

Obtenção e caracterização comparativa de quatro diferentes composições elastoméricas baseadas em uma matriz única de estireno-butadieno

doi.org/10.35819/scientiatec.v9i1.4159

Agmar José de Jesus Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
(agmarster@gmail.com)

Resumo: Em um trabalho prático de uma disciplina do curso de especialização em processamento de plásticos e borrachas do IMA/UFRJ, quatro diferentes formulações elastoméricas foram preparadas utilizando para tal uma mesma matriz de estireno-butadieno (SBR) e um único procedimento experimental, mas variando-se a carga utilizada em cada composição. As cargas utilizadas foram cinza da casca de arroz, silicato (mica) e carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo uma das composições correspondente ao SBR puro. O objetivo global do trabalho foi verificar a importância da composição das misturas elastoméricas, assim como analisar o efeito das diferentes cargas nas propriedades reológicas e mecânicas finais do material. As diferentes misturas foram feitas em misturador aberto de rolos e seguindo a norma ASTM D 3182. Após a vulcanização em uma prensa, as composições obtidas foram avaliadas com relação às propriedades reométricas de cura e propriedades mecânicas de resistências à tração e ao rasgamento, além da dureza (Shore A), cada qual conforme a sua respectiva norma ASTM. Foi verificado que o pó da casca de arroz e a mica exerceram os melhores efeitos reforçantes, uma vez que promoveram os maiores incrementos nos valores de módulo elástico e dureza Shore A, conferindo assim melhor desempenho mecânico ao artefato.

Palavras-chave: SBR; Composições elastoméricas com cargas inorgânicas; Propriedades mecânicas.

Obtention and comparative characterization of four different elastomeric compositions based on a single styrene-butadiene matrix

Abstract: In a practical work of a discipline of the specialization course in plastics and rubber processing at IMA/UFRJ, four different elastomeric formulations were prepared using a single styrene-butadiene (SBR) polymeric matrix and the same general experimental procedure, but varying the type of filler in each composition. The fillers were rice husk powder, silicate (mica) and calcium carbonate (CaCO_3), being one of the compositions corresponding to the pure SBR matrix. The overall goal of the work was to verify the importance of the elastomeric compositions, as well as to analyze the effect of the different type of fillers on the rheological and mechanical properties of the material. The different compositions were yielded in an open roller mixer, according with the ASTM D 3182 standard recommendations. After vulcanization in a press, the compositions were evaluated in relation to the curing rheometric properties and mechanical properties (tensile and tear strengths), in addition to hardness (Shore A), each of them according to the corresponding ASTM standards. It was verified that the rice husk powder and mica resulted in the best reinforcing effects, since that these fillers promoted the major increments in the values of elastic modulus and Shore A hardness, thus contributing to the better mechanical performance to the respective artifacts.

Keywords: SBR; Elastomeric compositions with inorganic fillers; Mechanical properties.

INTRODUÇÃO

Os elastômeros (ou borrachas) são um grupo de materiais poliméricos importantes para os processos de fabricação de muitos ramos da indústria moderna, incluindo a automobilística, calçadista, construção civil, aeroespacial, biomédica, eletromecânica, entre outras (MORTON, 1987; ROCHA *et al.*, 2003; GUJEL, 2016).

O elastômero de origem natural mais conhecido é a borracha natural (NR) (MORTON, 1987; ROCHA *et al.*, 2003). Os de origem sintética incluem o copolímero de estireno-butadieno (SBR), o polibutadieno (BR), o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), a borracha nitrílica (NBR), o policloropreno (CR) (ou neoprene), a borracha clorobutil (CIIR), as borrachas de silicone, e outros (GUJEL, 2016; MANO e MENDES, 1999; COELHO *et al.*, 2011, OLIVEIRA e VIRGOLINO, 2004; MARTINS *et al.*, 2008; CANEVAROLO JR., 2002; MORTON, 1989).

Teoricamente os elastômeros são polímeros (materiais macromoleculares) que exibem elasticidade à temperatura ambiente (CANEVAROLO JR., 2002). Estes materiais são encontrados geralmente na forma de composições elastoméricas, as quais podem apresentar uma ampla janela de propriedades (MANO e MENDES, 1999; CALLISTER, 2002; AMARAL, 2010). Por exemplo, um elastômero tem a capacidade de aceitar grandes deformações (> 200% até 700%), mantendo boa resistência mecânica e módulo elástico quando deformando e, em seguida, consegue recuperar suas dimensões originais rapidamente assim que a esforço mecânico é retirado (AKCELRUD, 2007; CANEVAROLO JR., 2002; ROCHA *et al.*, 2003). Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química de suas moléculas e a sua característica viscoelástica, na qual o material se comporta simultaneamente como um sólido elástico e um fluido viscoso (CANEVAROLO JR., 2002; SILVA *et al.*, 2016; SILVA e COSTA, 2019).

Apesar de suas propriedades viscoelásticas intrínsecas, para garantir um bom e adequado desempenho dos materiais elastoméricos (e de seus artefatos), estes geralmente não são utilizados em sua forma pura, mas sim combinados com outros componentes diversos, originando as formulações (ou composições) elastoméricas (ROCHA *et al.*, 2003; COELHO *et al.*, 2011; OLIVEIRA e VIRGOLINO, 2004; MARTINS *et al.*, 2008).

As propriedades das composições elastoméricas são originadas de combinações químicas contendo elastômeros, substâncias químicas e aditivos, os

quais originam a formulação, além do tipo de processo de vulcanização e equipamentos escolhidos (ROCHA *et al.*, 2003; AMARAL, 2010; GUJEL, 2016; RABELLO, 2000, BLASS, 1985). A seleção do tipo e proporção dos componentes a serem combinados dependente das propriedades que se almeja obter nos artefatos, além de ser fundamental considerar também as condições de serviço às quais os mesmos serão submetidos (CALLISTER, 2002; SERRANO, 1994; RABELLO, 2000; GUJEL, 2016). Algumas das propriedades requeridas em compostos poliméricos são: dureza, resistência à tração e alongamento na ruptura, resistência ao rasgamento, módulo elástico, deformação permanente sob compressão (fluência), resiliência, resistência à abrasão, ao calor, ao ozônio e radiação ultravioleta (UV), a fluídos (água, óleos, combustíveis), a ácidos e bases, além de características dielétricas e impermeabilidade (ROCHA *et al.*, 2003, CALLISTER, 2002).

