



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Julio Cesar da Costa Saboya

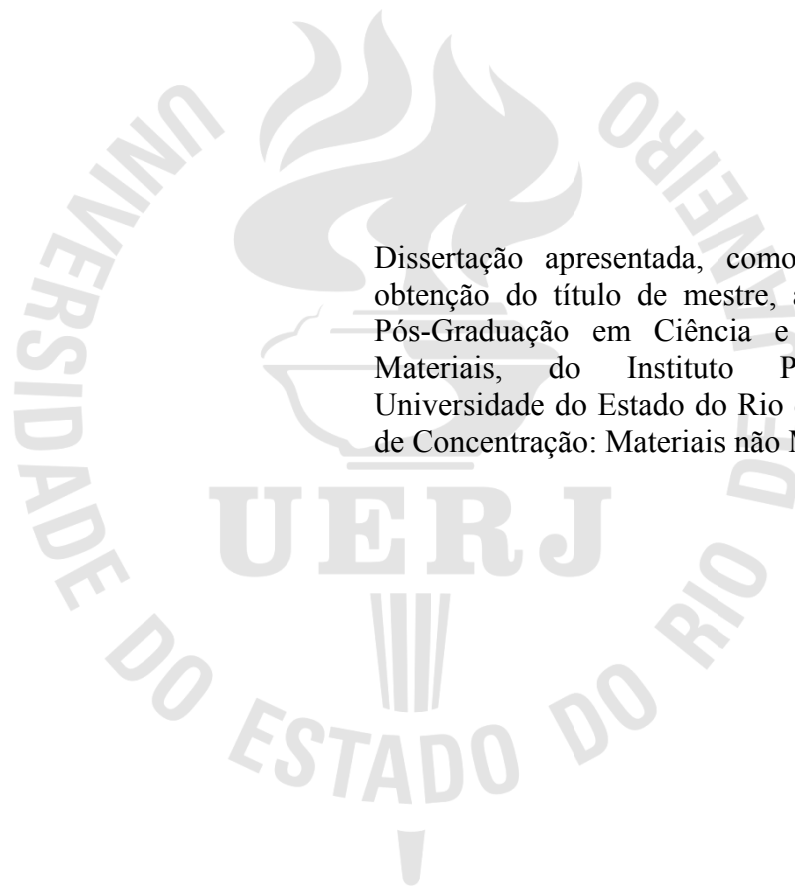
**Efeito dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a
vulcanização da borracha natural (NR)**

Nova Friburgo

2014

Julio Cesar da Costa Saboya

**Efeito dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a
vulcanização da borracha natural (NR)**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de mestre, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Materiais não Metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S117 Saboya, Julio Cesar da Costa.
Efeito dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR) / Julio Cesar da Costa Saboya.- 2014.
74 f.: il.

Orientador: Prof. Helson Moreira da Costa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Vulcanização – Teses. 2. Óleos vegetais – Teses. 3. Borracha – Teses. 4. Polímeros - Misturas – Teses. 5. Óleo de amendoim – Teses. 6. Óleo de linhaça – Teses. I. Helson Moreira da Costa. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.063

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Julio Cesar da Costa Saboya

**Efeito dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a
vulcanização da borracha natural (NR)**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Materiais não Metálicos.

Aprovada em 30 de Janeiro de 2014

Banca examinadora:

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Valéria Dutra Ramos
UNESA / RJ

Nova Friburgo

2014

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, a minha esposa Vera, aos meus filhos Carlos Eduardo, Guilherme, Juliana e aos meus netos Ana Clara, Pedro Artur (*in memorian*) e Gabriel.

AGRADECIMENTOS

À minha querida família que me deu grande apoio, amor, carinho, e esteve sempre presente. À minha esposa Vera, muito obrigado!

Ao Professor Helson Moreira da Costa, que com sua solidariedade me ajudou em hora difícil, concordando em ser meu orientador.

As Professoras Valéria Dutra Ramos e Mônica Calixto de Andrade pelo aceite em participar de minha banca examinadora.

Aos órgãos de fomento (CAPES, CNPq e FAPERJ) pelo suporte financeiro e ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ) pelo apoio no desenvolvimento experimental desta dissertação.

A Sandra Elisa Mueller IPRJ pela ajuda na formatação editorial dessa tese.

A Vantagem do Saber

Não existe ocupação tão agradável como o saber; o saber é o meio de nos dar a conhecer, ainda neste mundo, o infinito da matéria, a imensa grandeza da Natureza, os céus, as terras e os mares. O saber ensinou-nos a piedade, a moderação, a grandeza do coração; tira-nos as nossas almas das trevas e mostra-nos todas as coisas, o alto e o baixo, o primeiro, o último e tudo aquilo que se encontra no meio; o saber dá-nos os meios de viver bem e felizmente; ensina-nos a passar as nossas vidas sem descontentamento e sem vexames.

Marcus Tullius Cícero, in 'Disputas Tusculanas'

RESUMO

SABOYA, Julio Cesar da Costa. *Efeito dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR)*. 2014. 74 f. Dissertação/Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

O efeito de dois óleos vegetais, óleo de linhaça e óleo de amendoim, em composições de borracha natural (NR) foi avaliado. Um sistema de vulcanização convencional foi escolhido e, após a mistura, os parâmetros reométricos (S'_t , S'_h , t_{s1} e t_{90}) foram analisados. A cinética de vulcanização foi estudada através de dois modelos cinéticos – um modelo simplificado e o modelo proposto por Coran. Os resultados experimentais permitem concluir que os óleos vegetais sozinhos ou combinados são capazes de atuar como ativadores e, juntamente com os demais ingredientes da composição, de vulcanizar a borracha. No entanto, uma densidade de ligações cruzadas satisfatória só é atingida quando o ácido esteárico está presente. O modelo cinético de Coran permitiu também estudar os diferentes estágios da vulcanização e verificar que a etapa crítica do processo é a formação do precursor de ligações cruzadas ($A \rightarrow B$). Provavelmente, a presença significativa de ácidos graxos insaturados na composição dos óleos vegetais (principalmente, os ácidos oléico e linolênico) permita reações laterais não esperadas, o que diminui o rendimento final em ligações cruzadas dos vulcanizados.

Palavras chaves: Borracha natural. Óleos vegetais. Vulcanização. Cinética.

ABSTRACT

SABOYA, Julio Cesar da Costa. *Effect of vegetable oils of linseed and peanut upon natural rubber (NR) vulcanization*. 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

The effect of two vegetable oils, linseed oil and peanut oil, in natural rubber (NR) compositions was available. A conventional system was chosen and, after mixture, rheometer parameters (S'_t , S'_h , t_{s1} e t_{90}) were analyzed. Vulcanization kinetics was studied by two kinetic models – a simplified model and a model proposed by Coran. Experimental results allow concluding that vegetable oils alone or combined are able to act as activators and, together with others ingredients of composition, vulcanizing the rubber. However, crosslinking density adequate is only reached when stearic acid is present. Kinetic model of Coran also allowed to study the different steps of vulcanization and to identify that a critical step is the formation of crosslink precursor ($A \rightarrow B$). Probably, significant presence of insaturated fatty acids in the chemical composition of the vegetables oils (mainly, oleic and linolenic acids) allow side reactions unexpected, which decrease the final yield of crosslink in the vulcanizates.

Keywords: Natural rubber. Vegetable oils. Vulcanization. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Triacilgliceróis ou triglicerídeos.....	16
Figura 2 - Fórmula estrutural da borracha natural.....	19
Figura 3 - Seringueira. Fonte: Wikimedia Commons.....	20
Figura 4 - Vulcanização das cadeias poliméricas de borracha natural. Em geral, o valor de n varia de 0 a 6.	24
Figura 5 - Processo de vulcanização simplificado [9].....	26
Figura 6 - (a) Linho; (b) Sementes do linho (linhaça) e óleo de linhaça.....	28
Figura 7 - Modelo de prensa mecânica para extração de óleos vegetais.....	30
Figura 8 - Planta do amendoim e fruto.....	31
Figura 9 - Óleo de amendoim.....	33
Figura 10 - Misturador de calandras – vista frontal e superior.....	38
Figura 11 - Curva típica gerada pela análise das composições elastoméricas no reômetro de disco oscilatório	39
Figura 12 - Reômetro de disco oscilatório (ODR) - com mistura para ser avaliada posicionada na cavidade de teste.....	40
Figura 13 - Variação do torque mínimo (S'_l) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR).....	42
Figura 14 - Variação do tempo de pré-cura (t_{s1}) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR).....	43
Figura 15 - Variação do tempo ótimo de cura (t_{90}) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR).....	44
Figura 16 - Variação do torque máximo (S'_h) para as diferentes composições de borracha natural (NR)	45
Figura 17 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a constante de velocidade global	48
Figura 18 - Gráfico e superfície de resposta para o efeito dos óleos vegetais na variação da energia global de ativação.....	50
Figura 19 - Complexo sulfurante ativo para a vulcanização de composições de NR contendo sulfenamidas, ZnO e ácido esteárico [32, 33].....	51
Figura 20 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a variação da constante de taxa kI do processo de vulcanização da NR.....	56

Figura 21 - Formação do precursor de ligações cruzadas, espécie B [36-39]	58
Figura 22 - Complexo formado entre o zinco, fragmentos do acelerador, enxofre e ácido esteárico nos primeiros estágios da vulcanização [36-39]	59
Figura 23 - Gráfico e superfície de resposta do efeito dos óleos vegetais sobre a energia de ativação E_a da etapa de constante k_t do processo de vulcanização NR	60
Figura 24 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a variação da constante de taxa k_2 do processo de vulcanização da NR	63
Figura 25 - Formação da espécie ativa B^* durante o processo de vulcanização	64
Figura 26 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a energia de ativação (E_a) da etapa da constante k_2 do processo de vulcanização da NR	65
Figura 27 - Superfície de resposta do efeito dos óleos vegetais sobre a energia de ativação (E_a) da etapa da constante k_2 do processo de vulcanização da NR	65
Figura 28 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a variação da razão k_4 / k_3' do processo de vulcanização da NR	66
Figura 29 - Razão de extinção k_4/k_3' para as composições [36-39]	67
Figura 30 - Estruturas químicas e superfícies de densidade eletrônica para os ácidos graxos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas dos óleos vegetais.....	35
Tabela 2 - Formulação utilizada nas composições de NR contendo diferentes razões de ácido esteárico / óleo de linhaça / óleo de amendoim	37

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
P.F	ponto de fusão
Phr	per hundred rubber
S'_ℓ	torque mínimo - reflete a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada.
S'_h	torque máximo - reflete o módulo do vulcanizado.
TBBS	n-terc-butil-benzotiazol-2-sulfenamida
t_{s1}	tempo de pré-cura
t_{90}	também chamado de tempo ótimo de vulcanização, é o tempo para atingir 90% do torque máximo. Pode ser obtido pela equação $t_{90} = (S'_h - S'_\ell) \times 0,9 + S'_\ell$
<i>rule of thumb</i>	algo que se usa/adota como regra prática por causa da experiência e não de conhecimentos científicos.
meq	significa miliequivalente, que é a milésima parte do equivalente. O equivalente dos elementos monovalentes é igual ao peso atômico, o bivalente é igual ao peso atômico dividido por 2 e assim por diante

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Borracha natural (NR).....	19
2.2	História da Borracha	20
2.3	Vulcanização	23
2.4	Óleos Vegetais.....	27
2.4.1	Linhaça	28
2.4.2	Amendoim.....	30
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Materiais	34
3.2	Equipamentos	36
3.3	Métodos	37
3.3.1	Composições e processamento.....	37
3.3.2	Propriedades Reométricas	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Análise dos dados reométricos	41
4.2	Análise do Modelo Cinético Generalizado	46
4.3	Análise do Modelo Cinético Detalhado	53
4.3.1	Formação do precursor de ligações cruzadas Ak_1B	56
4.3.2	Formação da espécie ativa $B^*(Bk_2B^*)$	62
4.3.3	A razão de extinção k_4/k'_3	66
	CONCLUSÕES	70
	SUGESTÕES	71
	REFERÊNCIAS	72

INTRODUÇÃO

A vulcanização é a tecnologia chave de uma vasta indústria que produz artefatos variados em borracha. O processo pode ser descrito como um conjunto de reações químicas complexas onde os ingredientes da composição escolhida reagem entre si e, posteriormente, com as cadeias elastoméricas, para formar uma rede de ligações cruzadas tridimensional. Durante o processo, reações laterais como a dessulfurização e a degradação das ligações cruzadas, além de modificações na cadeia principal da borracha, também podem ocorrer simultaneamente. O resultado final de tais reações define a qualidade e o desempenho dos artefatos de borracha [1].

Na indústria da borracha, a preparação de um produto comercial específico requer a seleção de matérias-primas básicas e a obtenção de uma formulação. Em composições elastoméricas usuais, entre os diversos ingredientes, os chamados ativadores são usados. Os ativadores reagem com compostos orgânicos, denominados aceleradores, formando complexos químicos, os quais auxiliam na obtenção de maiores taxas de vulcanização e aumento das propriedades finais do vulcanizado [1, 2].

Geralmente, os ativadores são compostos inorgânicos (óxido de zinco, óxido de magnésio, entre outros) que atuam em conjunto com compostos orgânicos (aminas, sais de aminas com ácidos fracos, ácidos graxos¹, entre outros). As quantidades e os tipos em particular de ativadores dependem das quantidades dos outros ingredientes presentes bem como do tipo de acelerador usado [1, 2].

Uma típica mistura para vulcanização inclui em partes por cem partes de borracha (phr): 100 phr de um elastômero (natural ou sintético); cargas (quantidade variável); enxofre (0,5-4 phr); óxido de zinco (2-4 phr); ácido esteárico (1-4 phr); aceleradores orgânicos (0,5-2 phr); e, pequenas quantidades de antioxidantes, inibidores de vulcanização e outros produtos químicos. A função de cada um desses ingredientes é razoavelmente bem conhecida [2].

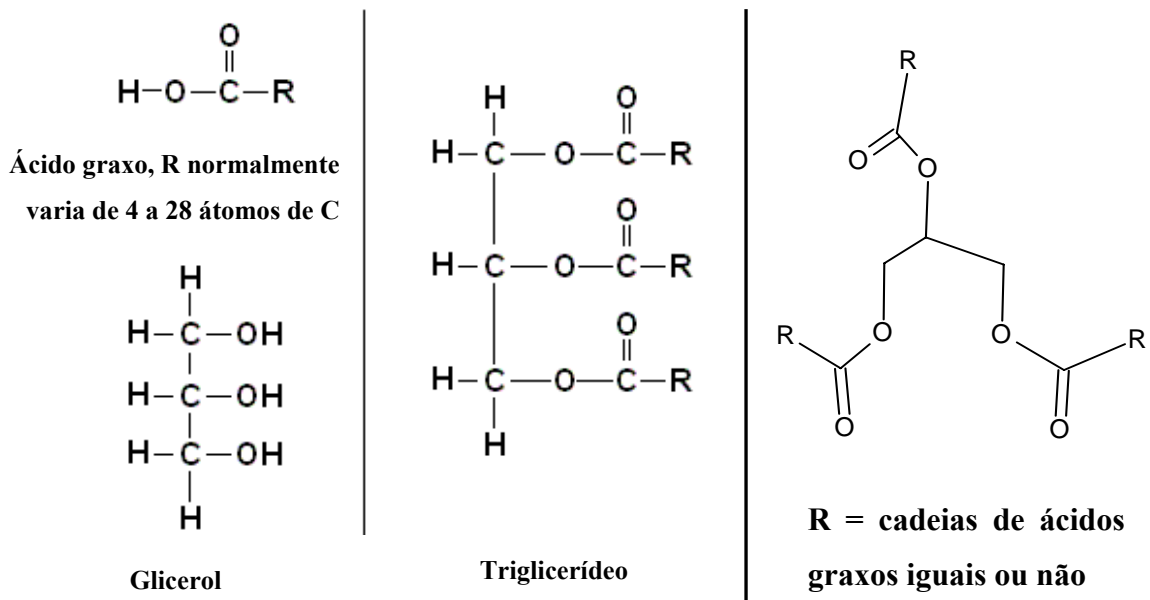
Em busca de fontes naturais, renováveis e de baixo custo para a obtenção de matérias-primas, a indústria química, há algum tempo, tem se utilizado dos óleos vegetais e seus

¹Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila (–COOH) ligado a uma longa cadeia alquílica saturada ou insaturada.

derivados. Os principais constituintes dos óleos vegetais são os triacilgliceróis ou triglicerídeos (Figura 1) [3].

Os triacilgliceróis podem ser simples, nos quais todos os três grupos acila² são os mesmos; ou, mais comumente, mistos onde os grupos acila são diferentes. A hidrólise de uma gordura (triacilgliceróis sólidos à temperatura ambiente) ou óleo (triacilgliceróis líquidos à temperatura ambiente) produz uma mistura de ácidos graxos. Os ácidos graxos contabilizam 95% da massa total dos triacilgliceróis e seu conteúdo é característico de cada óleo [3-5].

Figura 1 - Triacilgliceróis ou triglicerídeos



Fonte <http://mundovestibular.com.br>

O emprego de óleos vegetais na indústria da borracha pode ser encontrado, por exemplo, nas investigações de Ismail et. al. [4, 5], que analisaram a ação do óleo de palma em composições de borracha natural (NR) e borracha natural epoxidada (ENR) contendo carga ou não. Em outra investigação, da Costa et. al. [6] avaliaram o potencial do óleo de mamona como um ativador para a vulcanização de composições de NR contendo sílica.

²Grupo acila é um grupo derivado de um oxoácido, normalmente um ácido carboxílico, por eliminação de ao menos um grupo hidroxila. Os derivados de um ácido carboxílico têm como fórmula general R-CO-.

No entanto, as investigações citadas concentraram-se nas propriedades mecânicas das composições e nos parâmetros reológicos. O estudo da cinética de vulcanização não foi conduzido.

Assim, neste contexto, esta dissertação avalia experimentalmente o efeito da utilização de dois óleos vegetais comestíveis e facilmente encontrados no comércio – o óleo de amendoim e o óleo de linhaça – sobre a cinética de vulcanização da borracha natural. Um sistema de vulcanização convencional foi escolhido e a cinética de vulcanização foi acompanhada através de dois modelos – um modelo generalizado, cuja análise do processo é de cunho global; e, um modelo detalhado, o qual permite avaliar o efeito dos óleos em cada etapa específica do processo de vulcanização.

1 OBJETIVOS

Os óleos vegetais contêm, em suas composições químicas, diferentes ácidos graxos e a possibilidade de substituição do ácido esteárico, um ingrediente comumente encontrado nas composições elastoméricas, torna-se possível. Além disso, os óleos vegetais de linhaça e amendoim, por serem comestíveis, podem ser adquiridos facilmente em estabelecimentos comerciais.

Desta forma, o principal objetivo desta Dissertação foi analisar os efeitos de dois óleos vegetais, óleo de linhaça e óleo de amendoim, sobre a vulcanização de composições de borracha natural (NR) através de modelos cinéticos apropriados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

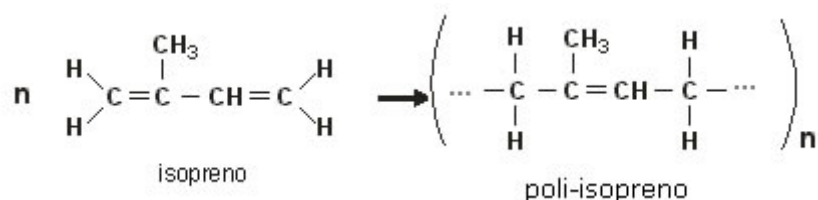
2.1. Borracha natural (nr)

Na natureza, o látex pode ser encontrado como uma secreção esbranquiçada, raramente amarelada, produzida por algumas plantas como, por exemplo: a papoula (flor da família das *Papaveraceae*); a seringueira (*Hevea brasiliensis*); o mamoeiro (árvores das espécies do gênero *Carica*, especialmente de *Carica papaya*); o caucho (*Castilla ulei*); a mangabeira (*Hancornia speciosa*); e, a coroa de cristo (*Euphorbia milii*). Geralmente, o látex é gerado quando os caules de tais espécies são feridos, e tem a função de, uma vez consolidada com a oxidação, provocar a cicatrização do tecido lesado por onde fluiu [7-9].

