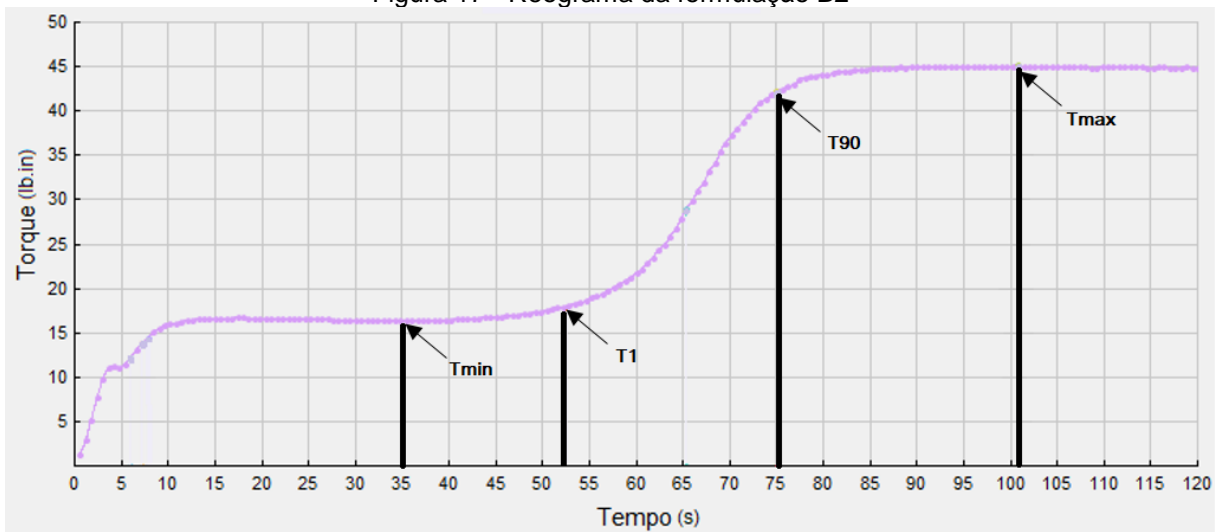
De um modo geral enquanto ocorre o processo de vulcanização do material, o torque necessário para que ocorra o processo de cisalhamento do material aumenta gradativamente.