Conforme relatado por GUJEL, (2016) e ROCHA *et al.*, (2003), uma formulação elastomérica geralmente contém os seguintes componentes:

- Elastômero: é a matriz polimérica, a qual é escolhida de acordo com as propriedades químicas exigidas, como resistência a solventes, a óleos, ao ozônio e a produtos químicos;
- Agentes de vulcanização: substâncias cuja função é realizar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, fornecendo a estrutura tridimensional final da borracha e as propriedades físico-químicas almejadas;
- Aceleradores: são substâncias que reduzem o tempo de vulcanização, melhorando as propriedades físicas e a resistência ao envelhecimento das composições elastoméricas;
- Ativadores: acentuam a ação dos aceleradores, aumentando a velocidade do processo de vulcanização;
- Retardadores: são substâncias que podem reduzir a atividade dos aceleradores (retardamento do início da vulcanização), sem afetar as propriedades do vulcanizado;
- Antidegradantes: são substâncias que atuam retardando o envelhecimento do produto final, tais como os antioxidantes e os antiozonantes;
- Auxiliares de processo: são ácidos graxos, sais de ácidos graxos ou derivados destes. Atuam facilitando a incorporação de grandes quantidades de carga, além de facilitar as operações de processamento, tais como mistura, calandragem, extrusão e moldagem, reduzindo os custos de produção;

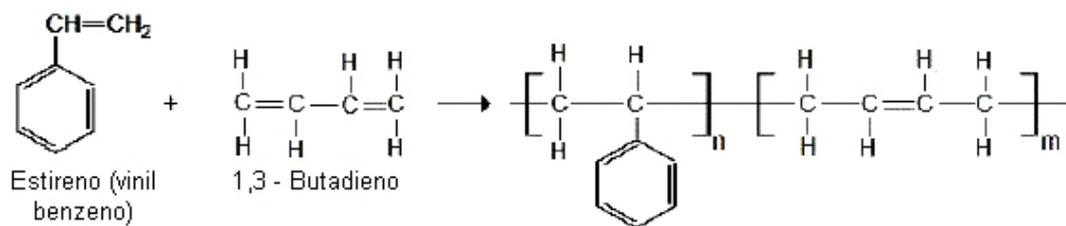
- Cargas: são compostos usados para reduzir os custos sem afetar as propriedades mecânicas do artefato (cargas inertes ou de enchimento), ou para reforçar as propriedades físicas do mesmo (cargas reforçantes);

- Plastificantes: atuam no processamento reduzindo a viscosidade durante a mastigação, a fim facilitar a incorporação dos demais componentes da formulação.

Além destas, outras substâncias com funções ainda mais específicas como, por exemplo, retardadores de chama e agentes de expansão (RABELLO, 2000), podem ser adicionados. O teor de cada componente de uma formulação elastomérica é expresso em *phr*, do inglês “*parts per hundred rubber*”, o que significa partes por cem de borracha, ou seja, para cada 100 *phr* de elastômero se define o teor em *phr* de cada aditivo a ser utilizado (GUJEL, 2016; ROCHA *et al.*, 2003).

A borracha de estireno-butadieno (SBR) é um copolímero oriundo da união dos monômeros de estireno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) e de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), tal como pode ser visto no esquema reacional da Figura 1. Conforme CAETANO, (2020), esta é uma borracha de uso geral, uma vez que possui boa resistência à abrasão. Sua resistência a agentes atmosféricos, tais como luz solar ou ultravioleta, oxigênio e ozônio, é moderada. Não é resistente à chama. Apresenta uma moderada resistência química a ácidos orgânicos, álcoois, cetonas e aldeídos, não sendo recomendada para ácidos fortes e concentrados ou hidrocarbonetos.

Figura 1. Ilustração da reação química de obtenção da borracha de SBR.



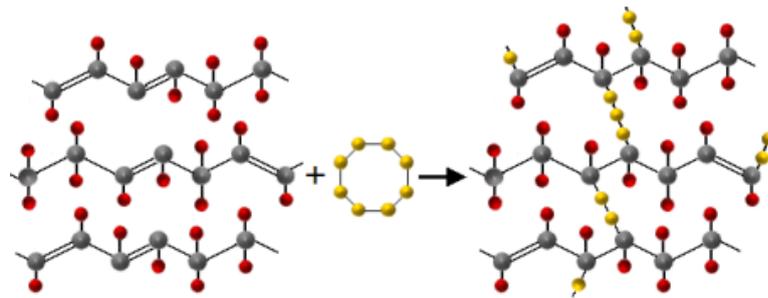
Fonte: Adaptado de CAETANO, (2020).

Entre as borrachas sintéticas, o SBR é utilizado em maior quantidade (cerca de 36%) (CAETANO, 2020). É aplicado em pneumáticos, correias, tubos e mangueiras, componentes para calçados, tapetes, pavimentos, artigos industriais diversos, etc. A sua popularidade advém, não somente de um conjunto de boas propriedades gerais, como também de um preço mais baixo comparativamente aos demais elastômeros. Adicionalmente, permite a fabricação de composições com um amplo leque de

propriedades físico-mecânicas (ROCHA *et al.*, 2003; CAETANO, 2020). De um modo geral, existem aplicações de composições de SBR para os mais diversos fins (AMARAL, 2010). Por exemplo, pequenas variações na quantidade de carga, ou no tipo destas pode causar mudanças significativas nas propriedades físicas da composição (ROCHA *et al.*, 2003, AMARAL, 2010). Também podem ser alteradas outras variáveis, tais como o teor de plastificantes, ativadores e/ou aceleradores e agentes de vulcanização, além da configuração do equipamento de processamento (RABELLO, 2000; BLAS, 1985, ROCHA *et al.*, 2003).