A borracha natural (NR) é o produto primário da coagulação do látex da seringueira. O látex é uma dispersão estável (emulsão) de micropartículas poliméricas em um meio aquoso. Um látex pode ser natural ou sintético é largamente utilizado pela indústria para confecção de pneumáticos, preservativos, luvas e drenos cirúrgicos, e outros [7-9].

Na composição do látex ocorre, em média, 35% de hidrocarbonetos, destacando-se o 2-metil-1,3-butadieno, comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha. O látex é praticamente neutro, com pH 7,0 a 7,2, mas quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas, o pH cai para 5,0 e sofre coagulação espontânea, formando o polímero que é a borracha natural, representada por $(C_5H_8)_n$ (Figura 2), onde n é da ordem de 10.000 e apresenta massa molecular média de 600.000 a 950.000 g/mol [10, 11].

Figura 2 - Fórmula estrutural da borracha natural



Fonte: <http://mundovestibular.com.br>

A principal espécie vegetal fornecedora de látex, em escala comercial, é a seringueira (Figura 3).

A seringueira é uma árvore originária da bacia hidrográfica do Rio Amazonas, onde existia em abundância e com exclusividade, características que geraram o extrativismo e o chamado ciclo da borracha, período da história brasileira de muita riqueza e pujança para a região Amazônica [1, 7].

Figura 3 - Seringueira



Fonte: Wikimedia Commons.

2.2. história da borracha

A história da borracha natural no Brasil é um enredo que pouco fica a dever à corrida do ouro nos Estados Unidos no século XIX. Por quase cinquenta anos, da segunda metade do século XIX até a segunda década do século XX, a borracha natural sustentou um dos mais importantes ciclos de desenvolvimento do Brasil. Naquela época, a revolução industrial expandia-se velozmente e o mundo vivia período histórico de prosperidade e descobertas que se refletiam em todos os setores. Automóvel, bonde, telefone, luz elétrica e outras inovações mudavam paisagem e costumes nas cidades. Novos mercados se abriam. Era a *belle époque*,

cujo esplendor a literatura e o cinema encarregaram-se de retratar para as gerações seguintes [7-13].

Devido a suas múltiplas aplicações, principalmente na indústria automobilística em expansão, a borracha obtida a partir do látex das seringueiras tornou-se produto mundialmente valorizado. Seringueiras não faltavam na Amazônia brasileira e isso levou a região Norte do Brasil, uma das mais pobres e desabitadas do país, a experimentar período de grande prosperidade. Interessadas na exploração dos seringueiros amazônicos, grandes empresas e bancos estrangeiros instalaram-se nas cidades de Belém e Manaus [7-13]

A capital amazonense tornou-se o centro econômico do país. Ganhou sistemas de abastecimento de água, luz elétrica, telefone e grandes construções como, por exemplo, o Teatro Amazonas, até hoje símbolo da riqueza advinda da borracha. Milhares de imigrantes, principalmente nordestinos fugidos da seca da década de 1870, invadiram a floresta para recolher o látex e transformá-lo em borracha [7-13].

A produção amazônica chegou a 42 mil toneladas anuais e o Brasil dominou o mercado mundial de borracha natural. Esse clima de euforia durou até 1910, quando a situação começou a mudar. A partir daquele ano entraram no mercado as exportações de borracha a partir das colônias britânicas e o Brasil não suportou a feroz concorrência que lhe foi imposta [7-13].

Em 1876, os ingleses haviam contrabandeado sementes de *Hevea brasiliensis* da Amazônia para o Jardim Botânico de Londres. Lá, por meio de enxertos, desenvolvem variedades mais resistentes, que posteriormente são enviadas para suas colônias na Ásia - Malásia, Ceilão e Cingapura - onde tem início uma exploração intensiva da borracha natural [7-13].

A diferença técnica de plantio e extração do látex no Brasil e na Ásia foi determinante para os resultados da exploração como negócio. Enquanto a distância entre as seringueiras na Ásia era de apenas quatro metros, na Amazônia caminhava-se às vezes quilômetros entre uma árvore e outra, o que prejudicava e encarecia a coleta [7-13].

Obviamente, as plantações racionalizadas do Extremo Oriente proporcionaram significativo aumento da produtividade e se tornaram mais competitivas. No Brasil, o governo resistia a mudar os métodos. Acreditava que a exploração da maneira que era feita assegurava a presença de brasileiros e garantia a soberania nacional sobre a despovoada região amazônica. Privilegiava-se a geopolítica, representada pela ocupação, em detrimento da geoeconomia, que poderia render melhores frutos [7-13].

A relativa imobilidade custou caro para o país: as exportações brasileiras perderam mercado. Não suportaram a concorrência da borracha extraída na Ásia, muito mais barata. Como consequência, a produção entrou em declínio. Ali chegava ao fim o período de prosperidade vivido pela extensa região Norte do Brasil. As empresas que haviam se instalado em Manaus e Belém saíram em busca de outras regiões mais produtivas. Os imigrantes voltaram para suas terras. Os grandes nomes das artes mundiais já não se apresentavam no Teatro Amazonas. A opulência cristalizara-se em História [7-13].

No final da década de 1920, o Brasil ainda tentaria uma reação com a ajuda de um parceiro inusitado: o industrial norte-americano Henry Ford, idealizador de uma nova forma de produzir que marcaria a indústria para sempre - a linha de montagem - e responsável, na época, por 50% da produção mundial de veículos. Com a intenção de acabar com o controle do mercado de borracha - a preciosa matéria-prima dos pneus - pelas colônias inglesas do Sudeste Asiático, Ford plantou nada menos que 70 milhões de mudas de seringueira numa área de um milhão de hectares no Pará. O ambicioso projeto foi logo batizado pelos moradores da região como Fordlândia [7-13].

A pretensão era produzir 300 mil toneladas anuais de borracha natural, quantidade que representava a metade do consumo mundial. Mas Ford sucumbiu às adversidades e ao ambiente hostil da floresta amazônica. Abandonou tudo, amargando enorme prejuízo [7-13].

Neste contexto, a Ásia dominou o suprimento mundial de borracha natural, com mais de 90% da produção. Mudanças importantes, no entanto, têm redistribuído a produção entre os principais concorrentes. A Malásia, que em 1985 respondia por 1/3 da produção mundial, reduziu sua participação. Isso decorreu da mudança no seu perfil de produção, que passou a dar ênfase em investimentos não-agrícolas. A Tailândia ocupou o lugar de maior produtor mundial de NR. A Indonésia - com vantagens de área e mão-de-obra disponíveis - tem mantido participação relevante na produção mundial desde a década de 1980 [7-13].

Outros países que vêm se valendo, com sucesso, do potencial de mão-de-obra barata e disponibilidade de terras para crescimento nesse setor são a Índia e a China [7-13].

2.3. Vulcanização

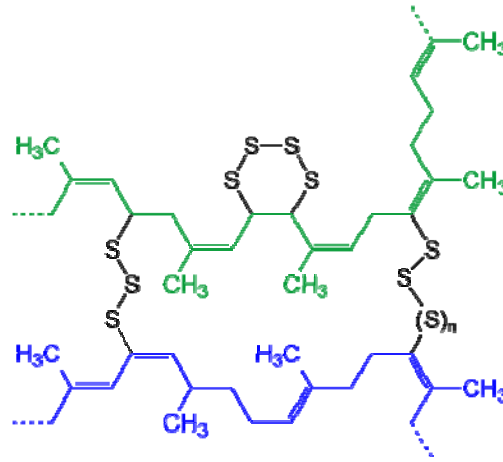
Na civilização Olmeca (v. “Os primeiros materiais poliméricos”), que viveram no sul do México no período compreendido entre 1800 e 150 anos AC, já era utilizada borracha natural, supostamente “vulcanizada”, por mistura no látex da seiva, muito rica em enxofre, de uma planta chamada “dama da noite” ou “boa noite” (*Ipomea alba*), num processo químico equivalente ao que viria a ser descoberto cerca de 3500 anos mais tarde. Note-se que a palavra “Olmeca” significa, na linguagem dos Aztecas (o náutle), “povo da borracha” [7-13].

Os índios americanos descobriram e fizeram uso das propriedades singulares da borracha. Os aventureiros espanhóis, que sucederam Colombo no princípio do século XVI, os encontraram praticando um jogo organizado com uma bola que saltava melhor do que qualquer coisa conhecida na Europa, até então. Durante os cem anos que se seguiram, os europeus descobriram, gradativamente, uma série de outras utilizações que os índios davam a este extraordinário material. Eles o espalhavam em roupas para torná-las impermeáveis, moldavam-no em forma de argila para produzir uma espécie primitiva de botina, ou em vasilhames flexíveis e seringas, e também o ofereciam a seus deuses, como incenso [7-13].

Em 1834, e independentemente, o alemão Friederich Ludersdorfe e o americano Nathaniel Hayward verificaram que a adição de enxofre à borracha a tornava menos pegajosa, quando esta era aquecida. Contudo, a verdadeira influência do calor na borracha misturada com enxofre foi, acidentalmente, descoberta pelo americano Charles Goodyear em 1839, fenômeno a que foi dado o nome de Vulcanização, pelo seu amigo William Brockeden; a palavra Vulcanização é derivada de Vulcano, Deus do Fogo, na mitologia romana. A descoberta da vulcanização foi também reivindicada por um inglês, Thomas Hancock, que em 1843 registrou uma patente semelhante à de Charles Goodyear [7-13].

A **reticulação polimérica** é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes como na Figura 4. Tal processo é conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre cadeias poliméricas produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molecular. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna cada vez mais rígida, menos solúvel e menos facilmente moldável. Os processos de reticulação de elastômeros mais conhecidos são com enxofre (vulcanização) ou com peróxidos (cura) [7-13].

Figura 4 - Vulcanização das cadeias poliméricas de borracha natural. Em geral, o valor de n varia de 0 a 6



Fonte: Wikimedia Commons

A vulcanização de elastômeros conduzida apenas com enxofre é lenta e necessita de grandes períodos de tempo, mesmo em elevadas temperaturas. Em tais processos, obtém-se uma ineficiente reticulação com valores de propriedades mecânicas e resistência ao envelhecimento insatisfatório. A duração de uma vulcanização usando somente 8 partes de enxofre por cem partes de borracha (phr) é de cerca de 5 horas a uma temperatura de 140 °C. Com a introdução na composição de óxido de zinco (ZnO), o tempo de vulcanização foi reduzido para 3 horas e, posteriormente, para minutos com a adição de outras substâncias, entre as quais os aceleradores orgânicos [7-13].

Os aceleradores permitem controlar o tempo e/ou temperatura requerida para a vulcanização e, deste modo, não só realizar a vulcanização em tempo bem menor, mas também melhorar as propriedades dos artefatos vulcanizados. Os aceleradores podem ser classificados de várias formas [7-13]:

- orgânicos ou inorgânicos;
- ácidos ou básicos;
- pela estrutura química;
- pela velocidade de vulcanização (lenta, média, rápida e ultrarrápida).

Os aceleradores são usados para reduzir o tempo de processo da vulcanização na reação do enxofre com os elastômeros e os ativadores são facilitadores da ação dos aceleradores, permitindo maior formação das ligações cruzadas. Os ativadores podem ser orgânicos e inorgânicos, sobretudo, o óxido de zinco que é o ativador mais utilizado. A combinação de ácido esteárico (ativador orgânico) e óxido de zinco (ativador inorgânico) atualmente é a mais empregada no sistema de ativação [7-13].

Os sistemas de vulcanização podem, então, serem classificados de acordo com os teores de enxofre e acelerador como: *eficiente* (teor de enxofre entre 0,3 a 1,0 phr e de acelerador entre 2,0 a 6,0 phr); *semieficiente* (teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5phr); e, *convencional* (teor de enxofre entre 2,0 a 3,5 phr e de acelerador entre 0,5 a 1,0 phr) [7-13].

O sistema eficiente induz a formação preferencial de ligações do tipo mono (C-S-C) e dissulfídicas (C-S-S-C), as quais aumentam a resistência ao envelhecimento do material, reduzem o tempo de pré-vulcanização e são responsáveis por módulos menores. No sistema semieficiente, o material vulcanizado apresenta boas propriedades mecânicas e dinâmicas e propriedades intermédias de resistência ao calor e reversão. Nos sistemas convencionais, onde se detecta o maior percentual das ligações polissulfídicas (C-S-S_x-S-C, onde x varia de 2 a 6 átomos), há redução da resistência ao envelhecimento, porém o artefato adquire alta resistência mecânica. Outro problema da vulcanização convencional é o fato do enxofre, quando em quantidade excessiva, tender a migrar para a superfície dos artefatos (exsudação). A migração é caracterizada pela formação de uma fina camada de enxofre na superfície da borracha e depende da solubilidade do mesmo nos diferentes elastômeros [7-13].

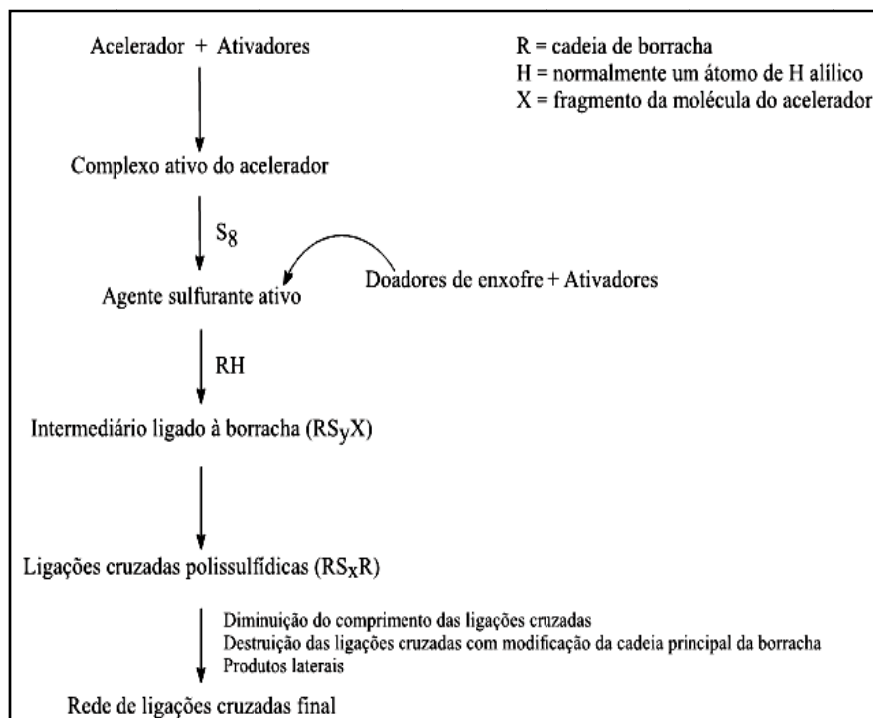
O processo de vulcanização está ilustrado na Figura 5 e pode ser resumidamente descrito da seguinte maneira [7-13]:

- i. Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S₈, para formar um agente sulfurante.
- ii. Em etapa subsequente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. A evolução do precursor leva ao desenvolvimento de ligações cruzadas polissulfídicas.

- iii. Por fim, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais, como decomposição ou dessulfurização dos precursores. Devido a estas reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS, e grupos monossulfídicos pendentos pode ser observada. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas.

Estudos mostraram que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas. A rede de ligações cruzadas inicial sofre maturação, ou seja, é consolidada, e durante esse processo ocorre a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas [7-13].

Figura 5 - Processo de vulcanização simplificado



Legenda: $x \neq y$, ambos dizem respeito ao número de átomos de S presentes na ligação cruzada

Fonte: www.scielo.br

2.4. Óleos vegetais

Desde a Idade da Pedra, o homem já utilizava sementes ricas em óleo, acreditando que elas tivessem grande valor nutricional. As sementes de girassol, sésamo, papoula e de linhaça eram as mais utilizadas uma vez que não tinham de ser consumidas imediatamente após sua colheita. Elas eram mais fáceis de serem armazenadas do que os frutos e carnes, já que podiam ser secas ao ar e armazenadas por um longo período [14-16].

De Homero e Da Vinci aos nossos dias, um dos óleos utilizados há mais tempo é o de gergelim, que era conhecido pelos antigos egípcios, juntamente com o óleo de oliva e com óleos extraídos de frutos secos. Alguns desenhos de Heródoto Grego (484 - 425 a.C.) demonstram que, na Babilônia, o óleo de gergelim era o óleo alimentar mais consumido, sendo também utilizado para fins medicinais. Na *Ilíada*, de Homero, diz-se que a deusa Hera esfregava sua pele com óleo de gergelim para seduzir Páris, um dos heróis da Guerra de Tróia [14-16].

Outro óleo de grande importância histórica foi o de linhaça que, em 1.100, já possuía uma descrição de como poderia ser extraído das sementes. Na Idade Média, Carlos Magno e alguns imperadores e reis alemães fomentaram o cultivo da planta do linho pela Europa central, no entanto, a produção do óleo era secundária [14-16].

Uma figura importante para história dos óleos em geral foi Leonardo da Vinci. Apesar de não ter sido o primeiro homem a pensar em uma forma de otimizar o rendimento das fábricas de óleo - algumas inovações como a alavanca e a prensa já existiam desde o período clássico -, o grande artista se preocupava em desenvolver ferramentas profissionais já existentes. Da Vinci inventou, por exemplo, uma prensa de azeite mais eficaz, porém não era muito fácil obtê-la naquela época, uma vez que as pessoas tinham pouca capacidade monetária para investir. Foi justamente em virtude disso que a técnica de extração de óleo por pressão teve uma evolução mais lenta. O óleo era normalmente prensado por pessoas ou por animais e era o aproveitamento de suas forças que moviam as pesadas rodas de ferro ou pedra e que, conseqüentemente, moíam as sementes. Os desenvolvimentos mais importantes para a indústria dos óleos foram os moinhos d'água, a alavanca para mover as mós e os moinhos de vento. As invenções da máquina a vapor e da alavanca hidráulica marcaram o início da produção industrial do óleo [14-16].

2.4.1. Linhaça

O linho (Figura 6a) é uma planta herbácea anual de inverno, pertencentes à família das Lináceas. Apresenta estatura entre 30 e 130 cm e exibe flores de pétalas azuis. A semente, geralmente de cor amarronzada (Figura 6b), é encontrada nas extremidades dos ramos, em cápsulas globulosas, cada uma dessas contém de uma a dez sementes brilhantes e planas [14, 17, 18].

A **linhaça** é a semente do linho (*Linum usitatissimum*), muito utilizada em culinária. Tem alto valor nutritivo, pois é rica em fibras, ácidos graxos e proteína. Além disso, dela se extrai o óleo de linhaça de coloração alaranjada e sabor levemente amargo, que é rico em ômega 3, ômega 6 e ômega 9. Devido ao seu alto valor nutritivo, é considerado alimento funcional. Outros usos do óleo de linhaça incluem a fabricação de linóleo e tintas a óleo. O óleo também é usado na indústria cosmética e em farmácias de manipulação [14, 17, 18].

Figura 6 - (a) Linho;

(b) Sementes do linho (linhaça) e óleo de linhaça



Fonte: www.aboissa.com.br

Os relatos mais antigos da semente do linho são datados de 5.000 anos a.C., na Mesopotâmia. Foram até encontrados desenhos da semente em tumbas faraônicas, o que comprova o uso desta herbácea desde a antiguidade. Mesmo sendo originária da Ásia, seus benefícios foram difundidos pelo mundo todo, e seu consumo é muito comum na América do Norte e em países europeus [14, 17, 18].

O óleo da linhaça tem na maior parte da sua composição gorduras poli-insaturadas não produzidas pelo corpo. É um dos alimentos mais ricos em ômega 3 e ômega 6 da natureza com uma relação entre ambos de 1:3, a qual é muito bem próxima ao ideal de 1:4. Essa presença balanceada entre o ômega 3 e o ômega 6 permite a produção das prostaglandinas³, as quais são substâncias biologicamente muito ativas. A sua constituição ainda conta com uma alta taxa de fibras solúveis (ideal como laxante e auxiliar na digestão), vitaminas B1, B2, C, E, caroteno, ferro, zinco, alguma quantidade de potássio, magnésio, fósforo e cálcio. Além disso, a linhaça é a maior fonte alimentar de lignanas⁴, um fitoesteróide que "imita" a ação do estrógeno. A lignana é muito importante no período da menopausa, quando as taxas desse hormônio são baixas, sendo ela um importante agente natural na reposição desse hormônio [14, 17, 18].

