



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

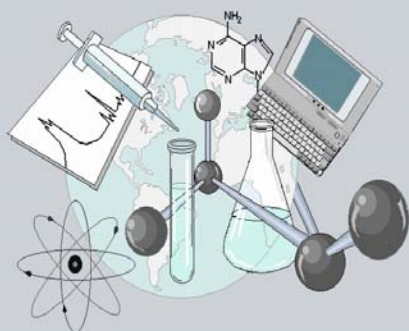
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE BLENDAS ELASTOMÉRICAS  
SBR-BR COM CARGAS PARTICULADAS NA FORMAÇÃO DE  
COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada por  
**Sandro Aurélio de Souza Venter** ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química do Departamento de  
Química do Centro de Ciências  
Exatas da Universidade Estadual de  
Maringá como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre  
em Química.

CE



Centro de  
Ciências Exatas

MARINGÁ, SETEMBRO/2003

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

V465e Venter, Sandro Aurélio de Souza  
Estudo da interação de blenda elastomérica SBR-BR com cargas particuladas na formação de compósitos / Sandro Aurélio de Souza Venter. - Maringá, PR : [s.n.], 2003.  
82 f. : il. color.

Orientador : Prof. Dr. Adley Forti Rubira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química Aplicada, 2003.

1. Pneu - Elastômeros - Sílica - Negro de fumo - Análises térmicas. 2. Pneu - Elastômeros - Sílica - Negro de fumo - Degradação. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química Aplicada. II. Título.

CDD 21.ed.542



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE BLENDAS ELASTOMÉRICAS SBR-BR COM  
CARGAS PARTICULADAS NA FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS**

**MESTRANDO : Sandro Aurélio de Souza Venter**  
**ORIENTADOR : Prof. Dr. Adley Forti Rubira**

**SUMÁRIO****Índice de Abreviaturas****Índice de Figuras****Índice de Tabelas****Resumo****Abstract****I – Introdução**

I.1 – Elastômeros.....	01
I.1.i – Polibutadieno.....	03
I.1.i.i – Borracha de Estireno-Butadieno.....	04
I.2 – Mastigação.....	05
I.3 – Vulcanização.....	06
I.4 – Cargas.....	06
I.4.i – Negro de Fumo.....	07
I.4.i.i – Sílica.....	11
I.5 – Reforço.....	13
I.6 – Degradação de Elastômeros.....	16
I.7 – Análises Térmicas.....	18
I.8 – Cálculo de Parâmetros Cinéticos.....	19

**II – Objetivos.....24****III – Materiais e Métodos**

III.1 – Materiais.....	25
III.1.i – Elastômeros.....	25
III.1.i.i – Cargas.....	26
III.1.i.i.i – Solventes.....	26
III.2 – Preparação das Amostras.....	26
III.3 - Obtenção do Gel Polímero-Carga.....	27
III.4 – Testes Mecânicos.....	33
III.4.i – Abrasão.....	33
III.4.i.i – Resistência ao Rasgamento.....	34
III.5 – Análises Termogravimétricas.....	35
III.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	36
III.7 – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa.....	36
III.8 – Infravermelho Acoplado a Forno Tubular com Aquecimento.....	36

**IV – Resultados e Discussão**

IV.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho.....	38
IV.2 - Obtenção do Gel Polímero-Carga.....	39
IV.2.i – Compósitos SBR-BR/Negro de fumo.....	39
IV.2.i.i – Compósitos SBR-BR/Sílica.....	40
IV.2.i.i.i – Associações Negro de fumo/Sílica.....	43
IV.3 – Testes Mecânicos.....	45

IV.3.i – Abrasão.....	45
IV.3.i.i – Resistência ao Rasgamento.....	46
IV.4 – Análises Termogravimétricas.....	46
IV.4.i – Polibutadieno.....	47
IV.4.i.i – Borracha de Estireno-Butadieno.....	50
IV.4.i.i.i – Blenda SBR-BR.....	54
IV.5 – Compósitos SBR-BR/Carga.....	57
IV.5.i - Compósitos SBR-BR/Sílica.....	57
IV.5.i.i - Compósitos SBR-BR/Negro de fumo + Sílica.....	59
IV.6 – Espectros de Massa dos Produtos de Pirólise.....	63
IV.7 – Infravermelho de Produtos Gasosos Obtidos por Pirólise.....	68
IV.8 – Microscopia.....	72
<b>V – Conclusões.....</b>	<b>77</b>
<b>VI – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>78</b>

**ÍNDICE DE ABREVIATURAS**

EPM .....	Ethylene Propylene Monomer (borracha de etileno-propileno)
EPDM .....	Ethylene Propylene Diene Monomer (borracha de etileno-propileno-dieno)
SBR .....	Styrene Butadiene Rubber (borracha de estireno-butadieno)
BR .....	Butadiene Rubber (polibutadieno)
NR .....	Natural Rubber (borracha natural)
CR .....	Chloroprene Rubber (borracha de cloropreno)
N234 .....	Negro de Fumo
PDMS .....	Poli(dimetilsiloxano)
TESPT .....	Bis-(3-trietoxilsiloxano)-propil)-tetrasulfeto
BdR .....	Bound Rubber
TG .....	Termogravimetria
DTG .....	Derivada primeira das curvas de TG
Py-GC .....	Pirólise com Cromatografia Gasosa
phr .....	parts hundred rubber (partes por cem partes de borracha)
SEM .....	Scanning Eletronic Microscopy (microscopia eletrônica de varredura)
Ea .....	Energia de Ativação
EDS .....	Electron Dispersive Spectroscopy (espectroscopia dispersiva de elétrons)
FTIR.....	Infravermelho com Transformada de Fourier

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> .....	<b>01</b>
Copolímero de borracha de etileno e propileno.	
<b>Figura 02</b> .....	<b>03</b>
Elastômeros naturais (NR) e sintéticos (CR).	
<b>Figura 03</b> .....	<b>06</b>
Modelo de possíveis formações de pontes de sulfeto entre cadeias.	
<b>Figura 04</b> .....	<b>07</b>
Classificação das cargas de acordo com o tamanho médio das partículas.	
<b>Figura 05</b> .....	<b>08</b>
Grupos funcionais presentes na superfície do negro de fumo.	
<b>Figura 06</b> .....	<b>11</b>
Diâmetro de negro de fumo e suas associações.	
<b>Figura 07</b> .....	<b>11</b>
Diâmetro de sílica e suas associações	
<b>Figura 08</b> .....	<b>12</b>
Classificação de grupos silanóis ligados à superfície da sílica.	
<b>Figura 09</b> .....	<b>13</b>
Mecanismo de reação de TESPT com sílica e borracha.	
<b>Figura 10</b> .....	<b>14</b>
Modelo simples de formação do <i>Bound Rubber</i> .	
<b>Figura 11</b> .....	<b>18</b>
Modelo de um aparelho de TG.	
<b>Figura 12</b> .....	<b>20</b>
Curva de perda de massa, e sua derivada primeira para o BR.	
<b>Figura 13</b> .....	<b>22</b>
Linearização de um pico de DTG do polibutadieno pelo método descrito.	
<b>Figura 14</b> .....	<b>22</b>
Modelo para a dedução da área de um trapézio.	
<b>Figura 15</b> .....	<b>23</b>
Construção da curva de TG pelo do modelo de cálculo de integração pontual.	
<b>Figura 16</b> .....	<b>28</b>
Bolsa de pesagem com amostra não submetida ao processo de extração.	



<b>Figura 17</b> .....	<b>28</b>
Esquema do método de obtenção do gel polímero-carga.	
<b>Figura 18</b> .....	<b>29</b>
Amostras não submetida ao processo de extração com 30 phr de negro de fumo, 30 phr de sílica e seus respectivos géis.	
<b>Figura 19</b> .....	<b>38</b>
Espectros de fotoacustica para amostras da blenda, compósitos contendo sílica e apenas sílica.	
<b>Figura 20</b> .....	<b>48</b>
Curva de TG e DTG do polibutadieno(BR).	
<b>Figura 21</b> .....	<b>49</b>
Deconvolução da curva de DTG do polibutadieno(BR).	
<b>Figura 22</b> .....	<b>51</b>
Curva de TG e DTG da borracha de estireno-butadieno.	
<b>Figura 23</b> .....	<b>52</b>
Deconvolução da curva de DTG da borracha de estireno-butadieno.	
<b>Figura 24</b> .....	<b>53</b>
Curvas de TG construídas a partir do modelo adotado em comparação com o TG experimental.	
<b>Figura 25</b> .....	<b>54</b>
Curva de TG e DTG da blenda SBR-BR.	
<b>Figura 26</b> .....	<b>55</b>
Temperaturas a nível de 10% de decomposição para diferentes tipos de elastômeros.	
<b>Figura 27</b> .....	<b>56</b>
Deconvolução da curva de DTG da borracha de estireno-butadieno.	
<b>Figura 28</b> .....	<b>57</b>
Temperaturas a nível de 10% de decomposição para blenda SBR-BR e compósitos contendo sílica.	
<b>Figura 29</b> .....	<b>58</b>
Curvas de DTG da blenda SBR-BR e de compósitos contendo sílica, em função da temperatura.	
<b>Figura 30</b> .....	<b>60</b>
Temperaturas a nível de 10% de decomposição para blenda SBR-BR e compósitos contendo associação de negro de fumo - sílica.	

<b>Figura 31</b> .....	<b>61</b>
Curvas de DTG obtidas para o compósitos contendo blenda e negro de fumo + sílica (fase gel), em função da temperatura.	
<b>Figura 32</b> .....	<b>63</b>
Espectro de massa do polibutadieno.	
<b>Figura 33</b> .....	<b>64</b>
Dímero de unidades repetitivas do polibutadieno.	
<b>Figura 34</b> .....	<b>64</b>
Ressonância em fragmentos obtidos de alcenos terminais.	
<b>Figura 35</b> .....	<b>65</b>
Rota de obtenção do fragmento $m/z = 91$ .	
<b>Figura 36</b> .....	<b>66</b>
Espectros de massa de compósitos SBR-BR/carga (fase gel)	
<b>Figura 37</b> .....	<b>68</b>
Espectros, na região do infravermelho, de substâncias produzidas pela pirólise do polibutadieno em diversas temperaturas	
<b>Figura 38</b> .....	<b>70</b>
Espectros, na região do infravermelho, dos voláteis produzidos pela pirólise do SBR-BR/50n234+15SiO <sub>2</sub> (fase gel) em diversas temperaturas	
<b>Figura 39</b> .....	<b>71</b>
Espectros, na região do infravermelho, dos voláteis produzidos pela pirólise do SBR-BR/40n234+25SiO <sub>2</sub> (fase gel) em diversas temperaturas	
<b>Figura 40</b> .....	<b>73</b>
Mapeamentos de silício por EDS de amostras dos compósitos não extraídos SBR-BR/Sílica com aumento de 2000 vezes.	
<b>Figura 41</b> .....	<b>74</b>
Mapeamentos de silício por EDS, com aumento de 1000 vezes, de compósitos SBR-BR/50 phr N234-15 phr SiO <sub>2</sub> .	
<b>Figura 42</b> .....	<b>75</b>
Mapeamentos de silício por EDS, com aumento de 1000 vezes, de compósitos SBR-BR/40 phr N234-25 phr SiO <sub>2</sub> .	
<b>Figura 43</b> .....	<b>76</b>
Mapeamentos de silício por EDS, com aumento de 500 vezes, de compósitos SBR-BR/40 phr N234 -12 phr SiO <sub>2</sub> – 3 phr PDMS.	

## INDICE DE TABELAS

<b>Tabela I</b> .....	<b>02</b>
Momentos dipolares das ligações de cadeias carbônicas com diferentes substituintes.	
<b>Tabela II</b> .....	<b>10</b>
Classificação dos diversos tipos de negro de fumo.	
<b>Tabela III</b> .....	<b>16</b>
Composição de borracha para formulação de bandas de rodagem para pneu.	
<b>Tabela IV</b> .....	<b>25</b>
Características químicas do BR – 45 <sup>®</sup> .	
<b>Tabela V</b> .....	<b>26</b>
Características químicas do SBR – 1502 <sup>®</sup>	
<b>Tabela VI</b> .....	<b>31</b>
Desvio das duplicatas de amostras diversas, no experimento de extração.	
<b>Tabela VII</b> .....	<b>32</b>
Conteúdo de <i>bound rubber</i> calculados a partir dos métodos descritos.	
<b>Tabela VIII</b> .....	<b>40</b>
Conteúdo de <i>bound rubber</i> de compósitos SBR-BR/Negro de Fumo.	
<b>Tabela IX</b> .....	<b>41</b>
Conteúdo de <i>bound rubber</i> de compósitos SBR-BR/Sílica.	
<b>Tabela X</b> .....	<b>42</b>
Conteúdo de <i>bound rubber</i> de compósitos SBR-BR/Sílica + PDMS.	
<b>Tabela XI</b> .....	<b>43</b>
Conteúdo de <i>bound rubber</i> de compósitos SBR-BR/Negro de Fumo e SBR-BR/Negro de fumo-SiO <sub>2</sub> .	
<b>Tabela XII</b> .....	<b>44</b>
Conteúdo de <i>bound rubber</i> de compósitos SBR-BR/Carga/organosilano.	
<b>Tabela XIII</b> .....	<b>45</b>
Valores de índice de abrasão dos compósitos reticulados contendo negro de fumo ou sílica.	
<b>Tabela XIV</b> .....	<b>46</b>
Valores de resistência ao rasgo dos compósitos reticulados contendo negro de fumo ou sílica.	
<b>Tabela XV</b> .....	<b>50</b>
Energias de ativação para o processo de pirólise do polibutadieno.	

---

<b>Tabela XVI</b> .....	<b>53</b>
Energias de ativação para o processo de pirólise da borracha de estireno-butadieno.	
<b>Tabela XVII</b> .....	<b>56</b>
Energias de ativação para o processo de pirólise da blenda SBR-BR.	
<b>Tabela XVIII</b> .....	<b>58</b>
Parâmetros cinéticos para a blenda e compósitos blenda/sílica.	
<b>Tabela XIX</b> .....	<b>60</b>
Parâmetros cinéticos para compósitos blenda/negro de fumo-sílica.	
<b>Tabela XX</b> .....	<b>61</b>
Parâmetros cinéticos para a fase gel dos compósitos blenda/negro de fumo-sílica.	
<b>Tabela XXI</b> .....	<b>62</b>
Parâmetros cinéticos para a fase gel dos compósitos blenda/negro de fumo-sílica e negro de fumo+raspa – sílica.	
<b>Tabela XXII</b> .....	<b>64</b>
Fragmentos massa/carga do polibutadieno.	
<b>Tabela XXIII</b> .....	<b>67</b>
Fragmentos massa/carga dos compósitos blenda/carga (fase gel).	

## RESUMO

A utilização de materiais elastoméricos sem a presença de carga tem sua aplicabilidade prejudicada principalmente pela elevada susceptibilidade desses polímeros a variações de temperatura. Atualmente o negro de fumo é a carga mais utilizada para reforço de elastômeros no ramo de pneus para automóveis. Sílica tem se mostrado uma interessante opção de carga reforçante por gerar pneus com menor aderência às pistas, reduzindo o consumo de combustível e conseqüentemente emitindo menor quantidade de gases poluentes para a atmosfera. Nesse trabalho foi estudada a interação das cargas de negro de fumo e sílica e associação entre negro de fumo e sílica com a blenda SBR-BR. Processos de extração com tolueno mostraram maior conteúdo do gel polímero-carga para o compósito SBR-Br/20 phr de sílica. (BdR = 38,4%) caracterizando uma melhor interação entre o elastômero e a carga. Esse compósito apresentou também o menor índice de abrasão no teste mecânico. As interações carga-carga que levam a formação de aglomerados foram monitoradas por EDS. Análises por EDS de compósitos SBR-BR/sílica mostraram que em concentrações de 30 phr existe aglomerações de carga que não foram observadas em concentrações menores que 30 phr. Esses compósitos apresentaram alto índice de abrasão. Estudos de termogravimetria de compósitos SBR-BR/carga mostraram que os compósitos com maior concentração de sílica apresentaram menor energia de ativação e tem o seu processo de degradação iniciado em temperatura mais baixa, evidenciando uma interação polímero-carga menos efetiva. Amostras de compósitos SBR-BR carregados com associações de negro de fumo-sílica nas concentrações , em phr, 40-25 e 50-15 apresentaram os mesmos valores de BdR. A energia de ativação para o gel mais concentrado em sílica apresentou uma diminuição na energia de ativação indicando a formação de aglomerados de sílica nessa formulação, o que não foi observado para o gel do compósito carregado com 15 phr de sílica. Os produtos de pirólise do polibutadieno, monitorados por espectrômetro de massa evidenciam a formação de fragmentos com 4 e 5 carbonos. Para os géis carregados com diferentes associações de negro de fumo e sílica, os fragmentos possuem o mesmo número de carbonos com maior grau de insaturações, o que pode estar indicando ressonância nesses fragmentos. Os espectros de infravermelho para a amostra não pirolisada apresentam como principais bandas nas regiões de  $2900\text{cm}^{-1}$ ,  $1640\text{cm}^{-1}$ ,  $1540\text{cm}^{-1}$  e entre  $1000$  e  $900\text{cm}^{-1}$ . Os produtos de pirólise apresentam espectros de infravermelho com bandas nas mesmas regiões, com diferença das bandas referentes à molécula de  $\text{CO}_2$  ( $2360$  e  $665\text{cm}^{-1}$ ).

## ABSTRACT

The use of elastomeric materials without filler has limited applications due to the great susceptibility of the polymers to change temperatures. In the current days carbon black is the most used filler to reinforce elastomers in the tyre industry. Silica has shown an interesting reinforced filler due to produce tyre with smaller adherence with the tracks, reducing the fuel consumption and resulting in lower emission of pollutant gases to atmosphere. In this work the filler-polymer interaction was studied with carbon black, silica and carbon black-silica association as filler and SBR-BR blend as elastomeric material. Extraction process with toluene shows higher gel content polymer-filler to composite SBR-BR/20 phr SiO<sub>2</sub> (BdR = 38,4%) characterizing the best polymer-filler interactions. This composite shows the lower abrasion index in the mechanic tests too. The filler-filler interactions that take the formation of agglomerates were monitored by EDS. EDS analysis of SBR-BR/silica composites showed that 30 phr one happens agglomerations silica-silica, not observed in lower concentrations compared to composite with 30 phr silica. These composites presented high abrasion index. Thermogravimetric studies of composites SBR-BR/filler showed that high silica filled ones present lower activation energy and has degradation process started at low temperatures, evidencing a less effective polymer-filler interaction. Composites samples SBR-BR filled with carbon-black-silica associations in the concentrations 40-25e 50-15 phr, present the same BdR values. The activation energy to high concentration of silica gel showed a decrease in this parameter indicating silica agglomerations in this case, that wasn't observed in gel of composite filled with 15 phr silica. The pyrolysis products of the polybutadiene, monitored by mass spectrometer, showed the produce of fragments with 4 and 5 carbons. To gels filled with different carbon black-silica associations, these fragments have the same number of carbons with high degree of insaturations, that can be indicating resonance in these fragments. It was verified from IR spectra main peaks at 2900, 1640, 1540cm<sup>-1</sup> and 1000 to 900cm<sup>-1</sup> range, for the sample not pyrolysed. The pyrolysis products show the IR spectra with bands in the same range, with the difference of CO<sub>2</sub> bands.

## *Agradecimentos*

*À Deus, pela saúde a mim concedida para a realização desse trabalho,*

*ao Prof. Adley F. Rubira pela dedicação e paciência com minhas  
limitações*

*Aos meus pais Waldomira de Souza Venter e Guido Dirceu Venter  
pelos bons exemplos de vida que tive o privilégio de adotar para a  
formação de meu caráter*

*Aos meus irmãos Paulo Régis Venter, Vera Regina Venter e  
especialmente Kátia Regina Venter que me auxiliou muitas vezes  
durante essa caminhada*

*aos Professores Edvani Muniz, Renato Nery, Gentil Vidotti, Eduardo  
Radovanovic, Emerson Giroto, Edgardo Piñeda, Valdir Soldi,  
Eduardo Pinheiro e outros que colaboraram de forma especial para a  
conclusão desse trabalho,*

*ao grande amigo Marcos Kunita parceiro em bons e maus momentos,*

*aos amigos Roberto, Andrelson, Luís Henrique, Washington., Marcos,  
Rafael*

*Agradeço de maneira especial ao GMPC, grupo que me orgulho de fazer  
parte, enfim agradeço a todos que de uma maneira mais ou menos  
intensa, contribuíram para a realização desse sonho.*

*Dedico esse trabalho a minha esposa Sandra Mara que além de me assegurar apoio nas horas difíceis me presenteou com dois tesouros (Maria Eugênia e Miguel), dando-lhes atenção, carinho e educação em minhas ausências.*



## I. INTRODUÇÃO

### I.1 - Elastômeros

Borrachas são polímeros que tem como propriedade principal seu alongamento sob tensão que retorna a situação inicial quando é cessada a força. São classificados, dentro da classe de polímeros, como elastômeros devido a essa capacidade.<sup>[1]</sup> Dentre os materiais poliméricos um dos principais é o polietileno que, devido a seu monômero, pode agrupar suas cadeias produzindo um polímero com alto grau de cristalinidade (65-95%).<sup>[3]</sup> Para que cadeias poliméricas tenham a propriedade de alongamento sob esforço de tensão, pode-se adicionar grupos laterais às cadeias dificultando, dessa forma, a aproximação que resulta na formação de polímeros menos cristalinos. Um exemplo de material elastomérico obtido a partir dessa informação é a borracha de etileno-propileno, como mostrado na Figura 01.<sup>[2,4]</sup>

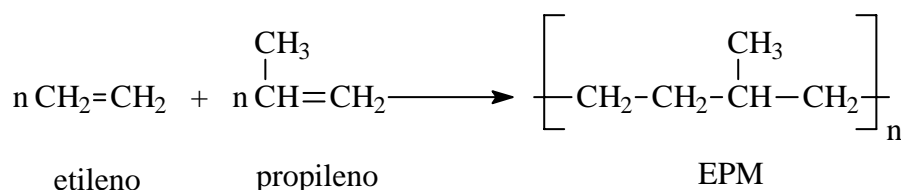


Figura 01 : Copolímero de borracha de etileno e propileno

Outra espécie que pode ser adicionada, no lugar de uma metila, na posição lateral, é o cloro, gerando um produto que, por produzir uma polarização na cadeia, pode ser utilizado na fabricação de borrachas resistentes à ação de óleos, visto que materiais constituídos apenas de carbonos e hidrogênio, por serem mais apolares, não resistem à interação com esses óleos. O efeito de grupos polares para compostos derivados do metano é mostrado na Tabela I.

Tabela I : Momentos dipolares das ligações de cadeias carbônicas com diferentes substituintes

Substituintes Diferentes		
Nome Comum	Fórmula Molecular	Momento Dipolo
Metano	$\text{CH}_3 - \text{H}$	0
Cloreto de metila	$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	1,87
Fluoreto de metila	$\text{CH}_3 - \text{F}$	1,85
Metil mercaptano	$\text{CH}_3 - \text{SH}$	1,52
Álcool metílico	$\text{CH}_3 - \text{OH}$	1,70
Formaldeído	$\text{H}_2\text{C} = \text{O}$	2,33
Cianeto de hidrogênio	$\text{CH} \equiv \text{N}$	2,98
Cloreto de metileno	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,60
Clorofórmio	$\text{CHCl}_3$	1,01
Tetracloroeto de carbono	$\text{CCl}_4$	0

Deve-se considerar que esse efeito não é puramente aditivo sendo que a adição de grupos polares pode até mesmo eliminar o dipolo em cadeias poliméricas. O poli(tetrafluoretileno), conhecido pelo nome comercial de teflon, é um exemplo desse efeito não obrigatoriamente aditivo. Tecidos impregnados com esse polímero podem resistir até 100 horas a temperatura de  $290^\circ\text{C}$ , indicando uma intensa inércia química referente à distribuição de grupamentos fluoreto laterais. <sup>[4]</sup>

Outra forma de diminuir o grau de cristalização dos materiais poliméricos é a inclusão de insaturações. Monômeros de dienos conjugados polimerizam-se por adição 1,4. As unidades repetitivas unem-se pelos carbonos 1 e 4 fazendo com que a dupla remanescente seja deslocada para o segundo e terceiro carbonos. As duplas ligações originadas desse tipo de adição não permitem rotações entre carbonos como as observadas em ligações simples <sup>[2]</sup>

Na produção de SBR (borracha de estireno e butadieno) utilizam-se catalisadores que geram segmentos de polibutadieno na cadeia do elastômero nas formas cis e trans, o que dificulta a acomodação das cadeias. Esse fato gera um material totalmente amorfo.

Para borrachas que combinem essas duas características (grupos polares laterais e insaturações) as propriedades visco-elásticas atingem um máximo de

resiliência, ou seja, capacidade do polímero devolver o impacto ou energia imposta ao mesmo. <sup>[2-5]</sup> Exemplos desse tipo de borrachas são mostrados na Figura 02.

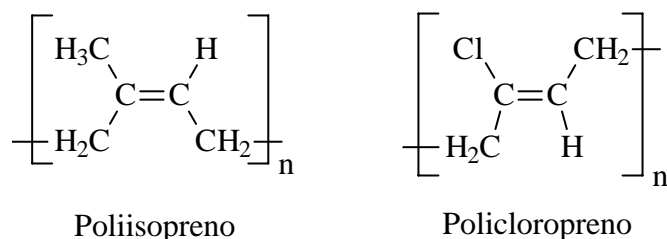


Figura 02 : Elastômeros naturais (NR) e sintéticos (CR)

A estrutura cis é mais regular, portanto, cadeias nessa forma geométrica são alongadas e o polímero possui elevado grau de cristalinidade. Essa propriedade é explorada em formulações de borracha onde não se pretende o uso de cargas. <sup>[5]</sup>

Quando a temperatura de um material elastomérico é diminuída há uma tendência para uma maior rigidez, indicando uma associação induzida pela queda de temperatura. A temperatura na qual as borrachas enrijecem é chamada transição vítrea (T<sub>g</sub>), acima dessa temperatura as borrachas evidenciam seu aspecto visco-elástico. A análise da T<sub>g</sub> de um elastômero indica qual sua faixa de temperatura de serviço. <sup>[4]</sup>

As principais configurações dos polímeros, que determinam as propriedades físicas, são a massa molar e as estruturas dos segmentos repetitivos. Contudo, é possível aproveitar algumas propriedades específicas para aplicações definidas, como por exemplo a adição de polibutadieno (elevada histerese) na obtenção de poliestireno de alto-impacto.

### I.1.i - Polibutadieno

Atualmente são conhecidos mais de vinte diferentes tipos de borrachas sintéticas, cada qual com seu uso em determinadas situações onde é requerida uma ou mais propriedades específicas.

A borracha de polibutadieno (BR) é um homopolímero do monômero 1,3-butadieno. Elevada resistência à abrasão, alta resiliência, boa flexibilidade a baixas temperaturas são as principais propriedades desse elastômero. Essa propriedades são úteis para reduzir quebras em sistemas com alta densidade de reticulação e

para a produção de poliestireno de alto impacto<sup>[3-7]</sup>

A aceitação de grandes quantidades de óleos de extensão, sem perdas apreciáveis em propriedades físicas, possibilita a adição do BR de considerável quantidade de negro de fumo, ampliando seu uso na formulação de bandas de rodagem para pneus.<sup>[5]</sup>

Apesar de sua maior aplicabilidade ser na área pneumática, elastômero de polibutadieno é ainda amplamente utilizado em composições de solados para calçados, na melhoria de flexibilidade para artigos mecânicos a baixas temperaturas e melhoria de processamento de outras borrachas formando blendas elastoméricas.