Devido às duplas ligações do butadieno, o copolímero de SBR pode ser vulcanizado, por exemplo, com enxofre, formando ligações cruzadas (AMARAL, 2010), ou seja, ligações entre moléculas lineares, produzindo redes tridimensionais com alta estabilidade, tal como exemplificado no esquema da Figura 2. A borracha não vulcanizada em geral não possui muita resistência mecânica, não mantém a sua forma após uma grande deformação e pode ser também muito pegajosa (GUGEL, 2016). A formação das ligações cruzadas é, portanto, uma das condições essenciais para garantir boas propriedades elásticas da borrachas e seus compostos (GUJEL, 2016; ROCHA *et al.*, 2003, CAETANO, 2020).

Figura 2. Representação genérica do processo de vulcanização da borracha.



Fonte: Adaptado de CAETANO, (2020).

Tendo em vista a importância da atividade experimental e de seu uso como recurso didático no ensino de conhecimentos químicos e correlatos, como de ciência e tecnologia de polímeros, e levando em consideração a grande abrangência e versatilidade do elastômero de SBR e suas composições do ponto de vista de sua processabilidade e aplicações industriais, este trabalho, o qual se originou de uma atividade prática do curso de Especialização em Processamento de Plásticos e

Borrachas do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), teve por objetivo avaliar, através da análise de propriedades reológicas e mecânicas, o efeito de diferentes cargas (cinza de casca de arroz, mica e carbonato de cálcio) na composição de quatro misturas elastoméricas à base de SBR.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A Tabela 1 apresenta a relação dos materiais que foram utilizados para produzir as misturas (composições elastoméricas) deste trabalho. Tais misturas foram preparadas em um misturador de rolos *Berstorff*, seguindo os procedimentos da norma ASTM D 3182 (ASTM D 3182, 2006), a uma temperatura média de $45,85 \pm 1,85$ °C e utilizando velocidades dos rolos anterior e posterior igual a 24,3 rpm (rotações por minuto), por aproximadamente 30 minutos.

Tabela 1. Componentes das formulações elastoméricas (em partes por 100 de borracha).

Componentes das formulações	Função	phr
Poli(butadieno-estireno) (SBR) estendido em óleo	Matriz elastomérica	137,5
Óxido de Zinco	Ativador	3
Ácido esteárico	Ativador	1
TBBS ou <i>N</i> -t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida	Acelerador	1,38
Enxofre	Agente de cura	1,75
Mica, CaCO ₃ , cinzas de casca de arroz	Cargas	20

Fonte: Autor (2020).

Métodos

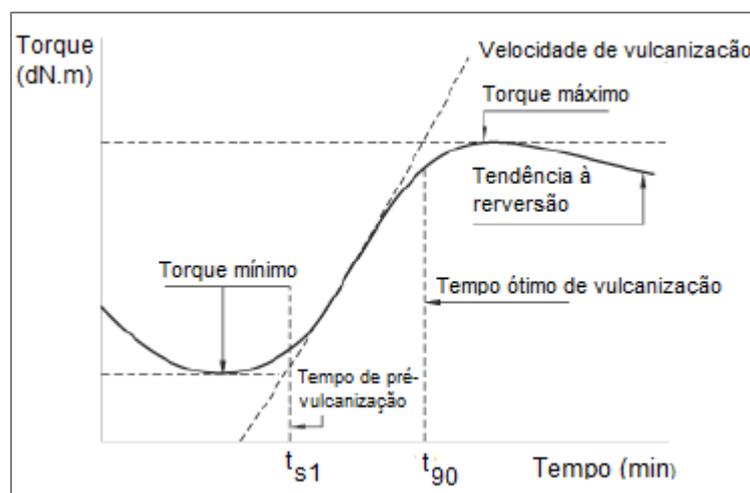
Após a obtenção das misturas, as etapas de preparação e avaliação das composições elastoméricas foram organizadas em três subseções, ou seja, 2.2.1 (reometria de cura), 2.2.2 (moldagem por compressão) e 2.2.2 (avaliação de propriedades mecânicas), as quais estão detalhadas a seguir.

Reometria de cura

As propriedades reométricas de cura das composições (parâmetros de cura) são muito úteis para avaliar as características da vulcanização de um composto à base de material borrachoso. Um reômetro consiste essencialmente de dois pratos metálicos que são aquecidos e um registrador de torque *versus* tempo. No ensaio de reometria a amostra é colocada em uma cavidade termicamente regulada, e é feita a medida do torque de resistência do composto borrachoso frente a uma oscilação de baixa amplitude do rotor.

Neste trabalho, a técnica de reometria de cura foi realizada tendo por base as orientações da norma ASTM D 2084 (ASTM D 2084, 2006). Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório (*Rheometer ODR 2000*) da fabricante *Alpha Technologies*, à temperatura de 160 °C, arco (amplitude de deformação) de 1° e frequência de 1,67 Hz. Para este experimento foi utilizada uma amostra de aproximadamente 5 g do material inicial (não vulcanizado). A curva reométrica obtida, tal como a do modelo representado na Figura 3, forneceu os seguintes parâmetros:

Figura 3. Curva reométrica ilustrativa do comportamento do torque *versus* tempo.



Fonte: Adaptado de AMARAL (2010).