A linhaça é uma cultura de inverno no Brasil. O principal estado produtor é a região noroeste do Rio Grande do Sul. Seu ciclo curto, de 150 dias, é ideal para o plantio em junho e colheita no final de outubro ou começo de novembro. A produtividade média é de 1,5 tonelada por hectare. O maior produtor do mundo é o Canadá, e mesmo lá a linhaça também é semeada no primeiro semestre, em abril, com colheita no final de agosto e início de setembro. Durante o período de entressafra o grão é mantido armazenado [14, 17, 18].

A extração de óleos vegetais é um ramo importante da tecnologia das matérias graxas. Dentre os principais objetivos da extração estão: obtenção do óleo sem alterações e impurezas; máximo rendimento, de acordo com a economia do processo; e, a obtenção de uma torta (ou farelo) de máxima qualidade [14, 17, 18].

Conforme Amaral e Bacalon (2009), a extração a frio de óleos vegetais, como o óleo de linhaça, é realizada em uma prensa mecânica (Figura 7). São envolvidas quatro etapas neste processo:

- I. Secagem (7% a 10% de umidade);
- II. Descascamento (para melhor rendimento de óleo e melhor aproveitamento da torta);

³Uma **prostaglandina** é qualquer membro do grupo de componentes dos lipídeos que são derivados enzimaticamente dos ácidos graxos poli-insaturados e têm importantes funções no organismo de um animal.

⁴Na Bioquímica, **lignóides** são macromoléculas cujo esqueleto é formado exclusivamente pelo grupo fenil-propânico ou deste somando-se a outros grupos. Depositam-se nas paredes das células vegetais e lhes fornecem rigidez. As **lignanas** são dímeros ou trímeros de unidades C6 - C3 de acoplamento oxidativo de fenóis.

- III. Prensagem a temperaturas baixas (no máximo 55 °C); e,
- IV. Decantação e filtração do óleo bruto.

Os óleos que são obtidos através da extração mecânica, por serem produtos oriundos de sementes de boa qualidade, geralmente são aplicados na alimentação humana. A vantagem destes óleos vegetais é que não contém aditivos químicos [14, 17, 18].

Figura 7 - Modelo de prensa mecânica para extração de óleos vegetais.



Fonte: Mecalux logismarket 2000

Nos últimos anos, a extração de óleos essenciais através da tecnologia supercrítica vem sendo bastante utilizada a fim de promover a extração e refino de óleos e gorduras oriundas de fontes vegetais. Esta extração é realizada com a utilização do gás carbônico, e algumas espécies submetidas a este método foram o algodão, o gérmen de trigo, a canola, girassol, rosa mosqueta, linhaça, dentre outros [14, 17, 18].

2.4.2. Amendoim

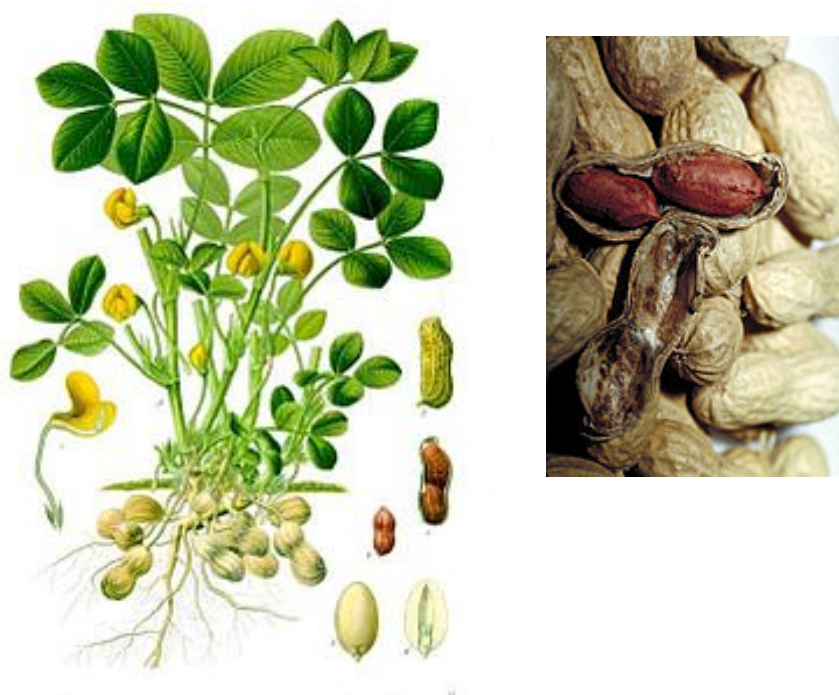
O **amendoim** (*Arachis hypogaea L.*) também chamado amendoí, amendoís, mandobi, mandubi, mendubi, menduí, minuim ou mindubi, é uma planta da família *Fabaceae*. Embora

confundido com noz, o amendoim é um membro da família da beterraba-marinha e seu fruto é do tipo fruto ou vagem [19-21].

A planta do amendoim (Figura 8) é uma erva, com um caule pequeno e folhas trifolioladas, com abundante indumento, raiz aprumada, medindo entre 30–50 cm (1-1,5 pés) de altura. As flores são pequenas, amareladas e, depois de fecundadas, inclinam-se para o solo e a noz desenvolve-se subterraneamente. É originária da América do Sul (Brasil e países fronteiriços: Paraguai, Bolívia e norte da Argentina), na região compreendida entre as latitudes de 10° e 30° sul, com provável centro de origem na região do Chaco, incluindo os vales do Rio Paraná e Paraguai. A Argentina é a maior produtora de amendoim na América Latina e a 9ª maior do mundo [19-21].

A difusão do amendoim iniciou-se com os indígenas por diversas regiões da América Latina, América Central e México. No século XVIII foi introduzido na Europa. No século XIX difundiu-se do Brasil para a África, (Nigéria e Senegal), Estados Unidos e do Peru para as Filipinas, China, Japão e Índia [19-21].

Figura 8 - Planta do amendoim e fruto



Fonte: Wikipedia.org

Além de "amendoim", a *Arachis hypogaea* recebe diversos nomes, como *alcagoita* ou *ervilhana* (sul de Portugal), *aráquide*, *caranga*, *carango* (Moçambique), *jiguba*, *jinguba*, *mandubi*, *manobi*, *amendubi*, *amendo mepinda* (Angola), *mancarra* (Cabo Verde e Guiné-

Bissau). Em alemão, é conhecido por *Erdnuss*; em espanhol, por *cacahuete* (só na Espanha), *maní* (América do Sul) ou *cacahuete* (México); em francês, por *arachide*, *arachi* ou *cacahuète*, arachidi em italiano; em inglês, por *peanut* [19-21].

O amendoim tem uma grande importância econômica, principalmente na indústria alimentar. Algumas variedades têm uma grande quantidade de lipídios e têm sido utilizadas para a fabricação de óleo de cozinha (dão de 45 a 50% de óleo). Em várias regiões de África, o amendoim é moído para cozinhar vários pratos da culinária local, que ficam assim mais ricos em lipídios e proteínas [19-21].

A forma mais popular de consumo do amendoim é o uso doméstico como, por exemplo, a manteiga de amendoim; embora seja também consumido inteiro - torrado, cozido ou cru. A manteiga de amendoim é consumida também em grandes quantidade na produção comercial de sanduíches, doces e produtos de panificação. Também é largamente utilizado como recheio ou componente de chocolates e bombons. No Brasil, vários produtos alimentícios têm como base o amendoim: paçoca de amendoim, pé-de-moleque, doce de amendoim, entre outros. Também é consumido na preparação de bolos e sorvetes [19-21].

As cascas de amendoim são aproveitados na fabricação de plástico, gesso, abrasivos, e combustível. Eles também são usados para fazer celulose (rayon e utilizado em papel) e mucilagem (cola). A parte aérea da planta de amendoim é utilizada para fazer feno. O bolo de proteína (farelo de bagaços), resíduo do processamento do óleo, é usado na alimentação animal e como fertilizante do solo. Também pode ser usado, como outros legumes e grãos, para fazer um leite sem lactose - o leite de amendoim [19-21].

O **óleo de amendoim** (Figura 9) é um óleo de origem vegetal, com coloração amarelo pálido e odor suave, obtido a partir da prensagem de sementes de amendoim. É frequentemente utilizado na culinária, porque tem odor e sabor suave e resistência a elevadas temperaturas, sendo portanto ideal para frituras. Assim como outros óleos vegetais, o óleo de amendoim pode ser reciclado e transformado em sabão ou biodiesel [19-21].

Devido à presença de grandes quantidades de gorduras insaturadas, este óleo é considerado mais saudável que o óleo de soja. Estudos indicam que o uso frequente de óleo de amendoim nas dietas pode auxiliar no aumento do bom colesterol. Este óleo apresenta elevados teores de vitaminas D e E e é um óleo de fácil digestão, sendo então muito indicado por nutricionistas [19-21].

Figura 9 - Óleo de amendoim



Fonte:<http://suadieta.com.br>

O óleo de amendoim pode ser extraído por prensagem mecânica ou por solvente. O rendimento da semente em óleo está em torno de 45%. O óleo extraído das sementes descascadas, sem película e sem embrião se mostra mais puro e de maior valor comercial [19-21].

Outro uso dado ao amendoim é a extração do seu teor de óleo para a culinária, a indústria medicinal, de cosméticos, de alimentos, até mesmo para a produção de biocombustível [19-21].

Esta extração pode ser realizada por prensagem mecânica contínua ou prensagem hidráulica por batelada, extração por solvente ou por arraste de vapor, originando um óleo cujo odor e sabor são delicados e aparência de coloração amarelada [19-21].

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais, os equipamentos, assim como os métodos empregados para a realização desta dissertação de Mestrado, encontram-se descritos a seguir.

3.1. Materiais

- ✓ Elastômero: Borracha natural (NR), fornecida pela MICHELIN DO BRASIL Utilizado como recebido.
- ✓ Ativador: Óxido de zinco, grau P.A., doado pela VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Utilizado como recebido.
- ✓ Co-ativador: Ácido esteárico, grau P.A., fornecido pela VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Utilizado como recebida.
- ✓ Antioxidante: Irganox 1010 (tipo fenólico 3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil) propionato), em pó, doado pela empresa UNIROYAL QUÍMICA S.A. Usado como recebido.
- ✓ Acelerador: N-*t*-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), doado pela BANN QUÍMICA. Usado como recebido.
- ✓ Agente de vulcanização: Enxofre, grau P.A., fornecido pela VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Usado como recebido.

Os óleos vegetais comestíveis de amendoim e de linhaça foram obtidos no comércio local da cidade de Nova Friburgo, Rio de Janeiro. Ambos são manufaturados pela indústria de óleos vegetais Pазze Ltda.

As características físico-químicas dos óleos vegetais de amendoim e linhaça são descritas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Características físico-químicas dos óleos vegetais (continua)

ÓLEO DE AMENDOIM	Valor de referência
Peso Específico (25 °C)	0,911-0,914 g/cm ³
Índice de Refração (25 °C)	1,460 - 1,465
Índice de Iodo	80 – 106 g I ₂ / 100g
Índice de Saponificação	187 – 196 mg KOH / g
Matéria Insaponificável	< 1,0 %
Acidez, óleo refinado	< 0,3 g de ácido oléico / 100 g
Índice de Peróxido	< 10,0 meq / kg
Ácidos graxos	Composição (%)
Ácido Mirístico (C14:0)	< 0,6
Ácido Palmítico (C16:0)	6,0 - 16,0
Ácido Palmitoléico (C16:1)	< 1,0
Ácido Margárico(C17:0)	< 0,1
Heptadecenóico (C17:1)	< 0,1
Ácido Esteárico (C18:0)	1,3 - 6,5
Ácido Oléico (Ômega 9) (C18:1)	35,0 - 72,0
Ácido Linoléico (Ômega 6) (C18:2)	13,0 - 45,0
Ácido Linolênico (Ômega 3) (C18:3)	< 0,3
Ácido Araquídico (C20:0)	1,0 - 3,0
Ácido Eicosenóico (C20:1)	0,5 - 2,1
Ácido Behênico (C22:0)	1,0 - 5,0
Ácido Erúico (C22:1)	< 0,3

Tabela 2 - Características físico-químicas dos óleos vegetais (conclusão)	
Ácido Lignocérico (C24:0)	0,5 - 3,0
ÓLEO DE LINHAÇA	Valor de referência
Peso Específico (25 °C)	0,924-0,930 g/cm ³
Índice de Refração (25 °C)	1,477 - 1,482
Índice de Iodo	170 – 203 g I ₂ / 100g
Índice de Saponificação	188 – 196 mg KOH / g
Matéria Insaponificável	0,1 - 2 %
Acidez, óleo refinado	< 0,15 g de ácido oléico / 100 g
Ácidos graxos	Composição (%)
Ácido Palmítico (C16:0)	5,7 - 7,0
Ácido Esteárico (C18:0)	3,0 – 4,0
Ácido Oléico (Ômega 9) (C18:1)	20,0 – 20,3
Ácido Linoléico (Ômega 6) (C18:2)	17,0 – 17,3
Ácido Linolênico (Ômega 3) (C18:3)	52,0 - 54,0
Ácido Araquídico (C20:0)	< 0,1

Fonte: O autor, 2014.

3.2. Equipamentos

Para a preparação das diferentes composições de borracha natural (NR), obtenção dos parâmetros reométricos e dados para a cinética de vulcanização, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- ✓ Misturador de calandras Berstoff, modelo 90-3Wo/1335/69.
- ✓ Reômetro de disco oscilatório, modelo TI-100, marca *Tecnología Industrial*.
- ✓ Balança analítica AG-200, Gehaka Indústria e Comércio Eletroeletrônica, com sensibilidade de 0,0001 g.

Os equipamentos citados encontram-se nas instalações do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.3. Métodos

3.3.1. Composições e processamento

Para a avaliação do efeito dos óleos vegetais de amendoim e linhaça sobre a borracha natural (NR), um sistema convencional (CV) de vulcanização foi escolhido. A formulação usada está na **Tabela 2**, a qual foi utilizada no preparo das sete composições de borracha natural contendo diferentes razões de ácido esteárico / óleo de linhaça / óleo de amendoim.

As misturas foram conduzidas de acordo com a norma ASTM D3182 [22]. Um misturador de calandras Berstoff (Figura 10), modelo 90-3Wo/1335/69, foi utilizado com uma razão de fricção de 1:1,25. Após a plastificação da borracha, óxido de zinco foi adicionado e, após a incorporação, os demais ingredientes foram adicionados em conjunto.

Tabela 3 - Formulação utilizada nas composições de NR contendo diferentes razões de ácido esteárico / óleo de linhaça / óleo de amendoim (continua)

Ingrediente	Quantidade (phr)
Borracha natural (NR)	100
ZnO	4,0
TBBS ^a	1,0
Irganox 1010 ^b	1,2
Enxofre	2,8

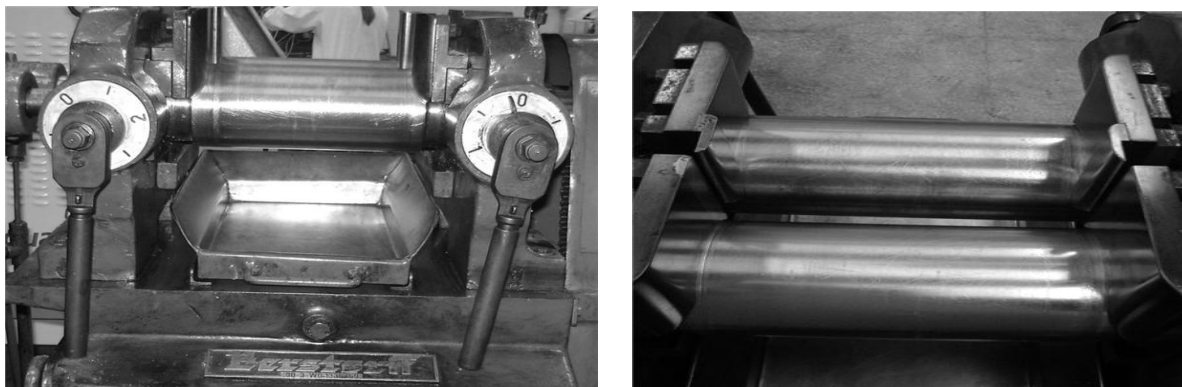
Tabela 4 - Formulação utilizada nas composições de NR contendo diferentes razões de ácido esteárico / óleo de linhaça / óleo de amendoim (conclusão)		
Ác.Est. / Ól. Linh. / Ól. Amen.	NR ₁	3,0 / 0,0 / 0,0
	NR ₂	0,0 / 3,0 / 0,0
	NR ₃	0,0 / 0,0 / 3,0
	NR ₄	1,5 / 1,5 / 0,0
	NR ₅	1,5 / 0,0 / 1,5
	NR ₆	0,0 / 1,5 / 1,5
	NR ₇	1,0 / 1,0 / 1,0

^a*N-t*- butil-2-benzotiazol-sulfenamida;

^bAntioxidante fenólico (3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidróxifenil)propionato)

Fonte: O autor, 2014

Figura 10 - Misturador de calandras – vista frontal e superior



Fonte: IMA-UFRJ

3.3.2. Propriedades Reométricas

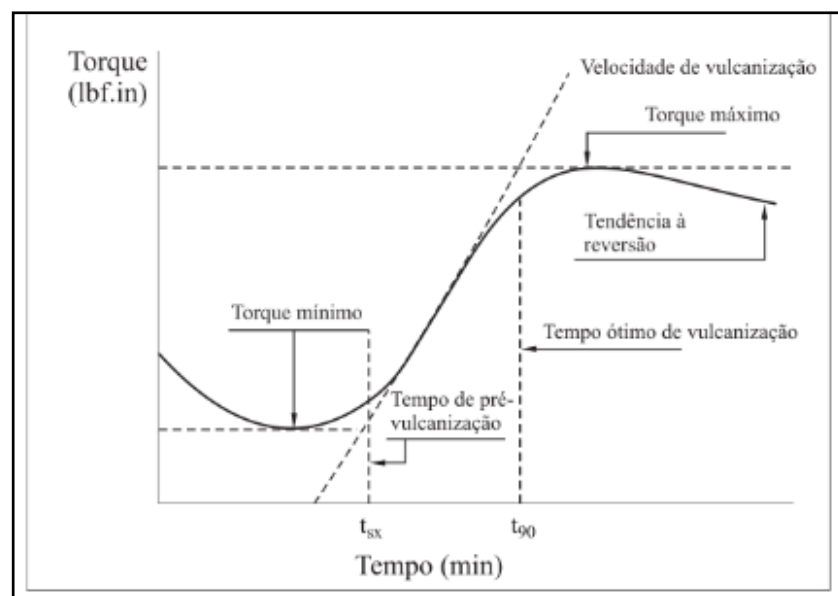
As propriedades reométricas foram estimadas em um reômetro de disco oscilatório (ODR), Figura 11, o qual determina, através das curvas reométricas, os parâmetros de vulcanização.

O equipamento possui uma cavidade de teste com um disco cônico onde o material é acomodado. Sobre o material, em pressão e temperatura constantes, é imposto um movimento oscilatório em arcos de 1 ou 3 graus.

Assim que começa o ensaio, o material logo amolece e flui, envolvendo o disco cônico. Com o avanço da reação de vulcanização, uma progressiva resistência ao movimento do disco cônico é registrada, em função do tempo, na forma de valores de torque. Ao final do ensaio, uma curva reométrica é obtida.