Figura 16 - Reograma da formulação B1



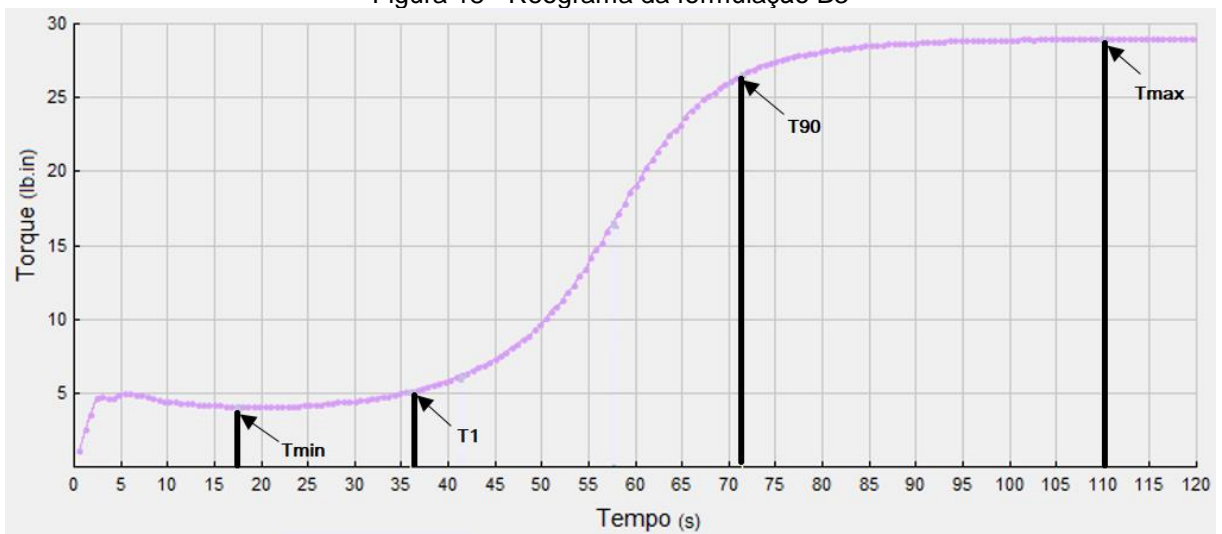
Fonte: Autoria própria

Figura 17 - Reograma da formulação B2



Fonte: Autoria própria

Figura 18 - Reograma da formulação B3



Fonte: Autoria própria

Para facilitar a visualização dos valores dos parâmetros obtidos durante os ensaios das três formulações, foram dispostos nas Tabelas 3 apresenta informação das médias e os desvios padrões de cada um dos parâmetros a serem analisados.

Tabela 3 – Valores médios e desvios padrões para dos parâmetros das diferentes formulações

Amostras	Torque mínimo (lb.in)	Torque máximo (lb.in)	T1(s)	T90(s)
B1	3,38±0,04	22,78±0,08	27,00±1,59	64,68±2,13
B2	17,10±0,62	45,20±0,36	53,50±0,60	74,40±2,24
B3	4,06±0,13	29,06±0,18	35,88±2,30	70,68±3,68

Fonte: Autoria própria.

É possível observar nos gráficos, inicialmente um aumento repentino no valor do torque em todas as formulações, este fato está associado ao fechamento do dispositivo para o início do ensaio (Al-nesrawy, Al-Maamori, Jappor, 2016).

A amostra B2 apresenta uma pequena oscilação no torque na etapa de indução, este fator pode ser explicado devido ao erro do operador, durante o fechamento do dispositivo no início do ensaio.

Para as três formulações é visualizada uma queda no torque requerido para o ensaio, onde o material obtém um estado fundido fazendo com que a resistência ao movimento gerado pelo rotor tenha uma redução, gerando um assim um torque mínimo (Tmin). Este parâmetro está relacionado com a viscosidade do material.

Com o aumento gradativo da quantidade teor de carga (cargas) nas formulações é possível observar um aumento no torque mínimo, devido ao fato de conter na composição uma maior quantidade de sólido, acarretando em dificuldade do material a sofrer cisalhamento durante o ensaio.

A formulação B1 tem o menor valor de torque mínimo devido à ausência de carga, sendo um material de fácil processamento devido a sua viscosidade ser baixa. Em contrapartida B2 apresenta o maior valor de torque mínimo devido ao excesso de carga, sendo um fator que poderia prejudicar o processamento deste material, pois necessitaria de uma quantidade de esforço processar o material devido sua viscosidade ser mais alta em comparação aos outros materiais.

Posterior a etapa de indução, onde não ocorre a formação de ligações cruzadas no material, se inicia uma etapa de cura caracterizada pelo tempo T1. O tempo T1 é conhecido também como o tempo de pré vulcanização, indicando o início da formação de ligações cruzadas no material.

Pode se observar que a formulação B2 apresenta um tempo T1 maior comparados as outras formulações. O aumento do teor de carga dificulta o processo de vulcanização do material, sendo necessário um maior tempo para que ocorra este processo.

A medida que ocorre reações entre a borracha e os aditivos o processo de vulcanização do material se torna mais lento até que seja atingido um T90.

É possível observar que o tempo T90 tende a aumentar proporcionalmente com a quantidade de carga adicionada a composição. A vulcanização total da matéria ocorre após todos os aditivos reagirem com a borracha. Devido a presença de carga nas formulações B2 e B3, os materiais tendem a levar um tempo maior para sofrer o processo de vulcanização total.

O aumento da quantidade de carga na blenda dificulta a dispersão do agente de vulcanização no composto, aumentando o tempo de vulcanização.

O parâmetro de torque máximo (Tmax) está relacionado a presença de carga e a formação da densidade de ligações cruzadas no material, conseqüentemente o material tem um aumento significativo na rigidez. Este parâmetro também pode refletir razoavelmente o modulo do material vulcanizado, além de estar totalmente correlacionado com o custo do processo. O ideal seria que o torque máximo alcançasse um menor valor para que facilitasse tanto o processamento do material quanto a fabricação de peças.