#### I.1.i.i – Borracha de Estireno Butadieno

Um copolímero produzido com uma proporção de 25% de estireno e 75% de butadieno foi desenvolvido durante a II Guerra Mundial pela indústria alemã I.G. Farbenindustrie. A borracha de estireno e butadieno (SBR) seria responsável, cinquenta anos mais tarde, pela metade do consumo de toda borracha sintética dos Estados Unidos.<sup>[4]</sup>

Dependendo da rota de obtenção, SBR pode ser produzido com as unidades de butadieno e estireno dispostas ao acaso; em bloco onde se tem grandes segmentos das mesmas unidades repetitivas e enxertado onde se tem cadeias laterais ligadas no esqueleto carbônico principal.

Os métodos utilizados atualmente são as polimerizações em emulsão e solução. Nas duas rotas o conteúdo de estireno é cerca de 23% sendo que para o SBR polimerizado em emulsão as unidades de butadieno possuem a seguinte distribuição : 18% cis; 65% trans e 17% vinil. Para o SBR obtido por polimerização em solução, há maiores proporções de cadeias na configuração cis e, por conseguinte, menores quantidades para as outras formas estruturais.

A reação em emulsão pode ser efetuada a quente ou a frio, sendo a última mais difundida atualmente. A 50°C, a conversão em polímero ocorre de 5% a 6% por hora. A polimerização é interrompida a cerca de 75% da conversão, já que conversões mais altas conduzem a polímeros com propriedades físicas não adequadas. O látex é parcialmente coagulado pela adição de salmoura e então completamente coagulado com sulfato de potássio diluído, ou sulfato de alumínio. O

material coagulado é então lavado, seco e embalado. Outro grande melhoramento na produção de SBR resultou do uso de sistemas de iniciação por radicais mais ativos os quais permitem a polimerização à 5°C, com elevada velocidade de conversão.

A polimerização do SBR a temperaturas mais baixas é interrompida, geralmente, a 60% de conversão, sendo que, o polímero resultante apresenta propriedades superiores àsquelas de SBR a quente.<sup>[7-10]</sup>

Um grande melhoramento na qualidade do SBR proveio das disponibilidades de borrachas a frio. Foi constatado que elastômeros isentos de gel com massa molar mais elevada do que o usual é conseqüentemente mais difícil de processar. Esses podem ser modificados pela adição de até 50 phr (partes por cem partes de borracha) de óleo de extensão, para permitir o fácil processamento. Esses óleos promovem um maior deslize entre as cadeias facilitando os processos de mastigação e manufatura, sem perdas das propriedades físicas, as quais dependem da distribuição de massa molar dos polímeros e da distribuição de sua estrutura espacial.

No processo de polimerização, o óleo é, em geral, emulsionado e misturado com o látex da coagulação. O SBR pode ser puro, como o 1502<sup>®</sup> da Petroflex ou adicionado (extendido) em óleos de extensão aromáticos ou naftênicos, geralmente na proporção de 37,5 partes de óleo por 100 partes de borracha(phr), como o SBR 1712<sup>®</sup> da Petroflex.<sup>[3-6]</sup>

A ausência de substâncias não borrachosas como detergentes, que seriam necessários na rota em emulsão, é outro aspecto favorável à produção do SBR em solução. No SBR produzido por emulsão há uma contaminação de 4-7% de produtos estranhos ao polímero.<sup>[4]</sup>

## I.2 – Mastigação

Até a descoberta do processo de mastigação, por Thomas Hancock em 1830, as borrachas eram solubilizadas em nafta. Essas soluções tinham baixo conteúdo de material sólido e eram altamente viscosas, atrapalhando sua aplicabilidade.

Borrachas mastigadas são mais macias e fluidas que as solubilizadas. Podem ainda ser obtidas soluções com maiores conteúdos de sólidos e até artefatos feitos

de material borrachoso sem o uso de solventes.

### I.3 – Vulcanização

A maior deficiência dos materiais elastoméricos é sua susceptibilidade à variações de temperatura. O processo de vulcanização pode ser utilizado para atenuar essa deficiência. Esse processo, descoberto por Charles Goodyear em 1839, consiste em aquecer borracha em presença de enxofre.

Em 1843 Thomas Hancock patenteou o procedimento de imergir finas folhas de borracha em um banho de enxofre fundido, dando com isso, maior importância comercial à vulcanização. A rota proposta por Thomas Hancock foi amplamente utilizada até 1965.<sup>[3,4]</sup>

Na Figura 03 estão representadas algumas formas de pontes de sulfeto ligando cadeias de um elastômero.

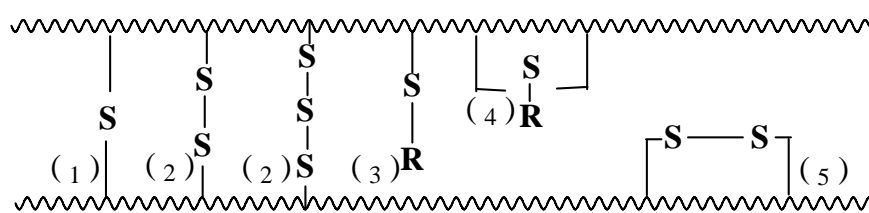


Figura 03 : Modelo de possíveis formações de pontes de sulfeto (1 a 5) entre cadeias (vulcanização)

Atualmente, uma quantidade de 2-3% de enxofre é adicionada para se reticular elastômeros que serão utilizados em aplicações tal como pneus para automóveis de passeio. A menos que se queira produzir ebonite, que é uma formulação mais rígida, deve-se controlar o processo para se evitar uma supervulcanização da matriz elastomérica, o que teria como consequências grandes perdas em propriedades mecânicas da borracha vulcanizada.

### I.4 - Cargas

Elastômeros são reforçados pela adição de muitos tipos de cargas, que tem como um de seus objetivos a diminuição de custos finais da composição. É apresentada na Figura 04 uma classificação de diferentes tipos de carga, segundo o

tamanho das partículas.

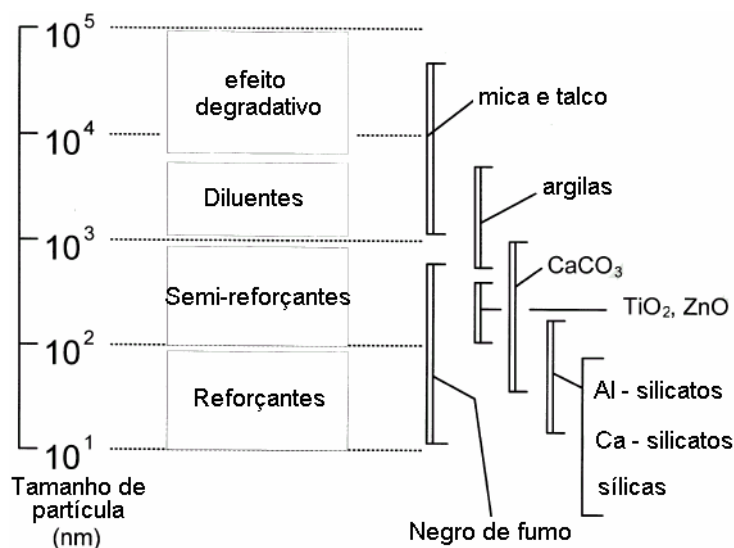


Figura 04 : Classificação das cargas de acordo com o tamanho médio das partículas<sup>[34]</sup>

Além do papel diluente, para cargas de diâmetros menores é ainda possível gerar melhorias em algumas propriedades físicas. Nesse caso as cargas são denominadas reforçantes.

Reforço é definido com melhoria em abrasão, resistência ao rasgo, resistência à ruptura e dureza de compostos vulcanizados através da incorporação de partículas finamente divididas<sup>[23-26]</sup>, ou negro fé fumo.

#### I.4.i – Negro de Fumo

A utilização do negro de fumo como carga reforçante foi descoberta em 1940 e é atualmente a carga mais comum que resulta, além de um menor custo do produto final, em melhorias nas propriedades físicas, sendo considerada mais que simplesmente uma carga.

Em termos simples, negro de fumo é essencialmente carbono elementar na forma de partículas extremamente finas tendo uma estrutura molecular amorfa. Dentro da massa amorfa existe uma estrutura microcristalina de anéis condensados semelhantes à exibida pelo grafite. A orientação desses arranjos, dentro da massa amorfa, está distribuída ao acaso. Conseqüentemente, uma grande porcentagem de

arranjos originam bordas na superfície dos planos de suas camadas. Associadas a essas bordas existem grande número de insaturações que irão se transformar em sítios quimicamente ativos, pela formação de grupos funcionais variados. Outros elementos, tais como: oxigênio e hidrogênio, encontram-se, em menores proporções na estrutura química do negro de fumo, como visualizado na Figura 05. <sup>[21,22]</sup>

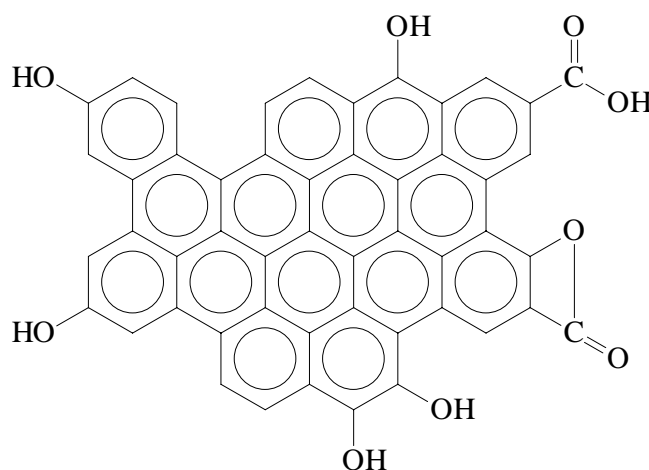


Figura 05 : Grupos funcionais presentes na superfície do negro de fumo <sup>[22]</sup>

O processo de manufatura de todo tipo de negro de fumo passa pela produção de fumaça, originada de combustão incompleta. O primeiro passo é produzir uma zona de combustão extremamente quente com um combustível conveniente. Posteriormente é adicionado um hidrocarboneto em excesso que será queimado em atmosfera de baixos níveis de oxigênio. A reação é interrompida ou pela adição de água ou pela diminuição da temperatura. <sup>[18-20]</sup>

A escolha do negro de fumo para uma determinada aplicação em borracha está intimamente relacionada ao tamanho de partículas e agregados. As partículas estão disponíveis comercialmente num intervalo de diâmetro de 10 – 500 nanômetros. <sup>[21]</sup> Em termos gerais, maiores tamanhos de partículas significam menores custos finais para as formulações, com detrimento em algumas propriedades físicas decorrentes da pior dispersão da carga na matriz.

A qualidade do produto é proveniente da distribuição de diâmetro dessas partículas. Essa distribuição pode ser controlada com um maior cuidado dos operadores no processo de manufatura.

É determinado experimentalmente que amostras de negro de fumo com



elevado potencial reforçante perdem algumas de suas habilidades de reforço quando sujeitas a extenso tratamento térmico. Mudanças na morfologia são pouco esperadas com esse procedimento, portanto o decréscimo no potencial de reforço pode ser atribuído à perda de grupos polares presentes na superfície do negro de fumo.

Propriedades físicas como módulo, resistência ao rasgamento e abrasão são afetadas pelo tratamento térmico, sugerindo que alguma parte das cadeias poliméricas estaria quimicamente ligada à superfície do negro de fumo.<sup>[22]</sup>

Processos de obtenção de negro de fumo estão em boa concordância com observações empíricas de perdas em algumas das propriedades citadas, decorrentes de tratamentos térmicos mais extensos.

Quanto menor o tempo de combustão incompleta para se obter o negro de fumo, maior o grau de reforço gerado.

Pode ser visualizado na Figura 05 que para o negro de fumo há quantidades de hidrogênio (0,2-1,0%) e oxigênio (0,1-4,0%) combinados na superfície. As quantidades dos grupos funcionais gerados dependem do hidrocarboneto queimado e do processo.

Uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio tem sido encontrada na superfície do negro de fumo, tais como: carboxilas, hidroxilas, cetonas, lactonas entre outras.<sup>[18-22]</sup> Contudo, a presença desse grupos funcionais não tem se mostrado extremamente decisivos na habilidade de reforço provido por essas cargas, exceto para o caso de borrachas butílicas.

Para matrizes poliméricas não-polares, incluindo SBR, NR, BR e EPDM a ocorrência de reações químicas com grupos funcionais sobre a superfície do negro de fumo parece menos importante. Com o aquecimento do negro de fumo acima de 800<sup>o</sup>C não ocorrem mudanças significativas na cristalinidade, mas há a remoção da maioria dos grupos funcionais que contém oxigênio adsorvido quimicamente na superfície. Contudo, as interações carga-borracha não são significativamente afetadas por esse procedimento como mostrado por experimentos feitos com SBR, por Dannenberg<sup>[34]</sup>

As características de reforço dos tipos de negro de fumo estão associadas ao tamanho médio das partículas elementares e à estrutura dos agregados.<sup>[18-22]</sup> A classificação desse tipo de carga feita pela ASTM reflete a importância da estrutura

do negro de fumo, como mostrado na Tabela II.<sup>[4]</sup>

Tabela II : Classificação dos diversos tipos de negro de fumo

<b>Classificação – Nxyz</b>	<b>Tamanho de partícula elementar (nm)</b>	<b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
X		
0	1-10	>150
1	11-19	121-150
2	20-25	100-120
3	26-30	70-99
4	31-39	50-69
5	40-48	40-49
6	49-60	33-39
7	61-100	21-32
8	101-200	11-20
9	201-500	0-10

Todos os tipos de negro de fumo são classificados em termos de quatro códigos característicos (N xyz), onde N é o padrão para a cura normal que significa que a carga não interfere de maneira significativa na química de vulcanização. Os caracteres xyz indicam as propriedades de reforço, onde “x” indica o tamanho médio da partícula elementar, na norma ASTM D1765-86. A classificação mais atual (ASTM D1765-96) mede uma característica que é diretamente proporcional ao tamanho das partículas. O termo “yz” refere-se a área específica, onde, quanto maior a dezena maior o grau de reforço. Por exemplo , o N340 tem maior ação reforçante que N327 apesar de ambos possuírem o mesmo tamanho médio de partículas (26-30nm).

Atividade superficial é um parâmetro importante a ser considerado nas interações polímero-carga para a formação de compósitos. Por outro lado, é um conceito que depende de muitos fenômenos, que passam por fracas interações do tipo van der Waals até interações químicas específicas como ligações de hidrogênio, tornando sua definição, até o momento, não padronizada.<sup>[34]</sup>

As condições do processo de manufatura do negro de fumo fazem com que muitas partículas elementares se associem em estruturas tri-dimensionais complexas. Agregados podem associar-se, através de ligações fracas, originando

os aglomerados, que irão interferir de maneira negativa na dispersão da carga, resultando em perdas nas propriedades físicas finais do vulcanizado.

Na Figura 06 são apresentados os diâmetros médios de partículas, aglomerados e agregados do negro de fumo.

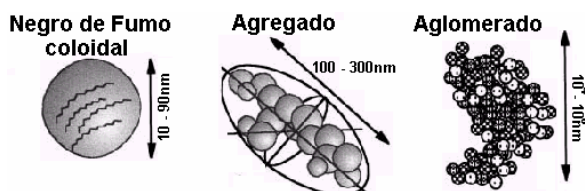


Figura 06 : Diâmetros de diferentes associações de negro de fumo [34]

Uma carga de baixa estrutura pode conter menos de 20 partículas elementares por agregado, enquanto uma de alta estrutura pode chegar a ser formada por mais de 200 partículas. [34]

#### I.4.ii - Sílica

Partículas elementares de sílica apresentam-se unidas por ligações químicas formando agregados com dimensões de 50-500 nm, cujas estruturas são associadas a um colar de pérolas.

Na Figura 07 são apresentados os diâmetros médios de partículas, aglomerados e agregados de sílica.

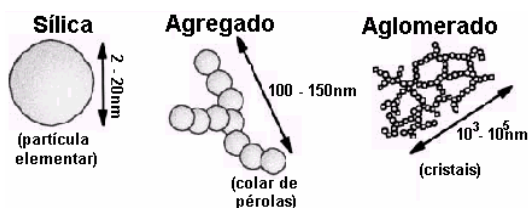


Figura 07 : Diâmetros de diferentes associações de sílica [34]

O processo de mastigação não é suficiente para quebrar os agregados de sílica. Esses agregados podem ainda ser atraídos por ligações de hidrogênio, via grupos silanóis presentes na superfície da sílica, formando aglomerados. [29-32]

Não há padrões para a classificação de sílica, que seja essencialmente

caracterizada por sua área específica, dentro de um amplo intervalo de 50-380 m<sup>2</sup>/g.<sup>[35]</sup>

Para sílica, a situação é totalmente diferente da apresentada para o negro de fumo, visto que sua superfície é repleta de grupos silanóis e siloxanos que interagem fortemente, via ligação de hidrogênio, com água livre ou ligada ao compósito. A extremidade polar da sílica está representada na Figura 08.

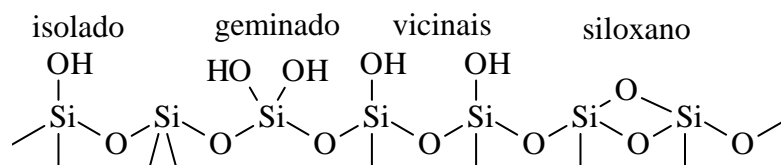


Figura 08 : Classificação de grupos silanóis ligados à superfície da sílica

Água livre é facilmente removida por secagem em temperaturas de 105-250<sup>o</sup>C. Para moléculas de água ligadas ao compósito, o aquecimento deverá ser acima de 350<sup>o</sup>C para promover sua retirada. A superfície polar da sílica (Figura 08) resulta em fortes interações sílica-sílica que gera má dispersão desta carga na matriz elastomérica.

Um agente de acoplamento do tipo organossilano, como poli(dimetilsiloxano) PDMS – [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub> –, ou bis-(3-(trietoxilsiloxano)-propil)-tetrasulfeto (TESPT) é utilizado para melhorar a dispersão da carga, evitando a formação de aglomerados.<sup>[34]</sup> A ação desse tipo de aditivo é mostrada na Figura 09.

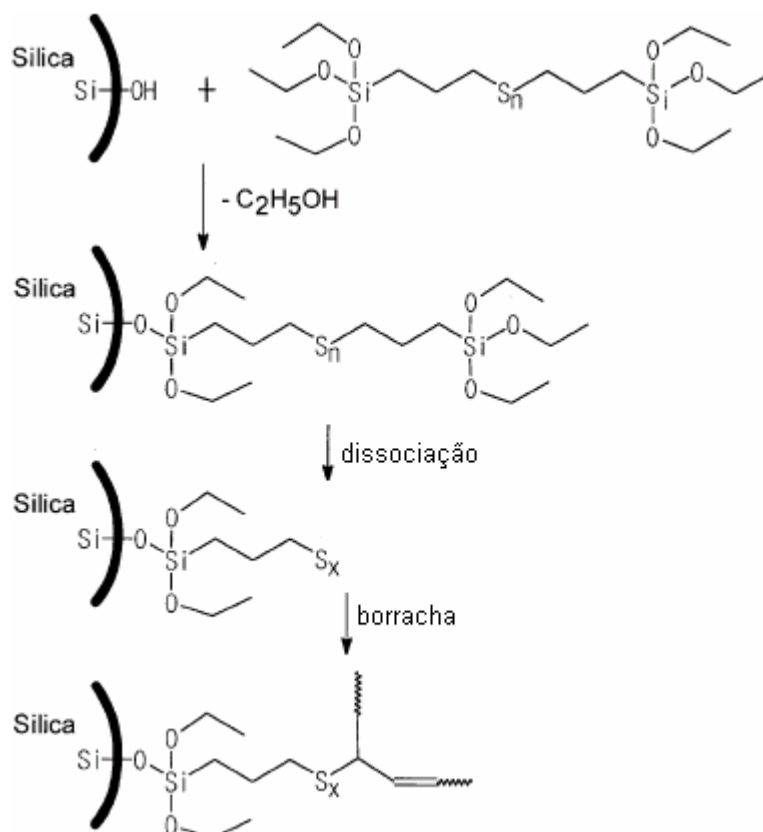


Figura 09 : Mecanismo de reação de TESPT com sílica e borracha<sup>[33]</sup>

Grupos silanóis dispostos na superfície da sílica reagem com grupamentos etóxi do agente de acoplamento. Durante o processo de mastigação ocorre a quebra da molécula de organosilano funcionalizado, nas ligações de enxofre, os quais irão reagir com as insaturações das cadeias poliméricas.

### I.5 - Reforço

A adição de carga particulada em sistemas elastoméricos causam uma parcial solubilização da mistura carga-polímero.

Após extrações sucessivas, com solvente apropriado, é obtida uma estrutura tri-dimensional de partículas de carga com cadeias poliméricas adsorvidas, chamada gel polímero-carga. Esse gel é formado por adsorção física, sorção química e interação mecânica devido a associações complexas entre carga e elastômero.

O conteúdo de borracha desse gel é conhecido pelo termo “*bound rubber*”(BdR).<sup>[23-26]</sup> Bound Rubber é um importante parâmetro de reforço dado por

cargas a sistemas elastoméricos. O BdR é afetado pela área superficial da carga, estrutura e dispersão, bem como pela microestrutura das cadeias poliméricas e características químicas dos elastômeros como : polaridade, distribuição de massa molar, presença de grupos laterais. [29,30]

Uma forma simplificada de formação de Bound Rubber é mostrado na Figura 10.

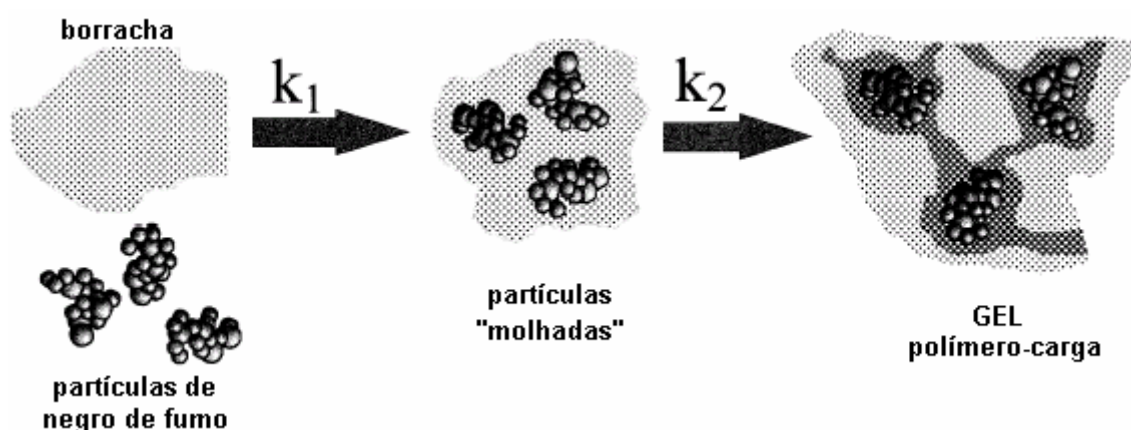


Figura 10 : Modelo simples de formação de “*bound rubber*” [34]

Muitos fenômenos estão associados à formação do BdR, e estes podem ser considerados como resultado do conjunto de interações microscópicas. A aplicação de técnicas analíticas de instrumentação (microscopia de força atômica, espectroscopia dispersiva de elétrons, ressonância magnética nuclear entre outras) foi grandemente utilizada para a confirmação dessas interações. [34]

Para uma melhor elucidação das interações carga-polímero, deve-se considerar que borracha é um sistema altamente complexo. A medida da atividade superficial de uma carga utiliza sorção de moléculas pequenas em meios diluídos, que são totalmente diferentes do meio mais denso da matriz elastomérica, que é um estado de matéria intermediário entre um sólido vítreo e um fluido elevadamente viscoso. [2]

Os primeiros estudos sobre BdR datam de 1925, quando entumescia-se misturas de borracha com negro de fumo, observando-se as dificuldades de separação desses dois materiais. Atualmente, é senso comum considerar que o fenômeno do *bound rubber* ocorre devido à adsorção de cadeias poliméricas pela carga. Contudo, devido a considerações estritamente físico-químicas a adsorção de polímeros sobre a superfície de cargas envolveria a existência de um equilíbrio físico

e, conseqüentemente, a possibilidade de recuperar o elastômero por processos físicos.

Provas experimentais da reversibilidade do processo de formação do BdR foram obtidas recentemente por Waddell et. al.<sup>[11]</sup> Esses experimentos indicaram que abaixo de 60°C não há variação significativa no conteúdo do gel polímero-carga obtido. Porém, acima de 85°C uma drástica queda no BdR é observada, não excluindo a possibilidade de cadeias remanescentes permanecerem presas a algumas partículas, resistindo à extração pelo solvente. Num intervalo de 25°C-120°C há uma queda no conteúdo de *bound rubber* de até 45%, indicando ser um fenômeno principalmente físico, com algumas contribuições de sorção química e interações mecânicas.

A técnica para determinar o BdR é simples mas demorada. Consiste essencialmente na determinação da porcentagem em massa de polímero remanescente ligado sobre os diferentes tipos de carga, usando um solvente apropriado. A dificuldade principal é o alto grau de entumescimento das amostras que pode chegar a 50 vezes o volume original. Se a concentração de carga é suficientemente alta ( $\approx 25\%$  em massa), é obtido um gel contendo todas as partículas de carga originalmente adicionadas, uma fração de borracha ligada à superfície da carga e, tipicamente, mais que 90% de solvente.

O grau de reforço que é dado a uma blenda elastomérica pela presença de carga particulada é caracterizado pelo maior conteúdo de *bound rubber*, indicando uma melhor interação entre as cadeias poliméricas e as cargas utilizadas na formação do gel polímero-carga.<sup>[28-30]</sup>

Há somente um método padronizado descrito pela associação francesa de normas técnicas (AFNOR T45-114)<sup>[4]</sup>. Para a maioria dos resultados publicados sobre BdR não foi utilizada a norma francesa, existindo variações na escolha do solvente bem como no tempo de extração. Deve prevalecer o bom senso do pesquisador para que faça as extrações necessárias até que seja obtida massa constante.

A variação do conteúdo de gel de borrachas butílicas utilizando benzeno, ciclo-hexano, etil-benzeno, ciclo-hexeno, p-xileno, clorofórmio e tetracloreto de carbono foi estudada por Lin et. al.<sup>[46]</sup>. Foi verificado um desvio médio de 5,8% nos vários solventes. Apesar desse valor estar acima do desvio de teste padrão para o

mesmo solvente ( $\pm 3\%$ ), ainda pode ser considerado razoavelmente pequeno.