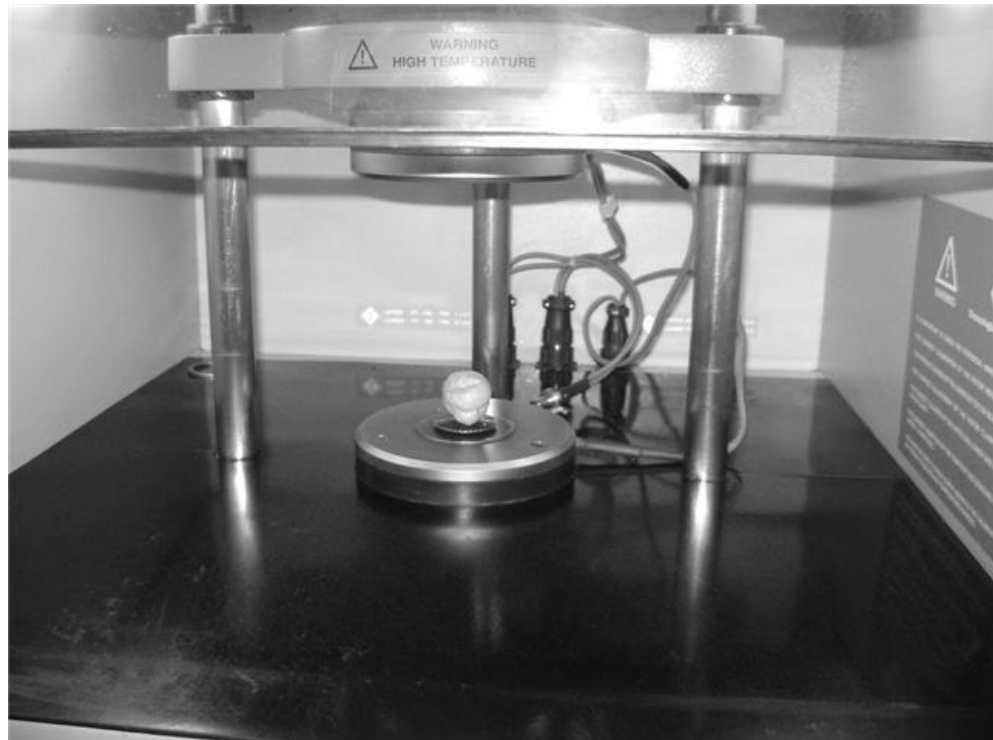
Para a obtenção das curvas de torque elástico (S') versus o tempo, Figura 11, as diferentes composições de borracha natural foram vulcanizadas no reômetro TI-100, *Tecnología Industrial*, com amplitude de oscilação de $\pm 1^\circ$. Três temperaturas (160, 170 e 180 °C) foram selecionadas para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Em cada temperatura, duas amostras de cada mistura foram analisadas.

Figura 11 - Curva típica gerada pela análise das composições elastoméricas no reômetro de disco oscilatório



Fonte: <http://Wikipédia.org>

Figura 12 - Reômetro de disco oscilatório (ODR) - com mistura para ser avaliada posicionada na cavidade de teste



Fonte: IMA-UFRJ

Dois modelos cinéticos foram testados:

(i) Um modelo generalizado, que acompanha a vulcanização como um processo de primeira ordem global;

(ii) Um modelo detalhado, que segmenta a vulcanização em diversas etapas e permite avaliar com mais clareza o real efeito dos óleos vegetais. Além disso, também permite comparar tal efeito em relação àquele gerado pelo ácido esteárico.

Em ambos os casos, constantes de taxa para a reação (k) e energias de ativação (E_a) foram os parâmetros calculados. Os modelos serão apresentados em mais detalhes no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise dos dados reométricos

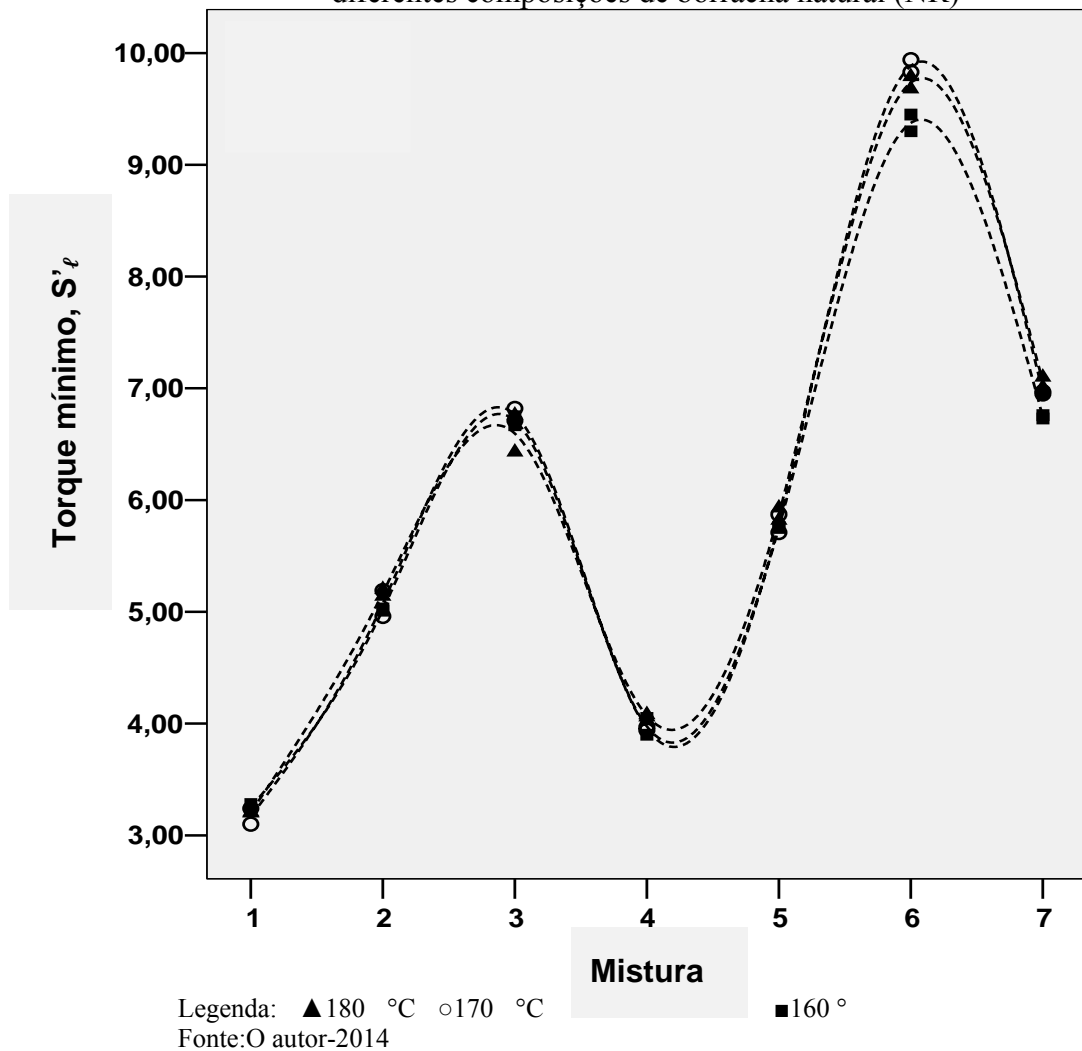
As Figuras 13 a 16 apresentam os dados reométricos, obtidos nas temperaturas de 160, 170 e 180 °C, das composições de borracha natural contendo as diferentes proporções de ácido esteárico / óleo de amendoim / óleo de linhaça.

Na Figura 13, os valores de torque mínimo (S'_ℓ) são apresentados. Após a câmara interna do reômetro de disco oscilatório ser selada, a amostra de borracha, sob efeito da temperatura e pressão, flui continuamente até envolver o disco oscilatório e atingir-se um registro de torque mínimo. Tal valor está diretamente relacionado à processabilidade das composições não vulcanizadas. Quanto maior o valor registrado de S'_ℓ , mais difícil é o processamento da composição em questão, ou seja, mais viscosa é a mistura elastomérica [24, 25].

De maneira geral, pôde ser observado que, em todas as composições de borracha natural (NR), a temperatura de vulcanização pouco influenciou nos resultados experimentais, ou seja, praticamente não houve variação do torque mínimo quando se considera uma mesma composição. Entre as misturas contendo apenas um único ingrediente como ativador (NR1, NR2 e NR3), a mistura NR3 contendo óleo de amendoim apresentou, em média, valores de S'_ℓ duas vezes maiores quando comparados aos obtidos pela mistura NR1, a qual contém apenas ácido esteárico.

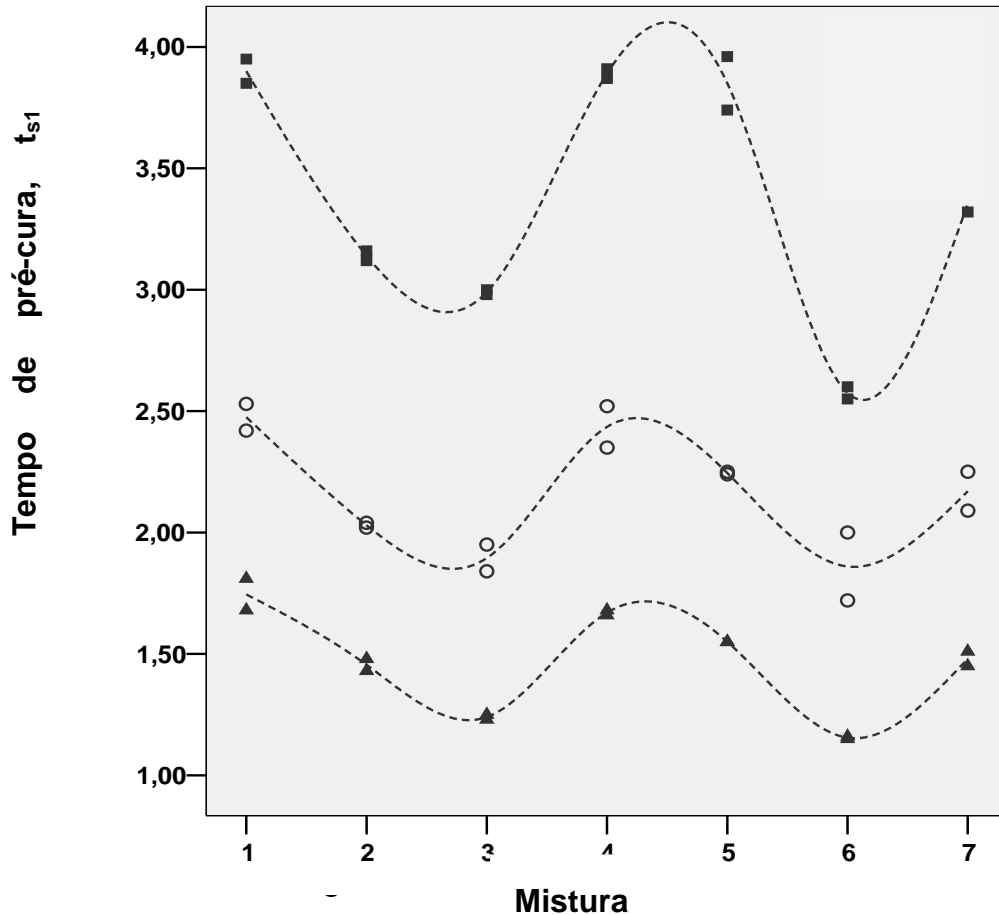
Para as misturas contendo dois ou três ingredientes como ativador (NR4 a NR7), a mistura NR6 (óleo de amendoim e óleo de linhaça 50%-50%) apresentou os maiores valores de S'_ℓ - entre 9 e 10 dN.m.

Figura 13 - Variação do torque mínimo (S'_ℓ) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR)



Indiretamente, composições que não contêm cargas, S'_ℓ também podem fornecer valiosas informações sobre a velocidade da reação de vulcanização. Os valores elevados de S'_ℓ significa que as reações entre os ingredientes da composição tiveram início em menor tempo [24, 25]. Desta forma, a viscosidade da mistura não pode ser reduzida o suficiente para que um registro baixo de S'_ℓ venha a ser obtido. Tal afirmação é corroborada quando os valores do tempo de pré-cura (t_{s1}) são analisados (Figura 14).

Figura 14 - Variação do tempo de pré-cura (t_{s1}) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR)



Fonte: O autor-2014

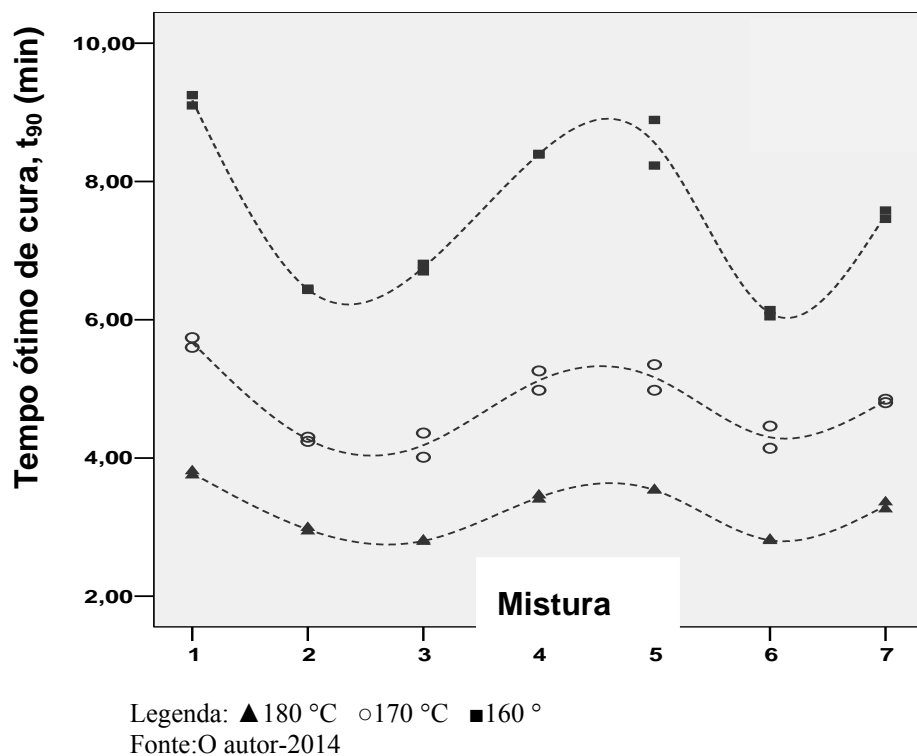
O tempo de pré-cura (t_{s1}) refere-se à vulcanização prematura, isto é, a reticulação da composição durante o estágio de processamento [24, 25]. Isto reduz as propriedades plásticas da composição interferindo na operação de moldagem do produto final. O tempo de pré-cura, então, geralmente define o tempo disponível para o processamento antes do início da vulcanização, em uma temperatura particular. Através da Figura 14, observa-se que um aumento na temperatura de vulcanização reduz os tempos de pré-cura para todas as composições de NR.

De um modo geral, quase todas as reações químicas ocorrem mais rápido em temperaturas mais elevadas do que em temperaturas mais baixas [26]. Assim, a redução nos valores de t_{s1} reflete tal premissa e t_{s1} torna-se, em média, duas vezes mais rápido para um

aumento de 10 °C na temperatura. Além disso, conforme comentado na análise de S'_t , as misturas NR3 e NR6 são aquelas que apresentam os menores tempos de pré-cura e, portanto, são as misturas em que formação da rede de ligações cruzadas inicia-se mais prematuramente.

O tempo ótimo de cura (t_{90}) é o tempo necessário durante a vulcanização para que uma dada quantidade de ligações cruzadas seja formada, conduzindo a um nível desejado de propriedades [24, 25]. Na Figura 15, os valores de t_{90} para as diferentes composições de NR são apresentados. O efeito do aumento da temperatura de vulcanização sobre os valores de t_{90} é novamente visto, e segue o padrão já comentado.

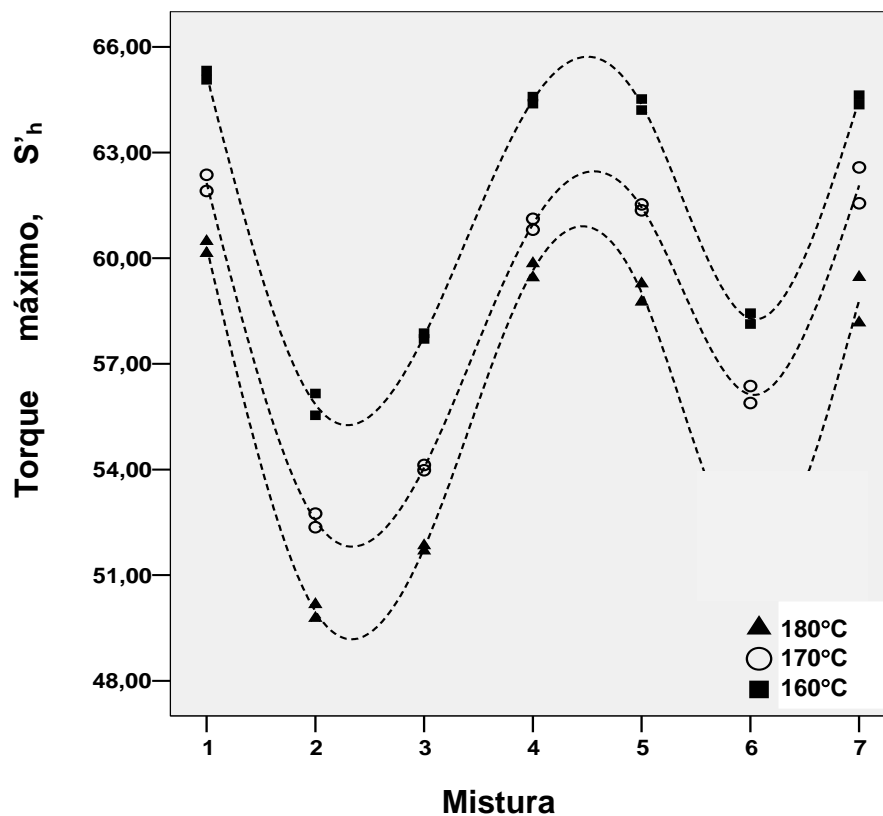
Figura 15 - Variação do tempo ótimo de cura (t_{90}) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR)



Pela Figura 15 percebe-se que a composição onde o óleo de linhaça (NR2) ou o óleo de amendoim (NR3) são empregados sozinhos, e a composição onde os dois óleos estão presentes (NR6), são aquelas onde a vulcanização ocorre de forma mais rápida, ou seja, com menor t_{90} . Em média, um minuto mais rápida do que a vulcanização da composição padrão NR1 (ácido esteárico como ativador).

O torque máximo (S'_h) proporciona uma idéia da densidade de ligações cruzadas [24, 25] ou, indiretamente, se o estado de cura está sendo reduzido substancialmente ou não pela presença dos óleos vegetais em substituição total ou parcial ao ácido esteárico. Pode ser verificado pela Figura 16 que os valores de S'_h são reduzidos à medida que a temperatura de vulcanização aumenta. Tal redução é explicada pela produção de redes de ligações cruzadas com menor densidade de ligações polissulfídicas em função do aumento das reações laterais - formação de grupos sulfídricos intramoleculares e aumento na concentração de sulfeto de zinco – com o aumento da temperatura.

Figura 16 - Variação do torque máximo (S'_h) com a temperatura para as diferentes composições de borracha natural (NR)



Legenda: ▲ 180 °C ○ 170 °C ■ 160 °
Fonte: O autor-2014

Também é observado na Figura 16 que todas as composições de NR apresentam a capacidade de vulcanizar. Contudo, as composições NR2, NR3 e NR6 não apresentam uma reticulação tão efetiva quanto à composição padrão NR1. A presença individual dos óleos ou

a simples combinação de ambos embora permita a vulcanização, não é capaz de gerar uma rede de ligações cruzadas em igual magnitude àquela da composição onde apenas o ácido esteárico está presente.

Por outro lado, nas composições NR4 (óleo de linhaça / ácido esteárico, 50%-50%), NR5 (óleo de amendoim / ácido esteárico, 50%-50%) e NR7 (óleo de linhaça / óleo de amendoim / ácido esteárico, 33,3%-33,3%-33,3%) é possível encontrar um desempenho próximo ao da composição NR1.

Assim sendo, a Figura 16 induz a pensar que a chave para a explicação da diferença nas redes de ligações cruzadas formadas nas composições de NR contendo ácido esteárico (NR1), apenas os óleos sozinhos (NR2 e NR3) ou combinações dos ingredientes (NR4 a NR7) reside na presença de insaturações nos ácidos graxos oriundos dos óleos vegetais. A fim de se avaliar melhor tal hipótese, o estudo da cinética de vulcanização foi conduzido com um modelo simplificado.