O torque máximo atingido pela formulação B2 pode ser explicado pela grande quantidade de carga na composição fazendo com que a borracha vulcanizada, tenha uma maior rigidez necessitando conseqüentemente de um maior valor de torque para a deformação. A formulação B1 apresenta o menor valor de torque devido à ausência da presença de carga na formulação, obtendo uma menor rigidez do material.

Após o ponto de torque máximo é possível observar um mesmo comportamento constante nas três curvas, este fenômeno pode ser interpretado como a não alteração das propriedades do material com o excesso de vulcanização. Podendo ser uma propriedade importante para fabricação de peças com grandes dimensões, pois para que seja necessária a vulcanização interna do material pode ocorrer uma degradação externa do mesmo.

4.2 Deformação permanente à compressão sob deformação constante (DPC)

Para cada uma das formulações foram realizados quatro ensaios, com o objetivo de se obter uma análise estatística das propriedades compressivas do material. A Tabela 4 apresenta os valores dimensionais médios e os desvios padrões do diâmetro e espessura de cada uma das formulações, antes e ao final do ensaio de DPC.

Tabela 4 - Média dos valores dimensionais de cada uma das formulações

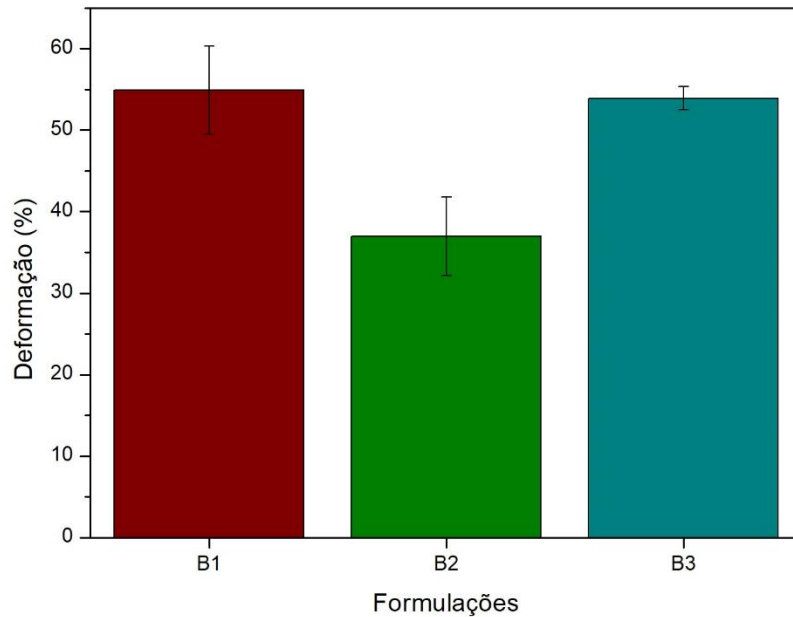
Amostras	Antes		Final	
	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)
B1	28,73±0,09	13,12±0,27	30,29±0,46	11,14±0,29
B2	29,02±0,15	12,74±0,25	31,83±0,30	10,99±0,10
B3	28,85±0,24	12,56±0,07	30,69±0,17	11,43±0,15

Fonte: Autoria Própria

Antes do início do ensaio de DPC é possível observar que as amostras apresentam boas características dimensionais, devido ao fato de apresentarem valores dimensionais próximos ao recomendado pela norma ASTM D 395 (Método B).

Com o auxílio da equação (1), foram possíveis a obtenção dos valores de compressão sofridos pelos corpos de prova sob uma deformação constante. Possibilitando a construção do gráfico das médias e seus desvios padrão, referente a deformação de cada uma das formulações apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Valores calculados das deformações.



Fonte: Autoria Própria.

A formulação B2 apresenta a menor valor de deformação permanente em reação a B1 e B3. Fazendo com que este material tenha uma maior resistência a sofrer deformação permanente.

