



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Bruno da Costa Campbell

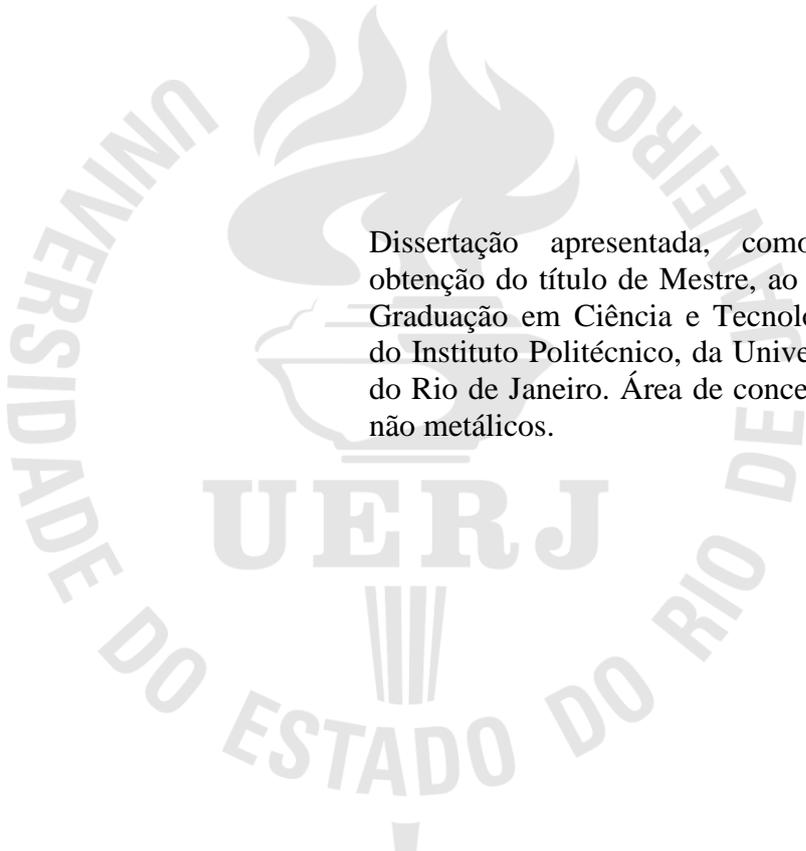
**Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em
elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha**

Nova Friburgo

2016

Bruno da Costa Campbell

Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha



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

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

C187 Campbell, Bruno da Costa.
Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha / Bruno da Costa Campbell.- 2016.
143 f. : il.

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

1. Vulcanização – Teses. 2. Oleos vegetais - Teses. 3. Cera de abelha – Teses. 4. Elastomeros – Teses. 5. Analise termica - Teses. 6. Polimeros - Misturas - Propriedades térmicas – Teses. I. Costa, Helson Moreira da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 678.063: 536.7

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

Bruno da Costa Campbell

Data

Bruno da Costa Campbell

Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha

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 04 de Março de 2016

Banca examinadora:

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

Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO

Nova Friburgo

2016

DEDICATÓRIA

À minha família, pelo amor, carinho, pelo exemplo e incentivo contínuo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado força de lutar pelos meus objetivos.

Agradeço também a meus pais, Ronaldo de Oliveira Campbell e Mônica da Costa Campbell, por todo apoio e incentivo que me deram e continuam me dando.

A todos os meus amigos, com quem sempre pude contar durante o curso.

Meu agradecimento também aos técnicos do Instituto Politécnico (IPRJ) que direta ou indiretamente ajudaram na execução da tese.

Ao meu orientador, Prof. Helson Moreira da Costa, o qual acreditou em mim e no projeto, e esteve sempre disposto a ajudar.

O livro é um mestre que fala, mas que não responde.