## I.6 – Degradação de Elastômeros

Como visto anteriormente, a vulcanização é um processo que reticula moléculas de borracha pela criação de pontes de sulfeto, para minimizar sua variação viscoelástica-vítrea<sup>[1-6]</sup>. Um importante problema ambiental é a irreversibilidade estrutural química originada no sistema elastomérico depois do tratamento com enxofre, impossibilitando uma reciclagem química completa.<sup>[37-41]</sup>

O elevado poder calorífico de sobras de pneus ( $40000 \text{ kJ.kg}^{-1}$ )<sup>[28]</sup> aponta para o interesse no desenvolvimento de processos pirolíticos que poderiam aproveitar, além da elevada quantidade de energia, substâncias voláteis provenientes de processos de degradação.

Na tabela III é apresentada uma típica formulação de pneus utilizados em carros de passeio.

Tabela III : Composição de borracha para formulação de bandas de rodagem para pneus (% em massa)

SBR	62,1
Negro de fumo	31,0
Óleo de extensão	1,9
Óxido de zinco	1,9
Ácido esteárico	1,2
Enxofre	1,1
Aceleradores	0,8
Total	100

O negro de fumo reforça o compósito polímero-carga, aumentando a resistência à abrasão. Óleos de extensão dão maior maciez à borracha facilitando sua processabilidade e permitindo a utilização de maiores conteúdos de cargas particuladas. Enxofre é usado para reticular cadeias poliméricas aumentando a sua dureza e prevenindo excessivas deformações a elevadas temperaturas. Aceleradores são compostos organosulfurados os quais agem como catalisadores



do processo de vulcanização. Óxido de zinco e ácido esteárico atuam no controle do processo de reticulação das cadeias controlando a dureza final da composição para se alcançar ótimas propriedades físicas.<sup>[5]</sup>

Em média, na formulação final, um pneu é constituído de 65% de matéria orgânica, 32% de carga mineral e menos de 4% de resíduo por combustão<sup>[51]</sup>

Pirólise vem se destacando, entre outros processos, por ser uma reação de degradação parcial. Nesta utiliza-se apenas energia térmica em meio inerte ( $N_2$  ou Ar), gerando frações gasosa e oleica que podem ser utilizadas como combustível, bem como ser fonte de outros compostos químicos. Negro de fumo é obtido como fase sólida residual do processo de pirólise, podendo ser utilizado como carvão ativo para processos de adsorção e purificação de efluentes industriais<sup>[37,39,43-47]</sup>

A fração gasosa dessa degradação pode conter hidrogênio, metano, etano, propileno e principalmente os monômeros formadores das cadeias poliméricas como o butadieno para o BR.<sup>[14]</sup>

Na fração óleo são identificadas as presenças de benzeno, tolueno, xileno, etil-benzeno, limoneno, naftaleno entre outros.<sup>[15]</sup> A fração óleo possui elevado potencial comercial devido ao alto poder calorífico da mistura, o que permite seu uso como combustível. O baixo conteúdo de enxofre que está entre 0,8 – 1,6% em massa também contribui para essa utilização.<sup>[28]</sup>

De acordo com Yang et al.<sup>[40]</sup>, as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima ( $T_{\text{máx.}}$ ) para SBR e BR são  $444^{\circ}\text{C}$  e  $465^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, considerando-se uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Esses autores demonstraram ainda que é possível simular uma curva pela média de ajustes feitos a dados experimentais através de um modelo cinético em que considera-se cada estágio de decomposição independente.

Sicar e Lamond<sup>[40]</sup> mostraram que a reprodutibilidade em atmosfera de ar não é tão boa quanto a observada em atmosfera inerte ( $N_2$ ). Brazier e Shwartz<sup>[40]</sup> e Brazier e Nickel<sup>[40]</sup> mostraram que duas etapas distintas estão envolvidas na pirólise do polibutadieno. Na primeira etapa ocorre a depolimerização em torno de  $372^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e na segunda etapa, o resíduo de polibutadieno, ciclizado e reticulado, degrada-se a  $461^{\circ}\text{C}$ . Esses pesquisadores calcularam uma energia de ativação de  $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a primeira etapa, independentemente da razão de aquecimento.

## I.7 – Análises Térmicas

Análises térmicas compreendem um conjunto de técnicas que avaliam propriedades térmicas de amostras, em função do tempo ou da temperatura. A amostra é aquecida ou resfriada, a uma determinada razão de aquecimento/resfriamento constante, ou em determinados casos, são feitas rampas de aquecimento/resfriamento onde a temperatura é mantida constante.

Frente a outros métodos analíticos, a análise térmica possui algumas vantagens: i) amostra estudada em grandes intervalos de temperatura; ii) podem ser utilizadas amostras sólidas, líquidas ou em forma de gel; iii) análises podem ser realizadas com pequenas quantidades de material (até 20 mg); iv) a atmosfera pode ser controlada utilizando gases inertes como  $N_2$ , Ar, entre outros (pirólise) ou atmosfera oxidante (degradação oxidativa); v) o tempo de análise pode ser estipulado dependendo da razão de aquecimento e a utilização ou não de rampas.<sup>[54]</sup>

A estabilidade térmica de um material pode ser analisada pela perda de massa de uma amostra em função do aumento de temperatura. As curvas de termogravimetria (TG) são registradas através de uma termobalança composta por uma microbalança eletrônica, um forno (Figura 11), um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados.

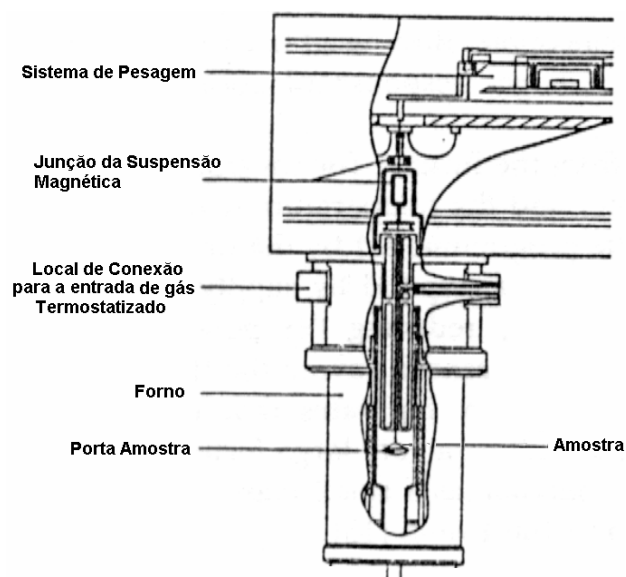


Figura 11 : Esquema de um aparelho de TG

Termogravimetria é, dentre as técnicas de análise térmica, a que apresenta o maior número de variáveis, devido à natureza dinâmica da variação de massa em função da temperatura.

Fatores instrumentais e características inerentes à amostra influenciam os resultados das curvas de TG. Fatores instrumentais da termobalança são devidos a: i) razão de aquecimento; ii) atmosfera onde o forno está imerso; iii) material do recipiente porta-amostra; iv) a geometria do porta-amostra e do forno.

Para a amostra, os parâmetros que fazem alterar os resultados de TG são: i) quantidade de amostra; ii) solubilidade dos gases liberados na amostra; iii) granulometria de amostras sólidas; iv) condutividade térmica da amostra analisada.

A razão de aquecimento é, dos fatores citados acima, o mais amplamente estudado. Quando aumenta-se a razão de aquecimento, as temperaturas de degradação são geralmente deslocadas para valores mais elevados.<sup>[12]</sup>

Para uma análise mais apropriada do processo de degradação utilizam-se temperaturas em torno de 500<sup>o</sup>C a 800<sup>o</sup>C. Quanto maior a temperatura, a degradação fica cada vez mais extensiva e as moléculas geradas tornam-se pequenas demais e, dessa forma, não específicas. Assim, não fornecem informações que possam descrever com maior precisão como ocorrem os processos de pirólise.<sup>[41-42]</sup>

## I.7 – Cálculo de Parâmetros Cinéticos

Curvas de perda de massa em função do tempo ou temperatura podem ser obtidas por análises termogravimétricas das amostras e posteriormente utilizadas para descrever o processo de degradação desses materiais frente ao calor.

Através de um tratamento matemático apropriado, um estudo dessas curvas pode fornecer dados cinéticos importantes a respeito de possíveis substâncias químicas que estariam sendo produzidas considerando-se as condições que são feitas as análises.

Quando as curvas de perda de massa não indicam claramente as várias etapas do processo de degradação dessas complexas misturas, alterações podem ser evidenciadas pela derivada primeira daquelas curvas (DTG). Na Figura 12 é apresentada a curva de pirólise do BR e sua derivada primeira.

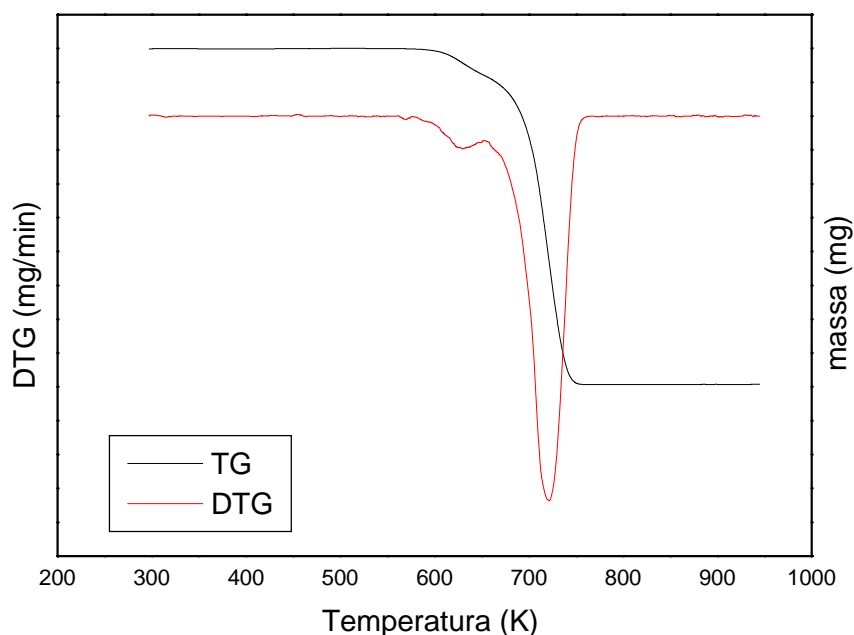


Figura 12 : Curva de perda de massa, e sua derivada primeira, em função da temperatura para borracha de polibutadieno(BR) em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

A curva de perda de massa do BR, em função da temperatura não indica claramente a divisória entre a produção de voláteis térmicos de menor massa molar(fração gás) e voláteis térmicos de maior massa molar(fração óleo).

A análise da derivada primeira dessa curva permite inferir com mais segurança a região de transição entre as duas etapas de degradação. Como cada ponto de inflexão da curva de DTG está associado a uma etapa distinta pode-se sugerir que cada um dos passos de degradação tenha seus respectivos parâmetros cinéticos.

Para obter os dados das curvas de DTG para os cálculos de energias de ativação das etapas foi utilizada a teoria de Avrami.<sup>[52-53]</sup> Partindo-se da equação geral para degradação de materiais no estado sólido<sup>[14]</sup>,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f[\alpha(t)] \quad (1),$$

a constante de velocidade K pode ser obtida pela Lei de Arrhenius ,

$$K = A.e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2).$$

Das muitas formas existentes para representar a degradação de materiais no estado sólido, a mais utilizada é  $f[\alpha(t)] = (1-\alpha)^n$ , onde  $n$  é a ordem da reação, que é considerada constante durante o processo. [14] Portanto, a equação (1) sendo substituída pelas atribuições feitas anteriormente pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \cdot (1-\alpha)^n \quad (3).$$

Como alfa ( $\alpha$ ) está em função do tempo e a equação de Arrhenius é dependente da temperatura, a equação (3) apresenta duas variáveis, sendo necessário então, utilizar a regra da cadeia para tornar  $f[\alpha(t)]$  dependente temperatura. Dessa forma,

$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$ , sendo que  $\frac{dT}{dt} = \beta$  representa a taxa de aquecimento, portanto,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (4).$$

Substituindo-se a equação (4) em (3), obtém-se,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \cdot (1-\alpha)^n \quad (5).$$

A equação (5) pode ser linearizada aplicando-se o logaritmo neperiano,

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} - n \ln(1-\alpha) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6).$$

As energias de ativação podem ser obtidas a partir de gráficos de  $\ln(d\alpha/dT) - n \ln(1-\alpha)$  versus  $1/T$ . Na Figura 13 é apresentada a linearização, pela aplicação da equação 6, ao pico de um evento analisado durante o processo de pirólise do BR. Para este pico a ordem de reação que melhor se adequou à degradação foi 0,9, com um  $R^2$  próximo da unidade (0,99991).

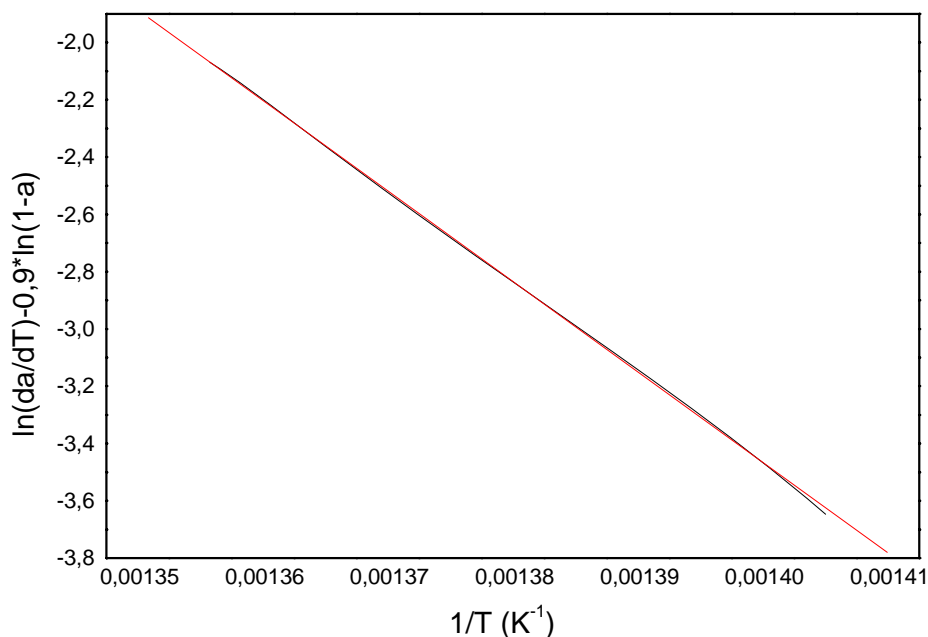


Figura 13 : Linearização de um pico de DTG do polibutadieno.

Existe a possibilidade de se construir uma curva de TG calculada a partir de uma somatória dos DTG parciais provenientes de deconvoluções das curvas de derivada primeira do termograma experimental. Utiliza-se a técnica de integração pontual, cujo método utilizado foi o do cálculo da área trapezoidal.<sup>[36]</sup>

Na Figura 14 é representado um modelo de trapézio para a realização dos cálculos.

Cálculo da área de um trapézio :

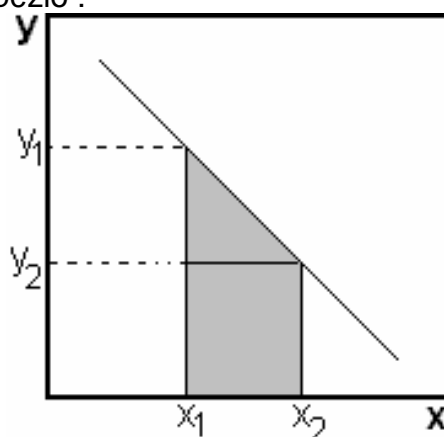


Figura 14 : Modelo para dedução da área de um trapézio

Divide-se a área do trapézio em um quadrado e um triângulo , sendo a área do quadrado definida como :

$$\text{Área do quadrado} = (x_2 - x_1) \cdot y_2$$

E a área do triângulo é definida como :

$$\text{Área do triângulo} = [(x_2 - x_1) \cdot (y_1 - y_2)]/2$$

Somando-se as duas áreas será obtida a área total do trapézio :

$$\text{Área do trapézio} = (x_2 - x_1) \cdot y_2 + [(x_2 - x_1) \cdot (y_1 - y_2)]/2, \text{ portanto :}$$

$$\text{Área do trapézio} = [2y_2(x_2 - x_1) + (x_2 - x_1) \cdot (y_1 - y_2)]/2, \text{ colocando-se } (x_2 - x_1) \text{ em evidência ;}$$

$$\text{Área do trapézio} = [(x_2 - x_1) \cdot (2y_2 + y_1 - y_2)]/2, \text{ portanto :}$$

Área do trapézio =  $[(x_2 - x_1) \cdot (y_1 + y_2)]/2$ , e para um número qualquer de trapézios; a área do i-ésimo trapézio é:  $A_i = [(x_{i+1} - x_i) \cdot (y_i + y_{i+1})]/2$ . A somatória das áreas de  $n$  trapézios é utilizada para simular a curva de TG experimental.

$$\int_{i=1}^n = \sum_{i=1}^n \frac{(x_{i+1} - x_i) \cdot (y_i + y_{i+1})}{2} \quad (7)$$

Com essa equação é possível se obter a integração pontual das curvas de DTG parciais (DTG<sub>n</sub>) e suas respectivas curvas de TG parciais (TG<sub>n</sub>). Um modelo da aplicação do cálculo da área de trapézios para a construção de uma curva de TG é mostrado na Figura 15. Cada ponto da curva de TG é calculado pela área de um i-ésimo trapézio dividido pela área de integração total (P<sub>n</sub>).

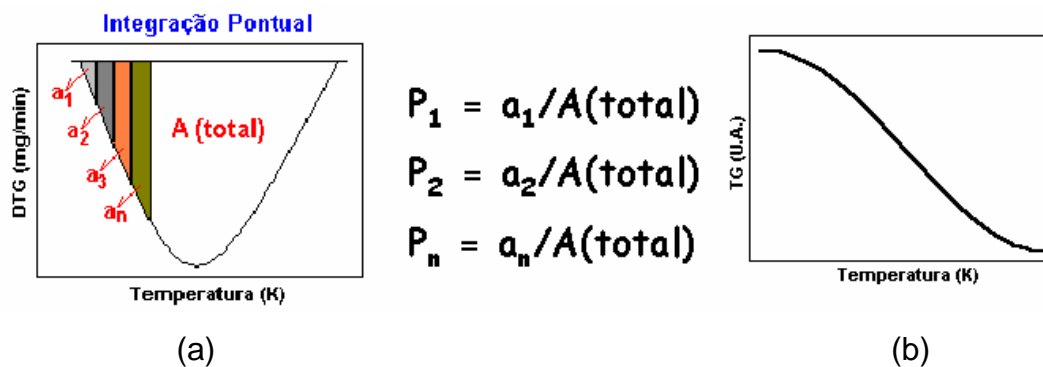


Figura 15 : Construção de curva de TG (b) a partir da aplicação do modelo de cálculo da integração de áreas trapezoidais (a).

## **II - OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo geral :

Investigar a influência de diferentes concentrações de carga (negro de fumo, sílica e associações de negro de fumo e sílica) nas propriedades dos compósitos polímero-carga para aplicações no ramo de pneus para veículos automotores. Para atingir esse objetivo geral, alguns objetivos específicos foram traçados, quais sejam:

- Obter o gel polímero-carga e caracterizar as interações existentes entre os componentes.
- Determinar as propriedades térmicas dos compostos não extraídos e de seus respectivos géis, através de análises termogravimétricas.
- Calcular os parâmetros cinéticos a partir de curvas de derivada primeira dos experimentos de TG, utilizando tratamento matemático adequado.
- Caracterizar o processo de degradação de materiais elastoméricos, bem como avaliar as alterações nas propriedades térmicas causadas pela adição de carga a essas matrizes.
- Avaliar o uso de sílica associada ao negro de fumo, como parte da carga particulada, obtendo-se formulações em acordo com “Green Tyre”(pneus com menor aderência às pistas).
- Avaliar o efeito de um agente de acoplamento (organosilano) entre a matriz elastomérica e sílica.
- Mapear a dispersão de sílica no polímero por Espectroscopia Dispersiva de Elétrons (EDS) e a sua correlação com os parâmetros cinéticos obtidos nos ensaios de pirólise.
- Analisar os produtos de pirólise do polibutadieno e de géis contendo associações entre negro de fumo e sílica, por FTIR e EM.
- Avaliar a utilização de raspas de pneu como carga reforçante nas formulações para bandas de rodagem.



### III - MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 – Materiais

##### III.1.i - Elastômeros

O polibutadieno utilizado foi o Coperflex BR-45<sup>®</sup>, produzido por polimerização em solução do 1,3 butadieno, empregando-se um catalisador do tipo alquil-lítio. A cadeia polimérica é linear, com microestrutura diênica predominante na configuração trans, com uma fração menor nas configurações cis e vinil. Na Tabela IV é mostrada algumas características do polibutadieno utilizado em nosso trabalho.

Tabela IV : Propriedades e Composição do BR-45<sup>®</sup>

Solubilidade	Solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	-
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,89
Microestrutura	
Cis – 1,4 – Butadieno (%)	36
Trans – 1,4 – Butadieno (%)	56
Vinil – 1,2 – Butadieno (%)	8

Foi utilizado o copolímero de butadieno-estireno Petroflex SBR-1502<sup>®</sup>. Este é produzido por polimerização em emulsão a frio, utilizando, como emulsificante, uma mistura de sabões graxos e resinosos. É um copolímero que possui os monômeros aleatoriamente distribuídos. A fração de butadieno encontra-se na sua maior parte na configuração trans, com uma fração menor de configurações cis e vinil. As unidades de monômero butadieno representam 23,5% em massa das cadeias poliméricas. Suas principais características são listadas na Tabela V.

Tabela V : Propriedades e Composição do SBR-1502®

Solubilidade	Solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos
Temperatura de Transição Vítreas ( $^{\circ}\text{C}$ )	- 42 $^{\circ}\text{C}$
Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,94
Microestrutura da fração BR	
Cis – 1,4 – Butadieno (%)	9
Trans – 1,4 – Butadieno (%)	76
Vinil – 1,2 – Butadieno (%)	15

### III.1.i.i – Cargas

Negro de Fumo VULCAN® 7H – N234, Cabot Corporation.

Sílica AEROSIL AS – 50, Degussa®.

### III.1.i.i.i – Solvente

Tolueno (Mallinckrodt), grau analítico.

### III.2 - Preparação das amostras

Borracha de estireno-butadieno numa quantidade de 65phr (partes por cem partes de borracha) foi colocada juntamente com 35 phr de borracha de polibutadieno em um misturador interno de cilindro aberto, da marca Parabor com capacidade para 2 kg, sem aquecimento durante quinze minutos. Posteriormente, foi adicionada carga particulada (negro de fumo ou sílica) em proporções de 10, 20, 30, 65 phr, ou associações de negro de fumo e sílica (N234-SiO<sub>2</sub>) em proporções de 50-15 e 40-25 phr e deixadas em rotação por mais quinze minutos. Uma amostra com 40 phr de negro de fumo, 12 phr de sílica e 3 phr de organosilano foi obtida nos mesmos padrões que os citados anteriormente. Uma amostra contendo 30 phr de negro de fumo, 10 phr de raspa de pneu, 12 phr de sílica e 3 phr de silano foi também preparada. Foram também utilizadas amostras da blenda SBR-BR sem carga particulada, bem como os elastômeros SBR e BR separadamente.

Como parâmetro de comparação foram utilizadas amostras do tipo master que possuem todos os constituintes de uma formulação final, não colocados na autoclave, ou seja, sem atingir a pressão e a temperatura necessária para reticulação. Em uma das amostras do tipo master, não foram adicionados os agentes de cura, ou seja, o enxofre e os aceleradores.

As amostras master foram então colocadas em forno de laboratório à 150°C por três horas para simular as condições de reticulação.

Todas as amostras foram cedidas pela empresa de recauchutagem Rank Pneus-PR.

### III.3 - Obtenção do gel polímero-carga

Amostras dos compósitos e da formulação master, com massa de aproximadamente um grama, cortadas nas dimensões de 3x4 cm e espessura de 0,5 mm foram colocadas em bolsas de tecido de poliéster com mesh 180. Um pedaço retangular do tecido, com aproximadamente 50 cm<sup>2</sup>, foi cortado e imerso em tolueno durante uma hora, sob agitação para remoção de impurezas. Após secagem do tecido, em forno com fluxo de ar a 100°C por uma hora, utilizou-se uma chapa de aquecimento controlado para fundir as bordas desse retângulo já contendo, em seu interior a amostra a ser analisada. [24-26] Uma foto da bolsa de pesagem com a amostra não submetida ao processo de extração está representada na Figura 16.

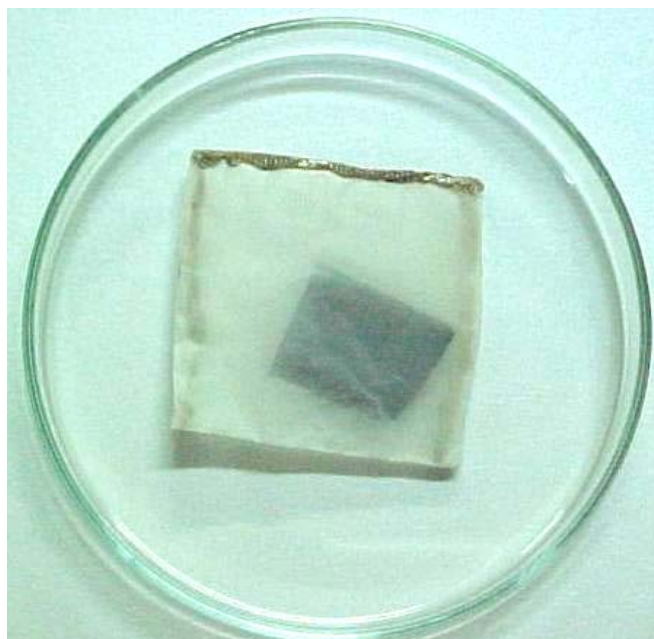


Figura 16 Bolsa de pesagem com amostra não submetida ao processo de extração

Esse conjunto (bolsa contendo a amostra) foi colocado em dessecador durante 24 horas e após sua massa foi anotada. O conjunto foi inserido em um extrator Soxhlet. A Figura 17 representa o esquema utilizado para a obtenção do gel polímero-carga.