4.2. Análise do modelo cinético generalizado

A rota geral do processo de vulcanização (Figura 5) pode ser estudada quanto à cinética utilizando-se um modelo cinético generalizado. Assumindo que os valores de torque estão diretamente relacionados à densidade de ligações cruzadas e que a cinética é de primeira ordem, uma expressão pode ser escrita em termos de torque [27, 28]:

$$\ln \left(\frac{S'_h - S'_\ell}{S'_h - S'_t} \right) = kt \quad (1)$$

onde S'_t é o torque registrado em um tempo t ; S'_ℓ e S'_h representam os torques mínimo e máximo, respectivamente; e k é a constante de taxa da reação de vulcanização. Para que a hipótese de cinética de primeira ordem seja válida, k deve ser estimado nos primeiros estágios da vulcanização, ou seja, onde as reações laterais e/ou competitivas estão ausentes. Assim, os valores de S'_t foram escolhidos em tempos correspondentes ao intervalo de 25% a 45% da variação de torque em relação ao torque mínimo (S'_ℓ) [27, 28].

A combinação da equação de Arrhenius ($k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$) com a equação 1 gera uma conveniente expressão para o cálculo da energia de ativação aparente para o processo de vulcanização. Utilizando-se dados do reômetro a partir de corridas isotérmicas, a diferentes temperaturas, temos [27]:

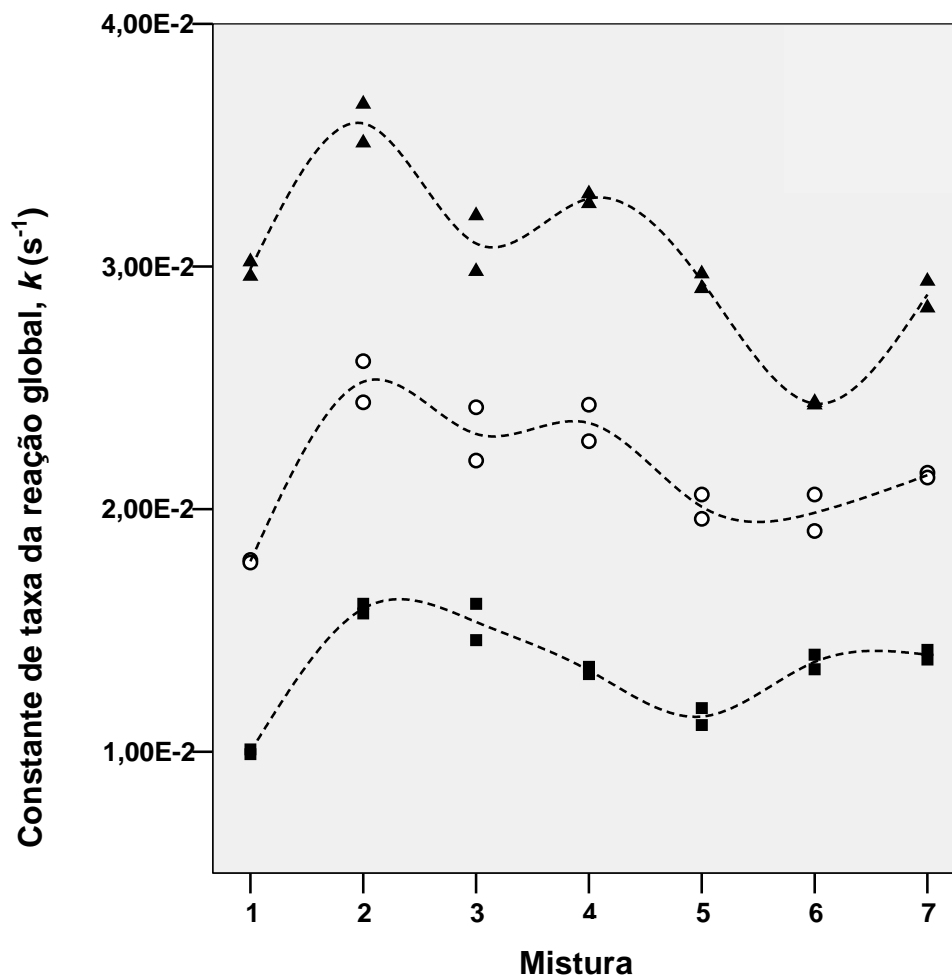
$$\frac{E_a}{R} = \ln \left(\frac{\ln \left(\frac{(t_{45\%}-t_{25\%})_{\beta}}{(t_{45\%}-t_{25\%})_{\alpha}} \right)}{\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}}} \right) \quad (2)$$

onde $(t_{45\%}-t_{25\%})_{\alpha}$ e $(t_{45\%}-t_{25\%})_{\beta}$ são os incrementos de tempo relacionados às variações no torque de 25% e 45%, nas temperaturas T_{α} e T_{β} , respectivamente.

Na Figura 17 são encontrados os valores das constantes de taxa global de reação (k) para as diferentes composições de NR em função da temperatura. Pode ser observado que:

- a) Como uma regra, a taxa de reação aumenta de um fator de aproximadamente 2 ou 3 para cada aumento de 10 °C na temperatura de vulcanização de todas as composições, embora a quantidade de fato do aumento seja diferente de uma composição para outra;
- b) Para as composições de NR contendo apenas um ativador (NR1, NR2 e NR3), a composição padrão NR1 com ácido esteárico exibe sempre o menor valor de k . Por outro lado, a presença de óleo de linhaça em NR2 conduz aos valores mais altos de k em relação às demais, sobretudo na temperatura de 180 °C;
- c) Nas composições com dois ou três ingredientes combinados (NR4 a NR7), diferenças acentuadas surgem à medida que a temperatura de vulcanização passa de 160 °C para 180 °C. A composição NR4 (óleo de linhaça / ácido esteárico) passa a exibir o maior de valor de constante de taxa, enquanto a composição NR6 (óleo de linhaça / óleo de amendoim) apresenta comportamento oposto.

Figura 17 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a constante de velocidade global



Legenda: ▲ 180 °C ○ 170 °C ■ 160 °C
 Fonte: O autor, 2014

Quando se analisa a estrutura dos ácidos graxos envolvidos nesta investigação, a explicação para as diferenças nos valores de k podem ser avaliados. As cadeias de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações que tendem a ser totalmente estendidas, pois isto minimiza as repulsões estéricas entre os grupos metileno vizinhos. Ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de van der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente elevados (ácido esteárico, P.F. = 70 °C). Os pontos de fusão aumentam com o aumento da massa molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando uma redução da atração de van der Waals,

entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (ácido oléico, P.F. = 4 °C; ácido linolênico, P. F. = -11 °C) [29, 30].

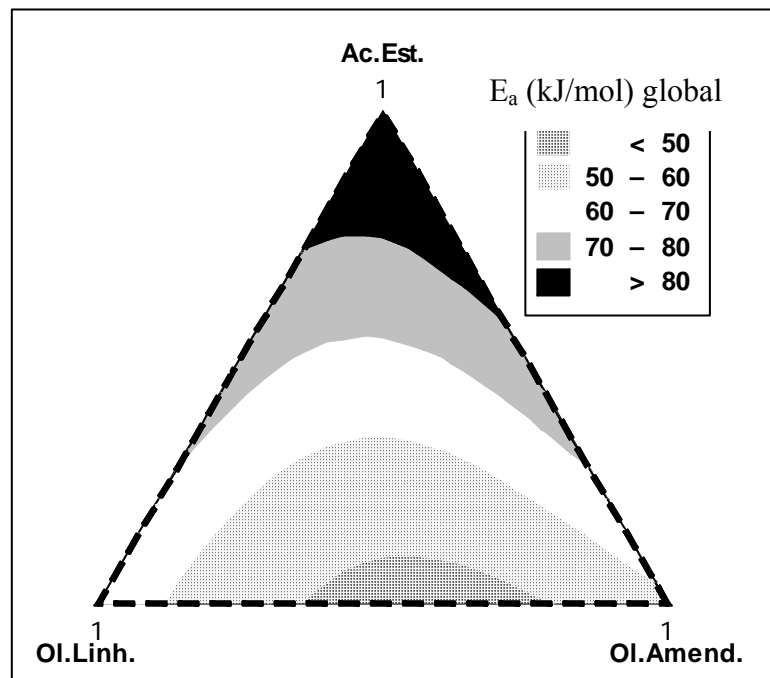
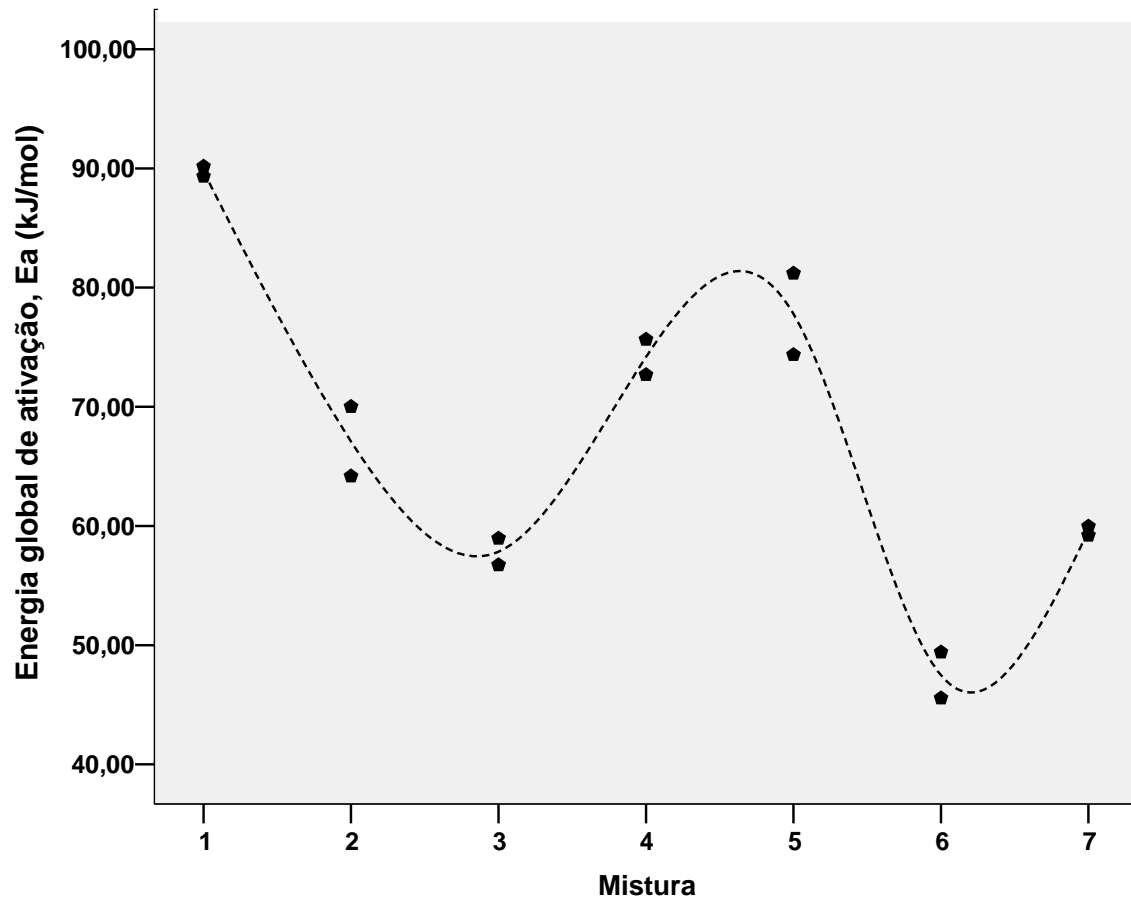
Durante a etapa de mistura dos ingredientes e processamento no misturador de rolos foi observado que nas composições onde, pelo menos, um dos óleos vegetais estava presente, havia uma solubilização parcial dos ingredientes da composição, em particular, o acelerador (TBBS) (*N-terc*-butil-2-benzotiazil sulfenamida) e o enxofre. Na composição NR1 que contém apenas o ácido esteárico, o qual é sólido em temperatura ambiente, tal fato não foi observado. Assim, é possível que a introdução dos ingrediente na borracha natural já solubilizados em óleo de linhaça e/ou amendoim tenha não apenas auxiliado na dispersão dos mesmos pela matriz, mas também tornado as reações iniciais mais rápidas - (a) o acelerador e/ou espécies derivadas reagiram com o enxofre; (b) o óxido de zinco reagiu com o ácido graxo e tornou-se solúvel na matriz de borracha na forma de Zn^{2+} ; e, (c) um complexo foi formado entre as espécies (a) e (b).

Tal hipótese pode ser corroborada quando as Figuras 14 e 15 são novamente interpretadas. As composições NR2, NR3 e NR6, nas quais o ácido esteárico não está presente, apresentam sempre menores valores de t_{s1} e t_{90} . Conseqüentemente, as composições devem exibir taxas de reação maiores, fato que se verifica na Figura 17. O efeito global de temperaturas maiores sobre o processo de vulcanização atenua as diferenças entre as constantes de taxa das diferentes composições, embora o valor de k para a composição NR2, apenas com óleo de linhaça, continue sendo sempre o maior.

Na Figura 18 é apresentado o gráfico e a superfície de resposta para o efeito dos óleos vegetais na variação da energia global de ativação do processo de cura. A energia de ativação (E_a) é a energia cinética combinada que as partículas que colidem devem ter para a reação ocorrer. Se a energia cinética combinada das moléculas que colidem exceder E_a , e se as mesmas são orientadas convenientemente, elas são capazes de ultrapassar a barreira de energia de ativação e formar moléculas de produtos [26].

Através da Figura 18 percebe-se que as composições NR2, NR3 e, particularmente, NR6 exibem os menores valores de E_a . A composição NR6 apresenta um valor de E_a da ordem de 47 kJ/mol, o qual é quase duas vezes inferior ao valor de E_a da composição padrão com ácido esteárico (NR1).

Figura 18 - Gráfico e superfície de resposta para o efeito dos óleos vegetais na variação da energia global de ativação



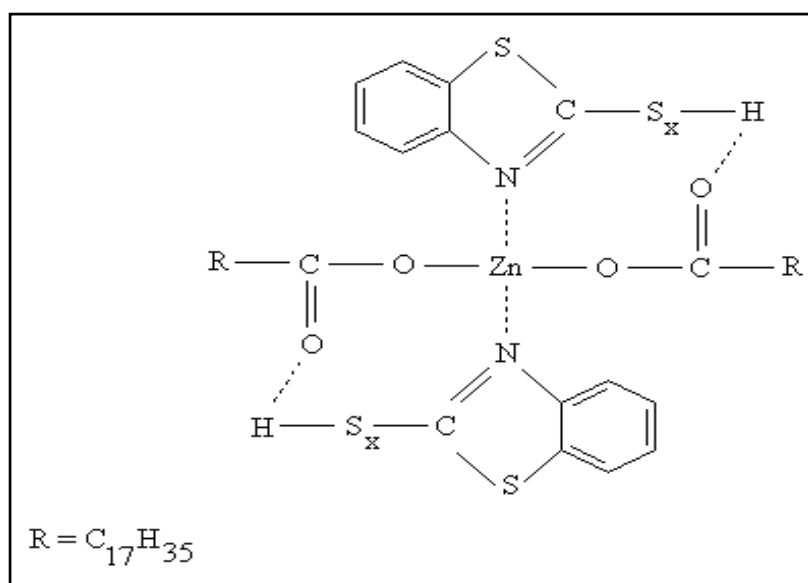
Fonte: O autor, 2014

Além disso, pela superfície de resposta ilustrada na Figura 18, a qual é obtida por regressão numérica dos valores experimentais conforme descrito por da Costa *et. al.* [31], valores progressivamente reduzidos de E_a são encontrados conforme as composições utilizam teores maiores dos óleos vegetais em substituição ao ácido esteárico.

Os resultados experimentais para E_a seguem conforme o esperado, ou seja, se as composições NR2, NR3 e NR6 exibem os maiores valores de constante de taxa, o processo global de vulcanização ocorre de maneira energeticamente favorável; em outras palavras, tais composições exibem uma energia de ativação pequena. Todavia, uma vulcanização mais rápida e com baixa E_a não se traduz em uma rede de ligações cruzadas satisfatória, conforme discutido anteriormente na análise da Figura 16.

Através da Figura 5 observa-se que uma vulcanização adequada só passa a ocorrer quando um agente sulfurante ativo é formado. Tal espécie origina-se quando um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador (ácido graxo), na presença de zinco solúvel. Uma possível estrutura de tal espécie, sugerida por Campbell and Wise [32, 33], é mostrada na Figura 19. Assim sendo, não apenas a quantidade formada, mas também a estabilidade do complexo precisa ser garantida, a fim de que um rendimento significativo no processo de formação de ligações cruzadas seja alcançado.

Figura 19 - Complexo sulfurante ativo para a vulcanização de composições de NR contendo sulfenamidas, ZnO e ácido esteárico



Fonte: O autor, 2014

A análise da estrutura química dos principais ácidos graxos usados nesta investigação revela que:

- (a) O ácido esteárico (ácido octadecanóico) é um ácido graxo saturado com 18 carbonos, de fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$;
- (b) O óleo de amendoim possui como principal constituinte o ácido oléico (ácido *cis*-9-octadecenóico), o qual é um ácido graxo insaturado com 18 carbonos na sua estrutura e uma dupla ligação entre os carbonos 9 e 10;
- (c) O óleo de linhaça, por sua vez, tem como principal componente o ácido linolênico (ácido *cis, cis, cis*-9,12,15-octadecatrienóico), o qual é um ácido graxo insaturado de 18 carbonos e três duplas ligações, com configuração *cis*, nos carbonos 9, 12 e 15.

Três pontos, portanto, chamam a atenção e ajudam a explicar o menor desempenho das composições de NR contendo os óleos vegetais:

1. Os isômeros *cis* e *trans*⁵ em alcenos⁶, não têm a mesma estabilidade. A tensão provocada pelos dois grupos alquila volumosos do mesmo lado de uma ligação dupla torna os isômeros *cis* menos estáveis do que os isômeros *trans* [30];
2. Uma reação característica dos compostos com uma ligação dupla carbono-carbono é uma adição. Duas características das ligações duplas ajudam a entender por que essas reações de adição ocorrem: (a) uma reação de adição resulta na conversão de uma ligação π e uma ligação σ em duas ligações σ . O resultado dessa mudança é geralmente favorável em termos de energia e as reações de adição são normalmente exotérmicas; (b) os elétrons da ligação π estão expostos. Assim, a ligação π é particularmente suscetível aos reagentes que procuram elétrons (reagentes eletrofílicos) [30].

⁵Cis e trans - isomeria geométrica

⁶Alceno – hidrocarboneto insaturado

3. A dupla ligação presente na cadeia dos ácidos graxos pode ser oxidada, resultando em produtos cuja natureza depende do agente oxidante empregado e das condições de reação. Assim, uma oxidação enérgica produz a ruptura da cadeia, conduzindo à formação de ácidos dicarboxílicos e carboxílico. Nos triacilgliceróis com múltiplas insaturações, a auto-oxidação ocorre numa forma mais rápida; o mecanismo e o resultado dependem do número de duplas ligações existentes na cadeia do ácido graxo e do fato de serem conjugadas ou não conjugadas [14, 30, 34].

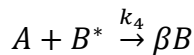
Logo, a vulcanização é permitida em composições de NR onde o ácido estárico é substituído total ou parcialmente pelos óleos de linhaça e/ou amendoim. Porém, a presença de ácidos graxos insaturados em maior proporção nesses óleos compromete a estabilidade do complexo de zinco da Figura 19. Conseqüentemente, o processo de cura ocorre, mas atinge um rendimento final menor em densidade de ligações cruzadas quando comparado ao processo da composição usual representado por NR1.

4.3. Análise do Modelo Cinético Detalhado

A cinética de vulcanização de composições elastoméricas que apresentam tempos de pré-cura significativos como, por exemplo, aquelas que usam aceleradores do tipo sulfenamida, não pode ser tratada em termos de reações elementares do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, etc [36-40].

Interessantes observações resultantes da análise química de vulcanizados de borracha natural curados com enxofre e dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol (MBTS), N-oxi-dietil-benzotiazol sulfenamida (NOBS), N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) ou N,N'-diisopropil-2-benzotiazol sulfenamida (DPBS), mostram que a formação de ligações cruzadas parece ocorrer através de uma reação de primeira ordem, mas somente após o completo desaparecimento do acelerador e dos seus aparentes produtos imediatos de reação com o enxofre, os quais inibem a formação de ligações cruzadas. O período de indução (tempo de pré-cura) poderia, então, ser resultado do tempo requerido para o desaparecimento dessas espécies [36-40].