- Torque mínimo (T_{min}): equivalente à viscosidade das composições à temperatura de vulcanização considerada;
- Torque máximo ($T_{máx}$): equivalente ao módulo do vulcanizado;

- Tempo de pré – vulcanização (t_{s1}): representa o início da vulcanização, e corresponde ao tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 1 lbf.in quando se usa um arco de 1°;
- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}): é o tempo necessário para o elastômero atingir 90% do torque máximo, conforme a Equação 1 (ROCHA *et al.*, (2003):

$$t_{90} = T_{máx} + [(T_{máx} - T_{mín}) \times 0,9] \quad \text{Equação (1)}$$

Moldagem por compressão e preparo de corpos de prova

A moldagem por compressão foi a técnica de processamento utilizada para vulcanizar as composições de SBR e dar forma ao produto (artefato). Neste processo são utilizados moldes metálicos aquecidos, com controle de pressão e temperatura. O calor e a pressão implementados promovem a cura e a moldagem da composição (BLASS, 1985; HILLS, 1971).

Para a realização da moldagem por compressão e preparo de corpos de prova foram utilizados os equipamentos: prensa hidráulica de bancada, com aquecimento elétrico resistivo, modelo C, nº 33000-062 (Fred S. Carver Inc, USA); molde para ensaio de tração; molde para ensaio de rasgamento; e prensa para cortes juntamente com cunhos (*Parabor* Ltda.).

Os parâmetros para esta etapa foram determinados anteriormente, tendo por base a análise feito no reômetro de disco oscilatório (ODR). Assim, a temperatura de moldagem foi fixada em 160 °C, e o tempo de moldagem, compatível com o t_{90} , foi de 28 minutos. O tempo estabelecido é o que corresponde a 90% de cura da composição, pois é o tempo no qual se obtém as melhores propriedades mecânicas, evitando assim um tempo excessivo de cura, o qual poderia causar um aumento também excesso da quantidade de ligações cruzadas.

Propriedades mecânicas

Os ensaios em materiais elastoméricos, puros ou em composições, assim como nos polímeros tradicionais, são necessários para se conhecer as propriedades destes, tais como propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, entre outras.

Para tanto, torna-se necessário realizar ensaios que assegurem tanto um

processamento uniforme das composições quanto a qualidade desejada dos produtos finais. No caso dos elastômeros, a escolha do conjunto de ensaios depende das características e da complexidade das composições, bem como da disponibilidade de equipamentos. Alguns destes testes, as quais foram realizados no trabalho em questão, foram os ensaios de dureza e de resistência à tração e ao rasgamento, descritos a seguir.

A determinação da resistência à tração a foi feita de acordo com a norma DIN 53504 (DIN 53505, 1988), utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 3000, com célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das garras de 20 cm/min. Os corpos de prova foram cortados de acordo com o tipo S1 descrito na norma, com formato de gravata borboleta. Das curvas de tensão-deformação geradas foram obtidos os resultados de resistência à tração, módulo elástico e alongamento na ruptura das quatro composições avaliadas.

A determinação da resistência ao rasgamento foi feita de acordo com a norma ASTM D 624 (ASTM D 624, 2000) e utilizando-se o mesmo equipamento do ensaio de resistência à tração (máquina universal de ensaio EMIC, modelo DL 3000, célula de 20 kN). Os corpos de prova utilizados foram preparados de acordo com o modelo C, descrito na norma. Para estes testes a velocidade de separação das garras foi de 50 cm/min.

A determinação da dureza *Shore A* foi feita pelo uso da norma ASTM D 2240 (ASTM D 2240, 2005), utilizando para tal um Durômetro Shore modelo A-2 (*Shore Instrument and MFG Co*). Foram feitas 5 medidas em diferentes partes dos corpos de prova de 6 mm de espessura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Preparação das misturas de SBR em misturador aberto

O experimento foi iniciado com a limpeza dos cilindros com pano umedecido em álcool. Após essa assepsia inicial, os cilindros foram também pré-alimentados com uma pequena carga de borracha natural enquanto eram rotacionados, o que garante a eliminação de resíduos remanescente de outros processamentos. Finalizada essa limpeza, foram então realizadas as etapas de 1 a 5.

1ª etapa. Acrescentou-se a borracha de SBR estendida em óleo entre os rolos, utilizando uma abertura entre eles de 1,15 mm, por um tempo de sete minutos. Nesse tempo foram feitos cortes alternados das extremidades até o meio do artefato para que houvesse a homogeneização completa (mastigação do material).

2ª etapa. Após os sete minutos de mastigação, acrescentou-se o enxofre por dois minutos, mantendo-se a abertura dos rolos em 1,15 mm. Durante esse tempo foram feitos cinco cortes no material para que houvesse uma boa incorporação do agente de cura na borracha, homogeneizando o composto.

3ª etapa. Após os dois minutos de homogeneização do enxofre foi acrescentado o ácido esteárico, por mais dois minutos, sendo feitos mais dois cortes da borracha visando promover a homogeneização.

4ª etapa. Após os dois minutos de homogeneização do enxofre, a carga foi acrescentada, durante um tempo de dez minutos, sendo a metade da adição de carga (10 phr) feita nos primeiros cinco minutos, utilizando uma abertura entre os cilindros ajustada em 1,25 mm, e aplicando um corte de cada lado a cada meio minuto de homogeneização. Após os primeiros cinco minutos foi acrescentada a outra metade da carga (10 phr), ajustando a abertura entre os cilindros para 1,40 mm, e aplicando novamente um corte de cada lado a cada meio minuto de homogeneização.

5ª etapa. Após a homogeneização total da carga acrescentou-se óxido de zinco + TBBS durante cinco minutos, mantendo-se a abertura dos cilindros em 1,40 mm. Nesse tempo foram aplicados seis cortes, sendo três de cada lado. Em seguida, a abertura do cilindro foi diminuída para 0,8 mm, por dois minutos, com o intuito de compactar os aditivos e homogeneizá-los na borracha. Nesse tempo foi feito mais um corte de cada lado. Por fim, a abertura do cilindro foi aumentada para 2 mm e a composição foi homogeneizada nos cilindros pelo tempo de um minuto. Esta última operação foi então repetida quatro vezes para que fosse garantida uma boa homogeneização final.