Platão

RESUMO

CAMPBELL, Bruno da Costa. *Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha*. 2016. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

Os óleos vegetais de amendoim, linhaça e coco, além da cera de abelha, foram avaliados como ativadores do processo de vulcanização de elastômeros através da análise térmica – termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Através da análise de TG, os resultados experimentais permitiram identificar um mecanismo cinético de segunda ordem para a degradação térmica com a seguinte estabilidade relativa: ácido esteárico < cera de abelha < óleo de coco < óleo de linhaça < óleo de amendoim. Além disso, através do uso do DSC, as interações entre os diferentes ingredientes convencionais da composição de elastômeros (óxido de zinco, ZnO; enxofre, S; ácido esteárico, CH₃(CH₂)₁₆COOH; e, o acelerador orgânico do tipo sulfenamida) e os óleos vegetais ou a cera de abelha revelaram que os óleos vegetais de amendoim e linhaça exibem comportamento similar ao ácido esteárico, podendo sim ser um possível substituto na formulação. Por outro lado, para o óleo de coco e a cera de abelha existe a necessidade de uma investigação mais aprofundada para que as hipóteses possam ser efetivamente confirmadas.

Palavras-chave: Óleos vegetais. Cera de abelha. Análise térmica. Vulcanização.

ABSTRACT

CAMPBELL, Bruno da Costa. *Thermal analysis applied to the study of elastomers vulcanization reactions: effect of vegetable oils and beeswax*. 2016. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

The vegetable oils of peanut, linseed and coconut, plus beeswax, were evaluated as activators of the vulcanization process of elastomers by thermal analysis - thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Through of TG analysis, experimental data indicated a second order mechanism for thermal degradation kinetic and a relative stability thermal according to: stearic acid < beeswax < coconut oil < linseed oil < peanut oil. Furthermore, by DSC, interactions between conventional ingredients of the elastomeric compounding (zinc oxide, ZnO; sulfur, S; stearic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$; and, an organic accelerator of the sulfenamide type) and vegetable oils or beeswax revealed that vegetable oils, such as peanut and linseed, exhibit similar behavior to stearic acid but may be a possible substitute in the formulation. Moreover, for an effective confirmation of the hypotheses, in the case of coconut oil and beeswax a further investigation must be done.

Keywords: Vegetable oils. Beeswax. Thermal analysis. Vulcanization .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Exemplo de vulcanização de cadeias poliméricas de borracha com enxofre	23
Figura 2- Esquema do mecanismo de vulcanização de elastômeros à base de enxofre	24
Figura 3 - Modelo da estrutura do triacilglicerol e monoacilglicerol obtidos da esterificação do glicerol com ácido(s) graxo(s)	26
Figura 4 - Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos	28
Figura 5 - Polimerização de óleos vegetais pelo processo de metátese ADMET	30
Figura 6 - Reações de obtenção de resinas alquídicas	31
Figura 7 - Planta e sementes do amendoim (<i>Arachis hypogaea L.</i>)	32
Figura 8 – Coqueiro e flores do coqueiro	35
Figura 9 - Fruto do coqueiro e seus diferentes segmentos	37
Figura 10 – Linho	38
Figura 11 – Cera de abelha	41
Figura 12 – Reagentes e substâncias empregados	45
Figura 13 - Estruturas químicas dos ácidos graxos saturados	47
Figura 14 - Estruturas químicas dos ácidos graxos insaturados	47
Figura 15 - Equipamento de análise térmica (TG/DTG e DSC)	54
Figura 16 - Termogramas obtidos pela TG dos diferentes ativadores	58
Figura 17 - Termogramas obtidos pela DTG dos diferentes ativadores	59
Figura 18 - Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica	62
Figura 19 - Termogramas sobrepostos gerados pela análise de DSC - Ingredientes convencionais encontrados em formulações elastoméricas	74
Figura 20 - Termograma gerado pela análise de DSC para o ácido esteárico com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	74
Figura 21 - Termograma gerado pela análise de DSC para o TBBS com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	75
Figura 22 - Termograma gerado pela análise de DSC para o enxofre com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	77