Assim sendo, a Equação 3 poderia ser montada para descrever o processo de vulcanização [36-40]:



onde **A** é o acelerador e/ou seus produtos de reação (com enxofre, Zn^{2+} , etc.); **B** é o precursor de ligações cruzadas, provavelmente de natureza polimérica na forma de polissulfeto; **B*** é a forma ativa de **B**, provavelmente um radical livre na forma de radical tiil⁷; **Vu** é a ligação cruzada formada; α e β são ajustes estequiométricos. A borracha não é usada no esquema pois é considerada como estando em excesso, com uma concentração que permanece essencialmente constante durante o processo [36-40].

O modelo explica os longos períodos de pré-cura associados ao uso de aceleradores como as sulfenamidas; se a reação através de k_4 é muito mais rápida do que através de k_3 , muito pouca formação de ligações cruzadas pode ocorrer até que **A** seja essencialmente consumido. Tanto a reação através de k_4 quanto a reação através de k_3 são consideradas muito mais rápidas do que a reação através de k_2 . Portanto, a etapa controladora da taxa de vulcanização é a reação que ocorre através de k_2 , ou seja, que ocorre após **A** ser completamente consumido [36-40].

A constante de taxa k_2 pode ser determinada a partir de dados do reômetro de disco oscilatório, assumindo que a formação de **Vu** é de primeira ordem em **B**. Também é considerado que o progresso de cura S'_t (medido pelo reômetro), correspondente a certo período de vulcanização **t**, e é proporcional à concentração de **Vu**. Na verdade, foi verificado que o aumento nas leituras de torque, registrado pelo reômetro (S'_t), é proporcional à densidade de ligações cruzadas, determinada por medidas de inchamento. Contudo, a constante de proporcionalidade entre S'_t e **Vu** muda com o tipo de composição estudada [36-40].

A Equação 4, proposta por Cotten [40], pode ser usada para o cálculo da constante de taxa k_2 :

⁷Tiil ou tiol, é um composto organossulfurado que contém um grupo -SH

$$\ln \left[1 - \left(\frac{\Delta S'_t}{\Delta S'_{m\acute{a}x}} \right) \right] = k_2 * t \quad (4)$$

onde $\Delta S'$ representa o incremento máximo de torque observado no reômetro de torque após a cura completa ($\Delta S'_{m\acute{a}x} = S'_h - S'_t$) ou um tempo t ($\Delta S'_t = S'_t - S'_t$). A constante de taxa k_2 pode ser estimada a partir da inclinaao negativa da porão linear obtida pela Equaao 2.

Também é possível através do gráfico $\ln [1 - (\Delta S'_t / \Delta S'_{m\acute{a}x})]$ *versus* tempo estimar: (i) o tempo de induao (t_{ind}), o qual corresponde à interseao das duas regiões desse gráfico; e, (ii) o “tempo de exposiao” ($t_{display}$), o qual é o tempo requerido para a reaao de vulcanizaao tornar-se uma reaao de primeira ordem verdadeira. O $t_{display}$ é considerado como o tempo necessário para que exista o completo desaparecimento da espécie A [36-40].

A constante de taxa k_1 pode ser calculada pela Equaao 5 [36-40]:

$$k_1 * t_{ind} - \ln k_1 = k_2 * t_{display} - \ln k_2 \quad (5)$$

Não é possível calcular as constantes k_3 e k_4 separadamente; todavia, a razão $k_4 / \alpha k_3$ pode ser determinada. Essa razão, a qual pode ser denominada de *razão de extinao*, é um indicativo da tendência do acelerador ou de um produto a partir deste, formado nos primeiros estágios da reaao, de inibir a reticulaao. Após hipóteses simplificadoras, a Equaao 6 pode ser obtida [36-40]:

$$\frac{k_4}{k'_3} = - \left(\frac{M_a U}{C_a} \right) * \left(\frac{\Delta M_{m\acute{a}x}}{\Delta M_t} \right) * \ln \left(\frac{k_2 \exp(k_1 t) - k_1 \exp(k_2 t)}{k_2 - k_1} \right) \quad (6)$$

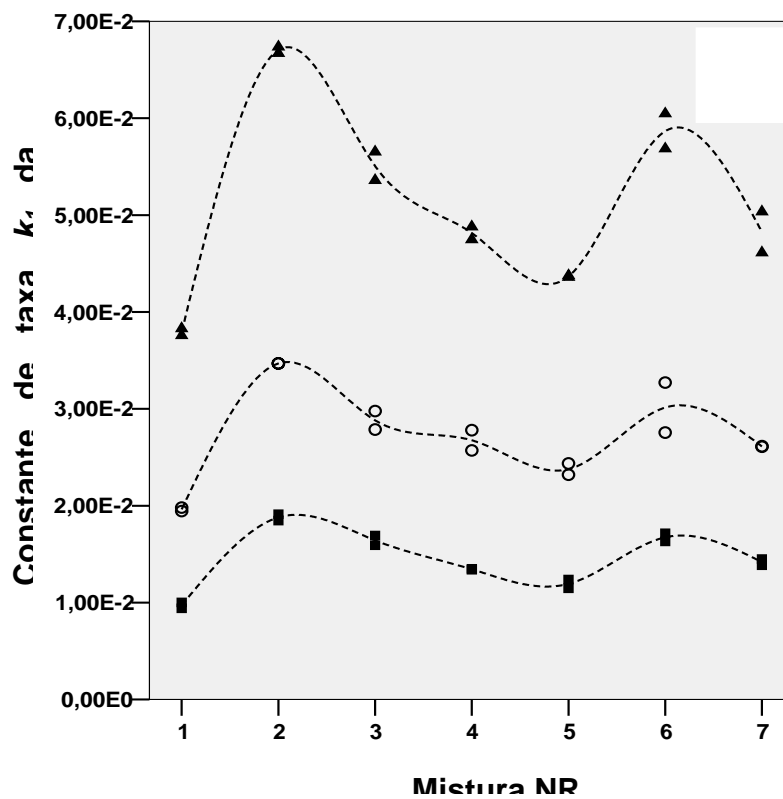
onde k_4/k'_3 é a razão de extinao expressa como uma razão adimensional de constantes de taxa; M_a é a massa molecular do acelerador; C_a é a concentraao do acelerador expresso em partes por 100 gramas de borracha; e, U é o número de mols de duplas ligaoes por 100 gramas de borracha. Em funao das hipóteses adotadas para a geraao da Equaao 6, $\Delta S'_t$ deve ser tomado para valores de t inferiores ao $t_{display}$. A razão de extinao indica quão abrupto é o início da reaao de primeira ordem após o $t_{display}$ [36-40].

Uma vez que a elaboraao desse modelo detalhado foi baseada em diversas reaoes, o tratamento acima pode ser usado no estudo específico dos estágios da vulcanizaao. Com base no modelo, os efeitos das condioes de processamento e/ou variaoes na formulaao podem ser observados com relaao a cada constante de taxa.

4.3.1. Formação do precursor de ligações cruzadas ($A \xrightarrow{k_1} B$)

A Figura 20 apresenta os resultados experimentais obtidos nas temperaturas de 160 °C a 180 °C para a etapa da vulcanização caracterizada pela constante de taxa k_1 .

Figura 20 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a variação da constante de taxa k_1 do processo de vulcanização da NR



Legenda: ▲ 180 °C ○ 170 °C ■ 160 °
 Fonte: O autor, 2014

Pode-se observar que:

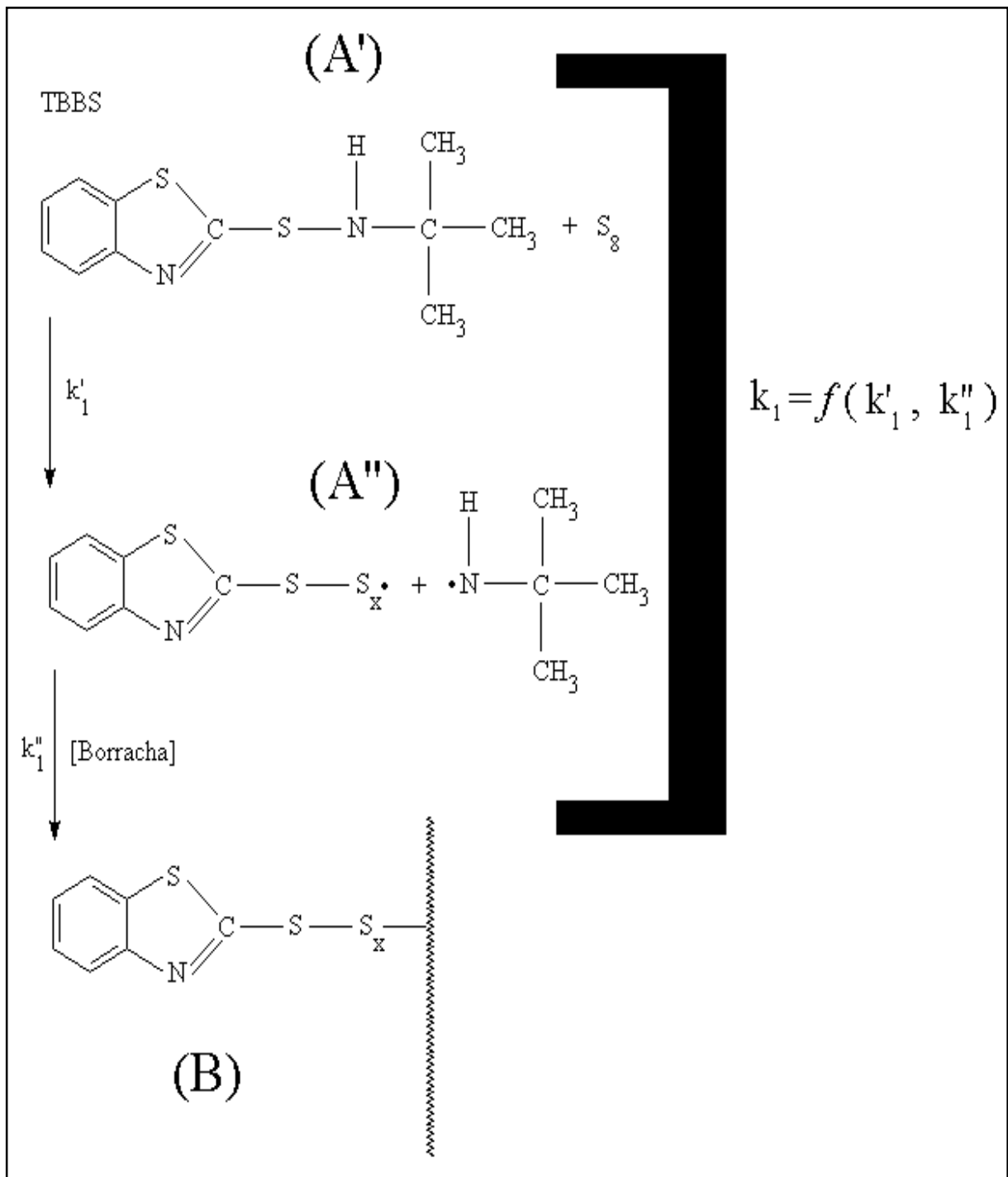
- (a) Os valores de k_1 tornam-se, aproximadamente, duas ou três vezes maiores para cada aumento de 10 °C na temperatura de vulcanização. Isto ocorre para todas as composições, embora a quantidade de fato do aumento seja diferente de uma

composição para outra. Tal fato é apresentado por Brady *et. al.* [26] como uma regra genérica (“*rule of thumb*”);

- (b) As composições de NR contendo óleo de linhaça sozinho (NR2) ou combinado em partes iguais com o óleo de amendoim (NR6) são as que exibem os maiores valores para a constante k_1 . Com o aumento da temperatura, as diferenças nos valores de k_1 tornam-se mais acentuadas quando NR2 e NR6 são comparadas às demais composições;
- (c) A composição NR1 contendo apenas o ácido esteárico sempre exhibe o menor valor da constante de taxa k_1 . Estes valores são de 1,5 a 2 vezes menores do que os encontrados para a composição NR2.

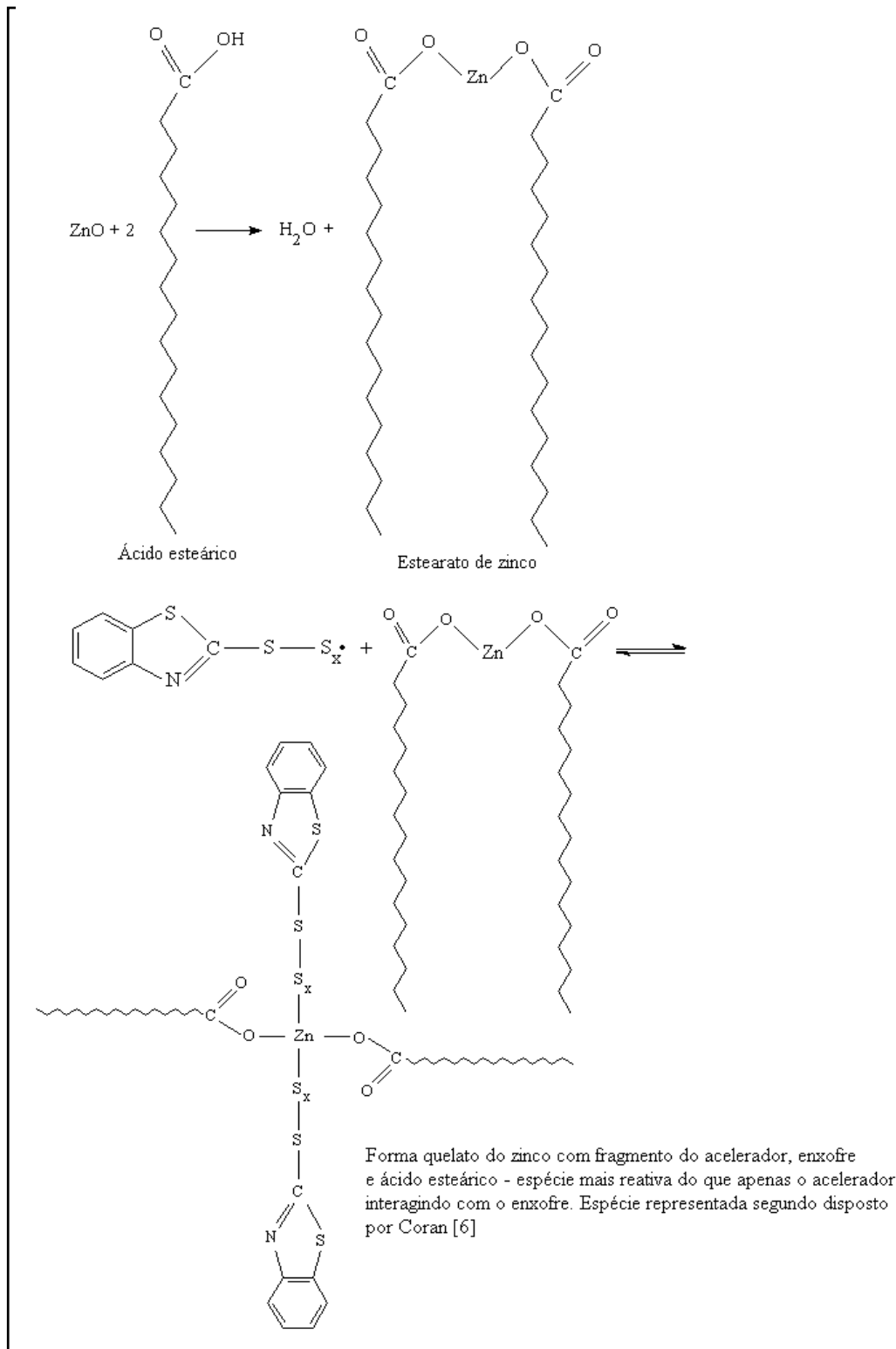
De acordo com os trabalhos de Coran [36-39], a etapa de formação do precursor de ligações cruzadas pode ser representada pelo esquema reacional indicado na Figura 21. Um aumento no valor da constante k_1 é obtido quando há um aumento na concentração de zinco solúvel em função da reação ilustrada na Equação 3. A forma de complexo quelato (composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos ou polissacarídeos) entre zinco, fragmentos do acelerador combinados com enxofre e ácido esteárico (Figura 22) é considerada mais reativa e, portanto, torna a etapa de formação do precursor B mais rápida.

Figura 21 - Formação do precursor de ligações cruzadas, espécie B



Fonte: O autor 2014

Figura 22 - Complexo formado entre o zinco, fragmentos do acelerador, enxofre e ácido esteárico nos primeiros estágios da vulcanização



Fonte: O autor 2014

Conforme discutido na tópico anterior desta investigação, foi observado que durante a mistura física dos ingredientes com a borracha natural (NR), o acelerador e o enxofre eram

solubilizados facilmente nos óleos vegetais. Conseqüentemente, ao serem incorporados na matriz elastomérica, não apenas a dispersão foi facilitada, mas também a possível interação do óxido de zinco com os demais ingredientes – acelerador e ativador - tornou-se mais rápida. Como o ácido esteárico é adicionado à NR no estado sólido e funde em torno de 70 °C, pode-se supor que exista um natural atraso do processo representado pela constante de taxa k_1 .

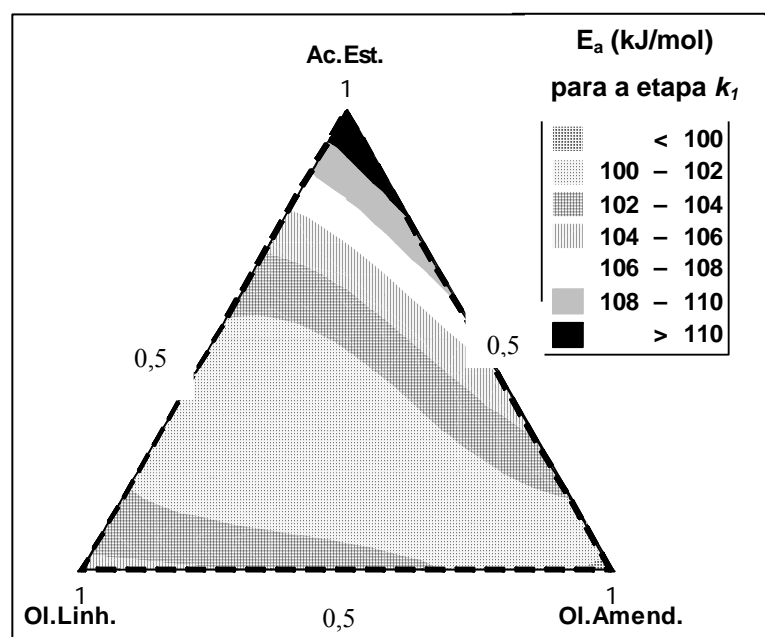
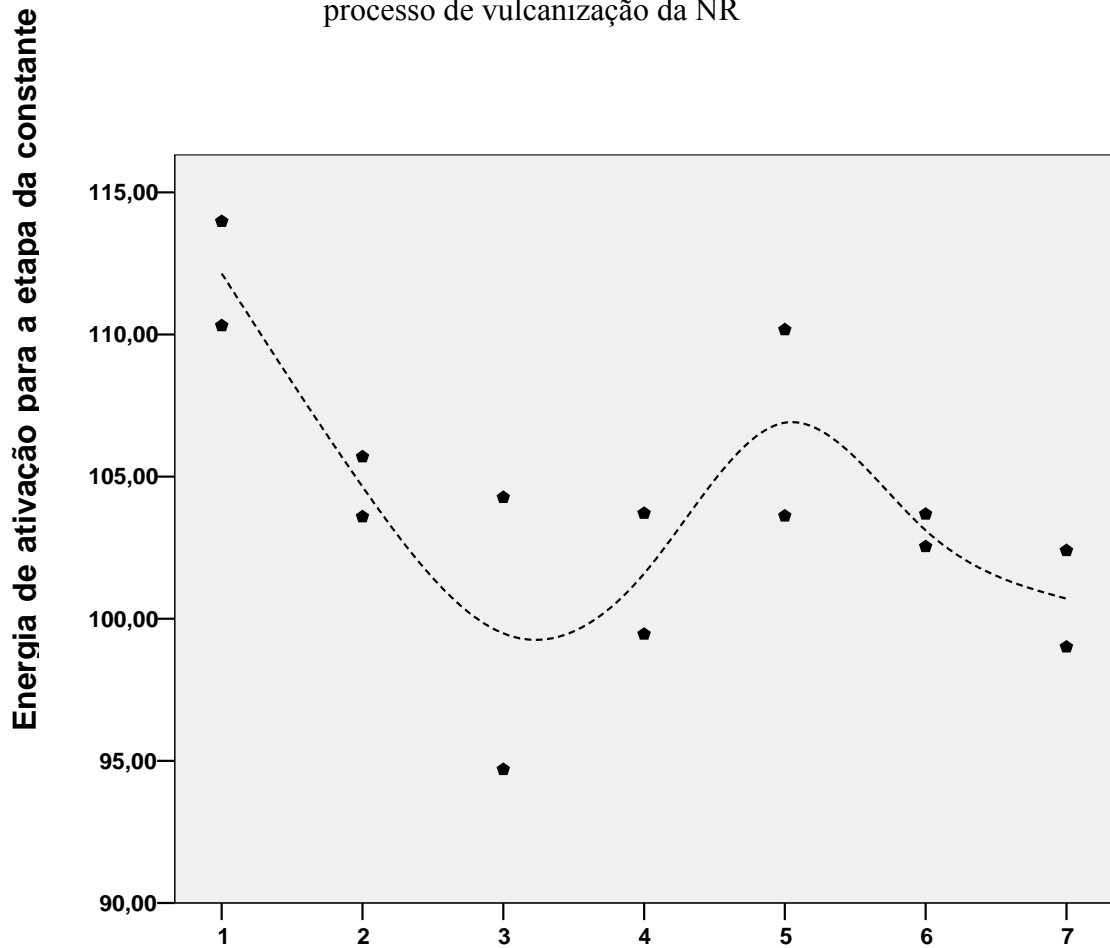
Desta forma, os dados da Figura 20 permitem concluir que na presença dos óleos vegetais a transformação do zinco é beneficiada, inicialmente na forma de ZnO, em Zn^{2+} e a posterior formação do complexo da Figura 22 é beneficiada.