Ao término desta operação foi feita novamente a limpeza dos cilindros para preservação do equipamento. Em seguida foi feita a pesagem do material. A massa inicial de uma das amostras, de 164,63 g, apresentou um valor final de 164,26 g, isto é, 0,37 gramas foram perdidos no processo de mastigação e homogeneização da composição. Uma das amostras obtidas pode ser vista na Figura 4, onde as setas em vermelho indicam o sentido da orientação final das cadeias. Esse procedimento foi repetido tanto para a composição de SBR puro quanto para as demais, isto é, SBR

+ mica, SBR + CaCO₃ e SBR + cinzas de casca de arroz.

Figura 4. Aspecto da mistura do elastômero de SBR com mica e aditivos, logo após os processos de mastigação e homogeneização.



Fonte: Autor (2020).

As amostras foram então acondicionadas em uma geladeira para relaxamento de cadeias, durante uma semana. Após este tempo as composições de SBR foram encaminhadas para as etapas de avaliação do comportamento reológico de cura e das propriedades físico-mecânicas das mesmas através da análise de resultados de testes de tração, rasgamento e de dureza Shore A.

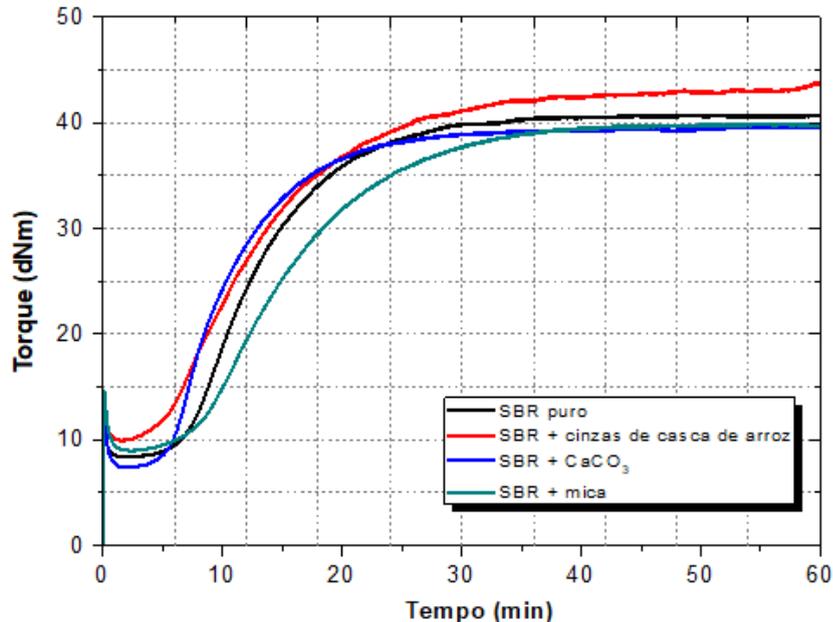
Determinação de parâmetros de cura

O gráfico da Figura 5 apresenta as curvas de torque *versus* tempo para as quatro composições de SBR avaliadas. A partir deste gráfico foram calculados, com uso da Equação 1, os valores de torque a 90% de vulcanização (t_{90}) (tempo ótimo), os quais foram utilizados posteriormente nas etapas de moldagem por compressão das composições de SBR, na temperatura em que foi realizado o teste reométrico.

A partir do gráfico da Figura 5 foram retirados também os valores de torque máximo ($T_{máx}$), torque mínimo ($T_{mín}$), variação de torque (ΔM) e de tempo de pré-vulcanização (t_{s1}). Esses valores foram então sintetizados na Tabela 2. O tempo de pré-vulcanização (t_{s1} , segurança de processamento), está relacionado ao valor, em

minutos, correspondente a uma unidade de torque acima do torque mínimo, para o arco de 1°.

Figura 5. Curvas reométricas obtidas para as diferentes composições de SBR vulcanizadas.



Fonte: Autor (2020).

Tabela 2. Valores de torque máximo ($T_{m\acute{a}x}$), torque mínimo ($T_{m\acute{i}n}$), variação de torque (ΔM), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e tempo de ótimo de vulcanização (t_{90}).

Composição	t_{90} (min)	t_{s1} (min)	$T_{m\acute{a}x}$ (dN.m)	$T_{m\acute{i}n}$ (dN.m)	ΔM
SBR puro	23,02	6,18	40,78	8,34	32,44
SBR + Cinza de Casca de Arroz	27,23	4,34	43,85	9,93	33,92
SBR + CaCO ₃	20,06	5,22	39,66	7,36	32,3
SBR + Mica	28,01	6,08	39,93	8,94	30,99

Fonte: Autor (2020).

Com relação aos dados apresentados na Figura 5, o primeiro parâmetro fundamental a ser debatido é o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}). Para todas as composições, observa-se que nos primeiros minutos de ensaio, a viscosidade diminuiu, causando reduções no torque. Em seguida, com o aumento do tempo de ensaio, o comportamento elástico se tornou dominante e, conseqüentemente, observaram-se elevações no torque, evidenciado a formação das ligações cruzadas nas

composições. As composições de SBR + CaCO₃ e SBR + cinza de casca de arroz apresentaram os menores valores de t_{s1} . Tal fato indica que nestas duas composições o início da vulcanização ocorreu mais rapidamente do que nas demais. No entanto, esse resultado não significa que estas composições serão as que irão obter a cura da maior parte do material em menor tempo, uma vez que essa cinética pode mudar ao longo do tempo de ensaio, como será visto a seguir.

Analisando agora o conjunto de dados apresentados na Figura 5 e na Tabela 2, é possível discutir outro parâmetro de grande relevância, isto é, o t_{90} (ou tempo ótimo de vulcanização). Observou-se que as cargas de mica e de cinzas da casca de arroz originaram composições com valores mais altos de t_{90} em comparação à carga de CaCO₃ e também ao SBR puro. Isto significa que a mica e a cinza da casca de arroz são melhores no sentido de permitir um maior tempo de processo destas composições, por exemplo, em processamentos com extrusoras. Por outro lado, a carga de CaCO₃ apresentou o menor tempo de cura de 90% das ligações, indicando uma cinética de cura mais acelerada, ou seja, esta carga seria a melhor em termos de otimização do tempo do processo.