Figura 23 - A forma amarela cristalina comum do enxofre rômico – moléculas de S ₈	78
Figura 24 - Termograma gerado pela análise de DSC para o ZnO apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	79
Figura 25 - Termogramas sobrepostos gerados pela análise de DSC - Ingredientes alternativos propostos para uso em formulações elastoméricas	80
Figura 26 - Termograma gerado pela análise de DSC para a cera de abelha com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1 ..	81
Figura 27 - Termograma gerado pela análise de DSC para o óleo de amendoim apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	82
Figura 28 - Termograma gerado pela análise de DSC para o óleo de coco apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	82
Figura 29 - Termograma gerado pela análise de DSC para o óleo de linhaça apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	83
Figura 30 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / Ácido esteárico	84
Figura 31 - Primeira derivada dos termogramas superpostos obtida com o auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	87
Figura 32 - Termograma e primeira derivada obtida com o auxílio do programa Pyris Thermal Analysis ^{TM®} , versão 10.1	89
Figura 33 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / enxofre	90
Figura 34 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS	92
Figura 35 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações S / Ácido esteárico e S / Cera de abelha, respectivamente	93
Figura 36 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações S / Óleo de amendoim, S / Óleo de coco e S / Óleo de linhaça, respectivamente	95
Figura 37 - Estrutura do CBS e dos produtos gerados pela decomposição térmica	97

Figura 38 - Mecanismo completo de decomposição de aceleradores do tipo sulfenamida	98
Figura 39 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Ácido esteárico	99
Figura 40 - Reações de ácidos carboxílicos e seus derivados	100
Figura 41 - Sequência de reações possíveis para a combinação TBBS / ácido esteárico	101
Figura 42 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Cera de abelha	102
Figura 43 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Óleo de amendoim	104
Figura 44 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Óleo de coco	105
Figura 45 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Óleo de linhaça	106
Figura 46 - Primeira derivada aplicada aos termogramas para as combinações TBBS / Óleos vegetais	107
Figura 47 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / S / Ácido esteárico	108
Figura 48 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / S / Cera de abelha	111
Figura 49 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações ZnO / S / Óleos vegetais	113
Figura 50 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS / Ácido esteárico	115
Figura 51 - Modelo bola-palito e estrutura de Lewis para o complexo	117
Figura 52 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as diferentes combinações de ZnO / TBBS / Óleos vegetais	118
Figura 53 - Primeira derivada aplicada ao termograma da combinação ternária ZnO / TBBS / Óleo de amendoim	119
Figura 54 - Primeira derivada aplicada ao termograma da combinação ternária ZnO / TBBS / Óleo de linhaça	120
Figura 55 - Primeira derivada aplicada ao termograma da combinação ternária ZnO / TBBS / Óleo de coco	120
Figura 56 - Termograma gerado pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS / Cera	

de abelha	122
Figura 57 - Termograma gerado pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico em conjunto com o registro da primeira derivada	123
Figura 58 - Formação do complexo sulfurante ativo	124
Figura 59 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações ZnO / TBBS / S / Óleos vegetais em conjunto com o registro da primeira derivada	126
Figura 60 - Termograma gerado pela análise de DSC para a combinações ZnO / TBBS / S / Cera de abelha em conjunto com o registro da primeira derivada	129
Figura 61 - Curvas de TG para os ingredientes individuais da composição elastomérica	137
Figura 62 - Curvas de TG para as misturas binárias com óxido de zinco (ZnO)	138
Figura 63 - Curvas de TG para as misturas binárias com enxofre (S)	139
Figura 64 - Curvas de TG para as misturas binárias com TBBS	139
Figura 65 - Curvas de TG para as misturas ternárias contendo o par Zn / S	140
Figura 66 - Curvas de TG para as misturas ternárias contendo o par Zn / TBBS	140
Figura 67 - Curvas de TG para as misturas quaternárias	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos obtida pela hidrólise dos óleos comuns	46
Tabela 2 - Especificações técnicas do óleo de amendoim e do óleo de linhaça – características físico-químicas	48
Tabela 3 - Especificação técnica do óleo de amendoim - composição química	49
Tabela 4 - Dados da análise termogravimétrica (TG / DTG) dos óleos vegetais, da cera de abelha e do ácido esteárico	59
Tabela 5 - Valores de ΔE , A e r^2 para os óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico conforme a ordem de reação suposta – Método de Coats-Redfern	69
Tabela 6 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas enxofre / ácido esteárico e enxofre / cera de abelha	94
Tabela 7 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas enxofre / óleos vegetais	96
Tabela 8 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas TBBS / óleos vegetais	103
Tabela 9 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados na mistura ZnO / S / Cera de abelha	110
Tabela 10 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas ZnO / S / Óleos vegetais	112
Tabela 11 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas ZnO / TBBS / Óleos vegetais	119
Tabela 12 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas ZnO / TBBS / S / Óleos vegetais	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADMET	Polimerização via metátese de dienos acíclicos
AGL	Ácido graxos livres
ASTM	American Society for Testing and Materials
BR	Polibutadieno
CB	2- <i>N</i> -cicloexilamina benzotiazol
CBP	2- <i>N</i> -cicloexilamina benzotiazol
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CR	Policlopreno
DCBS	Benzotiazil-2-diciclohexil-sulfenamida
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivativa
ENR	Borracha natural epoxidada
IKP	Método do parâmetro cinético invariante
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IPRJ	Instituto Politécnico
IR	Poli-isopreno
KAS	Kissenger-Akahira-Sunose
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MBTM	2,2'-benzotiazil-monossulfeto
MBTP	2,2'-benzotiazil-polissulfetos
MBTS	2,2'-benzotiazil dissulfeto
MOR	2-morfolino-tio-benzotiazol-sulfenamida
NBR	Borracha nitrílica
NR	Borracha natural
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
Phr	Partes por cem
ROMP	Polimerização via metátese com abertura de anel
SBR	Estireno-butadieno
TBB	2- <i>terc</i> -butilamino-benzotiazol