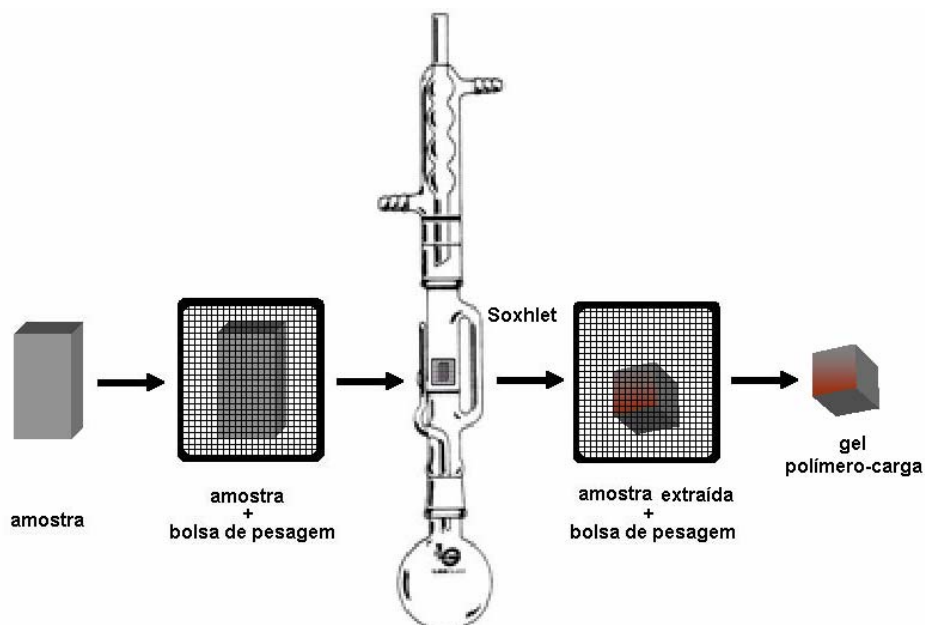


Figura 17: Esquema do método de obtenção do gel polímero-carga

Foi utilizada para a extração 200 mililitros de tolueno seco com cloreto de cálcio anidro . Cada extração foi realizada durante um período de quatro horas. O conjunto bolsa de pesagem e amostra extraída foi retirado do interior do extrator e colocado em placa de Petri a qual foi deixada na capela para a evaporação do excesso de solvente. A placa de Petri contendo a bolsa com a amostra extraída, sem o excesso de solvente, foi levada para a estufa à 30<sup>0</sup>C durante quatro horas sob fluxo de ar.

Foram feitas sucessivas extrações até atingir massa constante (gel polímero-carga). Depois de 24 horas em dessecador, a bolsa contendo a amostra extraída foi pesada. A partir dessa massa e da massa inicial foi determinado o conteúdo de *bound rubber*.

Na Figura 18 estão apresentadas foto das amostras não submetidas ao processo de extração, e de seus respectivos géis polímero-carga.

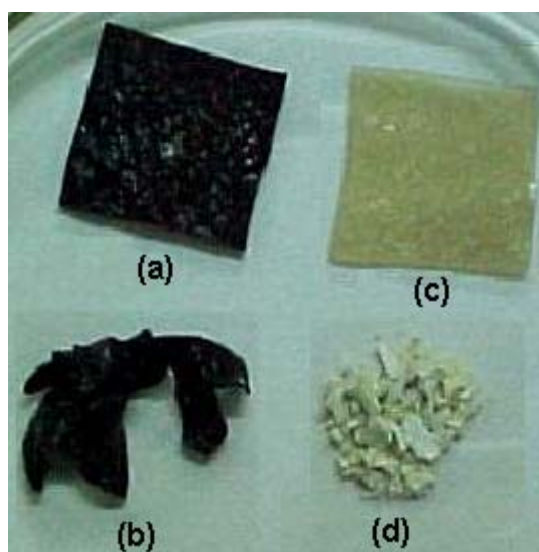


Figura 18 : Fotos de amostras não submetidas ao processo de extração (a) - negro de fumo e (c) – sílica. Gel polímero-carga (b) - negro de fumo e (d) - sílica.

Amostra da fase gel contendo sílica como carga particulada apresentaram um aspecto granulado e com elevada rigidez. Foram obtidas placas quebradiças indicando o baixo grau de interação entre a matriz e esse tipo de carga. O gel polímero-carga obtido de amostras contendo negro de fumo possui um aspecto mais plástico, preservando um pouco de sua elasticidade original. Esse fato pode ser atribuído à superfície mais apolar do negro de fumo quando comparado à sílica.

O conteúdo de *bound rubber* (BdR) foi calculado a partir da equação 8:<sup>[31]</sup>

$$BdR = \frac{(m_{ft} - m_{bp}) \times 100}{m_0} \quad (8), \text{ onde :}$$

BdR – conteúdo de bound rubber em %

$m_{ft}$  – massa da amostra extraída + massa da bolsa de pesagem

$m_{bp}$  – massa da bolsa de pesagem

$m_0$  – massa inicial da amostra não-extraída

O grau de reforço que é dado a uma blenda elastomérica pela presença de carga particulada é caracterizado pelo maior conteúdo de *bound rubber*, indicando uma melhor interação entre as cadeias poliméricas e as cargas minerais utilizadas na formação do gel polímero-carga.<sup>[28-30]</sup>

A bolsa de pesagem foi submetida ao processo de extração adotado para verificar se sua variação de massa seria significativa durante o processo.

Dois métodos, para a análise deste parâmetro, foram seguidos. No primeiro, após a obtenção do gel polímero-carga, a amostra extraída foi retirada da bolsa de pesagem. Posteriormente, a bolsa, sem a presença da amostra, foi lavada com tolueno seco sob agitação durante 2 horas para a remoção de impurezas. A bolsa foi seca em estufa à 100°C sob fluxo de ar por 1 hora para a remoção do solvente residual. A bolsa foi colocada em dessecador por 24 horas e anotada sua massa. A variação da massa inicial da bolsa de pesagem após o procedimento descrito foi de  $\pm 1,5\%$ .

No outro método, um pedaço de tecido previamente limpo, como descrito na parte experimental, foi colocado no extrator Soxhlet e deixado em refluxo por 8 horas. Considerou-se que as perdas de massa do tecido nas extrações posteriores deveriam ser insignificantes quando comparadas às duas primeiras extrações. Como esperado, a variação de massa observada foi a mesma que para o primeiro procedimento, garantindo com isso que não há variação considerável na massa relativa à bolsa de pesagem.

Como o método de obtenção do gel polímero-carga necessita, geralmente de quatro a seis extrações sucessivas, foram realizadas extrações em três diferentes

tipos de amostras, em duplicatas, e os valores médios encontrados foram estendidos a todas as outras amostras. No primeiro foi medida a variação de conteúdo de gel para amostras não-vulcanizadas do compósito SBR-BR/10 phr de negro de fumo. Para a segunda amostra utilizou-se uma formulação vulcanizada da blenda SBR-BR carregada com 30 phr de negro de fumo. Na terceira amostra foi utilizado um compósito não-vulcanizado contendo SBR-BR + 40 phr de negro de fumo + 12 phr de sílica + 3 phr de poli(dimetilsiloxano). Os valores estão listados na Tabela VI.

Tabela VI : Desvio das duplicatas de amostras diversas, no experimento de extração.

AMOSTRA	BdR (%)
SBR-BR/10 phr N234 Não-vulcanizada	13,5 ± 1,9
SBR-BR/30 phr N234 Vulcanizada	87,7 ± 0,6
SBR-BR/40 phr N234 + 12 phr SiO <sub>2</sub> + 3 phr PDMS Não-vulcanizada	83,8 ± 1,4

Como pode ser constatado na Tabela VI, o desvio médio das extrações realizadas nas amostras é menor que 2 pontos percentuais.

O método de extração utilizado, foi comparado com um método descrito na literatura<sup>[24]</sup>, que consiste em extrações, a temperatura ambiente e sob agitação, durante cinco dias, com trocas sucessivas de solvente a cada 24 horas.

O efeito causado pela temperatura do tolueno durante as extrações pelo modelo adotado nesse estudo foi analisado. A influência da temperatura do solvente sobre possíveis reticulações poderiam produzir valores maiores de BdR e conseqüentemente não reprodutíveis com os dados reportados sobre a formação do gel polímero-carga. Primeiramente foi medida a temperatura do tolueno dentro do frasco do extrator Soxhlet durante o procedimento de extração ( $70^{\circ}\text{C} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ ).

Em nosso trabalho, já havíamos analisado algumas amostras pelo método descrito<sup>[24]</sup>, então repetimos para as mesmas amostras utilizando o extrator Soxhlet.

Na Tabela VII estão apresentados os dados de *bound rubber* obtidos de extrações, em duplicata, até serem atingidos os géis polímero-carga pelos dois métodos.

Tabela VII : Conteúdos de BdR calculados a partir dos métodos descritos.

AMOSTRA	Método de Extração	Tratamento Térmico (150°C/3h)	BdR (%)
Master com agente de cura	Literatura <sup>[23]</sup>	Sim	81,8 ± 1,5
	Nesse Trabalho	Sim	83,2 ± 1,1
	Literatura <sup>[23]</sup>	Não	54,5 ± 0,5
	Nesse trabalho	Não	52,8 ± 0,9

As amostras analisadas foram as que continham o agente de cura por serem mais susceptíveis a possíveis reticulações provocadas pela temperatura medida no extrator Soxhlet.

Tanto para as amostras submetidas ao tratamento térmico quanto para as amostras cruas o desvio entre os dois métodos foi inferior a 2%, indicando uma boa reprodutibilidade pelo método de extração adotado em nosso trabalho.

A temperatura do solvente no interior do extrator durante o processo de extração não foi suficiente para reticular a amostra master com agente de cura crua, sendo possível utilizar o método sem possibilidade de estarem sendo produzidas reticulações no sistema carga-polímero, mesmo quando esse apresenta o agente de cura.

As condições de reticulação utilizadas na indústria são de 45 kgf/cm<sup>2</sup> de pressão, 150°C por 15 minutos em prensa hidráulica. O tratamento térmico ao qual foi submetida a amostra do tipo master crua, contendo agente de cura, foi o aquecimento em forno à 150°C por 3 horas, simulando as condições utilizadas na indústria.

A falta de pressão causou a formação de bolhas na amostra. Isso poderia resultar em uma extração mais efetiva da fase sol devido à maior área de contato entre o solvente e a amostra.



O conteúdo de BdR de 83,2%, para a amostra master crua com agente de cura após o tratamento térmico, é um valor muito superior ao da amostra master crua com agente de cura sem o tratamento térmico, evidenciando que a simulação feita para as condições de cura da indústria, causa reticulação na amostra.

Uma amostra já reticulada produzida pela indústria em seu procedimento de vulcanização habitual foi também extraída pelo método descrito em nosso trabalho. O valor de BdR obtido foi de 83,6%, indicando que o tratamento térmico utilizado para vulcanizar a amostra no laboratório leva praticamente ao mesmo grau de reticulações que aqueles originados na indústria. É possível também sugerir que a formação de bolhas não contribui para uma extração mais efetiva na amostra reticulada pela nossa simulação.

### III.4 - Testes Mecânicos

As amostras dos compósitos contendo sílica ou negro de fumo, nas concentrações de 10 , 20 e 30 phr, foram reticuladas utilizando-se agente de cura e aceleradores, o que permitiu fazer testes mecânicos, tais como : dureza; módulo; tensão de ruptura ;alongamento de ruptura. Os testes foram realizados no laboratório da Rank Pneus – indústria de recapagem de pneus.

#### III.4.i - Abrasão

Para a realização do teste de abrasão de acordo com a norma DIN 53516 ou sua equivalente ISO 4649, utilizou-se um abrasímetro fabricado segundo as normas do IPT-SP. O poder abrasivo médio da lixa deve estar entre 180 e 220 mg. Se a lixa estiver fora desse padrão deve-se utilizar o fator da lixa  $f$  para se obter o ótimo de abrasividade. Esta padronização é feita com uma amostra vulcanizada (padrão mundial) na forma de um disco de 1,6 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento. O procedimento para a realização do teste é o seguinte :

- 1 – obtenção de quatro corpos de prova
- 2 – pesagem, em balança analítica, dos corpos de prova
- 3 – colocação dos corpos de prova no porta amostra

4 – submete-se os corpos de prova ao ensaio do desgaste pela lixa abrasiva

5 – pesagem, em balança analítica, dos corpos de prova após o ensaio

O índice de abrasão (IA) é calculado através da equação (9) :

$$IA = \frac{(m_i - m_f)}{f \cdot d} \cdot 200 \quad (9)$$

onde:

IA = índice de abrasão (mm<sup>3</sup>)

m<sub>i</sub> = massa do corpo de prova não submetido ao ensaio

m<sub>f</sub> = massa do corpo de prova submetido ao ensaio

f = fator da lixa

d = densidade do corpo de prova

#### III.4.i.i - Resistência ao Rasgamento

Para o ensaio de tensão de rasgamento, utilizou-se um dinamômetro CONTEN analógico 850105, seguindo a norma - MB 407 ABNT.

Primeiramente são obtidos cinco corpos de prova na forma padrão, chamada de gravatas. Mede-se a espessura dos corpos de prova que se encontra próximo a 0,20 cm, que é a espessura da prensa de onde se obtém as gravatas. Posteriormente o corpo de prova é colocado no dinamômetro prendendo-se as extremidades da gravata nos puxadores. É aplicada uma carga, em kgf, para a ruptura do corpo de prova, sendo o teste finalizado quando as duas partes do corpo de prova são separadas.

A resistência ao rasgamento é calculada através da equação 10 :

$$R = \frac{C}{e \cdot 0,6} \quad (10)$$

onde :

R = resistência ao rasgamento ( $\text{kgf/cm}^2$ )

C = carga no momento da ruptura

e = espessura do corpo de prova, em cm

0,6 = comprimento da tira lateral da gravata (constante)

### III.5 - Análises Termogravimétricas

Amostras de 5-8 mg da blenda SBR-BR e de seus constituintes separados (SBR e BR) foram colocadas em panela de platina e analisadas em um aparelho TGA-50 SHIMADZU. Foi utilizada uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$ .

Os géis polímero-carga, obtidos pelas extrações dos compósitos contendo negro de fumo foram analisados sob as mesmas condições. Para as amostras não-extraídas carregadas com sílica foi necessário um pré-aquecimento. Colocou-se a amostra no forno do TGA e fez-se um aquecimento até  $150^{\circ}\text{C}$ , utilizando a mesma razão de aquecimento citada anteriormente. A amostra foi mantida por 1 hora nessa temperatura para que toda água adsorvida fosse removida. Com o forno fechado, a temperatura foi diminuída até a ambiente e a análise foi efetuada a partir desse ponto.

Para os géis obtidos dos compósitos carregados com sílica, a água estava fortemente ligada ao sistema polimérico não sendo possível sua total remoção com nenhum tipo de aquecimento no forno do TGA. Fez-se a análise com a amostra desde o início como descrito para as outras amostras, considerando, para efeito de cálculos, apenas a curva de perda de massa na faixa de temperatura da degradação do polímero.

### III.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio JEOL JSM T300 ou no microscópio de emissão de campo JEOL JSM

6340F. Amostras de compósitos não submetidos ao processo de extração e de seus respectivos géis foram colocadas em um porta amostras metálico revestido com uma fita condutora de carbono. As amostras foram cobertas com uma fina camada de carbono ou ouro utilizando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020 para análises de espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS). As análises de EDS, na linha  $K\alpha$  do Si a 1,74 eV, foram realizadas no microscópio JEOL JSM T300.<sup>[55]</sup>

### III.7 – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (CG/EM)

Os espectros de massa foram obtidos em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (CG/EM) SHIMADZU a 70 eV, modelo QP 2000A, via injeção de sólidos, com programação de temperatura desde inicial em 60°C até 350°C, com razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e temperatura do injetor de 180°C.

### III.8 – Infravermelho Acoplado a um Forno Tubular

As análises de espectroscopia na região do infravermelho dos produtos de pirólise de amostras dos elastômeros e da fase gel das amostras de compósitos SBR-BR/carga, foram realizadas pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Professor Dr. Valdir Soldi segundo o seguinte procedimento :

Os espectros de infravermelho foram obtidos num aparelho Perkin Elmer, modelo 16PC, com a resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, no intervalo de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

No processo de degradação térmica foram obtidos espectros de FTIR dos resíduos condensados e produtos gasosos formados a partir de amostras submetidas ao aquecimento em forno tubular com temperatura controlada. A velocidade de aquecimento foi mantida a 10°C.min<sup>-1</sup> e a degradação foi realizada em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml.min<sup>-1</sup>. Os resíduos condensados foram resfriados a temperatura ambiente e os espectros de FTIR foram obtidos em pastilhas de KBr. Os produtos gasosos foram coletados em células de gás durante o processo de degradação e submetidos à análises no FTIR.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 - Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 19 é apresentado o espectro, na região do infravermelho, modalidade fotoacústica (FTIR-PAS), de amostras da blenda SBR-BR sem carga, contendo 20 phr de sílica, seu respectivo gel e o espectro de sílica pura.

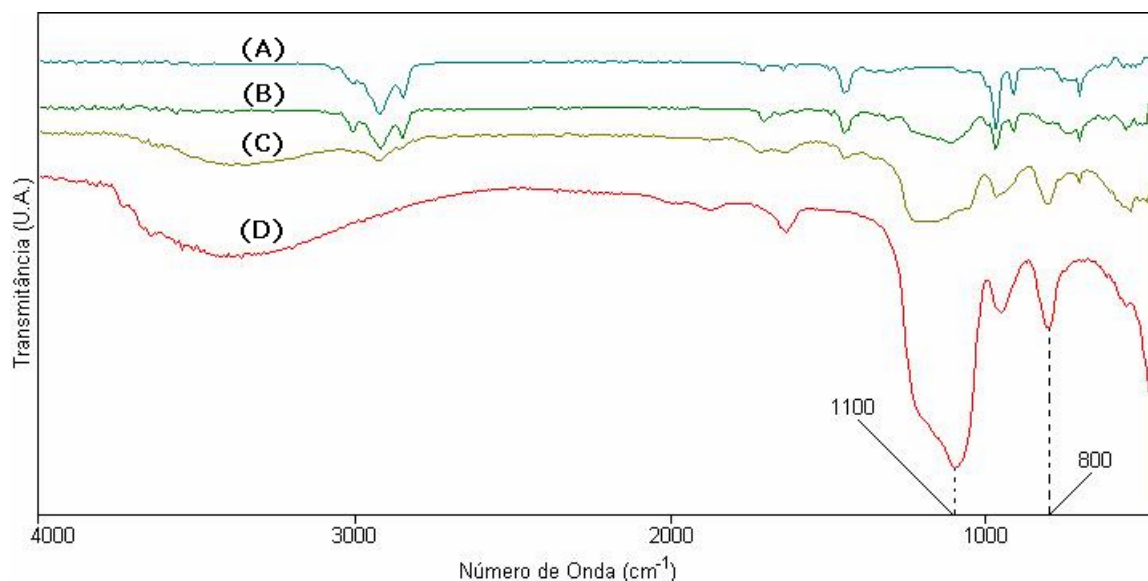


Figura 19 : Espectros de infravermelho (FTIR-PAS) para amostras de: blenda, SBR-BR(A), compostos SBR-BR/20phr de sílica(B), gel do composto SBR-BR/20 phr de sílica(C) e sílica(D).

No espectro da blenda SBR-BR (A) podem ser visualizadas bandas em  $3000\text{cm}^{-1}$ ,  $2900\text{cm}^{-1}$  e  $2850\text{cm}^{-1}$  atribuídas a estiramentos C – H. É observada uma banda em  $1640\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento da ligação C = C em cadeia alifática. Em  $1540\text{cm}^{-1}$  verifica-se a presença de uma banda referente ao estiramento C – H de grupamentos metileno. Bandas observadas na região entre  $900 - 1000\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibrações fora do plano =C – H. Em  $700\text{cm}^{-1}$  é visualizada uma banda referente à vibrações fora do plano C – H, em carbonos aromáticos.<sup>[56,58]</sup>

Em (B) é mostrado o espectro do composto SBR-BR com 20 phr de sílica. Comparando-se (A) e (B) verifica-se em  $1100\text{cm}^{-1}$  uma banda que é atribuída ao estiramento Si – O da sílica.<sup>[55]</sup>

Após a extração da fase sol da amostra (B), obteve-se o espectro (C) que é referente à fase gel. Na fase gel observa-se uma intensificação da banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$  devido a uma maior concentração de sílica no gel, referente à extração de 62% em massa de material elastomérico. Ocorre também o surgimento de uma banda em  $800\text{ cm}^{-1}$  decorrente da deformação O – Si – O. Essa banda não é claramente visualizada no espectro (B) pela baixa concentração de sílica no compósito não submetido ao processo de extração. Na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  é verificada a presença de uma banda larga atribuída ao estiramento O – H, indicativa da presença de umidade no gel. Essa banda não é visualizada em (B) devido à presença de um grande conteúdo de material elastomérico que estaria impedindo a interação da umidade com a sílica.

O espectro de sílica pura é mostrado em (D). Nota-se a presença de uma banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento O – H decorrente da presença de água livre sobre a superfície da sílica e outra banda em  $954\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento Si – O.<sup>[57]</sup>

A análise dos espectros na região do infravermelho na modalidade de fotoacústica indica que não são observadas alterações químicas pela adição de carga na matriz elastomérica.

## IV.2 - Obtenção do gel polímero-carga

A parcial solubilização do sistema originado pela adição de carga particulada a um material elastomérico pode ser medida pela extração de cadeias não ligadas à carga, ou fracamente adsorvidas sobre a carga. Esse material, na forma de fase sol, pode ser retirado pela adição de um solvente apropriado.<sup>[23-26]</sup> Obtém-se então uma estrutura tri-dimensional originada da ligação da matriz elastomérica à carga por atração física, contato mecânico e sorção química, chamado gel polímero-carga. Esse gel sofre um intumescimento pela ação do solvente, não sendo possível, sua solubilização.

### IV.2.i – Compósitos Blenda/Negro de Fumo

Foram preparadas amostras constituídas de baixas concentrações de carga dispersas na matriz elastomérica SBR-BR para um estudo preliminar das interações entre esses componentes. Como essas amostras eram constituídas apenas pelo polímero e o negro de fumo, foram excluídos os efeitos de outros componentes na formação do gel polímero-carga.

Na Tabela VIII são apresentados os valores de *bound rubber* dos compósitos SBR-BR carregados com negro de fumo, após extração com tolueno. Para as amostras de blenda SBR-BR carregadas com negro de fumo, nas concentrações 10, 20 e 30 phr foram necessárias seis etapas de extração até que fosse atingida massa constante.

Tabela VIII : Conteúdo de *bound rubber* de compósitos SBR-BR/Negro de Fumo

COMPÓSITO NÃO-VULCANIZADO	CONCENTRAÇÃO DE CARGA (phr)	BdR (%)
SBR-BR + N234	10	11,3
	20	23,5
	30	33,6

Na amostra carregada com 10 phr de negro de fumo o baixo grau de *bound rubber* obtido está de acordo com a observação experimental da coloração negra do solvente durante as primeiras extrações. Esse fato sugere que as cadeias poliméricas adsorvidas ao negro de fumo nessa concentração não formaram, em sua totalidade, uma estrutura tri-dimensional e insolúvel em tolueno. [23-26]

Observa-se uma tendência de aumento no BdR com o aumento da concentração de carga. Assim, não se pode afirmar que a concentração de 30 phr é o nível máximo de gelificação do compósito, mesmo porque, em escala industrial, esta é considerada uma concentração baixa.

#### IV.2.i.i – Compósitos Blenda/Sílica

Na Tabela IX são apresentados os valores de *bound rubber* dos compósitos SBR-BR carregados com sílica, após seis etapas de extração com tolueno.

Tabela IX : Conteúdo de *bound rubber* de compósitos SBR-BR/Sílica

COMPÓSITO NÃO-VULCANIZADO	CONCENTRAÇÃO (phr)	BdR (%)
SBR-BR + Sílica	10	13,9
	15	13,5
	20	38,4
	25	21,3
	30	27,5

Para amostras contendo sílica, a formulação contendo 20 phr indica o maior percentual de *bound rubber*, sugerindo uma interação carga polímero mais eficiente para esta concentração, superando inclusive o conteúdo de gel (33,6%) observado na amostra contendo 30 phr de negro de fumo (Tabela VIII).

Outro fato a ser destacado é a queda do conteúdo de *bound rubber* para os compósitos mais concentrados em sílica. Grupos silanóis (Figura 08), presentes na superfície da sílica, podem estar se associando, via ligações de hidrogênio, originando interações carga-carga que competem com as interações carga-polímero necessárias à formação do *bound rubber*.<sup>[15-17]</sup> Esse fenômeno não seria observado para a composição que contém 20 phr de sílica pela sua melhor dispersão na matriz elastomérica.

Resultados preliminares dessas amostras menos concentradas em sílica estariam sugerindo uma possível forma pela qual os diferentes tipos de carga interagem com a matriz elastomérica para a formação do gel polímero-carga.

Em concentrações superiores à 20 phr de sílica, a utilização de um agente de acoplamento (organosilano) foi proposta para melhorar a associação entre a carga e o polímero (Figura 09).

As interações carga-carga estariam sendo prejudiciais à formação dos géis dos compósitos contendo SiO<sub>2</sub>. Foram preparadas amostras de 20 e 30 phr de sílica com a adição de poli(dimetilsiloxano) [PDMS], objetivando uma melhor dispersão das partículas. Os resultados estão listados na Tabela X.



Tabela X : Conteúdo de *bound rubber* de compósitos SBR-BR/Sílica + PDMS

COMPÓSITO NÃO-VULCANIZADO	CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA (phr)	BdR (%)
SBR-BR/Sílica+3 phr PDMS	20	22,3
	30	29,9

A inversão nos conteúdos de BdR ocorridos nas amostras com poli(dimetilsiloxano) quando comparados às amostras sem o agente de acoplamento indica uma melhora na dispersão das partículas de sílica na concentração de 30 phr.

Pode-se postular que o organosilano estaria compatibilizando a maior concentração de sílica no polímero, atenuando o efeito concorrente das interações carga-carga.<sup>[15]</sup> Foram efetuados mapeamentos de silício, por EDS, nas amostras contendo 30 phr de sílica na presença e ausência de PDMS, que serão discutidos posteriormente.

O alto custo da sílica, comparada ao negro de fumo, e a necessidade de se adicionar um organosilano como agente de acoplamento entre as matrizes poliméricas e a sílica dificultam uma maior aplicação desse material como carga reforçante. A utilização de sílica em grandes proporções causaria a formação de aglomerados decorrentes de interações carga-carga, dificultando assim sua aplicação comercial. Uma opção seria a utilização de sílica em menores proporções, associada ao negro de fumo.

A análise desses dados permitiu que fossem realizadas extrações em amostras mais concentradas.

A preocupação ambiental fez surgir na Europa um movimento conhecido por Green Tyre que promove a utilização de sílica, ou sua associação com negro de fumo, como carga reforçante para bandas de rodagem de pneus automotivos. Essas formulações produzem borrachas com menor histerese. A menor histerese produz menor atrito com as pistas, havendo, conseqüentemente, um menor consumo de combustível, o que resulta em menor emissão de gases poluentes para a atmosfera.<sup>[29-30,32-35]</sup> Devido a essas propriedades, esse pneu é chamado no Brasil de *pneu verde* por ser ecologicamente menos poluente.

## IV.2.i.i.i – Associações Negro de Fumo/Sílica

Amostras contendo a blenda elastomérica SBR-BR carregada com associações de negro de fumo-sílica, nas concentrações, 50-15 e 40-25 (em phr) foram preparadas e extraídas como descrito anteriormente.

Uma outra amostra contendo 65 phr de negro de fumo foi também extraída para posterior comparação com as amostras contendo sílica. Na Tabela XI estão apresentados os resultados das extrações dessas amostras.

Tabela XI : Conteúdo de *bound rubber* de compósitos SBR-BR/Negro de Fumo e SBR-BR/Negro de fumo-SiO<sub>2</sub>

COMPÓSITO NÃO-VULCANIZADO	CONCENTRAÇÃO (phr)	BdR (%)
SBR-BR + N234-SiO <sub>2</sub>	65-00	57,6
	50-15	59,1
	40-25	57,9

Pode ser observado, pelos conteúdos de BdR apresentados na Tabela XI, que a adição de sílica como parte da carga de uma formulação não altera o percentual em massa do gel polímero-carga obtido, estando dentro do intervalo de erro experimental de 2%, determinado anteriormente.