Com relação ao torque máximo ($T_{máx}$), as cargas de mica e CaCO₃ geraram valores de $T_{máx}$ muito similares ao torque máximo da goma pura e, ao mesmo tempo, inferiores ao $T_{máx}$ da composição de SBR + cinza de casca de arroz, evidenciando um maior nível de reforço para carga de cinza de casca de arroz em relação às demais. No caso de uso do CaCO₃ comparativamente à mica, o carbonato resultou em uma composição com $T_{máx}$ ligeiramente inferior em relação ao $T_{máx}$ da composição de SBR + mica provavelmente porque o CaCO₃ tem um caráter mais de enchimento do que de reforço quando comparado à mica.

A composição de SBR puro, apesar de ter um $T_{máx}$ compatível com aqueles das composições de SBR + mica e SBR + CaCO₃, apresentou baixos valores de propriedades mecânicas (módulo elástico e dureza, discutidos adiante, no subitem 3.4), pelo fato de não conter carga. Ou seja, as propriedades mecânicas das composições, além de serem dependentes da vulcanização gerada, são fortemente dependentes também da carga adicionada, entre outros fatores.

O uso da carga de cinza de casca de arroz produziu um material com o maior valor de $T_{máx}$ entre as demais, isto é, 43,85 dN.m, o que se deve certamente ao estabelecimento de um maior número de ligações cruzadas. Contudo, a curva de torque deste material indicou também que ele pode continuar curando após o $T_{máx}$, o

que ocorre devido ao fenômeno conhecido como “*marching cure*”, ou “cura progressiva”, o qual geralmente está associado à quebra de ligações polissulfídricas e posterior formação de ligações cruzadas com menor quantidade de átomos de enxofre, porém, aumentando o número total de ligações cruzadas com cadeias poliméricas (RAMOS, 2015; GOBBI, 2019). Tal fato demandaria cuidados adicionais caso esta composição fosse ser aplicada para produção futura de um artefato.

Com relação às curvas de torque das demais composições, a existência de platôs de torque após os respectivos t_{90} é indicativo de que os materiais estavam suficientemente curados, ou seja, foram estabelecidas redes reticuladas estáveis.

Moldagem por compressão e obtenção de corpos de prova

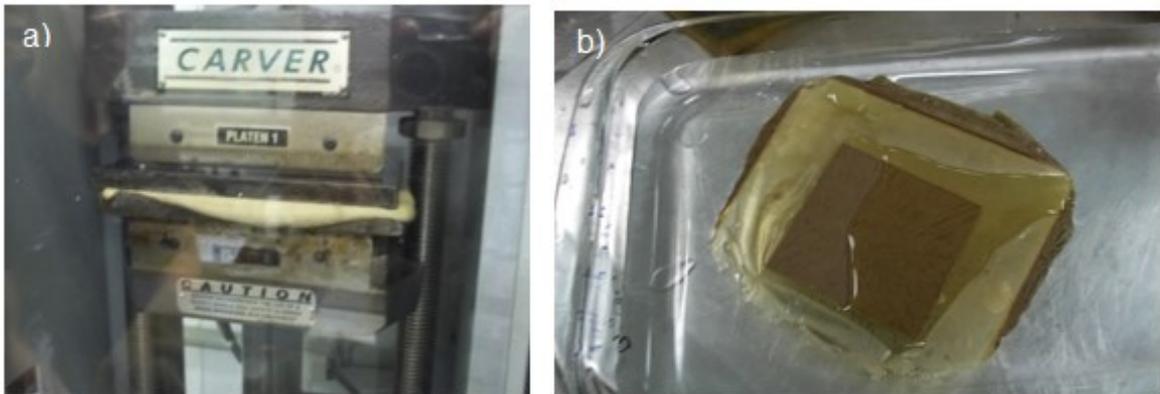
Após a fase de mistura (subitem 3.1), as composições de SBR obtidas foram moldadas em uma prensa e cunhadas com o auxílio de cunhos específicos para o preparo de corpos de prova para ensaios de tração e de rasgamento. As composições foram cunhadas no sentido em que passaram pelo misturador, pois este é o sentido final de orientação das cadeias poliméricas, as quais, por conta do processo, se posicionam na direção longitudinal ao fluxo de saída da massa polimérica do misturador. Para acessar as propriedades mecânicas do material de maneira adequada, é importante cortar os corpos de prova de forma que a força aplicada nos testes possa acompanhar a direção da orientação das cadeias.

Para realizar a moldagem por compressão das misturas de SBR, as placas da prensa foram inicialmente aquecidas até 160 °C. É importante que a temperatura esteja uniforme em todo o molde para que as composições possam ser moldadas e vulcanizadas adequadamente.

Após a estabilização da temperatura em 160 °C, a massa de cada uma das composições foi moldada nas mesmas condições, sendo uma por vez. Para tal, foram cortados das misturas pedaços com cerca de 20 g, os quais eram inseridos dentro do molde com dimensões 80 mm x 80 mm x 1,5 mm e submetidos a uma pressão de 15 Ton (tonelada-força). Durante o aquecimento e vulcanização do material dentro do molde (Figura 6a), eram realizados processos de degasagem, no quais a pressão era aliviada a zero e novamente retomada a 15 Ton, sendo este processo repetido por 10 vezes e, por fim, mantida a pressão em 15 Ton por um tempo de cerca de 28 minutos de processamento, o qual corresponde ao t_{90} encontrado no ensaio reômetro. Ao

término deste tempo o molde era descomprimido e retirado da prensa. Os artefatos eram retirados do molde e inseridos em um recipiente com água a temperatura ambiente (Figura 6b), encerrando a cura.