TBBS	N- <i>terc</i> -butil-benzotiazil-2-sulfenamida
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
TPC	Índices de compostos polares totais
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	19
1.1	Os ingredientes da formulação de uma borracha	19
1.2	Mecanismo da vulcanização com enxofre	22
1.3	Óleos Vegetais	25
1.3.1	<u>Introdução</u>	25
1.3.2	<u>Biocombustíveis</u>	27
1.3.3	<u>Modificação de óleos vegetais e obtenção de materiais poliméricos</u>	29
1.4	Amendoim	32
1.5	Coco	35
1.6	Linhaça	37
1.7	Cera de abelha	40
2	PARTE EXPERIMENTAL	44
2.1	Materiais	44
2.2	Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e da cera de abelha	46
2.3	Análise térmica das substâncias	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1	Estabilidade térmica dos óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico	57
3.2	Cinética de degradação dos óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico	64
3.3	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das diferentes amostras	73
3.3.1	<u>Análise das Substâncias Individuais</u>	73
3.3.2	<u>Análise das Combinações das Substâncias com Óxido de Zinco</u>	83
3.3.3	<u>Análise das combinações das substâncias com o enxofre</u>	93
3.3.4	<u>Análise das Combinações das Substâncias com o Acelerador (TBBS)</u>	96
3.3.5	<u>Análise das combinações ternárias entre as substâncias</u>	107
3.3.6	<u>Análise das combinações quaternárias entre as substâncias</u>	122
	CONCLUSÕES	130
	SUGESTÕES	131
	REFERÊNCIAS	132
	ANEXO - Termogramas dos diferentes ingredientes e combinações	137

INTRODUÇÃO

Macromoléculas são compostos orgânicos ou inorgânicos de massa molar elevada e constituídos, em sua maioria, por átomos de baixa massa atômica, como o carbono, o nitrogênio e o silício. Os polímeros são incluídos entre as macromoléculas, com a particularidade de possuírem unidades repetitivas ao longo da cadeia, chamados *meros* (MARINHO, 2005a).

As borrachas vulcanizadas ou elastômeros são polímeros lineares, de alta massa molar, com alguma ligação cruzada entre suas cadeias, que impedem o fluxo das mesmas. Os polímeros pertencentes a essa classe exibem a propriedade única de extensibilidade reversível em alto grau, frequentemente atingindo extensões de 600% ou mais acima de suas dimensões originais, quando submetidos a uma tensão relativamente baixa (MARINHO, 2005b).

Tais propriedades podem ser definidas de duas maneiras: pelas propriedades mecânicas que o material deve ter e pelas propriedades estruturais que possui para exibir essas propriedades. Do ponto de vista mecânica, o elastômero deve distender-se rapidamente, sob tensão, com pouca deformação permanente. (MARINHO, 2005b).