O gel da amostra contendo 65 phr de negro de fumo foi queimado com excesso de oxigênio produzindo menos que 1% em massa de resíduo. Os mesmos testes de combustão foram aplicados aos géis obtidos das amostras contendo sílica, e os resultados indicaram que toda a sílica utilizada nos compósitos estava presente na parte gelificada.

Sugere-se então que toda a carga utilizada forma, juntamente com cadeias poliméricas, uma estrutura tri-dimensional do tipo gel polímero-carga.

Como o conteúdo de *bound rubber* das amostras carregadas com associações de negro de fumo com sílica foram próximos (59,1% e 57,9%) propôs-se que o gel obtido com uma amostra na concentração mais baixa de sílica poderia ter praticamente o mesmo conteúdo que uma amostra mais concentrada com sílica.

Outra possibilidade é a utilização de uma fração de PDMS para se obter uma melhor dispersão da sílica na matriz elastomérica, o que poderia até induzir um ganho nas propriedades de reforço devido à associação sílica-organosilano, que resultaria num decréscimo da quantidade total de carga na formulação final.

A raspa é um subproduto das indústrias de recapagens que esfolam os pneus retirando a banda desgastada e criando com isso maior área de contato entre a nova banda e a carcaça do pneu a ser recauchutado. Esse subproduto do processo de recapagem é considerado lixo por não ser reaproveitado pela maioria das recapadoras, tendo por isso custo zero.

Utilizar a raspa como parte da carga nas formulações teria como objetivo o reaproveitamento de um resíduo industrial e também a redução de custos para a produção de bandas. Para isso foram preparadas duas amostras para investigar estas possibilidades. Em ambas, utilizou-se a mesma quantidade de sílica e poli(dimetilsiloxano), 12 e 3 phr, respectivamente. O restante da carga foi completado, em uma delas, com 40 phr de negro de fumo, e para a outra utilizou-se 10 phr de raspas com 30 phr de negro de fumo. Os conteúdos de *bound rubber* dessas amostras estão listados na Tabela XII.

Tabela XII : Conteúdo de *bound rubber* de compósitos SBR-BR/Carga/organosilano

COMPÓSITO NÃO-VULCANIZADO	CONCENTRAÇÃO DE CARGA (phr)	BdR (%)
SBR-BR/N234-Raspa-SiO <sub>2</sub> -PDMS	40-00-12-03	85,2
	30-10-12-03	42,9

A utilização de raspa como parte substituinte do negro de fumo não se mostrou efetiva, apresentando um valor (42,9%) extremamente pequeno. O próprio aspecto físico dessa amostra indicava uma nítida separação de fase entre os componentes utilizados na formulação.

Um controle prévio na pulverização dessas raspas, bem como a vulcanização da amostra contendo esse resíduo poderia melhorar a aplicação desse material como carga reforçante.

O conteúdo BdR da amostra cuja formulação não contém raspa de pneu, é bastante superior aos conteúdos BdR das amostras contendo 65 phr de carga, como visto na Tabela XI. Esse aumento no conteúdo da fase gel para uma amostra menos carregada em sílica pode ser devido a maior compatibilidade da sílica com a matriz elastomérica SBR-BR causada pelo PDMS.

#### IV.3 - Testes Mecânicos

##### IV.3.i – Abrasão

Na tabela XIII são apresentados os resultados obtidos do teste de resistência à abrasão das amostras de compósitos reticulados. Essas amostras foram reticuladas a partir das amostras que foram submetidas ao processo de extração anteriormente descrito. Foram realizadas extrações nas amostras vulcanizadas tendo o *bound rubber* tendendo a 100% em todas.

Tabela XIII : Valores de índice de abrasão dos compósitos reticulados contendo negro de fumo ou sílica

COMPÓSITO VULCANIZADO	CONCENTRAÇÃO (phr)	ÍNDICE DE ABRASÃO (mm <sup>3</sup> )
SBR-BR + N234	10	156 ± 8
	20	93 ± 6
	30	80 ± 5
SBR-BR + Sílica	10	231 ± 9
	20	108 ± 4
	30	126 ± 6

O índice de abrasão apresentou melhor desempenho para as amostras contendo negro de fumo em comparação com as de sílica.

Estes resultados mostram que a interação borracha/carga é mais efetiva com o negro de fumo. Isto se deve ao fato do negro de fumo possuir baixa polaridade e dessa forma, a interação carga/polímero prevalece sobre a interação carga/carga. Com relação aos compósitos carregados com sílica, o que se pode observar é um

aumento no índice de abrasão e conseqüentemente uma redução de desempenho do compósito com 30 phr de sílica, comparando-o com o compósito carregado com 20 phr de sílica. Os resultados indicam interação carga/borracha mais efetiva para os compósitos com 20 phr de sílica. Isto está em boa concordância com os dados de gelificação (Tabela IX) e com os dados de EDS que serão discutidos adiante.

#### IV.3.i.i – Resistência ao Rasgamento

Na tabela XIV são apresentados os resultados obtidos do teste de resistência ao rasgamento das amostras de compósitos reticulados.

Tabela XIV : Valores de resistência ao rasgo dos compósitos reticulados contendo negro de fumo ou sílica.

<b>COMPÓSITO VULCANIZADO</b>	<b>CONCENTRAÇÃO (phr)</b>	<b>RESISTÊNCIA AO RASGO (kgf/cm)</b>
SBR-BR + N234	10	9,2 ± 0,2
	20	16,7 ± 0,1
	30	21,5 ± 0,6
SBR-BR + Sílica	10	8,1 ± 0,2
	20	17,7 ± 0,5
	30	26,7 ± 0,9

A resistência ao rasgamento aumenta com o aumento da viscosidade do compósito, por isso os compostos com sílica tendem a ter um melhor desempenho em relação ao negro de fumo, pois a sílica aumenta a viscosidade do composto. Nas concentrações estudadas os compósitos contendo sílica tem uma dependência quase linear entre concentração e resistência ao rasgo, tendência não seguida pelos compósitos carregados com negro de fumo (N234).

#### IV.4 - Análises Termogravimétricas

Um material polimérico se degrada em três etapas principais: i) voláteis térmicos de menor massa molar, compreendendo solventes e monômeros residuais;

ii) degradação da cadeia polimérica pela produção de monômeros (depolimerização) por quebra da cadeias, e moléculas menores, iii) queima de negro de fumo pela troca da atmosfera de inerte para oxidante<sup>[37]</sup>. Após as três etapas foi obtido um resíduo sólido.

Mecanismos de pirólise de polibutadieno (BR), borracha de estireno-butadieno (SBR) e de restos de pneus são descritos na literatura<sup>[13-14]</sup>. Mecanismos de pirólise da blenda elastomérica SBR-BR são complexos e não são descritos em sua totalidade na literatura.

Os prováveis eventos ocorridos durante o processo de degradação da blenda elastomérica, utilizada em nosso estudo, foram analisados através das pirólises dos componentes da blenda elastomérica SBR-BR separadamente.

#### IV.4.i – Polibutadieno

Borracha de polibutadieno foi amplamente estudada por diversos autores e os resultados de seus parâmetros cinéticos são reportados em vários artigos.<sup>[31,37,39]</sup>

Foi verificado, por esses estudos, que a degradação de polibutadieno ocorre em duas etapas, sendo produzidos, na primeira etapa voláteis térmicos de menor massa molar, e na etapa posterior, uma fração óleo mais pesada, é então volatilizada.

Na curva de variação de perda de massa não é verificada uma clara distinção entre a saída dessas duas frações. No entanto, quando se calcula a derivada primeira da curva de TG (DTG), as diferenças são visualizadas, indicando uma separação entre as etapas.

Na Figura 20 é apresentada a curva de TG do polibutadieno (BR) e a derivada primeira da curva de TG.

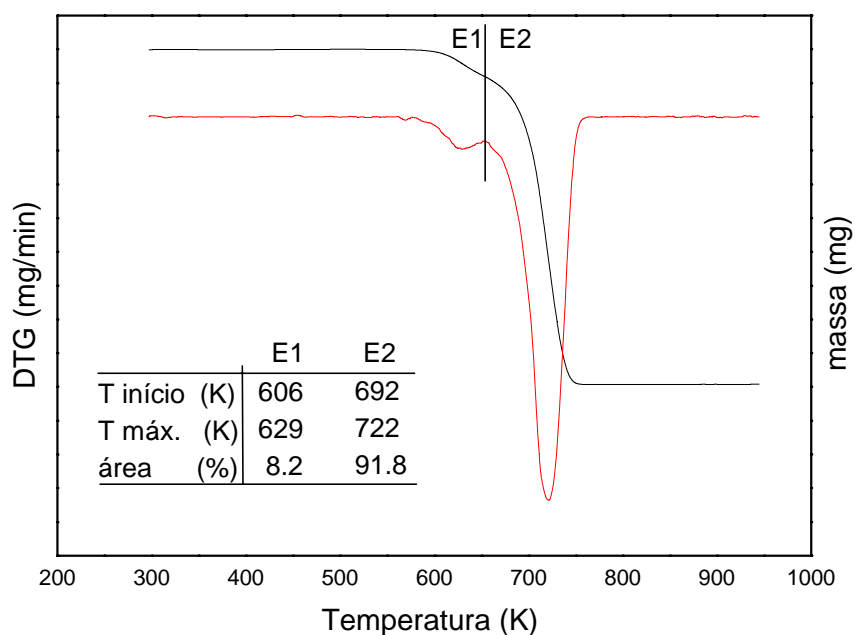


Figura 20 : Curvas de TG e DTG de polibutadieno (BR) em função da temperatura.  
(taxa de aquecimento de  $10^0\text{C}/\text{min}$  com fluxo de  $\text{N}_2$  de  $50\text{ ml}/\text{min}$ )

A análise da Figura 20 indica que antes do término da primeira etapa (E1), a segunda etapa (E2) está sendo iniciada. Este fato gera um problema para a aplicação de um modelo matemático de tratamento de dados obtidos da curva de DTG. Para o cálculo da fração de massa degradada em relação à massa inicial ( $\alpha$ ), é necessário que se saiba exatamente onde inicia e termina determinado evento de degradação<sup>[12]</sup>, o que, em nosso caso, não pode ser indicado com precisão.

Como ocorrem eventos paralelos durante o processo pirolítico do polibutadieno, fez-se necessária a deconvolução das curvas de DTG para que se avaliasse os pontos iniciais e finais de cada um dos eventos ocorridos.

O principal critério adotado nesse trabalho foi o indicativo de alguma perda de massa na curva de TG. Se a visualização não fosse óbvia, seria necessário o uso da curva de DTG, onde há um significativo aumento de precisão para se determinar as etapas envolvidas durante o processo de degradação.

Em aproximadamente 660 K, nota-se uma nítida separação entre as etapas na curva de derivada primeira de perda de massa do polibutadieno (Figura 20).

A etapa (E1) apresenta um contorno aparentemente simétrico, considerando dessa forma, que apenas um evento de degradação tenha ocorrido nessa etapa com perda de massa percentual de 8,2%.

A quantidade de resíduo gerado, ao final da pirólise, foi menor que 1%, portanto as correções nas porcentagens podem ser negligenciadas.

Na etapa posterior (E2) há uma nítida diferença entre as laterais do pico. Essa assimetria pode ser devida a um processo envolvendo mais de um evento de degradação. A deconvolução está apresentada na Figura 21.

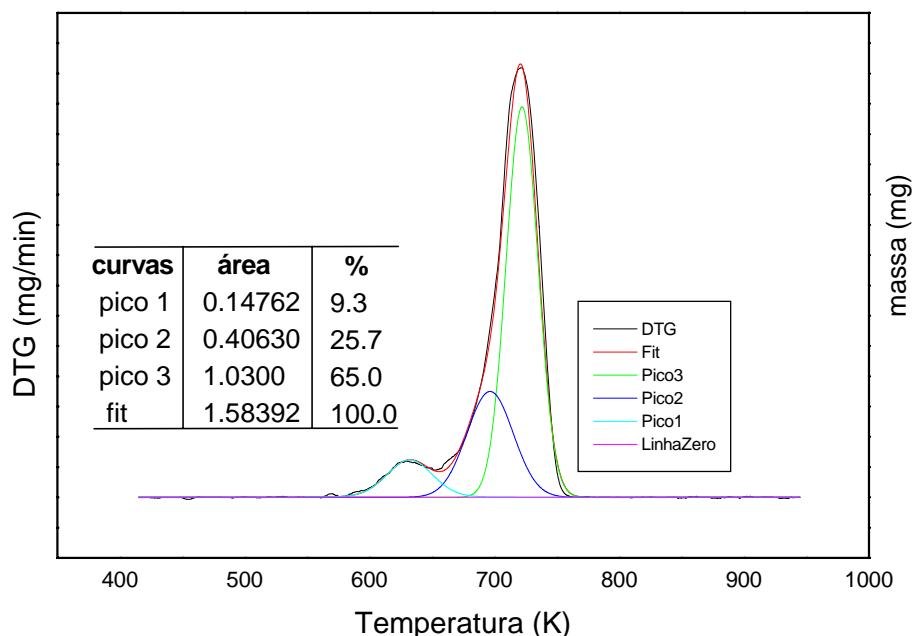


Figura 21 : Deconvolução da curva de DTG do polibutadieno(BR) em função da temperatura.

Como visualizado na Figura 21, houve um bom ajuste com a inserção de três deconvoluções no processo de degradação do BR. Com os ajustes foi possível calcular os parâmetros cinéticos para cada um dos eventos através da aplicação, às curvas de DTG parciais, do modelo matemático descrito anteriormente.

Para o cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ) para o processo global utilizou-se a média ponderada de cada evento. O mesmo procedimento foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos de todas as outras pirólises. Um resumo desses dados está listado na Tabela XV.



Tabela XV : Energias de ativação para o processo de pirólise do polibutadieno

POLIBUTADIENO	EVENTOS	Ea parcial (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Ea etapa (kJ.mol <sup>-1</sup> )
(E1)	DTG <sub>1</sub>	164,6	164,4
(E2)	DTG <sub>2</sub>	174,4	215,6
	DTG <sub>3</sub>	262,7	

A média ponderada que representa a energia de ativação do processo total é igual a 231 kJ.mol<sup>-1</sup>. Esse valor é próximo ao encontrado por Lin et. al. (251 kJ.mol<sup>-1</sup>)<sup>[39]</sup>, calculado nas mesmas condições, o que indica uma boa reprodutibilidade do método adotado para o cálculo da energia de ativação.

Brazier et. al. <sup>appud</sup> [40], mostrou que no primeiro passo da degradação do polibutadieno, que ocorre em torno de 640 K numa razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, a energia de ativação (Ea) é de 170 kJ.mol<sup>-1</sup>. Nessa etapa está envolvida a depolimerização, produzindo como produtos principais o butadieno e vinilciclohexeno. Esses dados reportados na literatura confirmam a adequação do modelo de deconvoluções adotado para o tratamento das curvas de DTG de nossas amostras.

Um mecanismo envolvendo reação de primeira ordem pode ser adequadamente ajustado para a degradação do polibutadieno, fato que também está concordante com a literatura.<sup>[38-41]</sup>

As ordens de reação encontradas pela aplicação do modelo de Avrami às curvas de DTG variaram de 0,8 a 1,2, com maior incidência de mecanismos F1 – primeira ordem.

#### IV.4.ii – Borracha de Estireno Butadieno

Outra degradação que foi meticulosamente estudada para auxiliar no detalhamento dos mecanismos envolvidos na pirólise da blenda SBR(65)/BR(35), utilizada como a matriz elastomérica para a formulação das amostras, foi do copolímero da borracha de estireno-butadieno.

A degradação com eventos paralelos para esse elastômero é ainda mais característica. Fica claro, mesmo quando analisada a curva de DTG, que a primeira etapa ainda não terminou quando a etapa seguinte é iniciada. Pela abrupta diferença de inclinação que ocorre em torno de 660 K, pode-se inferir o início da volatilização

da fração óleo de maior massa molar nessa temperatura. O resíduo gerado na panela de platina onde foi feita a análise foi de 0,7%, que pode ser considerado desprezível.

Na Figura 22 é apresentada a curva de TG da borracha de estireno-butadieno (SBR) e sua derivada primeira (DTG).

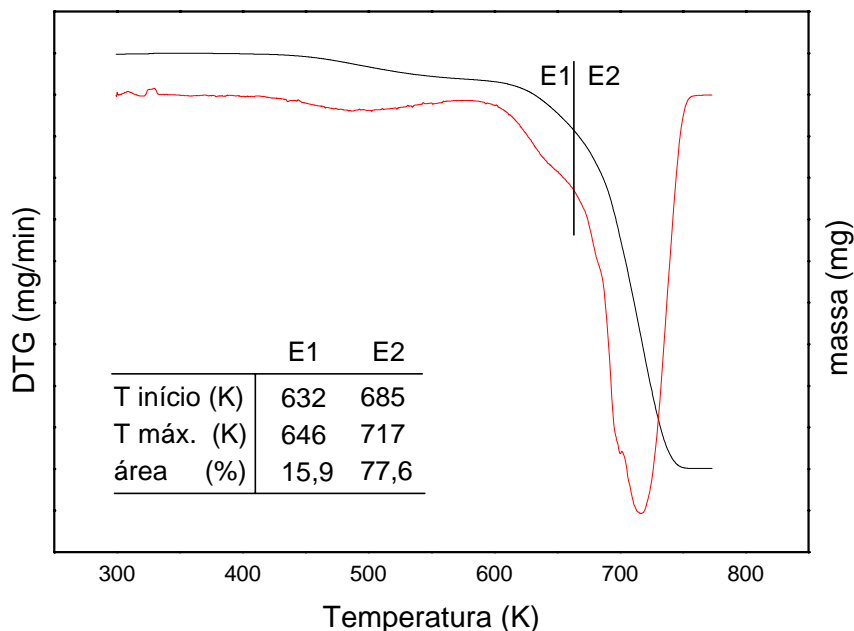


Figura 22 : Curvas de TG e DTG da borracha de estireno-butadieno (SBR 1502<sup>®</sup>) em função da temperatura. (taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C.min<sup>-1</sup> com fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml.min<sup>-1</sup>)

Além das etapas E1 e E2, relativas à degradação do polímero em frações óleo e gás, nota-se uma perda de cerca de 6% entre 420<sup>0</sup>C-570<sup>0</sup>C, que pode ser atribuída à perda de algum material utilizado no processo de obtenção do SBR1502<sup>®</sup>, como emulsificante, sabões ou ainda, monômeros não polimerizados. Essa etapa foi desconsiderada da pirólise total por não interferir no valor final da energia de ativação do elastômero, e por considerar que a energia de ativação calculada para esta primeira etapa não condiz com a degradação de materiais poliméricos, que apresentam, de maneira geral, energias de ativação superiores a 100 kJ/mol.

Na figura 23 é apresentada a deconvolução feita para a curva de DTG da borracha de estireno-butadieno.

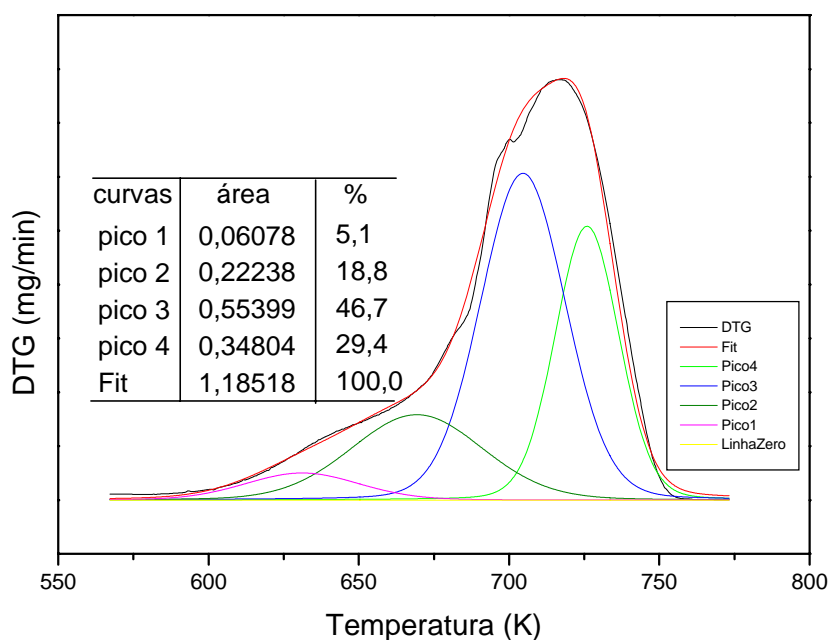


Figura 23 : Deconvolução da curva de DTG da borracha de estireno-butadieno (SBR 1502<sup>®</sup>) em função da temperatura.

Como a divisão entre as etapas E1 e E2, não é muito distinta, não foi possível calcular as energias de ativação para cada uma das etapas. Portanto, no caso da borracha de estireno-butadieno, trabalharemos apenas com o valor da energia de ativação para o processo global de degradação. O fato de haver 23,5% de estireno distribuído ao acaso pela cadeia do SBR possibilita a produção de um maior número de voláteis térmicos quando comparados à degradação do BR. Como os voláteis podem apresentar faixas de temperatura de volatilização próximas, não há, nesse caso, uma distinção nítida entre etapas, como a observada para o polibutadieno. As energias de ativação para cada evento de degradação estão listadas na Tabela XVI. A média ponderada encontrada via deconvolução em DTG parciais foi de 266,4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tabela XVI : Energias de ativação para o processo de pirólise da borracha de estireno-butadieno

SBR 1502®	EVENTOS	Ea parcial (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Ea total (kJ.mol <sup>-1</sup> )
(E1)	DTG <sub>1</sub>	168,4	266,4
	DTG <sub>2</sub>	138,8	
(E2)	DTG <sub>3</sub>	257,1	
	DTG <sub>4</sub>	379,7	

Utilizando a mesma razão de aquecimento e o mesmo fluxo de nitrogênio que utilizados em nosso estudo, Kleps *et. al.*<sup>[27]</sup>, encontraram, através de termogravimetria o valor de 253,6 kJ.mol<sup>-1</sup>, para a pirólise do SBR não estendido.

Como visto anteriormente, pelo método trapezoidal é possível fazer uma integração pontual das curvas de DTG parciais para construir uma curva de TG calculada e compará-la à curva de TG experimental. Na Figura 24 são apresentadas curvas obtidas por meio do método de integração pontual.<sup>[36]</sup>

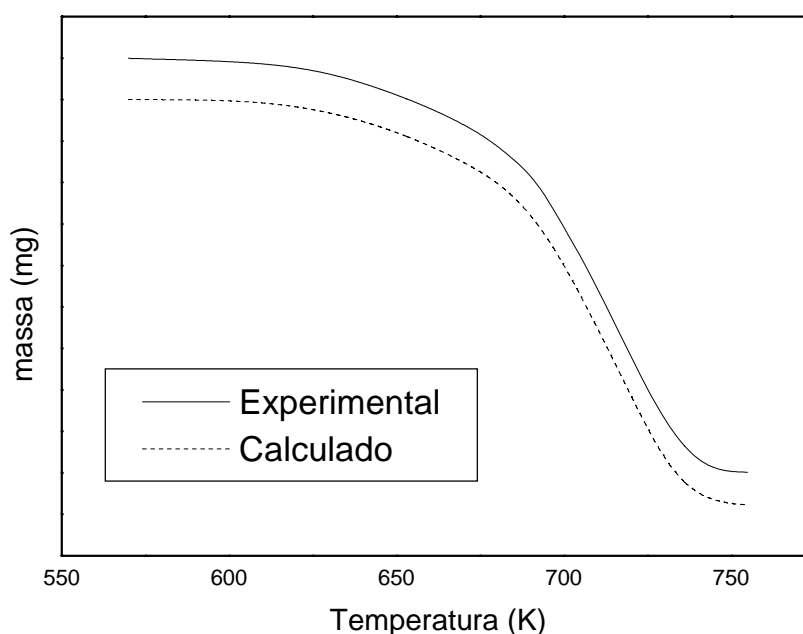


Figura 24 : Curva de TG do SBR construída a partir do modelo adotado em comparação com a curva de TG experimental

Pode ser verificado que há uma boa concordância entre a curva de TG experimental e a curva de TG construída pela somatória da integração pontual das curvas de DTG parciais.

O bom ajuste entre o modelo matemático adotado de tratamento dos dados e as curvas experimentais permite inferir que os cálculos referentes à degradação dos elastômeros pode auxiliar com segurança os valores de parâmetros cinéticos obtidos para a blenda SBR-BR.

#### IV.4.i.i.i – Blenda SBR-BR

Com o detalhamento dos processos de pirólise dos dois elastômeros formadores da blenda SBR-BR utilizada em nosso estudo, fez-se a análise da degradação da blenda. Na Figura 25 é apresentada a curva de perda de massa da blenda elastomérica SBR-BR e sua derivada primeira.

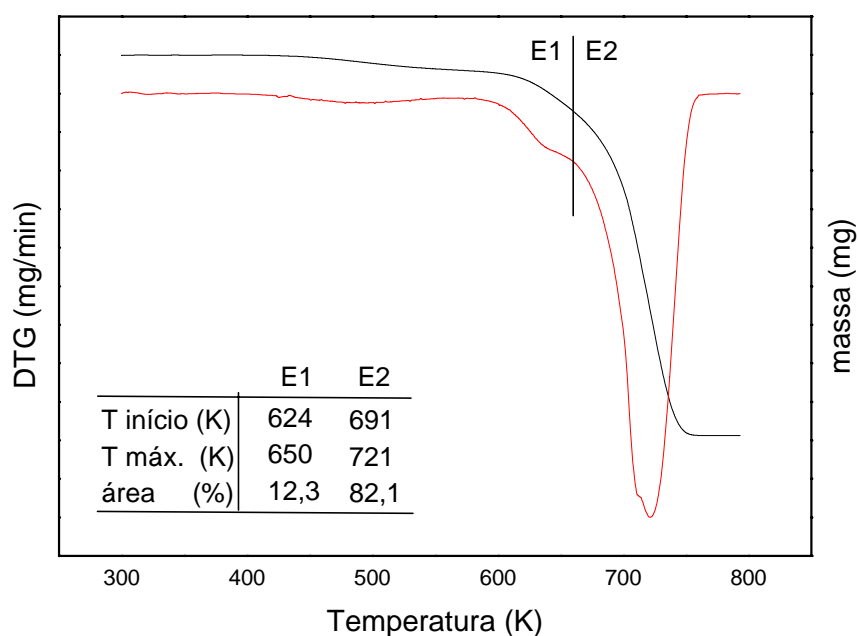


Figura 25 : Curvas de TG e DTG da blenda SBR 1502<sup>®</sup>(65 phr)-BR 45<sup>®</sup>(35 phr) em função da temperatura.

As curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas, para a blenda e para o SBR puro não apresentam diferenças significativas, assim como os parâmetros cinéticos considerados ( $T_{início}$  e  $T_{máx.}$ ), com variações de cerca de 10K.

Na Figura 26 estão apresentadas as temperaturas  $T_{10\%}$ .