Esta observação pode estar correlacionada com a quantidade de carga incorporada na composição, outro fator é o tamanho de partícula das cargas além da dispersão da carga. Quanto maior é a quantidade de material adicionado a composição, o elastômero tende a se torna mais rígido e conseqüentemente menos suscetível à carga de compressão (AGUELE; MADUFOR, 2012).

Devido à ausência de carga na formulação B1, o material elastomérico tende a sofrer uma maior deformação sob compressão, pode se inferir que o material é menos rígido.

4.3 Dureza

A Tabela 5 apresenta os valores aferidos da dureza correspondente a cada uma das formulações. Sendo que o procedimento foi realizado antes e após o ensaio de deformação permanente à compressão sob deformação constante.

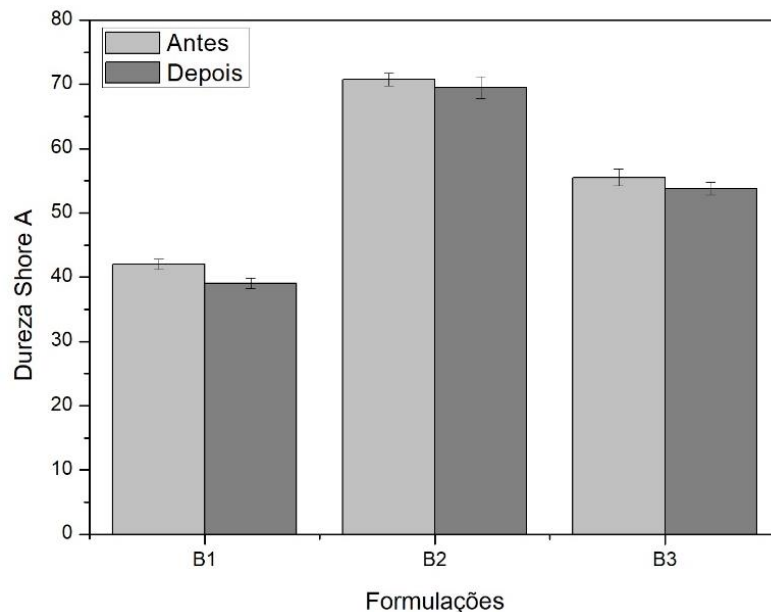
Tabela 5 - Média dos valores de dureza Shore A de cada uma das formulações

Amostras	Antes	Depois
B1	42,00±0,81	39,00 ±0,81
B2	70,75±0,95	69,50±1,73
B3	55,50±1,29	53,75±0,95

Fonte: Autoria Própria.

A partir dos dados obtidos no ensaio de dureza foi criado a gráfico apresentado na Figura 20 com os valores médios da dureza para cada uma das formulações, antes e após o termino do ensaio de deformação permanente à compressão sob deformação constante.

Figura 20 - Dados de dureza e desvio padrão das formulações da dureza Shore A



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados é possível constatar, que o aumento da quantidade de carga na composição influencia diretamente os valores de dureza dos materiais, sendo que quanto maior a quantidade de cargas na composição consequentemente maior é a dureza do material.

A dureza do elastômero está relacionada a resistência a penetração do indentador, quanto maior o valor obtido durante o ensaio consequentemente maior é a resistência do material a penetração do indentador.

Com relação aos valores obtidos antes do ensaio de DPC, a formulação B2 apresenta uma maior dureza em comparação as amostras de B1 e B3. A presença de excesso de carga tende a enrijecer o material tornando mais resistente a penetração do indentador.

A formulação B1 apresenta a menor dureza dentre as formulações estudadas, os valores obtidos estão correlacionados pela ausência de carga. Sendo que a dureza obtida neste caso é proveniente somente das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização do material.

Após o ensaio de DPC é possível observar uma redução na dureza de todas as formulações. Este fato pode ser atribuído ao processo de envelhecimento na estufa, a borracha sofre um mecanismo de degradação devido à alta temperatura utilizada no ensaio de DPC, fazendo com que ocorra a cisão das cadeias consequentemente enfraquecendo a matriz elastomérica (ESCÓCIO, et al., 2004).