A hipótese é corroborada quando se analisa a Figura 23, na qual os valores de energia de ativação (E_a), para a etapa representada por k_1 , das diferentes composições são apresentados.

Para a composição NR1 (ácido esteárico), o valor médio de E_a situa-se em torno de 112,1 kJ/mol. Em contrapartida, nas composições NR2 (óleo de linhaça) e NR3 (óleo de amendoim) registraram-se valores médios de 104,6 kJ/mol e 99,5 kJ/mol, respectivamente. As demais composições (NR4 a NR7), nas quais pelo menos um tipo de óleo está presente, mostram sempre valores médios inferiores ao da NR1.

A superfície de resposta, ilustrada também na Figura 23, foi gerada por regressão numérica dos valores experimentais conforme descrito por da Costa *et. al.* [31]. Nota-se que há uma estreita região escura, próxima ao vértice do ácido esteárico, onde os valores de E_a são mantidos acima de 110 kJ/mol. Por outro lado, há uma extensa região pontilhada na parte central do triângulo, a qual representa composições nas quais os óleos substituem o ácido esteárico em 50% ou mais, onde os valores de E_a estão de 7% a 9% menores (entre 100-102 kJ/mol).

Figura 23 - Gráfico e superfície de resposta do efeito dos óleos vegetais sobre a energia de ativação (E_a) da etapa da constante k_1 do processo de vulcanização da NR



Fonte: O autor 2014

Porém, no tópico 5.2, através da análise dos valores de torque máximo ($S'h$), verificou-se que as composições NR2, NR3 e NR6 não apresentavam uma reticulação tão efetiva quanto à composição padrão NR1. Em contrapartida, nas composições NR4 (óleo de linhaça / ácido esteárico, 50%-50%), NR5 (óleo de amendoim / ácido esteárico, 50%-50%) e NR7 (óleo de linhaça / óleo de amendoim / ácido esteárico, 33,3%-33,3%-33,3%) era possível encontrar um desempenho próximo ao da composição NR1.

Desta forma, a presença individual dos óleos ou a simples combinação de ambos não implica em uma rede de ligações cruzadas final de igual magnitude àquela da composição onde apenas o ácido esteárico está presente, embora permita a que a espécie **B** (**Figura 21**) seja formada mais rapidamente e com menor energia de ativação.

A hipótese para este comportamento singular reside na estabilidade do complexo formado, conforme discutido no tópico 5.2. A presença de ácidos graxos insaturados em maior proporção nos óleos, em particular no óleo de linhaça, compromete a estabilidade do complexo de zinco ilustrado na Figura 22. Assim, a espécie **A** é gerada nas composições NR2, NR3 e NR6, contudo, dada a instabilidade da mesma, não gera em concentração expressiva o precursor de ligação cruzada **B**.

Nas demais composições (NR4, NR5 e NR7), a presença de ácido esteárico minimiza o efeito adverso e permite a geração da espécie **B** em quantidades mais significativas.

4.3.2. Formação da espécie ativa B^* ($B \xrightarrow{k_2} B^*$)

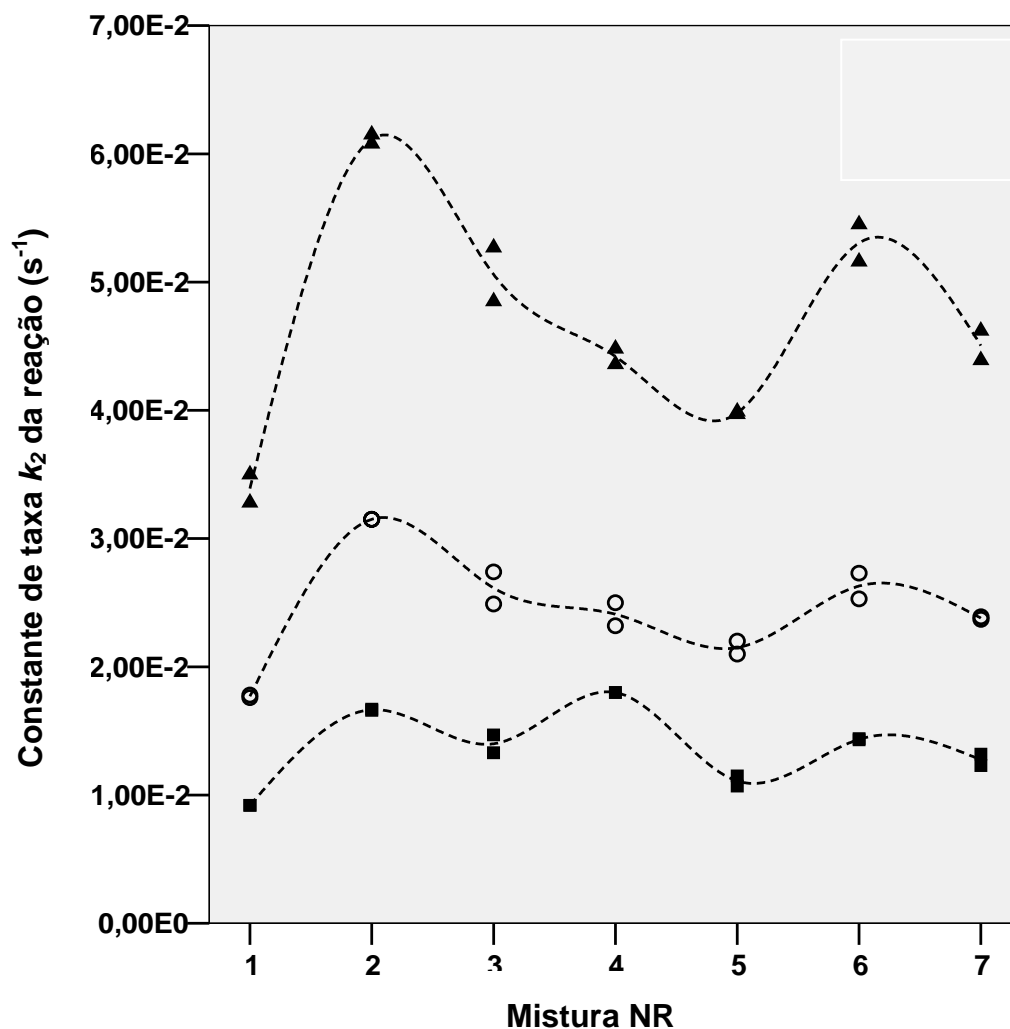
A Figura 24 apresenta os resultados experimentais obtidos nas temperaturas de 160 °C a 180 °C para a etapa da vulcanização caracterizada pela constante de taxa k_2 . Pode-se observar que:

- (a) Os valores de k_2 em todas as composições tornam-se, aproximadamente, duas ou três vezes maiores para cada aumento de 10 °C na temperatura de vulcanização. Tal comportamento já é esperado, conforme o exposto por Brady *et. al.* [26];
- (b) A exemplo do que ocorreu na etapa caracterizada pela constante k_1 , as composições de NR contendo óleo de linhaça sozinho (NR2) ou combinado em partes iguais com o

óleo de amendoim (NR6) são as que exibem os maiores valores para a constante k_2 . Com o aumento da temperatura, as diferenças nos valores de k_2 tornam-se mais acentuadas entre as composições;

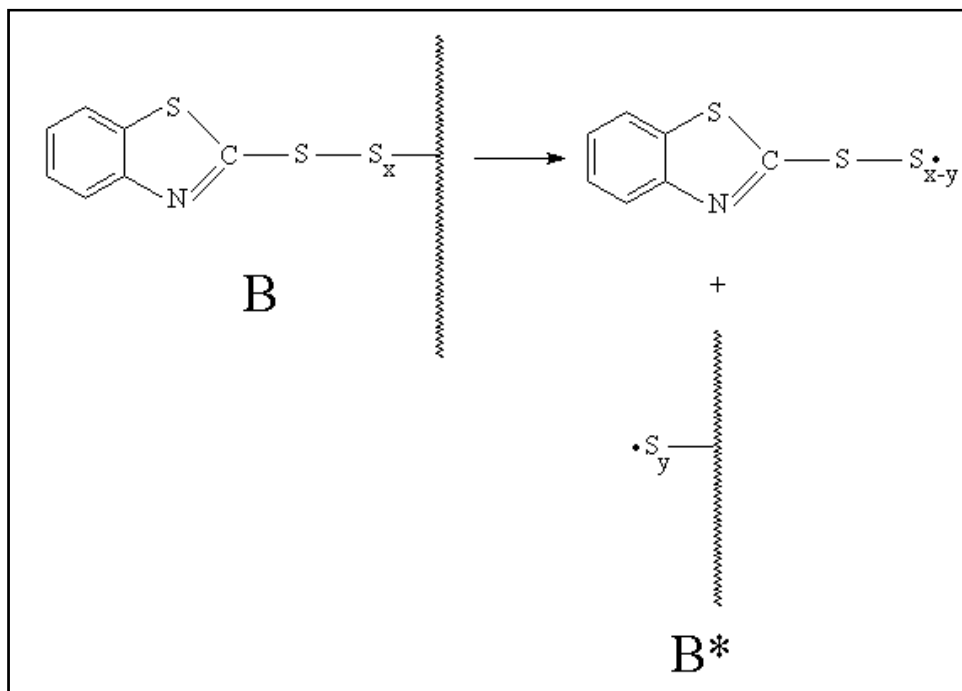
- (c) A composição NR1 contendo apenas o ácido esteárico sempre exibe o menor valor da constante de taxa k_2 . Estes valores são, aproximadamente, de 1,5 a 2 vezes menores do que os encontrados para a composição NR2.

Figura 24 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a variação da constante de taxa k_2 do processo de vulcanização da NR



A Figura 25 apresenta o esquema reacional para a formação da espécie ativa \mathbf{B}^* , a partir do que foi descrito nos trabalhos de Coran [36-39]. A espécie \mathbf{B}^* depende fundamentalmente da formação da espécie \mathbf{B} e, conforme discutido no tópico 5.2 desta investigação, a vulcanização da NR foi alcançada em todas as composições. Assim, a vulcanização na presença dos óleos vegetais (linhaça e amendoim) sozinhos e combinados entre si ou com ácido esteárico parece promover a formação da espécie \mathbf{B}^* através de mecanismo similar ao seguido por vulcanizados com ácido esteárico (NR1).

Figura 25 - Formação da espécie ativa \mathbf{B}^* durante o processo de vulcanização



Fonte: O autor 2014

A Figura 26 auxilia na validação da hipótese acima. Com exceção da composição NR4, a formação da espécie \mathbf{B}^* a partir de \mathbf{B} requer um conteúdo energético similar. Os valores de energia de ativação (E_a) das diferentes composições de NR ficam em torno de 100 a 110 kJ/mol.

Na Figura 27, de acordo com o gráfico da superfície de resposta, E_a só atinge valores inferiores a 100 kJ/mol quando caminhamos dentro do triângulo em direção a composições do tipo NR4, ou seja, com óleo de linhaça/ácido esteárico combinados, porém contendo teores em óleo de linhaça de 50% ou mais.

Figura 26 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a energia de ativação (E_a) da etapa da constante k_2 do processo de vulcanização da NR

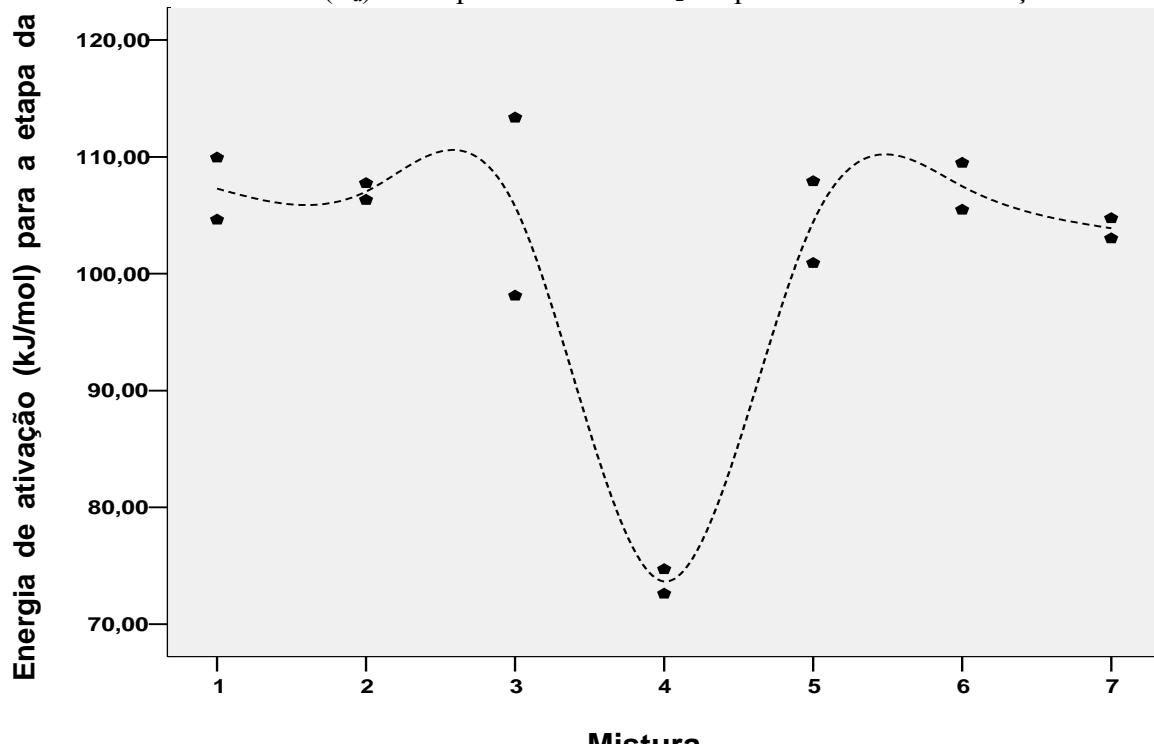
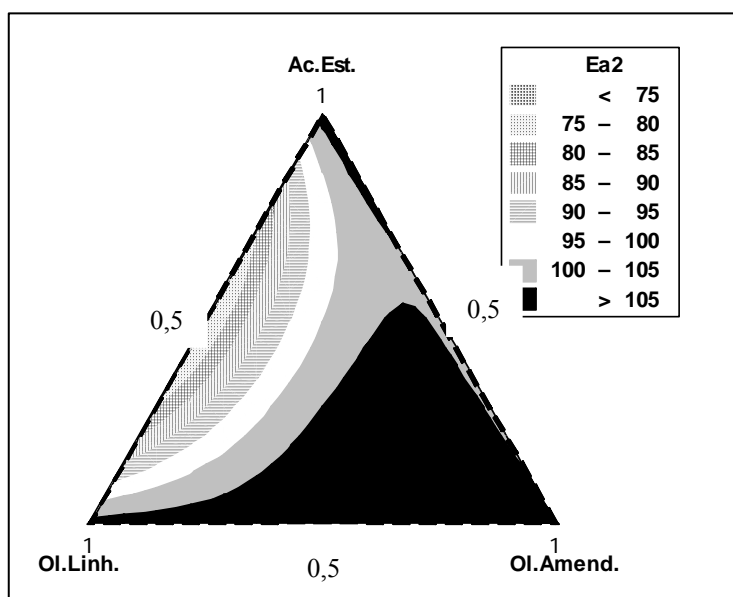


Figura 27 - Superfície de resposta do efeito dos óleos vegetais sobre a energia de ativação (E_a) da etapa da constante k_2 do processo de vulcanização da NR

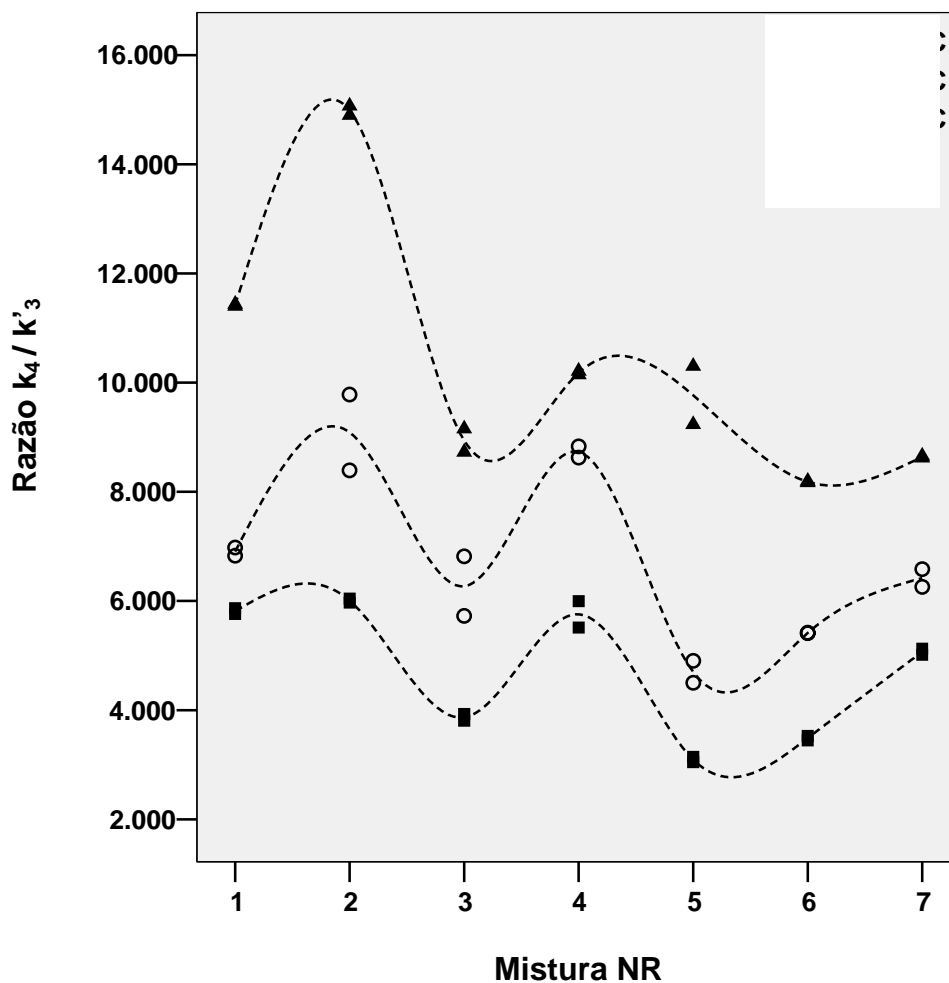


Fonte: O autor 2014

4.3.3. A razão de extinção k_4/k'_3

A Figura 28 apresenta o gráfico relativo aos valores da razão k_4/k'_3 para as diferentes composições de NR obtidos nas temperaturas de 160 °C a 180 °C.