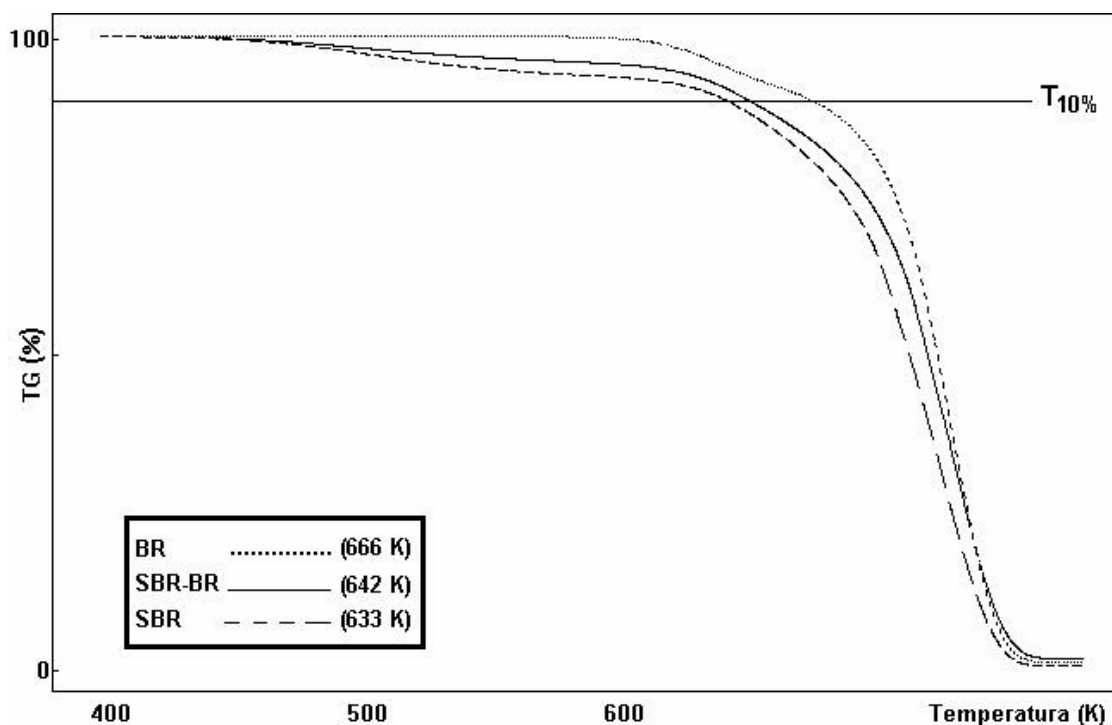


Figura 26 : Temperaturas a nível de 10% de decomposição para diferentes tipos de elastômeros.

Quando analisadas as temperaturas, necessárias para a ocorrência de 10% de decomposição ( $T_{10\%}$ ), nota-se que o termograma da blenda sofre um deslocamento para temperaturas superiores durante o processo de pirólise. Esse fato pode estar indicando uma interação harmônica ente o SBR e o polibutadieno adicionado. A maior linearidade das cadeias de polibutadieno permite um maior grau de empacotamento entre as cadeias, fazendo com que o material tenha maior resistência à degradação térmica. Essa estabilidade frente à ação do calor estaria sendo transferida para a blenda SBR-BR quando é adicionado 35% em massa de BR ao SBR.

Na Figura 27 é apresentada a deconvolução da curva de DTG para a blenda SBR-BR.

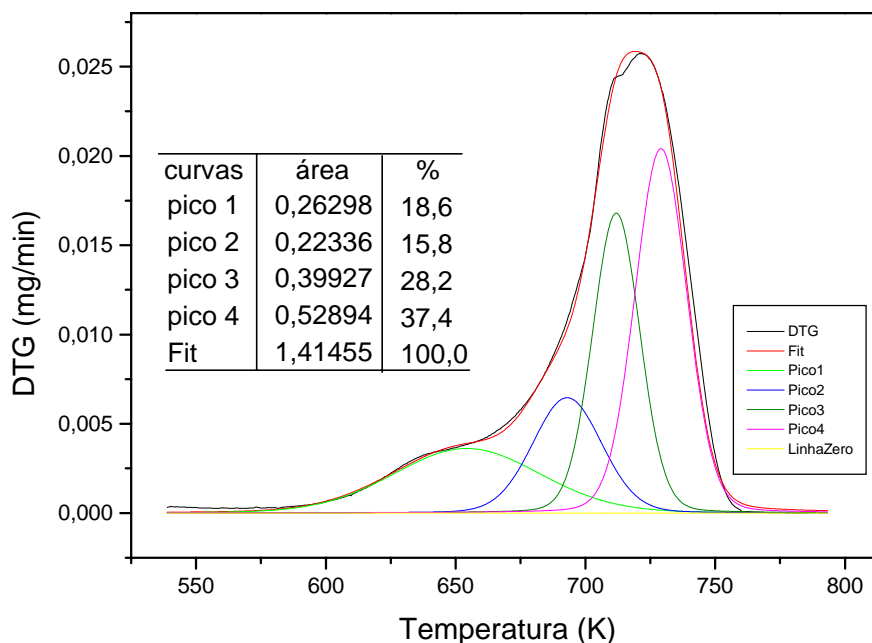


Figura 27 : Deconvolução da curva de DTG da blenda SBR-BR em função da temperatura.

Com observado para a pirólise do SBR, o processo de degradação da blenda não apresenta uma clara distinção entre as etapas. Então, para um melhor detalhamento do mecanismo de degradação da blenda SBR-BR deve-se considerar a energia de ativação apenas do processo total, sendo feita a média ponderada dos quatro eventos de pirólise inseridos na curva de DTG.

Os dados de energia de ativação para cada evento de degradação estão listados na Tabela XVII.

Tabela XVII : Energias de ativação para o processo de pirólise da blenda SBR-BR

SBR-BR	EVENTOS	Ea parcial (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Ea total (kJ.mol <sup>-1</sup> )
(E1)	DTG <sub>1</sub>	113,5	315,0
	DTG <sub>2</sub>	307,0	
(E2)	DTG <sub>3</sub>	391,8	
	DTG <sub>4</sub>	360,7	

A presença de 35 phr de polibutadieno (BR 45<sup>®</sup>) para formar a blenda com SBR 1502<sup>®</sup> produz, além de um aumento na T<sub>10%</sub>, uma elevação brusca na energia de ativação.

## IV.5 – Compósitos SBR-BR/carga

## IV.5.i – Compósitos SBR-BR/Sílica

Na Figura 28 são apresentados os valores de  $T_{10\%}$  para a blenda e para alguns compósitos blenda-carga.

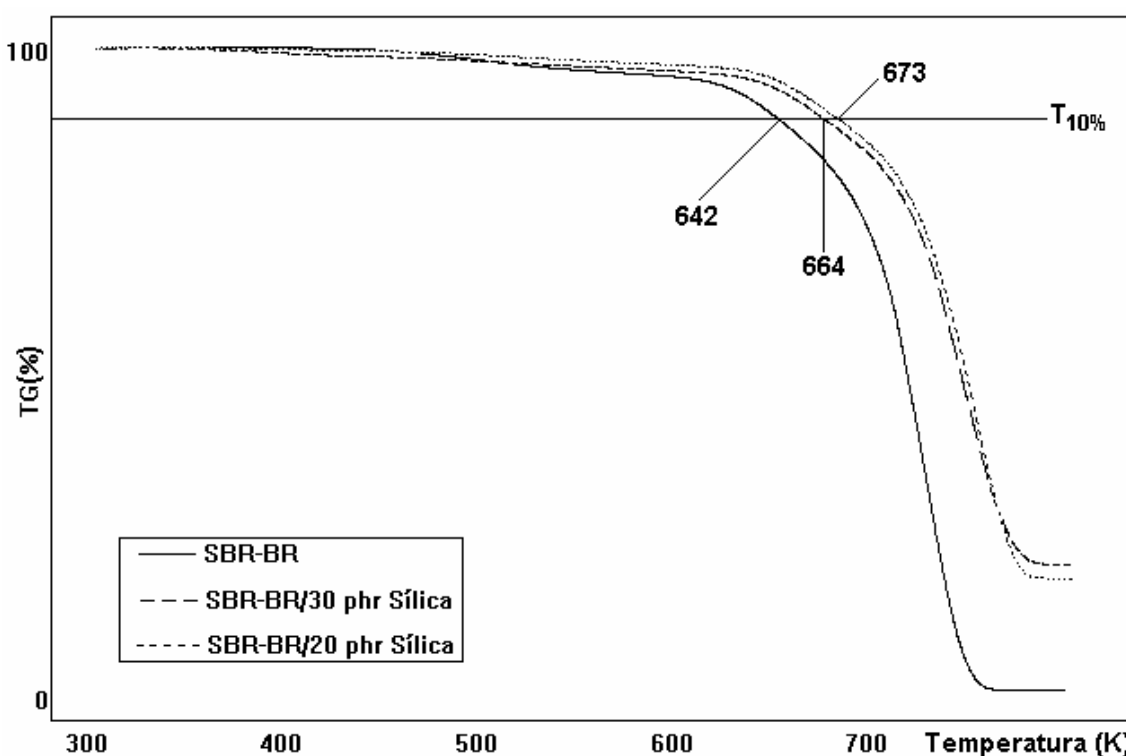


Figura 28 : Temperaturas a nível de 10% de decomposição para blenda SBR-BR e compósitos contendo sílica.

A estabilidade térmica de elastômeros aumenta na presença de cargas minerais.<sup>[27]</sup> Quando adicionam-se 20 phr de sílica à blenda elastomérica é observado um aumento na  $T_{10\%}$ , sugerindo que a sílica, nessa concentração, resulta numa maior estabilidade térmica do compósito frente à blenda. Um aumento para 30 phr de sílica origina uma redução na  $T_{10\%}$ . Como previamente discutido, nessa concentração já haveria a possibilidade da formação de associações carga-carga que estariam dificultado a formação do compósito polímero-carga. Essas observações estão de acordo com os conteúdos de BdR encontrados para as amostras contendo sílica (Tabela X).



Na Figura 29 estão representadas as curvas de DTG normalizadas das amostras discutidas na Figura 28.

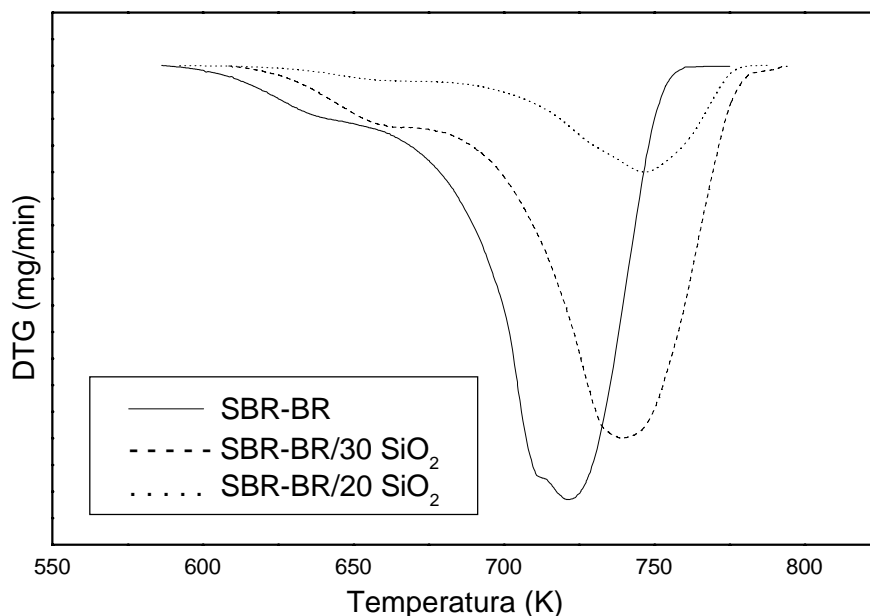


Figura 29 : Curvas de DTG da blenda SBR-BR e de compósitos contendo sílica, em função da temperatura.

Os parâmetros cinéticos obtidos através do modelo matemático aplicado às curvas de DTG da Figura 29 estão listados na Tabela XVIII.

Tabela XVIII : Parâmetros cinéticos para a blenda e compósitos blenda/carga

AMOSTRA	Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Velocidade de degradação (mg/min)	T.início (K)	T.máx (K)	T <sub>10%</sub> (K)
SBR-BR	315	89068	686	722	642
SBR-BR/20phrSiO <sub>2</sub>	231	22650	704	746	673
SBR-BR/30phrSiO <sub>2</sub>	197	78063	701	739	664

A presença de sílica nas amostras poliméricas retarda o início do processo de pirólise da blenda, aumentando os valores das temperaturas de degradação analisadas. O aumento nos parâmetros cinéticos listados na Tabela XVIII é mais efetivo na amostra contendo 20 phr de sílica.

Um material inorgânico particulado adicionado a um polímero produz interações entre os componentes gerando com isso um sistema mais agregado e com pontos de concentração de energia térmica que podem vir a se tornar focos de propagação de degradação.<sup>[23-26]</sup>

Considerando apenas as amostras dos compósitos blenda-carga, a maior energia de ativação do compósito contendo 20 phr de sílica levou a uma menor velocidade de degradação desse tipo de material em relação à amostra contendo 30 phr de sílica. Comparada com a amostra mais carregada, o compósito contendo 20 phr de sílica inicia seu processo de pirólise em 704K, perde 10% de sua massa inicial quando a temperatura atinge 673K, e tem velocidade máxima de degradação em 746K. Todos esses dados indicam uma degradação mais lenta para o compósito menos carregado.

#### IV.5.i.i – Compósitos SBR-BR/negro de fumo+Sílica

A partir dos dados de como a sílica altera a estabilidade térmica da blenda em menores concentrações, analisaram-se amostras contendo associações de negro de fumo e sílica. A concentração de carga nessas amostras foi de 65 phr que são quantidades de carga coerentes com as aplicações industriais para a produção de pneus.

Na Figura 30 estão apresentados dados de temperatura  $T_{10\%}$  de diferentes compósitos carregados com 65 phr de carga particulada.

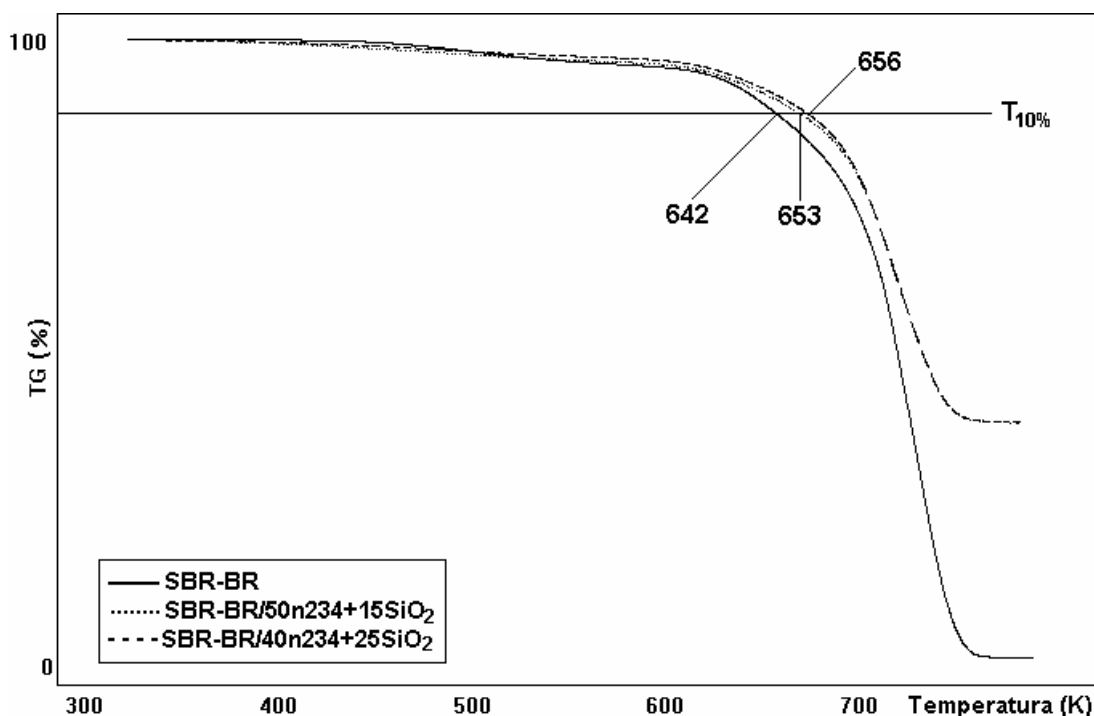


Figura 30 : Temperaturas a nível de 10% de decomposição para blenda SBR-BR e compósitos contendo associação de negro de fumo - sílica.

Na Figura 30 também é observada a estabilização causada pela adição de carga ao sistema elastomérico. Valores de  $T_{10\%}$  para os dois compósitos são bastante próximos, indicando que deveria haver uma semelhança nos parâmetros cinéticos dessas duas formulações. Para reforçar a hipótese de cinética de degradação térmica semelhante, os valores de BdR obtidos para os géis dessas amostras tiveram variações menores que 2% (Tabela XI). Na Tabela XIX são apresentados os dados cinéticos obtidos para os compósitos analisados na Figura 30.

Tabela XIX : Parâmetros cinéticos para compósitos blenda/negro de fumo-sílica

AMOSTRA	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Velocidade de degradação (mg/min)	T.início (K)	T.máx (K)
SBR-BR/50N234+15SiO <sub>2</sub>	151	27461	673	712
SBR-BR/40N234+25SiO <sub>2</sub>	158	26272	676	709

Os parâmetros cinéticos calculados sugerem uma grande semelhança no comportamento dos compósitos contendo associação negro de fumo e sílica durante a pirólise. Foram também analisados os géis dessas duas amostras e as curvas de DTG normalizadas estão apresentadas na Figura 31.

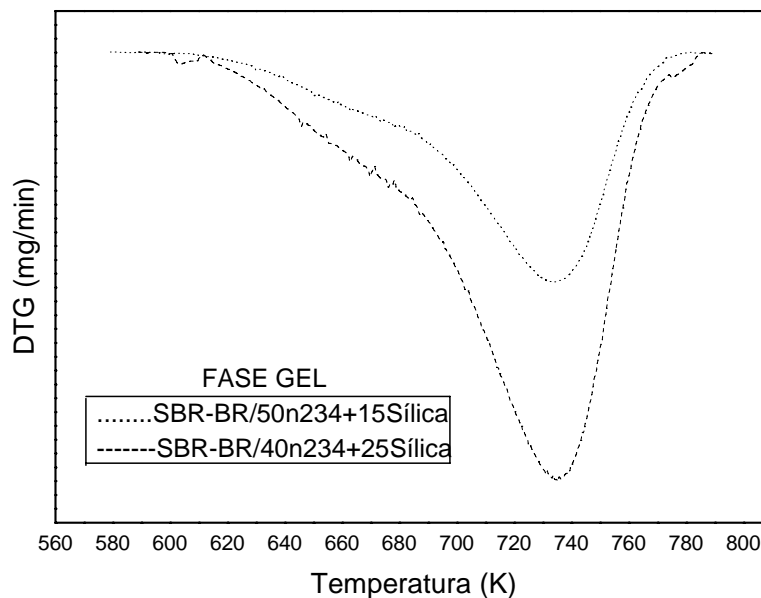


Figura 31 : Curvas de DTG da fase gel dos compósitos contendo blenda e negro de fumo + sílica, em função da temperatura.

Observa-se que para os géis polímero-carga das amostras carregadas com associações de negro de fumo e sílica, uma velocidade de degradação muito maior para a amostra mais carregada em sílica. Na Tabela XX são apresentados os dados de parâmetros cinéticos da fase gel dos compósitos citados na Figura 31. Esses dados confirmam os dados de maior degradação para a amostra mais carregada em sílica.

Tabela XX : Parâmetros cinéticos para a fase gel dos compósitos blenda/negro de fumo-sílica

AMOSTRA EXTRAÍDA	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Velocidade. de degradação (mg/min)	T.início (K)	T.máx (K)
SBR-BR/50n234+15SiO <sub>2</sub>	153	27289	685	733
SBR-BR/40n234+25SiO <sub>2</sub>	137	51801	683	735

A extração da fase sol, composta por cadeias não ligadas à carga, foi de aproximadamente 40% para esses géis (Tabela XI). Pode-se inferir portanto, que pode estar havendo uma aproximação das partículas de sílica no gel que contém 25 phr de sílica. Na concentração de 15 phr de sílica a extração dos mesmos 40% não seria suficiente para a aproximação dessas partículas e, conseqüentemente, a formação de interações carga-carga não estaria favorecendo a degradação desse material.

A aglomeração de partículas de sílica é um fenômeno que ocorre naturalmente quando há possibilidade dessas estruturas se aproximarem a ponto das ligações de hidrogênio entre grupos silanóis possa ocorrer.

Uma solução para esse processo é utilização de um agente de acoplamento para diminuir a polaridade da superfície da sílica. Assim, a sílica torna-se mais compatível com a apolaridade da maioria das blendas elastoméricas disponíveis para indústria de pneus.<sup>[15-17]</sup>

A utilização de sílica associada a uma determinada quantidade de PDMS aumentaria os custos de uma formulação de banda de rodagem para pneus. De acordo com essa consideração, surgiu a idéia da utilização de raspas de pneus usados em substituição à parte do negro de fumo das formulações. Esse procedimento diminuiria os custos com negro de fumo compensando o gasto com o sistema sílica-silano.

Os dados cinéticos para duas amostras de compósitos contendo como carga negro de fumo, raspas de pneu, sílica e silano estão dispostos na Tabela XXI.

Tabela XXI : Parâmetros cinéticos para a fase gel dos compósitos blenda/negro de fumo-sílica e negro de fumo+raspa - sílica

<b>AMOSTRA</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Velocidade Degradação (mg/min)</b>	<b>T<sub>10%</sub> (K)</b>	<b>T. início (K)</b>	<b>T máx (K)</b>
SBR-BR/40n+12SiO <sub>2</sub> +3PDMS	225	11693	679	704	744
SBR-BR/30n+10 raspa+12SiO <sub>2</sub> +3PDMS	187	26309	637	670	721

A adição de 10 phr de raspa de pneu para substituir parte do negro de fumo da amostra que continha 40 phr de N234 não se mostrou eficiente. Os parâmetros cinéticos tiveram significativo decréscimo. Outro aspecto a ser considerado é a não dispersão da raspa pelo compósito, gerando uma amostra bastante heterogênea e de onde já se esperavam grandes perdas em propriedades físico-químicas e mecânicas.

#### IV.6 – Espectros de Massa dos Produtos de Pirólise dos Elastômeros

Dados da literatura<sup>[13,48]</sup> referentes aos materiais voláteis produzidos pela pirólise de polibutadieno, e detectadas por cromatografia gasosa (Py-GC) indicaram que as principais frações detectadas para esta degradação foram o butadieno ( $C_4H_6$ ) e o vinil cicloexeno ( $C_8H_{12}$ ). Esses resultados reforçam a hipótese de estar ocorrendo depolimerização durante o processo de degradação, visto que, a depolimerização é um processo de degradação em que ocorre a quebra da cadeia do polímero para produzir os respectivos monômeros. O vinil cicloexeno é um dímero do butadieno, formado provavelmente de um rearranjo entre moléculas de butadieno.

Em nosso trabalho foram obtidos espectros de massa para se verificar as possíveis estruturas de moléculas que estariam sendo volatilizadas durante a pirólise do polibutadieno. Na Figura 32 é apresentado um espectro de massa dos produtos do polibutadieno pirolisado a vácuo, a 70<sup>o</sup>C.

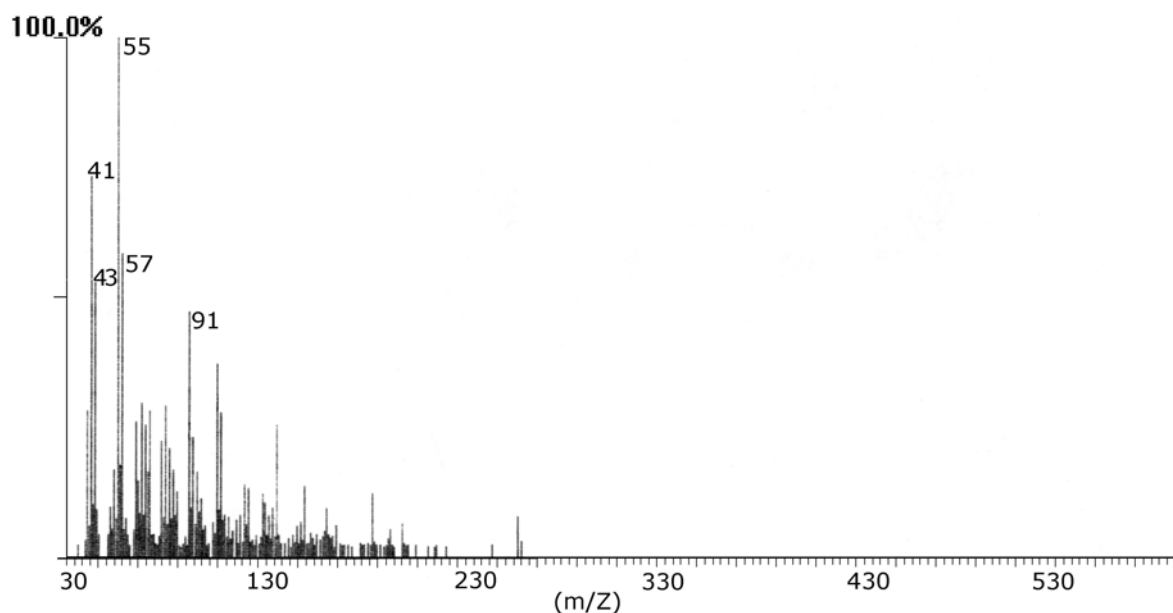
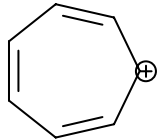


Figura 32 : Espectro de massa do polibutadieno.

Na Tabela XXII são apresentados os cinco principais fragmentos massa/carga detectados no espectro de massa do polibutadieno pirolisado em vácuo a 70°C. (Figura 32)

Tabela XXII : Fragmentos massa/carga do polibutadieno.

Frações (m/z)	Porcentagem Relativa (%)	Possível Estrutura
41	73,4	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2^{\oplus}$
43	53,0	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^{\oplus}$
55	100,0	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^{\oplus}$
57	65,4	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^{\oplus}$
91	49,8	

Para que se proponha a formação das estruturas apresentadas na Tabela XXII é necessário que se considere a estrutura inicial das unidades repetitivas do polibutadieno, na forma de um dímero, como representado na Figura 33.

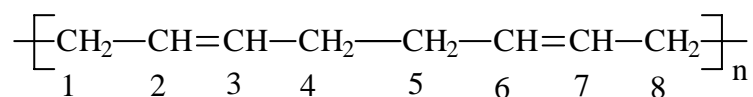


Figura 33 : Dímero das Unidades Repetitivas do Polibutadieno

Na literatura<sup>[56]</sup> é descrita uma fragmentação que pode ocorrer em cadeias com insaturação em carbono terminal. Essa fragmentação está representada na Figura 34.

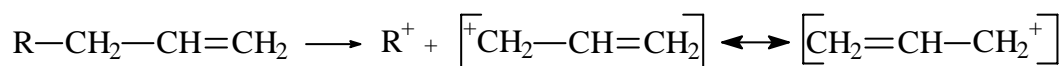


Figura 34 : Ressonância em fragmentos obtidos de alcenos terminais.

O carbocátion gerado na quebra de cadeias com insaturações em carbonos terminais, pode ser estabilizado por ressonância, como mostrado na Figura 34. A razão massa/carga desse carbocátion é igual a 41.