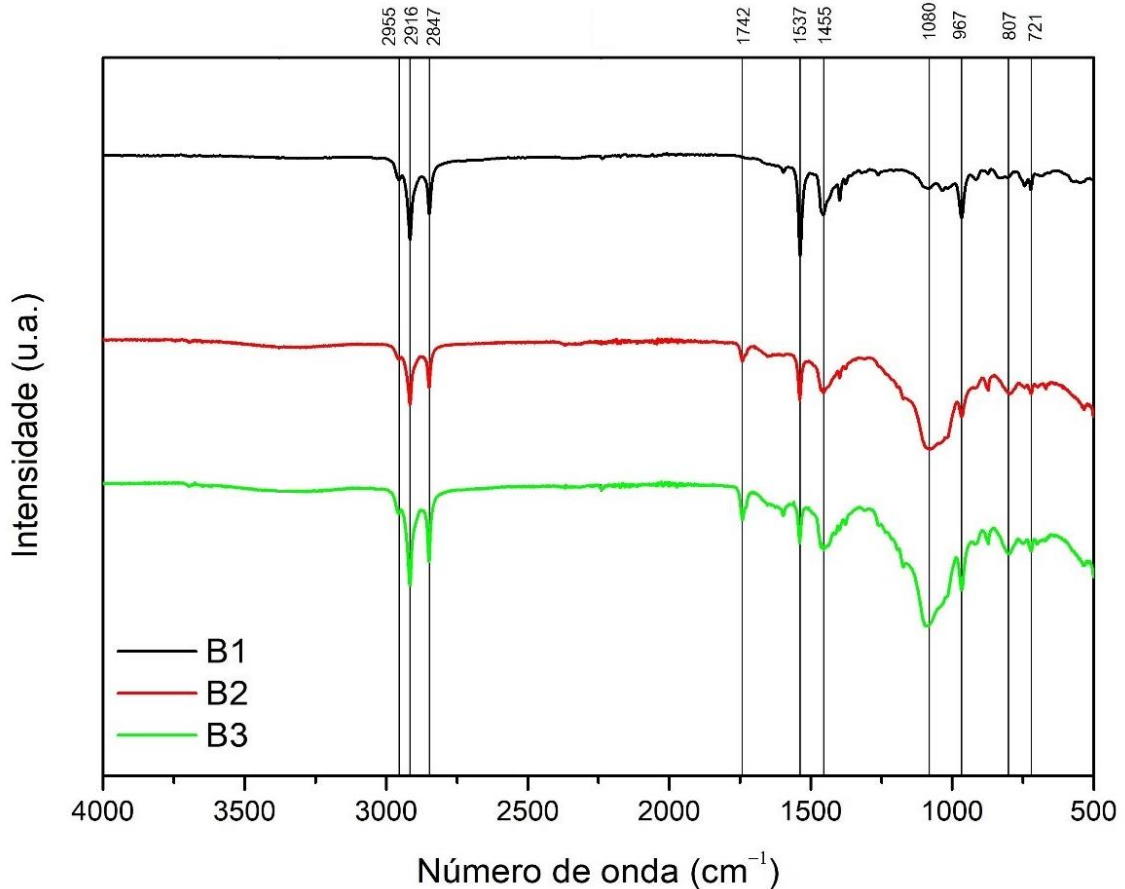
Devido a quantidade elevada de carga em B2 e B3, sendo um fator que pode ter influenciado na pequena redução na dureza comparado a B1, pelo fato destes materiais serem mais rígidos. Sendo que o material B1 sofreu uma grande redução na dureza após o ensaio de DPC.

A partir dos resultados é possível classificar cada uma das formulações, de acordo com a dureza obtida, as formulações B1 e B3 podem ser classificadas como materiais de dureza macia, já a formulação B2 é considerada uma dureza média.

4.4 Espectroscopia de infravermelho

O objetivo principal para a utilização da técnica de espectrometria de infravermelho neste trabalho é para a verificar possíveis mudanças na estrutura química, presentes em cada uma das formulações estudadas. A Figura 21 apresenta os espectros de cada uma das amostras analisadas.