Figura 28 - Gráfico do efeito dos óleos vegetais sobre a variação da razão k_4/k'_3 do processo de vulcanização da NR



Legenda: ▲ 180 °C ○ 170 °C ■ 160 °

Fonte – O autor 2014

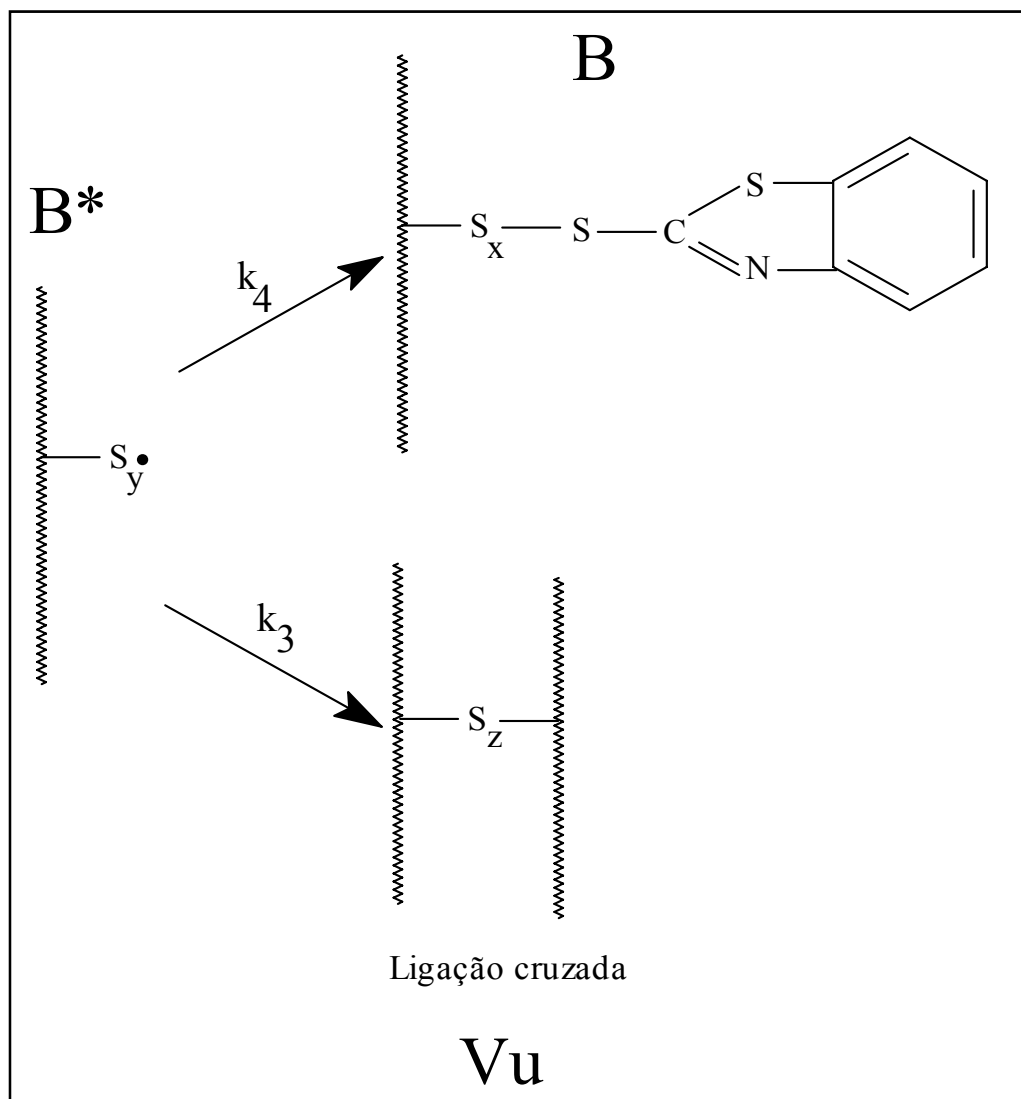
Pode ser observado que:

- Seguindo a tendência já discutida para as outras constantes de taxa, há um aumento nos valores de k_4/k'_3 conforme a temperatura de vulcanização é aumentada;

- b) As diferenças nas razões k_4/k'_3 tornam-se mais significativas em 180°C. Vulcanizados NR2 (óleo de linhaça) e NR4 (óleo de linhaça / ácido esteárico) exibem os maiores valores de razão de extinção.

Vulcanizados que exibem grandes valores de k_4/k'_3 apresentam períodos de pré-cura mais longos em função da habilidade do acelerador e/ou das espécies iniciais da reação com enxofre (A' e/ou A'' na Figura 21) de eliminarem a forma ativa B^* , o que impede que a reticulação tenha início [36-39] – ver Figura 29. Todavia, quando os dados de tempo de pré-cura (t_{s1}) são novamente analisados no tópico 5.1 desta investigação, percebe-se que a citação de Coran [36-39] não é validada para os vulcanizados NR2.

Figura 29 - Razão de extinção k_4/k'_3 para as composições



Mais uma vez, os dados experimentais induzem a considerar a etapa de formação do precursor **B** como a etapa crítica do processo de substituição do ácido esteárico pelos óleos vegetais. O óleo de amendoim e, sobretudo, o de linhaça são ricos em ácidos graxos insaturados. A dupla ligação presente na cadeia desses ácidos graxos pode ser oxidada, o que resulta em produtos cuja natureza depende do agente oxidante e das condições de reação.

Na Figura 30 as estruturas químicas das moléculas do ácido esteárico (ácido octadecanóico), do ácido oléico (ácido *cis*-9-octadecenóico), principal ácido graxo do óleo de amendoim; e, do ácido linolênico (ácido *cis, cis, cis*-9,12,15-octadecatrienóico), principal ácido graxo do óleo de linhaça, são apresentadas. Há também ao lado de cada estrutura espacial, na forma de uma superfície, a densidade de carga eletrônica da molécula. Conforme o programa de geração de estruturas químicas, as regiões de carga negativa relativamente maior são representadas em vermelho; as regiões mais positivas são representadas em azul; e, regiões de relativamente baixa densidade eletrônica são identificadas em cinza [30].

Uma reação característica dos compostos com uma ligação dupla carbono-carbono é a adição. Os elétrons da ligação π estão expostos e, assim, a ligação π é particularmente suscetível aos reagentes que procuram elétrons (reagentes eletrofílicos) [30].

Observa-se na Figura 30 que, diferentemente do ácido esteárico, a presença de ligações duplas nos ácidos graxos oléico e linolênico cria novas regiões de concentração de carga negativa (regiões em vermelho indicadas pelas setas), as quais tornam-se propícias para reações laterais.

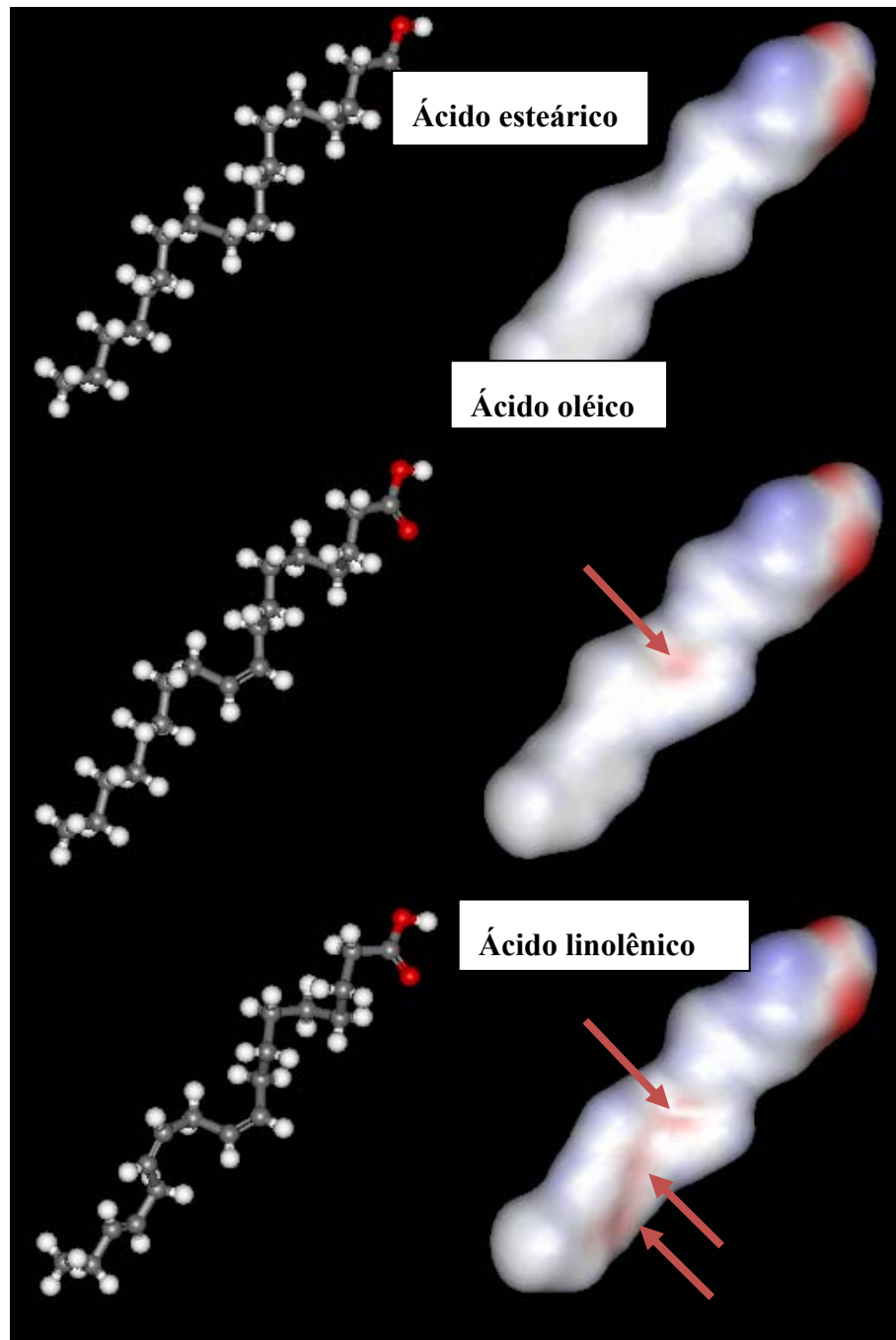
Consequentemente, caso o complexo de zinco (Figura 22), citado no modelo cinético seja formado, este pode assumir estruturas diversas e, desta forma, não apenas a geração da espécie **B** é comprometida, mas também o número de reações laterais, não necessariamente previstas pela razão k_4/k'_3 , é aumentado.

Acido esteárico: ácido graxo saturado com 18 carbonos, de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

Acido oléico: ácido graxo insaturado com uma dupla ligação entre os carbonos de cadeia longa possuindo 18 carbonos.

Acido linoléico: ácido graxo insaturado com 18 carbonos e duas insaturações, de fórmula química $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.

Figura 30 - Estruturas químicas e superfícies de densidade eletrônica para os ácidos graxos



Fonte: O autor 2014

CONCLUSÕES

A presente investigação avaliou o efeito de óleos vegetais (linhaça e amendoim) sobre a vulcanização da borracha natural (NR) usando-se um sistema convencional de cura. Os resultados experimentais permitiram concluir que:

1. A vulcanização é permitida em todas as composições de NR, independente da presença do ácido esteárico;
2. Os vulcanizados contendo apenas os óleos vegetais (amendoim e/ou linhaça) exibem os menores valores de t_{s1} e t_{90} .
3. Apenas nas composições em que o ácido esteárico está presente na mesma proporção que os óleos sozinhos ou combinados, NR4 (50%/50% ácido esteárico/óleo de linhaça), NR5 (50%-50% ácido esteárico/óleo de amendoim) e NR7 (33,3%/33,3%/33,3% ácido esteárico/óleo de linhaça/óleo de amendoim), densidades de redes de ligações cruzadas próximas à da composição convencional (NR1) são obtidas, segundo análise dos valores de S'_h ;
4. A presença em grande proporção de ácidos graxos insaturados na composição química dos óleos parece ser a resposta para o entendimento dos resultados experimentais.

Através do modelo detalhado proposto por Coran [36-39], a análise dos diferentes estágios da cura levou a conclusão de que os óleos vegetais agem como ativadores do sistema de cura e conduzem a vulcanização nos mesmos moldes da vulcanização convencional com ácido esteárico. No entanto, a etapa crítica do processo parece ser a formação da espécie **A** do modelo em questão.

Os óleos apresentam conteúdos expressivos em sua composição de ácidos graxos insaturados - ácidos oléico e linolênico, principalmente - o que propicia centros ativos para reações laterais não previstas e instabilidade no complexo de zinco (Figura 21). Consequentemente, a redução da energia de ativação (E_a) e o aumento da constante de taxa k_1 , verificado nos vulcanizados com óleos vegetais, não refletem em um rendimento final expressivo em densidade de ligações cruzadas.

SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- a) Análise das propriedades mecânicas dos vulcanizados de borracha natural, particularmente a resistência à tração e a resistência ao rasgo;
- b) A utilização dos óleos vegetais investigados em composições de outros elastômeros comerciais, tais como o elastômero do copolímero de estireno-butadieno (SBR) e o polibutadieno (BR), os quais são usados extensivamente em pneumáticos;
- c) Estudos de envelhecimento natural e forçado das composições elastoméricas comparando o desempenho com as formulações convencionais que utilizam o ácido esteárico.
- d) Estudo da viabilidade econômica da substituição dos ingredientes tradicionais pelos óleos vegetais

REFERÊNCIAS

1. STEPHENS, H. L. The compounding and vulcanization of rubber. In: MORTON, M. *Rubber Technology*. Boston: Kluwer, 1999. Cap. 2.
2. CORAN, A. Y. In: STEPHENS, H. L. (eds.) *Handbook of elastomers: new developments and technology*. New York: Dekker, 1988. p. X-Y.
3. ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Plants oils: the perfect renewable resource for polymer science?!. *Eur. Polym. J.*, v. 47, p. 837, 2011..
4. ISMAIL, H.; SALMIAH, I.; TSUKAHARA, Y. – Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: effect of vulcanization system. *Polym. Int.*, 44(4) (1997), p.523.
5. ISMAIL, H.; ANUAR, H.; TSUKAHARA, Y. – Effects of palm oil fatty acid on curing characteristics, reversion and fatigue life of various natural rubber compounds. *Polym. Int.*, 48 (1999), p.607.
6. DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ABRANTES, T. A. S.; *et. al.* – Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. *Polímeros*, v. 14, n. 1, p. 46, 2004.
7. BORRACHA sintética: a história de uma indústria. Amsterdam, Holanda: International Institute of Synthetic Rubber Producers, 1973.
8. CORAN, A. Y. The art of vulcanization. *Chemtech*, February, p.106, 1983.
9. DA COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES R. C. R., FURTADO, C. R. G. Aspectos Históricos da Vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 2, p. 125, 2003.
10. BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B.; SAVILLE, B. Vulcanization. In: BATEMAN L. (ed.) *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*. London : Maclaren , 1963. cap.15.
11. STERN, H. J. History. In: BLOW, C. M. (ed.) *Rubber Technology and Manufacture*. London: Newnes-Butterworths, 1975. Cap. 1.
12. Endereço eletrônico: <http://www4.fundep.ufmg.br/homepage/cases/457.asp> - consulta em dezembro de 2013.
13. MORTON, M. *Rubber Technology*. Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981.
14. FAZENDA, J. M. R. Óleos glicéridos, resinas alquídicas e poliésteres. In: _____. *Tintas & Vernizes, Ciência e Tecnologia*. 3.ed. São Paulo: E. Blücher, 2005. cap.3.

15. METZGER, J. O. Fats and oils as renewable feedstock for chemistry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111(9), p.865, 2009.
16. ABOISSA. *Óleos vegetais*. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/produtos>>. Disponível em: dez. 2013.
17. MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007), p.788.
18. RURAL CENTRO. *Produção da Linhaça*. Disponível em: <http://www.ruralcentro.com.br/noticias/41223/rural-centro-responde-producao-da-linhaça>. Página consultada em julho de 2013.
19. EMBRAPA. *Cultivo do amendoim*. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Amendoim/CultivodoAmendoim/>. disponível em novembro de 2013.
20. ALIMENTAÇÃO saudável. Disponível em: <http://www.alimentacaosaudavel.org/amendoim.html>. disponível em novembro de 2013.
21. ABICAB. Disponível em: <http://www.abicab.org.br/amendoim/pro-amendoim/selo-de-qualidade/>. disponível em dezembro de 2013.
22. ASTM D3182 - 07(2012): *Standard Practice for Rubber — Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets*.
23. HILLS, D. A. *Heat Transfer and Vulcanization of Rubber*. Londres: Elsevier, 1971. p.72-75.
24. GUERRA, B. B.; FUTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p.289, 2004.
25. APREM, A. S.; KURUVILLA, J., THOMAS, S. Recent Developments in Crosslinking of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, v.78, p.458, 2005.
26. BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM, J. R. Cinética: o estudo das taxas de reação. In: _____. *Química, volume 2: A matéria e suas transformações*. 3. Ed. São Paulo: LTC, 2003. cap.13.
27. CHOUGH, S. H.; CHANG, D. H. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, SBR, BR, and their blends using a rheometer and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61(3) (1996), p.449.
28. DE OLIVEIRA, I. T. D.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; *et. al.* Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de NA. *Polímeros*, 20 (2010), p.366.
29. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Lipídios. In _____. *Química Orgânica*, vol.2. 7.ed. São Paulo: LTC, 2002. cap.23.

30. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Alcenos e Alcinos II: Reações de Adição. In _____. *Química Orgânica*, vol.1. 8.ed. São Paulo: LTC, 2005. cap.8.
31. DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; DA SILVA, W. S.; SIRQUEIRA, A. S. Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene propylene diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology. *Polym. Test.*, 29 (2010), p.572.
32. CAMPBELL, R. H.; WISE, R. W. Vulcanization. Part I. Fate of curing system during the sulfur vulcanization of natural rubber accelerated by benzothiazole derivatives. *Rubber Chem. Technol.*, 37 (1964), p.635.
33. CAMPBELL, R. H.; WISE, R. W. Vulcanization. Part II. Fate of curing system during sulfur curing of NR accelerated by MBT derivatives and activated by zinc stearate. *Rubber Chem. Technol.*, 37 (1964), p.650.
34. MYKHOPADHYAY, R.; DE, S. K.; CHAKRABORTY, S. N. Effect of vulcanization temperature and vulcanization systems on the structure and properties of natural rubber vulcanizates. *Polym.*, 18 (1977), p.1243.
35. ZHAO, F.; SHI, X.; ZHANG, P. Influence of sulfur on cure kinetics of natural rubber / sulfur / N-*t*-butylbenzothiazole-2-sulfenamide (TBBS) systems studied by rubber processing analyzer. *J. Macromolecular Sci. Part B: Physics*, 48 (2009), p.663.
36. CORAN, A. Y. Vulcanization. Part IV. The Effects of Compounding Variables on the Nature of Rubber Networks. *Rubb. Chem. Technol.*, 37, p.673 (1964).
37. CORAN, A. Y. Vulcanization. Part V. The Formation of Crosslinks in the System: Natural Rubber-Sulfur-MBT-Zinc Ion. *Rubb. Chem. Technol.*, 37, p.679 (1964).
38. CORAN A. Y. Vulcanization. Part VI. A Model and Treatment for Scorch Delay Kinetics. *Rubb. Chem. Technol.*, 37, p.689 (1964).
39. CORAN, A. Y. Vulcanization. Part VII. Kinetics of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence of Delayed-Action Accelerators. *Rubb. Chem. Technol.*, 38, p.1 (1965).
40. COTTEN, G. R. The Effect of Carbon Black Surface Properties and Structure on Rheometer Cure Behavior. *Rubb. Chem. Technol.*, 45, p.129 (1972).