O fragmento 41 foi detectado em nosso espectro de massa sendo formado, possivelmente, pela cisão da ligação entre os carbonos 3 e 4 na estrutura representada na Figura 33. A estrutura de massa/carga 55 é formada pela cisão entre os carbonos 4 e 5 com a transferência de um hidrogênio produzindo um final saturado e outro insaturado.<sup>[14]</sup>

Para o fragmento de massa/carga 91 é proposta uma rota de obtenção apresentada na Figura 35.



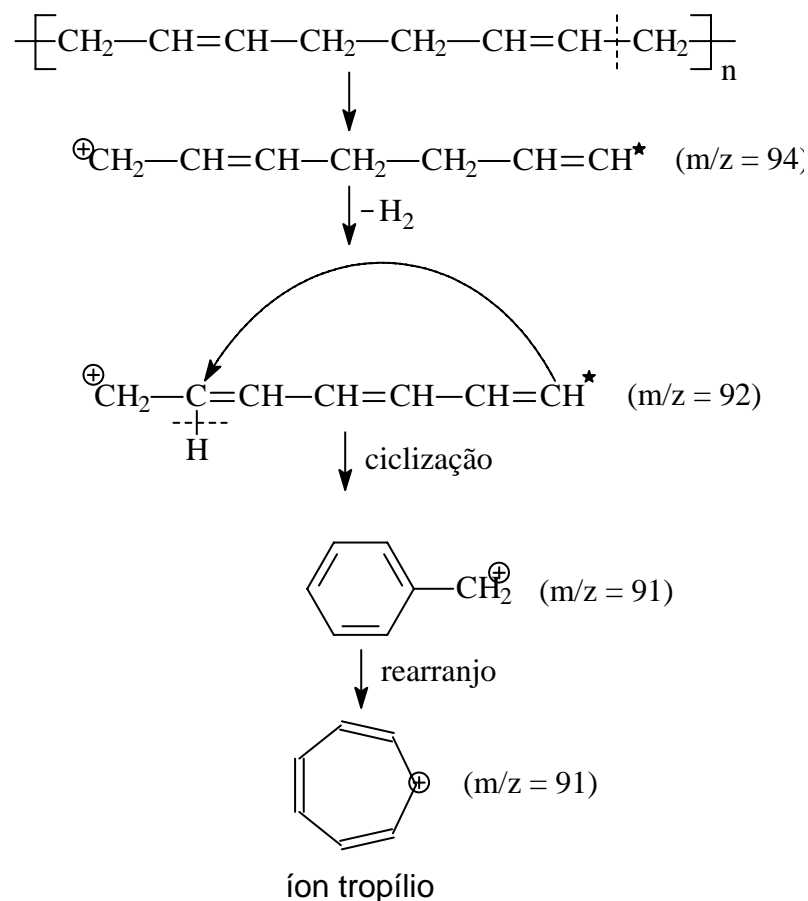
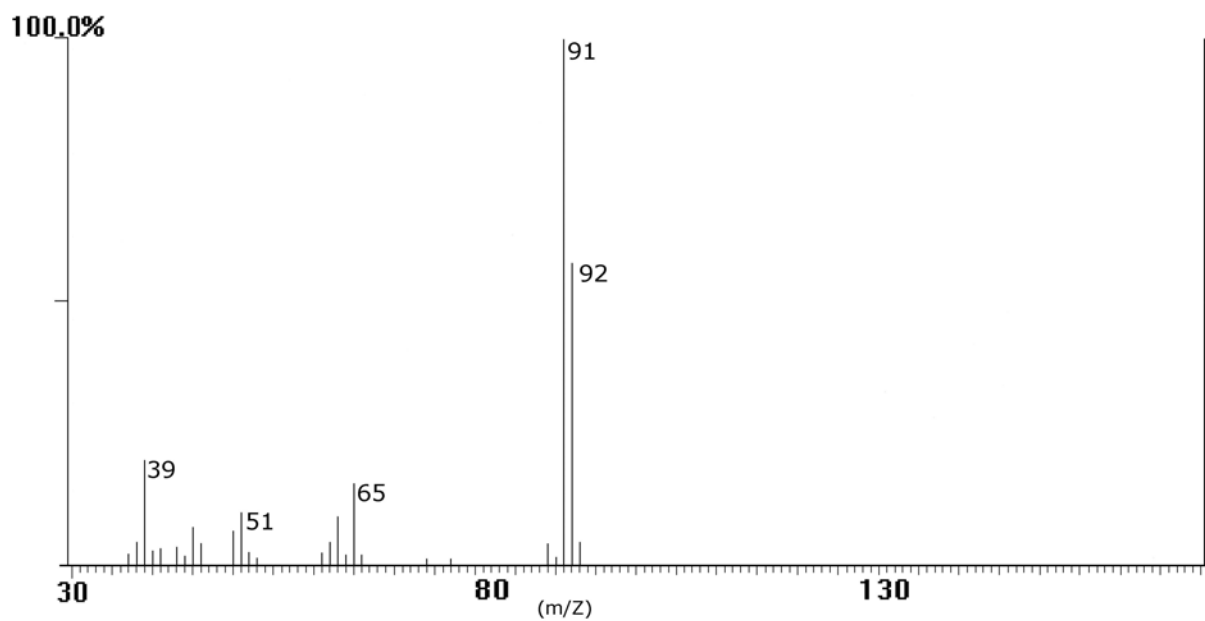


Figura 35 : Rota de obtenção do fragmento  $m/z = 91$ .

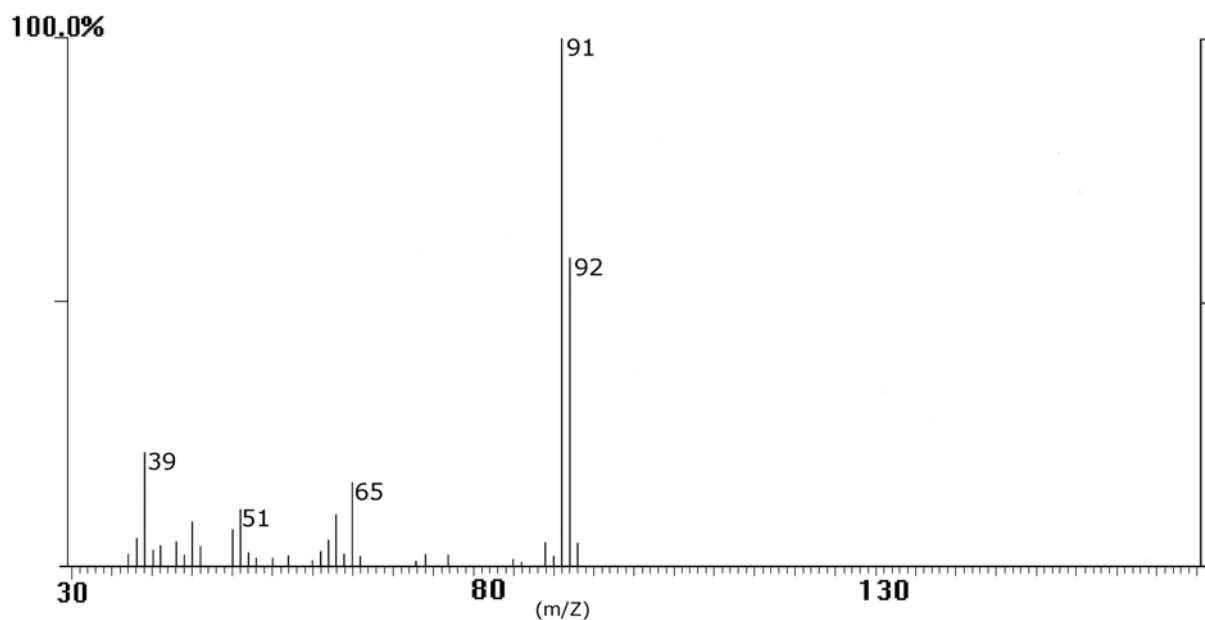
Essa rota de obtenção é suportada pela grande estabilidade do íon tropílio, bem como pelas detecções de frações massa/carga iguais a 92 e 94, visualizadas na Figura 32.

Os fragmentos de massa/carga 43 e 57 são referentes à hidrogenação dos isólogos (frações 41 e 55). O hidrogênio é produzido em uma das etapas de obtenção do íon tropílio (Figura 35).

Na Figura 36 são apresentados os espectros de massa dos produtos obtidos, a partir da pirólise da fase gel de amostras de compósitos SBR-BR/carga contendo associações de negro de fumo e sílica em diferentes proporções, em vácuo a  $70^\circ\text{C}$ .



(A)

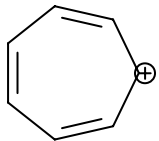


(B)

Figura 36 : Espectros de massa dos produtos de pirólise, da fase gel, de compósitos : SBR-BR/40n234+25SiO<sub>2</sub>(A), SBR-BR/50n234+15SiO<sub>2</sub>(B)

Na Tabela XXIII são apresentados os cinco principais fragmentos massa/carga detectados nos espectros apresentados na Figura 36, em vácuo à 70°C.

Tabela XXIII : Fragmentos massa/carga dos compósitos SBR-BR/carga (fase gel).

Frações (m/z)	SBR-BR 50n234+15SiO <sub>2</sub>	SBR-BR 40n234+25SiO <sub>2</sub>	Possível Estrutura
	(%)	(%)	
39	21,4	19,9	HC ≡ C – CH <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>
51	10,6	9,8	H <sub>2</sub> C = CH – C ≡ C <sup>⊕</sup>
65	15,9	15,6	HC ≡ C – CH = CH – CH <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>
91	100,0	100,0	
92	58,6	57,6	<sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> –CH=CH–CH=CH–CH=CH <sup>★</sup>

Pode ser observado pela análise das frações massa/carga apresentadas na Tabela II que para a fase gel dos compósitos contendo associações negro de fumo e sílica, deve estar ocorrendo o mesmo processo de degradação, independentemente das proporções entre sílica e negro de fumo.

Como pode ser observado, existe uma menor quantidade de fragmentos produzido na pirólise do gel polímero-carga (Figura 36) quando comparado a pirólise do polibutadieno (Figura 32). Isso se deve provavelmente ao fato de que na obtenção dos géis ter-se extraído aproximadamente 40% em massa de material elastomérico.

As frações massa/carga C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> apresentadas na Tabela XXIII indicam que na fase gel dos compósitos com carga há uma maior quantidade de insaturações nas frações obtidas, quando comparadas às frações geradas na degradação do polibutadieno. A geração dessas insaturações é favorecida pela possibilidade de ressonância decorrente da desidrogenação desses fragmentos.

A Tabela XXIII indica ainda que a principal fração da fase gel dessas amostras carregadas é referente ao íon tropílio que terá, possivelmente, a mesma rota de obtenção proposta na Figura 35. Outra proposta para a geração do íon tropílio seria a partir de algum fragmento originário da unidade repetitiva de estireno presente na blenda SBR-BR. Essa proposta pode ser desconsiderada pela não detecção de frações massa carga próximas ao estireno (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, m/z = 104). Pode-se

inferir que esteja havendo uma extração maior de cadeias com unidades repetitivas de estireno que de butadieno devido a uma maior interação dessa parte da cadeia com o solvente utilizado no processo de extração<sup>[28]</sup>.

#### IV.7 – Espectroscopia na Região do Infravermelho de Produtos Pirolisados

O espectro na região do Infravermelho dos materiais voláteis produzidos a partir da pirólise do polibutadieno, a várias temperaturas, é mostrado na Figura 37.

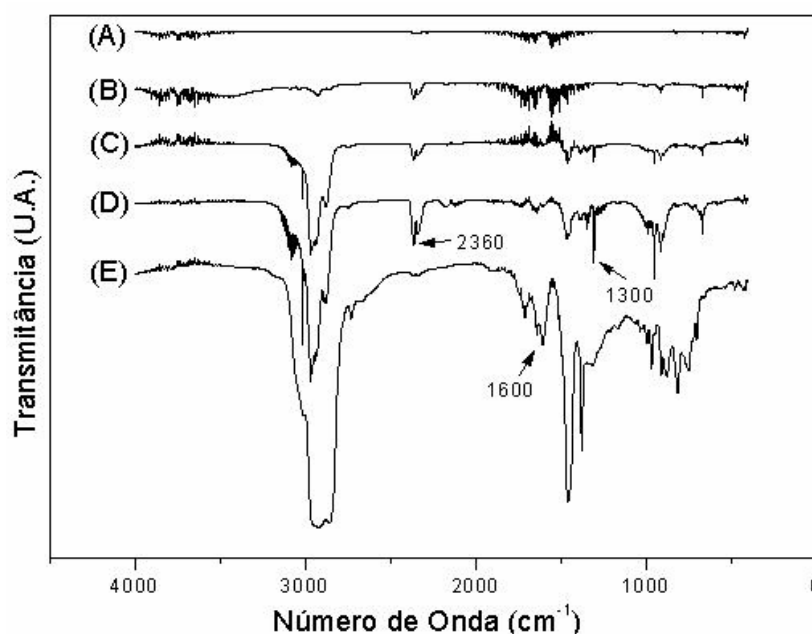


Figura 37 : Espectros na região do Infravermelho das substâncias produzidos na pirólise do polibutadieno nas temperatura de (A) 300<sup>o</sup>C, (B) 350<sup>o</sup>C, (C) 450<sup>o</sup>C, (D) 500<sup>o</sup>C e da sua fração condensada (E).

Em nosso estudo de termogravimetria do BR observamos que o início da degradação ocorre em aproximadamente 330<sup>o</sup>C. Esse dado é condizente com o início da detecção das bandas de materiais voláteis produzidos pela pirólise do BR em 350<sup>o</sup>C [Figura 37(B)], não sendo observadas bandas em temperaturas menores que esta [Figura 37(A)].

As principais absorções, na região de 2900cm<sup>-1</sup>, 1450cm<sup>-1</sup> e entre 850 a 1000 cm<sup>-1</sup>, são semelhantes àquelas verificadas no espectro de infravermelho (FTIR-PAS) na amostra não pirolisada (Figura 19).

Na Figura 37(B) há o surgimento de uma banda em 2360cm<sup>-1</sup> atribuída à

estiramento assimétrico da molécula do CO<sub>2</sub>.<sup>[59]</sup> Essa banda é ainda detectada em (C) e (D), mas não aparece no espectro das frações condensadas [Figura 37(E)], devido a esse espectro detectar apenas os materiais não gasosos de massas molares maiores. A banda atribuída ao estiramento do CO<sub>2</sub> não foi visualizada na amostra não pirolisada provavelmente devido à uma oxidação apenas superficial do polibutadieno (Figura 19). O aquecimento estaria fazendo com que o oxigênio na amostra não pirolisada auxiliasse no processo de quebra da cadeia formando o CO<sub>2</sub> que é detectado na amostra submetida ao processo de pirólise.

Outra importante alteração em relação à Figura 19 é a presença de uma intensa banda na região de 1300 cm<sup>-1</sup> referente à deformação de grupos – CH<sub>3</sub>, que não foi verificada na amostra não pirolisada. Essa banda pode estar relacionada às frações massa/carga 43 e 57 detectadas no espectro de massa do polibutadieno. Essas frações foram atribuídas a fragmentos saturados com três e quatro carbonos respectivamente. Na amostra não pirolisada as cadeias poliméricas possuem poucos grupos metila terminais o que faz a detecção dessa deformação não definida nessa amostra. Quando o polibutadieno é pirolisado, as cadeias são quebradas em frações menores com grupos metila sendo formados em suas terminações, via transferência de hidrogênios. Esse aumento de grupamentos metila pode então ser detectado nas frações volatilizadas durante o processo de pirólise [Figura 37(C) e (D)].

A fase condensada [Figura 37(E)] apresenta uma banda na região de 1600 cm<sup>-1</sup> que é atribuída ao estiramento de ligações C = C em carbonos aromáticos. Ainda são características dessa amostra bandas na região de 850 a 1000 cm<sup>-1</sup> referentes a deformações C – H fora do plano em carbonos vinílicos. Esse dado pode estar associado à formação de compostos aromáticos propostos na literatura durante o processo de degradação do polibutadieno<sup>[13,14]</sup>.

Em todos os espectros de voláteis produzidos nas diferentes temperaturas não se observaram diferenças nas regiões dos picos visualizados para os gases, apenas uma intensificação nas bandas referentes a uma maior quantidade de produtos formada pelo aumento da temperatura.

Na Figura 38 são apresentados os espectros, na região do infravermelho, dos materiais voláteis produzidos pela pirólise da fase gel da amostra SBR-BR/50n234+15SiO<sub>2</sub>.

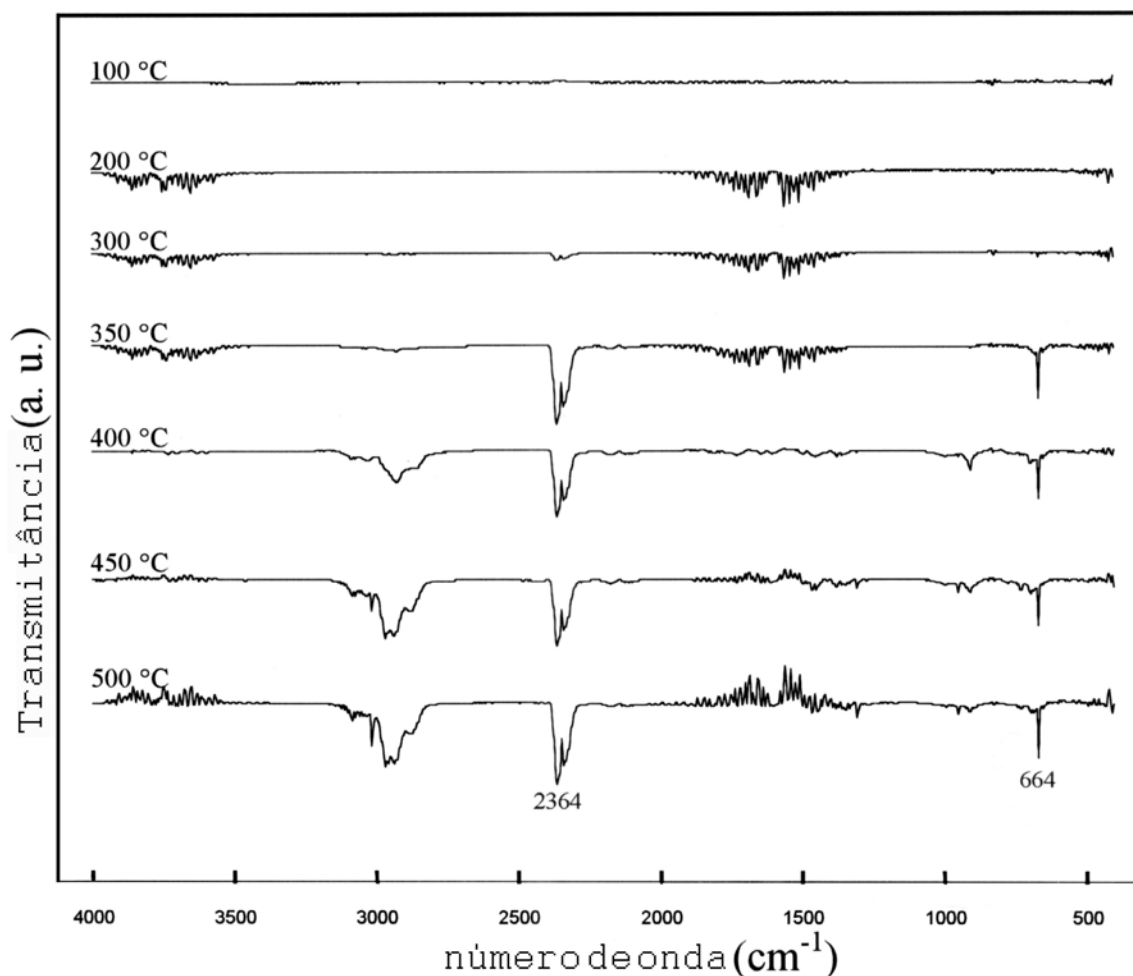


Figura 38 : Espectros na região do infravermelho dos voláteis produzidos pela pirólise de SBR-BR/50n234+15SiO<sub>2</sub> (fase gel).

O estudo de termogravimetria da fase gel do compósito SBR-BR/50n234+15SiO<sub>2</sub> indicou que o início da degradação ocorre em aproximadamente 400<sup>o</sup>C. Esse dado é condizente com o início da detecção das bandas, na região de 2900 e 900 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao material volátil decorrente da degradação do elastômero, pela pirólise desse gel, nessa temperatura (Figura 38). É também visualizado na Figura 38 que a partir de 350<sup>o</sup>C inicia-se a detecção das bandas referentes à produção de dióxido de carbono decorrente do aquecimento da amostra. Além da banda previamente discutida em 2360 cm<sup>-1</sup> há uma outra banda característica em 664 cm<sup>-1</sup> que é atribuída a deformação tesoura da ligação O = C = O na molécula de CO<sub>2</sub><sup>[59]</sup>.

Na Figura 39 são apresentados os espectros, na região do infravermelho, dos materiais voláteis produzidos pela pirólise da fase gel da amostra SBR-

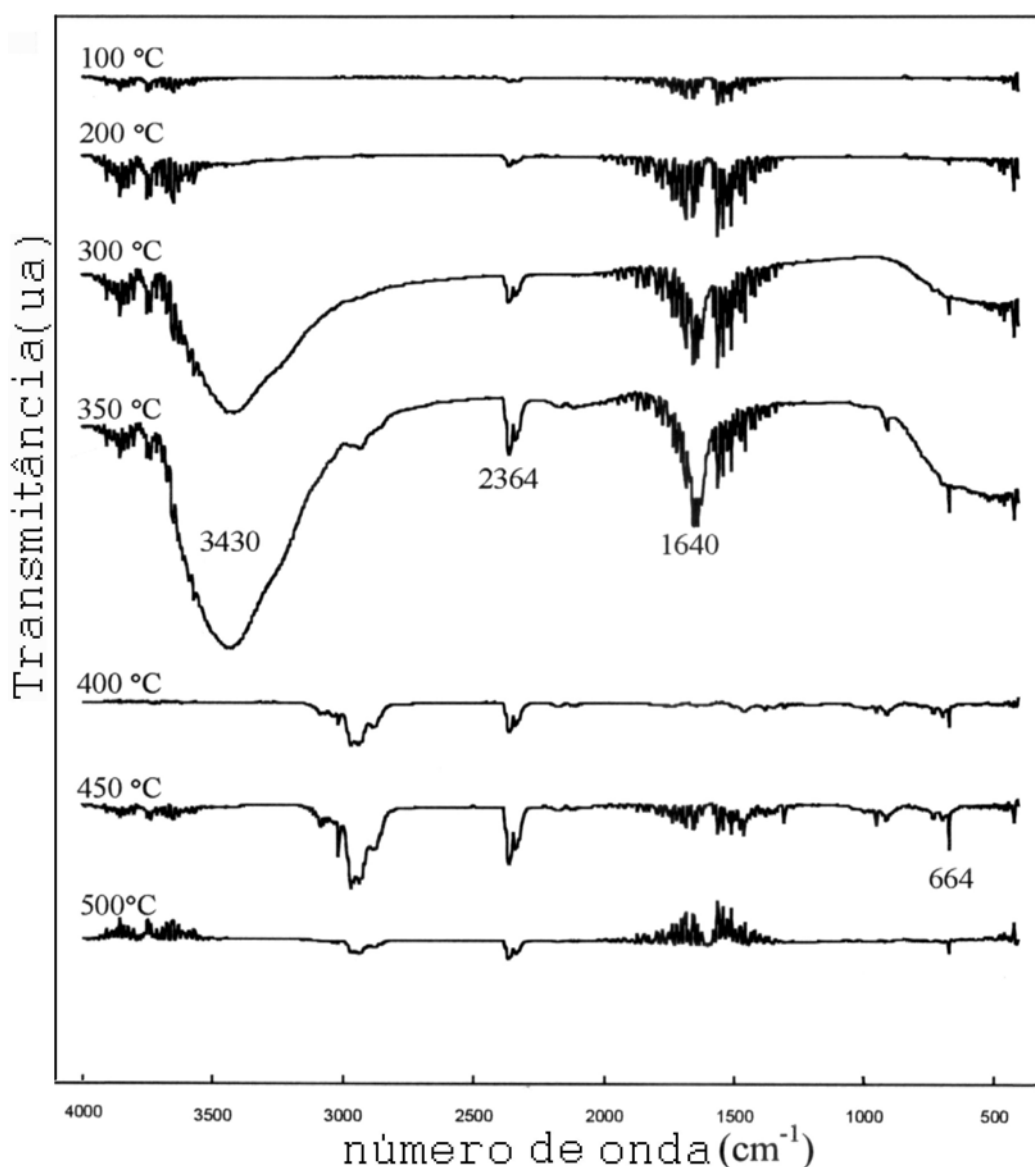
BR/40n234+25SiO<sub>2</sub>.

Figura 39 : Espectros na região do infravermelho dos voláteis produzidos pela pirólise de SBR-BR/40n234+25SiO<sub>2</sub> (fase gel).

Os dados obtidos por termogravimetria em nosso trabalho mostram que o início da degradação desse gel deveria ocorrer em aproximadamente 410<sup>0</sup>C. Pela análise da Figura 39, pode-se observar que em 350<sup>0</sup>C já está sendo detectada presença de material proveniente da degradação de material elastomérico, na região de 2900 cm<sup>-1</sup>. Essa banda está parcialmente sobreposta pela banda em 3430 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento da ligação O – H decorrente da presença de umidade adsorvida pelas partículas de sílica no gel. Pode-se propor que para o gel mais concentrado em sílica (Figura 39), há um maior grau de degradação visto que a

sílica pode criar pontos de absorção de calor. Na amostra com menor conteúdo de sílica, a maior quantidade de negro de fumo estaria dissipando esse calor fornecido para provocar a pirólise do material, gerando um nível de degradação menor (Figura 38). Essa proposição é reforçada pela Figura 31 que indica uma área de degradação maior para o gel mais concentrado em sílica.

Há ainda a banda na região de  $1640\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C = C em carbonos vinílicos. Essa banda não foi visualizada na amostra do gel contendo menor quantidade de sílica. Provavelmente o aquecimento da amostra mais concentrada em sílica esteja promovendo a degradação mais efetiva do material elastomérico, sendo possível a detecção de bandas não observadas na Figura 38.

A produção de dióxido de carbono também é visualizada pela presença das bandas em  $2360\text{ cm}^{-1}$  e  $664\text{ cm}^{-1}$ , apesar desta última estar sendo sobreposta pela banda referente à umidade do gel na temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.8 – Microscopia

O estudo da dispersibilidade das partículas de sílica na matriz elastomérica foi feita por EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) – Espectroscopia Dispersiva de Elétrons. O intuito do mapeamento de silício foi tentar visualizar interações carga-carga entre partículas de sílica, que estariam se aglomerando via ligações de hidrogênio por grupos silanóis presentes em sua superfície (Figura 08).

Esse comportamento já havia sido sugerido quando analisados os conteúdos de BdR de amostras pouco carregadas com esse tipo de material inorgânico (Tabela X).

Também foram analisadas amostras de sílica combinada ao poli(dimetilsiloxano) para indicar se ocorreria uma melhor interação entre a carga e a matriz com o agente de acoplamento (PDMS). Além de amostras não extraídas foram feitos mapeamentos nos géis das amostras descritas acima.