Figura 21 - Espectro de infravermelho das diferentes formulações



Fonte: Autoria própria

É possível observar nas três formulações a presença de uma banda em 2955 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento de ligações C-H do carbono (DALLANTONIA et al., 2009).

Para as bandas de 2916 e 2847 cm^{-1} são correspondentes à um estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila (LIU et al., 2016).

Para todas as amostras a presença de grupos metila nos picos característicos de 1455 cm^{-1} , por sua vez, este grupo sofreu uma deformação angular assimétrica e simétrica. Já na região de 1537 cm^{-1} é possível observar um estiramento da ligação C=C.

Segundo Santos, et al. (2012), em 1742 cm^{-1} corresponde a um estiramento da ligação C=O podendo ser atribuído a presença do grupo éster do estearato de zinco formado pela reação do ácido esteárico com o óxido de zinco, durante a vulcanização das formulações. Estas bandas estão presentes apenas nas amostras B2 e B3, devido a presença dos componentes citados em suas formulações.

Segundo Kumar, et al. (2014), os picos característicos da borracha nitrílica são em 967 cm^{-1} correspondente aos grupos butadieno e acrilonitrila respectivamente.

Nas três formulações apresentam uma banda em 807 cm^{-1} podendo ser atribuída a presença de um anel aromático, pode ser explicado pela presença do acelerador MBTS em todas as formulações. Os espectros das formulações B2 e B3 apresentam uma banda em 721 cm^{-1} sendo característico de uma ligação C-S (PALAORO, 2015).

Segundo Casagrande e Repette (2018), o pico presente em 1080 cm^{-1} pode ser atribuído a uma ligação Si-O-C ou Si-O-Si em uma vibração antissimétrica. Esta banda pode estar associada a presença da carga de sílica nas composições B2 e B3.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos é possível constatar os principais pontos:

- Para o ensaio de reometria o aumento no teor de carga, tende a influenciar na rigidez da blenda, aumentando o tempo necessário para o início da formação de ligações cruzadas no material além de aumentar o tempo de vulcanização do material.
- Com relação aos resultados obtidos pelo ensaio de deformação permanente a compressão foi possível constatar que a blenda contendo a maior quantidade de cargas em sua composição, ocorreu uma menor deformação compressiva. Já as amostras com a ausência da de cargas a deformação compressiva foi significativamente maior.
- Os resultados de dureza Shore A, concluiu-se que a adição gradativa de teor de carga na composição (sílica+caulim), ocorreu um aumento significativo da dureza. Outro aspecto importante foram os resultados de dureza das amostras após o ensaio de DPC, onde ocorreu uma queda nos valores da dureza, devido a uma provável influência do processo de envelhecimento sofrido pela borracha, ocasionando uma degradação da blenda polimérica.
- A partir dos espectros de FTIR de cada formulação foi possível verificar mudanças na estrutura química, que ocorreram com a adição da sílica e do caulim utilizados na formulação da blenda.

REFERÊNCIAS

AGOSTINI, D. L. da S. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. 2009. 87f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2010.

AGUELE, F. O.; MADUFOR, C. I. Effects of Carbonised Coir on Physical Properties of Natural Rubber Composites. **American Journal Of Polymer Science**, v. 2, n. 3, p. 28-34, 9 mai. 2012.

AL-NESRAWY, S. H.; AL-MAAMORI, M.; JAPPOR, H. Effect of temperature on rheological properties of SBR compounds reinforced by some industrial scraps as a filler. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 14, n. 3, p.1285-1295, 2016.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANJOS, M. R. O. dos. **Avaliação de Borrachas SBR utilizadas em solas de calçados de uso da Marinha do Brasil**. 2007. 78f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ASTM INTERNATIONAL ASTM D 2240. **Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness**. 2017.

ASTM INTERNATIONAL ASTM D 2084. **Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter**. 2015.

ASTM INTERNATIONAL ASTM D 395. **Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set**. 2016.