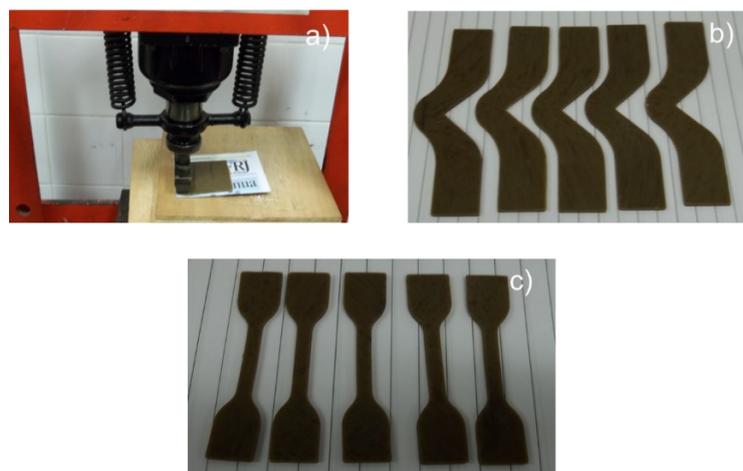
Figura 6. a) Moldagem por compressão de uma das composições de SBR. b) Resfriamento.



Fonte: Autor (2020).

Em seguida, os artefatos (placas de SBR) foram levados para a prensa de cortes (Figura 7a). Das placas de SBR foram cortados 5 corpos de prova para ensaios de rasgamento (Figura 7b) e outros 5 para ensaios de tração (Figura 7c). Todos os corpos de prova foram cortados de forma que a força aplicada nos testes pudesse acompanhar o sentido de orientação das cadeias.

Figura 7. Prensa para cortes dos corpos de prova de tração e rasgamento (a). Corpos de prova de rasgamento (b) e de tração (c).



Fonte: Autor (2020).

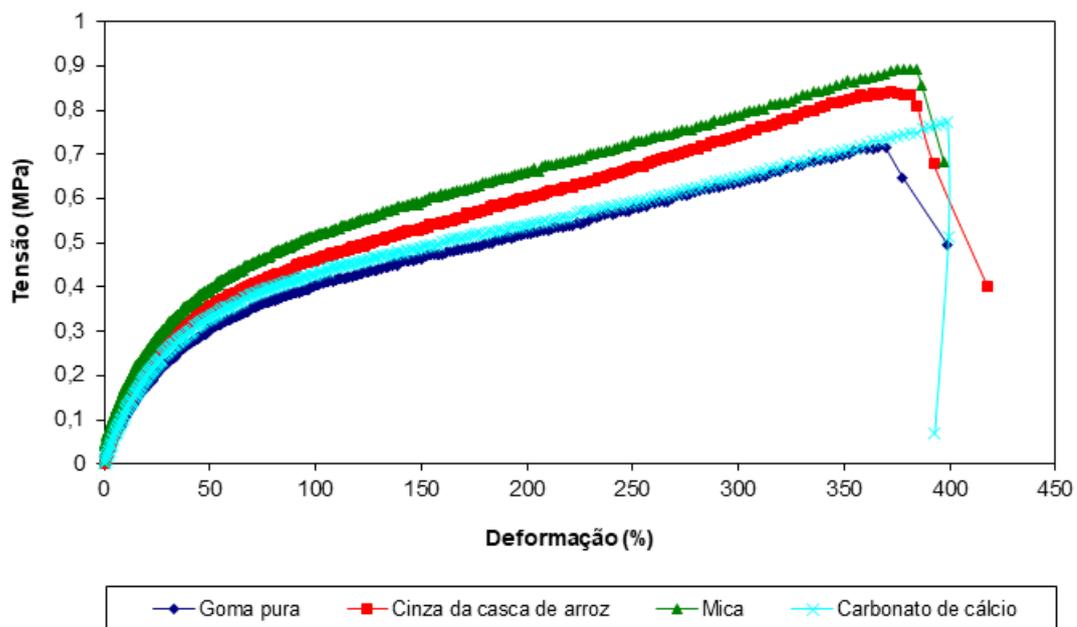
Os corpos de prova assim obtidos seguiram então para a etapa de

caracterização das propriedades mecânicas de dureza, de resistência à tração e de resistência ao rasgamento.

Avaliação de propriedades mecânicas

A Figura 8 apresenta as curvas de tensão-deformação em tração uniaxial das quatro composições de SBR avaliadas. A partir destas curvas foram obtidos os valores das propriedades mecânicas de módulo de elasticidade a 100% e 300% de deformação, assim como a tensão e o alongamento na ruptura, tal como pode ser verificado na Tabela 3.

Figura 8. Curvas de tensão *versus* deformação das diferentes composições de SBR.



Fonte: Autor (2020).

A Tabela 4, por sua vez, apresenta os resultados de energia de ruptura, de resistência ao rasgamento e de dureza Shore A das quatro composições de SBR avaliadas.

A análise das curvas de tensão-deformação em tração uniaxial da Figura 8 e dos resultados das Tabelas 3 e 4, indicou inicialmente que todas as composições apresentaram módulos elásticos a 100% e 300% (Tabela 3) superiores ao módulo da goma pura, assim como exibiram também os maiores valores de energia de ruptura e de resistência ao rasgamento (Tabela 4). Além disso, percebeu-se que as

composições de SBR + pó de casca de arroz e de SBR + mica levaram aos maiores valores de dureza Shore A (Tabela 4), evidenciando desta forma o efeito das cargas sobre a matriz elastomérica.

Com base nestes resultados foi possível inferir que, caso o objetivo seja obter um artefato com baixa rigidez, estas duas composições (SBR + pó de casca de arroz e de SBR + mica) não seriam ideais, porém, se diferentemente o interesse for uma peça com maior exigência de rigidez em baixas ou altas deformações, elas seriam as composições mais adequadas.

Tabela 3. Resultados de propriedades mecânicas dos ensaios de tensão-deformação em tração uniaxial.