Na Figura 40 estão dispostos os mapeamentos de silício de amostras de compósitos blenda-sílica.



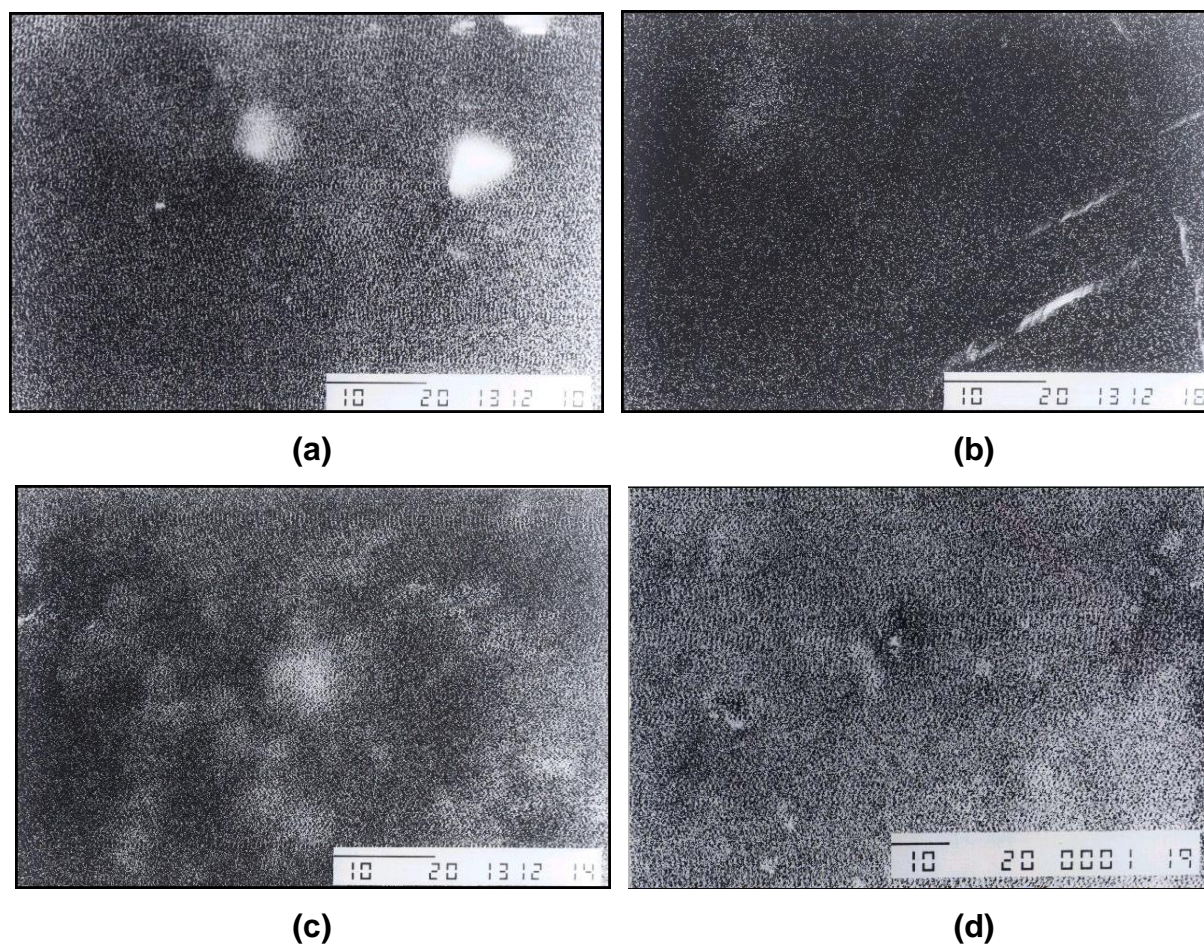


Figura 40 : Mapeamentos de silício por EDS de amostras dos compósitos não extraídos SBR-BR/Sílica com aumento de 2000 vezes; (a) 10 phr; (b) 20 phr, (c) 30 phr e (d) 30 phr + 3 phr de PDMS

Observa-se que nas concentrações de 10 phr e 20 phr há uma dispersão homogênea de sílica (pontos brancos) pela matriz elastomérica (a, b) sugerindo uma boa interação entre esses componentes.

Na amostra contendo 30 phr de sílica (c) visualizam-se aglomerações de carga que estariam sendo formadas pela maior proximidade das partículas nessa concentração. As interações carga-carga competem com interações carga-polímero prejudicando a estabilidade do compósito. Esse fato está associado a menor  $E_a$  ( $197 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) para o compósito contendo 30 phr de  $\text{SiO}_2$ , quando comparados aos compósitos contendo 10 ou 20 phr de sílica.

A ação do agente de acoplamento entre sílica e o elastômero pode ser observada na Figura 40 (d). A adição de 3 phr de PDMS ao compósito com 30 phr

de sílica foi suficiente para que houvesse uma melhor dispersão da sílica na compósito impedindo a aglomeração das partículas.

Outro fato que pôde ser monitorado pelas análises de EDS foi a possível aglomeração de partículas de sílica quando eram extraídas as fases sol para a obtenção do gel polímero-carga.

A extração do conteúdo elastomérico não aderido às partículas de carga estaria aproximando estas partículas fazendo com que houvesse interações carga-carga competindo com interações carga-polímero no gel, criando com isso uma instabilidade térmica nas formulações mais concentradas em sílica. Essa queda na estabilidade poderia estar sendo refletida no cálculo de parâmetros cinéticos de amostras extraídas quando comparadas às amostras não submetidas ao processo de extração.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas amostras de blenda SBR-BR contendo associação de negro de fumo – sílica como carga.

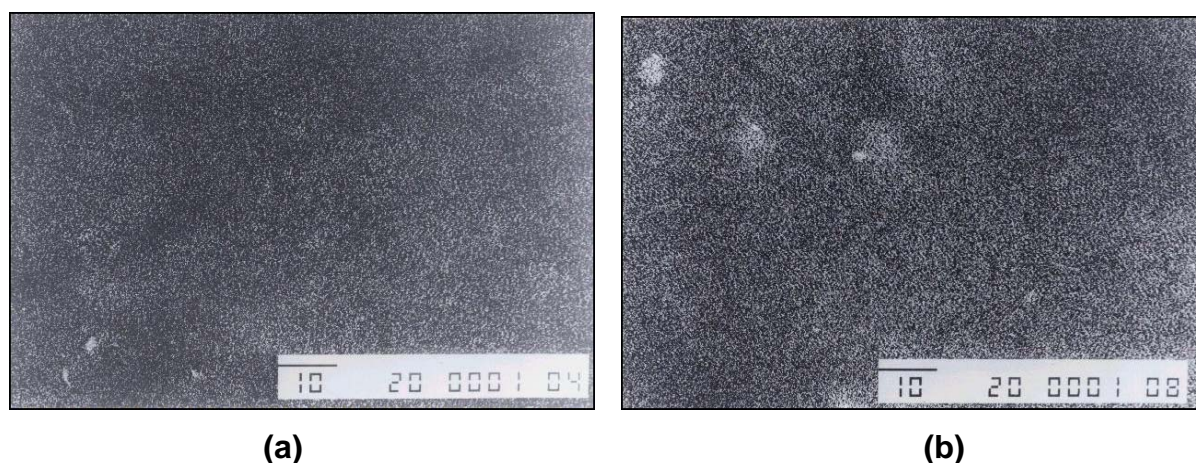


Figura 41 : Mapeamentos por EDS de silício, de compósitos SBR-BR/50 phr N234-15 phr SiO<sub>2</sub> : (a) não extraído; (b) extraído. Aumento de 1000 vezes.

A alteração notada pelo mapeamento é uma maior concentração de sílica presente na parte gelificada [Figura 41 (b)] devida à extração de 40,9 % em massa de material polimérico, quando comparada a amostra não extraída [Figura 41 (a)].

A não observância da formação de agregados de sílica pode ser atribuída à baixa concentração de sílica (15 phr) presente no compósito. Essa quantidade ainda estaria bem dispersa, mesmo após o processo de extração. Valores próximos de  $E_a$



calculados, tanto para o compósito não submetido ao processo de extração, como para seu respectivo gel suportam essa hipótese (Tabela XX e Tabela XXI).

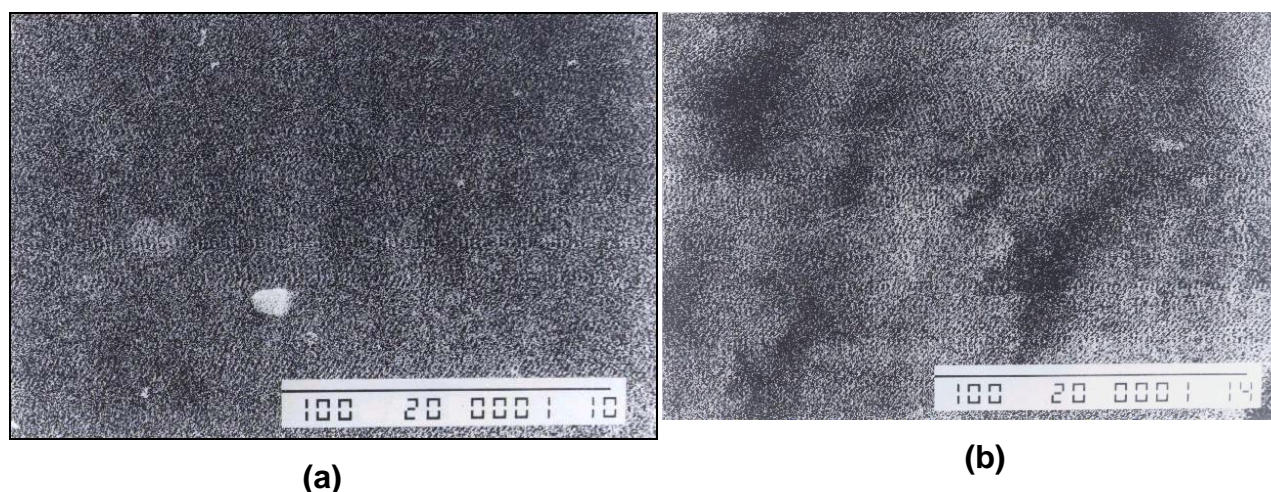


Figura 42 : Mapeamentos de silício por EDS de compósitos SBR-BR/40 phr N234-25 phr SiO<sub>2</sub> : (a) não extraído; (b) extraído. Aumento de 1000 vezes.

As amostras apresentadas na Figura 42 possuem os mesmos valores de perda de massa de material elastomérico, pelo método de extração adotado, que as apresentadas na Figura 41. Nesse caso, o gel apresenta a formação de aglomerações [Figura 42(b)], em comparação com a amostra não extraída [Figura 42(a)]. Na concentração de 25 phr estaria havendo a possibilidade da aproximação das partículas de sílica resultando em interações carga-carga não visualizadas em amostras menos concentradas em sílica.

As interações carga-carga visualizadas na Figura 42 (b), resultaram em uma diminuição de aproximadamente 20 kJ.mol<sup>-1</sup> na energia de ativação da amostra extraída quando comparada à amostra não submetida ao processo de extração.

Esse fato, associado a observações preliminares, possibilita inferir que a estabilidade térmica das formulações está relacionada às interações entre carga-polímero e/ou carga-carga.

Na Figura 43 estão apresentados os mapeamentos de silício em amostras da blenda SBR-BR carregada com associação de negro de fumo e sílica com adição de PDMS.

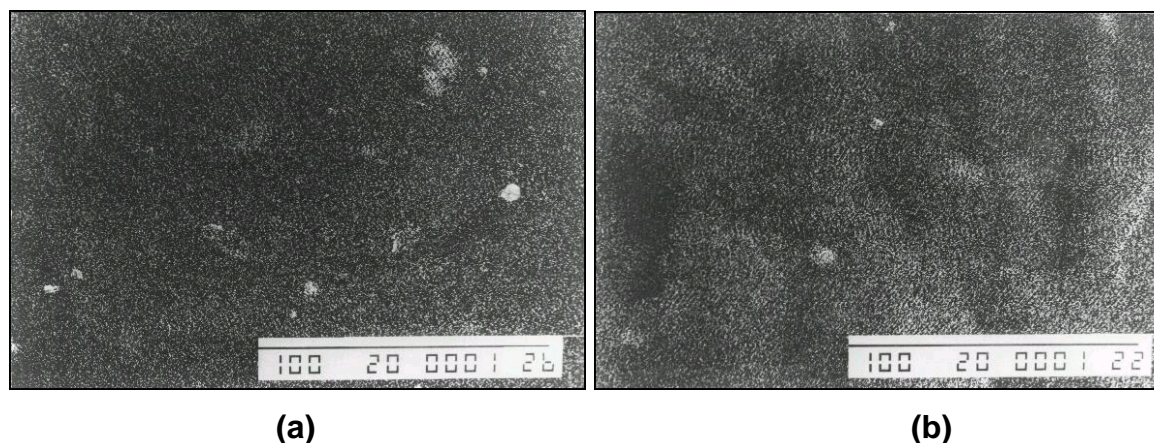


Figura 43 : Mapeamentos de silício por EDS, com aumento de 500 vezes, de compósitos SBR-BR/40 phr N234 -12 phr SiO<sub>2</sub> – 3 phr PDMS : (a) não extraído; (b) extraído.

A análise das microscopias apresentadas na Figura 43, permitem concluir que não ocorreu a formação de aglomerações decorrentes de interações carga-carga na amostra não extraída [Figura 43 (a)] bem como para a amostra submetida ao processo de extração [Figura 43 (b)].

O grau de *bound rubber* para esta formulação foi de 85,2 %. O conteúdo de fase sol desse compósito é baixo para que houvesse diferenciação significativa entre os mapeamentos do gel e do compósito não extraído. Aliado ao elevado BdR, a utilização de uma pequena quantidade de sílica associada à ação compatibilizante do poli(dimetilsiloxano) auxiliou a não formação de interações carga-carga.

Poderia ser usada uma maior quantidade de sílica na formulação da banda de rodagem para um pneu automotivo, visto que o PDMS conseguiu dispersar na matriz elastomérica, até mesmo o compósito contendo 30 phr de sílica. O que nos fez optar por uma quantidade inferior de sílica associada ao negro de fumo e o menor custo para uma futura aplicação em escala industrial no Brasil. Existe ainda a possibilidade de se adicionar, como parte substituinte dos 40 phr de negro de fumo, uma determinada quantidade de raspas de pneus.

## V - CONCLUSÕES

O método de extração utilizado em nosso estudo, para a obtenção do gel polímero-carga, foi compatível com o método descrito na literatura<sup>[24-26]</sup>. A temperatura do solvente no extrator Soxhlet não foi suficiente para reticular as amostras, mesmo quando essas continham o agente de cura.

Há a formação de aglomerados entre partículas de sílica em concentrações iguais ou superiores a 30 phr, sendo que mesmo em concentrações menores, o gel polímero carga pode apresetar essas aglomerações que são indesejáveis para a formação do compósito polímero-carga.

A utilização de um organosilano (PDMS) ocasiona uma melhor dispersão de sílica na matriz elastomérica, reduzindo a interação carga-carga, entre grupos silanóis.

O modelo de deconvoluções aplicado às curvas de DTG das amostras analisadas teve boa reprodutibilidade, com boa concordância entre os valores dos parâmetros cinéticos fornecidos na literatura e os calculados neste trabalho.

A presença de carga dispersa pela matriz elastomérica retarda o processo de pirólise da blenda SBR-BR.

Pode-se utilizar pequenas quantidades de sílica em associação com negro de fumo em formulação de bandas de rodagem para pneus, desde que seja adicionado um organosilano para compatibilizar a polaridade superficial da sílica com a matriz elastomérica.

Análises termogravimétricas indicaram um decréscimo nas características de cinética de degradação quando ocorre aglomeração de partículas de sílica, sendo por isso, um possível parâmetro para se avaliar a presença de sílica nas formulações de borracha.

A utilização de raspas de pneu não produz bons resultados na tentativa de substituição de parte do negro de fumo das amostras estudadas.

Os géis de amostras carregadas com diferentes associações de negro de fumo-sílica, não apresentaram diferenças em seus produtos de degradação.

## VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Strong A.B.. *“Plastics – Materials and Processing”* Prentice Hall, New Jersey – Ohio, 1<sup>a</sup> ed.(1996)
- [2] Allinger, N. L.. *“Química Orgânica”* Ed. Guanabara Koogan S. A. Rio de Janeiro, 3<sup>a</sup> ed.(1978)
- [3] Mano E. B.. *“Introdução a Polímeros”* . Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP – Brasil, 4<sup>a</sup> Reimpressão (1990)
- [4] RUBBER HANDBOOK *“The Vanderbilt”* 13<sup>a</sup> ed. R. T. Vanderbilt Company Inc. (1990)
- [5] UNIROYAL CHEMICAL *“Rubber Compounding, Additives & Polymers”* 3<sup>a</sup> ed. Vol. 20, John Wiley & Sons (1982)
- [6] Elias H. G.. *“An Introduction to Polymer Science”* 1<sup>a</sup> ed. VCH Verlagsgesellschaft , 380 – 390 (1997)
- [7] Elias H. G.. *“Macromolecules I, II ”* 2<sup>a</sup> ed. Plenum Press, New York (1984)
- [8] Kim J. K.; Burford R. P.. *“Study on Powder Utilization of Waste Tires as a Filler in Rubber Compounding”* Rubber Chem. Technol. 69, 1028-1041 (1996)
- [9] Hao T. P.; Ismail H.; Hashim A. S.. *“Study of Two Types of Styrene Butadiene Rubber in Tyre Tread Compounds”* Polymer Testing 20, 539-544 (2001)
- [10] Sircar A. K.. *“Characterization of Isomeric Elastomers Using Thermal Analysis”* Journal of Thermal Analysis 49, 292-297 (1997)
- [11] Waddell W.; Evans L.. *“Use of Non-Black Fillers in Tire Compounds”* Rubber Chemistry and Technology 69, 377-422.
- [12] Hatakeyama T.; Quinn F. *“Thermal Analysis – fundamentals and applications to Polymer Science”* John Wiley & Sons, England (1994)
- [13] Choi S.. *“Characteristics of Pyrolysis Patterns of Polybutadienes With Different Microstructures”* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 57, 249-259(2001)
- [14] Lin J.; Chang C.; Wu C.; Shih S.. *“Thermal Degradation Kinetics of Polibutadiene Rubber”* Polymer Degradation and Stability 53, 295-300 (1996)

- [15] Garbeloto P. ;Barreto M..”*Estudo Comparativo Entre os Silanos Degussa Si69 x Witco Silquest A-1289 x Witco Silquest A-189*” Rhodia-Setor Químico-Desenvolvimento & Aplicações-Tecnologia Borracha, 2-10 (1997)
- [16] Wang M.; Mahmud K.; Murphy L.; Patterson W.. “*Carbon-silica Dual Phase Filler, a New Generation Reinforcing Agent for Rubber Part I. Characterization of Carbon-silica Dual Phase Filler*” Rubber Division ACS, 53, 1-30 (1997)
- [17] Fultz W.; Evans L.. “*Tire Tread Compounds with Silica/Carbon black Blends*” Rubber Division ACS, 54 1-8 (1997)
- [18] Li Z.; Jaroniec M.. “*Comparative Studies of Carbon Blacks by Thermogravimetric and Nitrogen Adsorption*” Journal of Colloid and Interface Science 210, 200-206 (1999)
- [19] Barton S.S.. “*Surface Oxide Structures on Nonporous Carbon*” Journal of Colloid and Interface Science 179, 449-453 (1996)
- [20] Yatsuyanagi F.; Suzuki N.; Ito M.; Kaidou H.. “*Effects of Secondary Structure of Fillers on the Mechanical Properties of Silica Filled Rubber Systems*” Polymer 42, 9523 – 9529 (2001)
- [21] Papirer E.; Lacroix R.; Donnet J.B.. “*Chemical Modifications and Surface Properties of Carbon Blacks*” Carbon 34, 1521 – 1529 (1996)
- [22] Donnet J. B.. “*Black and White Fillers and Tire Compound*” Rubber Chemistry and Technology 71, 323 – 341 (1998)
- [23] Meissner B..” *Theory of Bound Rubber* ” Journal of Applied Polymer Science 18, 2483-2491 (1974)
- [24] Meissner B..”*Bound Rubber Theory and Experiment*” Journal of Applied Polymer Science 50, 285-292(1993)
- [25] Meissner B.; Karasék L.. ”*Experimental Testing of the Polymer-Filler Gel Formation Theory. Part I* ” Journal of Applied Polymer Science 52, 1925-1931 (1994)
- [26] Meissner B.; Karasék L.. ”*Experimental Testing of the Polymer-Filler Gel Formation Theory. Part II*” Journal of Applied Polymer Science 69, 95-107 (1998)

- [27] Kleps T.; Jaroszynska D.; Piaskiewicz M.. *"Influence of Fillers on the Thermal Stability of Elastomers. Thermogravimetric Study"* Journal of Thermal Analysis 36, 2257-2260 (1990)
- [28] Choi S.. *"Characterization of Bound Rubber of Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds Using Pyrolysis-gas Chromatography"* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis" 55, 161-170(2000)
- [29] Semaan M. E.; Quarles C. A.; Nikiel L.. *"Carbon Black and Silica as Reinforcers of Rubber Polymers : Doppler Broadening Spectroscopy Results"* Polymer Degradation and Stability 75, 259 – 266 (2002)
- [30] Sheng E.; Sutherland I.; Bradley R. H.; Freakley P. K.. *"Effects of a Multifunctional Additive on Bound Rubber in Carbon Black and Silica Filled Natural Rubbers"* European Polymer Journal 32, 35 – 41 (1996)
- [31] Choi S.; Kim I.. *"Filler Polymer Interactions in Filled Polybutadiene Compounds"* European Polymer Journal 38 (6), 1265 – 1269 (2002)
- [32] Stevenson I.; David L.; Gauthier C.; Arambourg L.; Davenas J.; Vigier G.. *"Influence of SiO<sub>2</sub> Fillers on the Irradiation Ageing of Silicone Rubbers"* Polymer 42, 9287 – 9292 (2001)
- [33] Choi S.. *"Influence of Storage Time and Temperature and Silane Coupling Agent on Bound Rubber Formation in Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds"* Polymer Testing 21, 201 – 208 (2002)
- [34] Leblanc J. L.. *"Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds"* Progress in Polymer Science 27 (4), 627- 687 (2002)
- [35] Liauw C. M.; Allen N. S.; Edge M.; Lucchese L.. *"The Role of Silica and Carbon-silica Dual Phase Filler in a Novel Approach to the High Temperature Stabilisation of Natural Rubber based Composites"* Polymer Degradation and Stability 74, 159 –166 (2001)
- [36] Taylor H. E.; Wade T. L.. *"Cálculo Diferencial e Integral"* Ed. John Wiley & Sons Inc. 3<sup>a</sup> ed., Arcos de Belém – México (1965)
- [37] Leung D.; Wang C.. *"Kinetic Modeling of Scrap Tyre Pyrolysis "* Energy Fuels 13 , 421-427 (1999)



- [38] Budrugaec P.; Segal E.. *“Non-isothermal Kinetics of Reactions Whose Activation Energy Depends on the Degree of Conversion”* *Thermochimica Acta* 260, 75-85 (1995)
- [39] Lin J.; Chang C.. *“Pyrolytic Treatment of Rubber Waste : Pyrolysis Kinetics of Styrene-Butadiene Rubber”* *Journal Chem. Technol. Biotechnol.* 66, 7-14 (1996)
- [40] Conessa J. A.; Marcilla A.. *“Kinetic Study of the Thermogravimetric Behavior of Different Rubbers”* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37, 95-110 (1996)
- [41] Leung D.; Wang C.. *“Kinetic Study of Scrap Tyre Pyrolysis and Combustion”* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 45, 153-169(1998)
- [42] Ichihara S.; Endo A.; Arie T. *“Analysis of Thermal Decomposition Behaviors With Consecutive Reactions by TG”* *Thermichimica Acta* 360, 179-188 (2000)
- [43] Zhao W.; Hasegawa S.; Fujita J.; Yoshii F.; Sasaki T.; Makuuchi K.; Sun J.; Nishimoto S.. *“Effect of Irradiation on Pyrolysis of Polypropylene in the Presence of Zeolites”* *Polymer Degradation and Stability* 53, 199-206 (1996)
- [44] Sorum L.; Gronli M.G.; Hustad J.E.. *“Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Municipal Solid Wastes”* *Fuel* 80, 1217-1227 (2001)
- [45] Krupa I.; Luyt A.S.. *“Thermal Properties of Uncross-linked and Cross-Linked LLDPE/Wax Blends”* *Polymer Degradation and Stability* 70, 111-117 (2000)
- [46] Lin J.; Chang C. *“Pyrolytic Treatment of Rubber Waste : Pyrolysis Kinetics of Styrene-Butadiene Rubber”* *Journal of Chemical and Biotechnology* 66, 7-14(1995)
- [47] Kaminsky W.; Mennerich C.. *“Pyrolysis of Synthetic Tire Rubber in a Fluidised-Bed Reactor to Yield 1,3-butadiene, Styrene and Carbon Black”* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49, 803-811(2000)
- [48] Hiltz J.. *“Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry Identification Of Poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers”* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55, 135-150(2000)
- [49] Wampler T.. *“Introduction to Pyrolysis-Capillary Gas Chromatography”* *Journal of Chromatography* 842, 207-220(1999)
- [50] Williams P.; Besler S. *“Pyrolysis-Thermogravimetric Analysis of Tyres and Tyre Components”* *Fuel* 74, 1277-1283(1995)

- [51] Cui H.; Yang J.; Liu Z.. *“Thermogravimetric Analysis of Two Chinese Used Tires”* Thermochemica Acta 333, 173 – 175 (1999)
- [52] L'vov B.V.; Polzik L. K.; Ugolkov V. L.. *“Decomposition Kinetics of Calcite : A New Approach to the Old Problem”* Thermochemica Acta 390, 5 – 19 (2002)
- [53] Dunn J. G.. *“Recommendations for Reporting Thermal Analysis Data”* Thermochemica Acta 390, 1- 3 (2002)
- [54] Mettler Toledo Collected Applications TA (1997)
- [55] Radovanovic E.. *“Utilização de Polímeros de Silício como Precursores de SiC e SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> na Obtenção de Compósitos Contendo Fibras de Carbono”* Tese de Doutorado, Unicamp-SP (2000)
- [56] Pavia, D. L., Lampman G. M., Kriz G. S.. *“Introduction to Spectroscopy ”* Copyright by Saunders College Publishing 2<sup>a</sup> ed. (1996)
- [57] Zayas, M. E., Chavez, H., Espinoza-Beltran, F. J., D'áz, C.. *“Spectroscopy Studies on Na<sub>2</sub>O - SiO<sub>2</sub> Glasses with Different Ag Concentration Using Silica Obtained from Wastes of a Geothermal Plant”* Journal of Non Crystalline Solids in press (2003).
- [58] Barrera, G., López, H., Castaño, V. M., Rodríguez, R.. *“Studies on the Rubber Phase Stability in Gamma Irradiated Polystyrene-SBR blends by Using FT-IR and Raman Spectroscopy”* Radiation Physics and Chemistry 56 p 165-176 (2001)
- [59] Silverstein M.R., Bassler G.C., Morrill T.C.. *“Spectrometric Identification of Organic Compounds”* John Wiley & Sons 4<sup>a</sup> ed. (1980)