ÁVILA, M. C. de. **Desenvolvimento e avaliação do desempenho e compatibilidade de formulações de NBR quando em contato com óleo mineral isolante e éster natural isolante**. 2014. 99f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BAÊTA, D. de A. **Uso da tecnologia da compatibilização reativa e não reativa no processo de reciclagem de borracha butadieno-estireno (SBR) vulcanizada em composições de borracha nitrílica (NBR)**. 2007. 132f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BALLARDIN, R. C. **Análise da transferência de calor de processo de vulcanização de uma suspensão pneumática**. 2014. 61f. Monografia (Graduação) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. Artliber: São Paulo, 2006.

CARDOSO, F. A. **Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação da banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias**. 2010. 110f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CASAGRANDE, C. A.; REPETTE, W. L. Monitoramento da hidrólise/condensação do tetraetoxissilano em solução com baixo teor alcoólico por análises de espectroscopia de infravermelho. **Matéria**, v. 23, n. 4, 6 dez. 2018.

CASSIANO, D. A. **Estudo estatístico de parâmetros do processamento de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos**. 2003. 95f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CIESIELSKI, A. **An introduction to rubber technology**. 1. ed. Reino Unido: Rapra Technology Limited, 1999.

CIULLO, P. A.; HABER, N. **The rubber formulary**. William Andrew. Elsevier Science, 1. ed.1999.

DALL'ANTONIA, A. C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p.63-71, 2009.

DICK, J. S. **Basic rubber testing**: Selecting methods for a rubber test program., Bridgeport: ASTM International, 2003.

ESCÓCIO, V. A. et al. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros**, v. 14, n. 1, p.13-16, mar. 2004.

ESCÓCIO, V. A. et al. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. **Polímeros**, v. 13, n. 2, p.130-134, jun. 2003.

FARHEEN, S., et al. Effect of polymer blending on mechanical and thermal properties. **International Journal of Science and Research**, p.520-522, dez. 2015.

GARBIM, V. J. Plastificantes para compostos de borracha. **Borracha atual**, São Paulo, v. 61, p. 14-29, 2011.

GOMES, D. de M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na borracha natural**. 2008. 98f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

GUJEL, A. A. **Obtenção e caracterização de artefatos elastomérico contendo aditivos provenientes de fontes renováveis**. 2012, 77f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

HANHI, K.; POIKELISÄÄ, M.; TIRILÄ, H. **Elastomeric materials**. Tampere university of technology the laboratory of plastics and elastomer technology: Leonardo da vinci, 2007.

IOZZI, M. A. **Desenvolvimento de compósitos de borracha nitriliza reforçados com fibras de sisal**. 2003. 89f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

KHIMI, S. R.; PICKERING, K. L. A new method to predict optimum cure time of rubber compound using dynamic mechanical analysis. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p.1-0, 18 out. 2013.

KUMAR, S. R. et al. A new approach with prepregs for reinforcing nitrile rubber with phenolic and benzoxazine resins. **Rsc Advances**, v. 4, n. 24, p.12526-12536, 2014.

KWON, Y.; JUN, S.; SONG, J. Lifetime Analysis of Rubber Gasket Composed of Methyl Vinyl Silicone Rubber with Low-Temperature Resistance. **Mathematical Problems In Engineering**, v. 2015, p.1-9, 2015.

LI, Z. **Efect of carbono black on the tearing of dicumyl peroxide (DCP) - cured natural rubber vulcanizates**. Tese (Master of science) - University of Akron, Ohio, 2014.

LIU, J. et al. Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. **Polymer Testing**, v. 54, p.59-66, set. 2016.

LOPES, F. R. S.; NUNES, E. de C. D. **Polímeros: Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades**. 1. ed. Érica Ltda: São Paulo, 2014.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. D. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. 2. ed. SENAI: São Leopoldo, 2008.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina**, v. 36, n. 1, p.67-80, mai. 2015.

LUZ, A. B. et al. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 1. ed. CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2005.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. Edgar Blucher: São Paulo, 1999.

MARIANO, R. M. et al. Efeito da hibridização de montmorilonita e celulose II sobre as propriedades mecânicas de nanocompósitos de borracha natural. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p.123-127, 6 fev. 2013.

MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTI, L. L. Y. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 147-1525, 2002.