Composições de SBR	Módulo Elástico a 100% (MPa)	Módulo Elástico a 300% (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
SBR puro	0,40 ± 0,03	0,63 ± 0,01	0,71 ± 0,03	366 ± 11
SBR + cinza de casca de arroz	0,46 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,84 ± 0,05	381 ± 43
SBR + mica	0,51 ± 0,02	0,79 ± 0,03	0,90 ± 0,03	381 ± 27
SBR + CaCO ₃	0,45 ± 0,01	0,68 ± 0,02	0,77 ± 0,04	396 ± 28

Fonte: Autor (2020).

Tabela 4. Valores de energia de ruptura, resistência ao rasgamento e dureza Shore A de todas as composições avaliadas.

Composições de SBR	Energia de ruptura (N.mm)	Resistência ao Rasgamento (N/mm)	Dureza Shore A
SBR puro	323 ± 21	6,77 ± 0,71	23 ± 0,5
SBR + cinza de casca de arroz	415 ± 65	7,45 ± 0,76	27 ± 0,4
SBR + mica	413 ± 29	8,67 ± 0,91	26 ± 0,3
SBR + CaCO ₃	383 ± 41	4,38 ± 0,35	25 ± 0,4

Fonte: Autor (2020).

Adicionalmente, é possível observar que a composição de SBR + mica gerou o maior desempenho mecânico de todas as composições, em termos de módulo elástico (0,51 ± 0,02 MPa e 0,79 ± 0,03 MPa, a 100 e 300% de deformação, respectivamente). Esse comportamento pode ser identificado tanto nos dados da Tabela 3 quanto pela

observação das curvas da Figura 7, na qual a curva em verde (mica) se destaca das demais, apresentado maiores tensões de ruptura e módulo ao longo de toda a faixa de deformação avaliada.

A composição de SBR + casca de arroz gerou também um material com o segundo t_{90} mais alto (27,23 min) (Tabela 2), além de maiores valores de torque máximo (43,85 dN.m) (Tabela 2) e dureza Shore A ($27 \pm 0,4$) (Tabela 4). Contudo, não superou a composição de SBR + mica em termos de módulo elástico a 100% e 300% (SBR + casca de arroz: $0,46 \pm 0,01$ MPa e $0,73 \pm 0,02$ MPa, a 100 e 300% de deformação, respectivamente). Além disso, o SBR + mica também apresentou o segundo maior valor de dureza Shore A ($26 \pm 0,3$).

Dessa forma, foi possível inferir que essas duas composições (SBR + mica e SBR + cinza de casca de arroz) tiveram os melhores desempenhos finais em termos de propriedades tanto reológicas quanto mecânicas (considerando valores de módulo elástico em baixas ou altas deformações).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As composições de SBR com diferentes cargas foram obtidas com sucesso e foi possível ver que as cargas de fato exercem um forte efeito sobre as propriedades reológicas e mecânicas finais do elastômero vulcanizado.

O pó da casca de arroz e a mica exerceram os melhores efeitos reforçantes, ou seja, promoveram os maiores aumentos do módulo elástico a 100% e 300% e de dureza Shore A, gerando composições com melhor desempenho mecânico.

Por fim, com relação ao caráter pedagógico, o trabalho desenvolvido teve um impacto positivo na melhoria do processo de ensino e aprendizagem, uma vez que a atividade foi muito bem planejada e conduzida em um ambiente com infraestrutura laboratorial adequada e satisfatória. Assim, sua execução foi muito contributiva para a fixação do conhecimento científico relativo ao processamento de borrachas e sua vulcanização, previamente transmitidos em sala.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos de ciência dos polímeros**. Barueri: Editora Manole, 1ª Edição, 2007.
- AMARAL, G. F. B. **Utilização de compostos elastoméricos à base de SBR carregados com barita em aventais isolantes de raios X**. 2010. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, SP, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 3182**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets, EUA, 2006.
- _____. **ASTM D 2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.
- _____. **ASTM D 2084**: Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.
- _____. **ASTM D 624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.
- BLASS, A. **Processamento de polímeros**. Florianópolis: Editora UFSC, 2ª Edição, 1985.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 1ª Edição, 2002.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Editora Artliber, 2ª Edição, 2002.
- CATEANO, M. **CTB – Ciência e tecnologia da borracha**. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/>>. Acessado em 22 de abril de 2020.
- COELHO, D. B.; MARIANO, M. R.; ZINE, C. L. G.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 3, p. 204–209, 2011.
- MORTON, M. **Rubber technology**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 3rd Edition, 1987.
- ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2ª Edição, 2003.
- GUJEL, A. A. **Desenvolvimento e caracterização de composições elastoméricas de EPDM com redução no teor de óxido de zinco**. 2016. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, RS, 2016.

- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Bluncher, 2ª Edição, 1999.
- OLIVEIRA, M. G.; VIRGOLINO, M. H. Caracterização das propriedades reológicas e dinâmicas de composições de borracha natural com resíduo de EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 301–306, 2004.
- MARTINS, A. F.; NAPOLITANO, B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 147–152, 2002.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. (DIN) Prüfung von Kautschuk - Shore A und Shore D - Härte-Test – **DIN 53505**, Alemanha, 1988.
- HILLS, D. A. **Heat transfer & vulcanisation of rubber**. London: Applied Science Publishers, Ltd., 1971.
- RABELLO, M. S. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 1ª Edição, 2000.
- SERRANO, C. L. R. **Serragem de couro ao cromo como carga para composições elastoméricas de SBR**. 1994. 150 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Área de Concentração: Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 1994.
- SILVA, A. J. J.; BERRY, N. G.; COSTA, M. F. Structural and thermo-mechanical evaluation of two engineering thermoplastic polymers in contact with ethanol fuel from sugarcane. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 84–97, 2016.
- SILVA, A. J. J.; COSTA, M. F. Avaliação mecânica de materiais poliméricos utilizando indentação instrumentada (TII): Revisão de conceitos e estudo de caso. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 212–224, 2019.