- MÅRTENSON, B. **Polymervärlden**. N. 2, abr. 2017. Disponível em:<
<http://laroverket.com/NL-17-1/mobile/index.html> >. Acesso em: 15 out. 2019.
- MEYER, A. L. et al. Avaliação das propriedades termo-mecânicas de borracha nitrílica após ensaio de compatibilidade de acordo com ASTM D 3455. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 230-234, 2006.
- MORENO, R. M. B. et al. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 5, p. 583-590, mai. 2003.
- MORTON, M. Introduction to Polymer Science. **Rubber Technology**. 3. ed. Springer Science: Akron, 1999.
- MORRELL, P. R.; PATEL, M.; SKINNER, A. R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 651-656, set. 2003.
- NAKAJIMA, N. **The Science and practice of rubber mixing**. 1. ed. Smithers Rapra Technology: Reino Unido, 2000.
- OLIVEIRA, A. M. de. **Estudo da correlação entre as principais variáveis de processo de um misturador interno e as propriedades mecânicas de um composto elastomérico**. 2010. 34f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2010.
- OLIVEIRA, L. M. de. **Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose**. 2017. 108f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- OLIVEIRA, M. G., SOARES, B. G. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2002.
- PALAORO, D. **Desenvolvimento de metodologia experimental para obtenção e caracterização de formulações de compostos de borracha EPDM**. 2015. 209 f. Teses (Doutorado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.
- PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO Jr, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p.174-181, 2006.
- PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends: Formulations and Performance**, Wiley-Blackwell: New York, 2000.
- RABELLO, M. S. **Aditivos de polímeros**, 1. ed. Artliber: São Paulo, 2000.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 2. ed. Cengage Learning: São Paulo, 2015.
- PRINCI, E. **Rubber: Science and technology**. 1 ed. De gruyter: Berlin, 2019.

PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**. 2001. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO, Fernanda M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros**, v. 17, n. 4, p. 299-307, dez. 2007.

RODGERS, B. **Rubber Compounding: Chemistry and Applications**. 2. ed. CRC Press, 2015.

ROJAS, G. J. A. **Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos**. 2010. 74f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SAKDAPIPANICH, J. T.; ROJRUTHAI, P. Natural Rubber: Biosynthesis, Structure, Properties and Application. **Polymer Chemistry Series**, v. 1, n. 7, p.28-52, 2013.

SANTOS, L. E. dos. **Caracterização compressiva de elastômeros: avaliação experimental e modelagem matemática**. 2017. 64 f. Monográfica (Graduação). Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SANTOS, R. P. dos et al. Caracterização por FT-IR da superfície de borracha EPDM tratada via plasma por micro-ondas. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 440-446, 18 out. 2012.
SAPKOTA, J. **Influence of clay modification on curing kinetics of natural rubber nanocomposites**. 2011. 52f. Dissertation (Master's degree programme in materials Science) - Tampere University of Technology, Tampere, 2011.

SIMPSON, R. B. **Rubber basics**. 1. ed. Smithers Rapra Press: Reino Unido, 2002.

SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polímeros**, v. 16, n. 4, p. 299-304, dez. 2006.

SOARES, E. N. **Efeito do polímero BUNA SE 1712 TE no processo industrial de fabricação dos artefatos de borracha**. 2010. 18f. Monografia (Graduação) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2010.

THEOPHANIDES, T. **Introduction to Infrared Spectroscopy**. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering And Technology, 25 abr. 2012.

TSUTSUI, C. M. **Avaliação Técnica de Substituição de Plastificante Aromático por Naftênico para Fabricação de Pneus de Caminhão**. 2016. 112 f. Dissertação (Mestrado em processos industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2016.

TURLAND, D. Do compression set results measure up? **Sealing Technology**, v. 2010, n. 12, p.11-13, dez. 2010.

TORMENTO, L. A. **Químicos para a indústria da borracha**. 5. ed. LT Químicos: São Paulo, 2019.

VEDABRÁS, R. **Vedabrás**: manual prático de vedação. 5. ed. Retentores Vedabrás: São Paulo, 2012.

WALLAUER, F. A. **Estudo e avaliação da adição de cinza de casca de arroz à borracha EPDM**. 2011. 39 f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2011.