A temperatura de trabalho dos elastômeros precisa estar bem acima de sua temperatura de transição vítrea, para que haja grande mobilidade segmental; suas forças intermoleculares devem ser fracas e as cadeias flexíveis; possuindo um mínimo de ordenação molecular quando em repouso. Para que não ocorra deformação permanente e volta às dimensões originais seja rápida, as cadeias têm de estar unidas por ligações cruzadas a um grau que permita a mobilidade segmental. No caso de borrachas, o cruzamento entre cadeias (ou reticulação) chama-se vulcanização (MARINHO, 2005b).

A vulcanização é a tecnologia chave de uma vasta indústria que produz artefatos variados em borracha. Porém, a preparação de um produto comercial específico através da vulcanização de um elastômero requer a seleção de matérias-primas básicas e a obtenção de uma formulação ou composição. A arte e a ciência da seleção de vários ingredientes para uma formulação, assim como a definição da quantidade de cada ingrediente, permite o processamento satisfatório, o alcance das propriedades desejadas e o preço final competitivo – *os três Ps* – de um artefato (STEPHENS, 1999; DICK, 2001).

Há dezenas de milhares de formulações diferentes que são usadas na indústria da borracha. Essa diversidade existe porque há várias maneiras de se atingir um conjunto de propriedades requeridas para um artefato. Por exemplo, através de diferentes borrachas e

misturas de borrachas, diferentes sistemas de cura e diferentes combinações de cargas e óleos. Uma vez que o desenvolvimento de uma composição que atenda aos três Ps pode custar milhares de dólares, as companhias tendem a manter sob sigilo suas formulações (DICK, 2001).

Os elastômeros de uso geral – borracha natural (NR), poli-isopreno (IR), polibutadieno (BR), e o copolímero estireno-butadieno (SBR) – são os “burros de carga” (*work horses*) da indústria de pneus e produtos mecânicos a partir de borrachas. Essas exibem boas propriedades físicas, processabilidade, compatibilidade e, geralmente, são de baixo custo em função do volume de produção. A composição, processamento e cura são muito similares para todas as quatro borrachas (DICK, 2001).

Historicamente, a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade. Neste contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos. Por exemplo, o potencial uso de óleos vegetais como auxiliares de processamento e/ou ativadores em composições de borracha (SUAREZ *et al.*, 2007).

Assim sendo, nesta Dissertação, a utilização de óleos vegetais comestíveis – óleos de amendoim, coco e linhaça – e cera de abelha como potenciais ingredientes de formulações elastoméricas de borrachas de uso geral foi investigada. Tais produtos foram avaliados como eventuais substitutos do ácido esteárico, um ácido graxo costumeiramente usado na indústria. Para tanto, a presente investigação preliminar foi centrada na análise térmica – termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) – dos produtos naturais citados, além do ácido esteárico. A ideia foi verificar a degradação térmica das substâncias e as possíveis interações químicas entre as mesmas e os demais ingredientes de uma composição elastomérica que tornariam o processo de vulcanização possível.

OBJETIVOS

O objetivo principal dessa Dissertação foi verificar o potencial de uso de produtos naturais como os óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça; e, cera de abelha em formulações de elastômeros de uso geral em substituição ao ácido esteárico que junto com o óxido de zinco é um ativador do sistema de vulcanização.

Desta maneira, as seguintes ações foram propostas:

- Avaliar o comportamento das substâncias orgânicas em relação à temperatura – oxidação térmica degradativa e o respectivo mecanismo cinético. Para tanto, a termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivativa (DTG) foram usadas; e,
- Avaliar as possíveis interações químicas entre os produtos naturais e ingredientes-chaves da reação de vulcanização (acelerador, enxofre e óxido de zinco). Neste sentido, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) tornou-se útil. O ácido esteárico também foi analisado como padrão comparativo.

1 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

1.1 Os ingredientes da formulação de uma borracha

Industrialmente, admitem-se vários aditivos na composição da borracha, os quais são adicionados em partes em relação ao total de elastômero utilizado. Borrachas com aditivos em até 30 % são chamados de *gommas puras*; relativamente macias, maleáveis e esticáveis, são muito úteis na confecção de tubos e luvas, mas, para outros usos, faz-se necessária a utilização de cargas de reforço que melhoram as propriedades mecânicas, como a resistência à tração, dureza, resistência ao rasgo e à abrasão (MARINHO, 2005b).

Os aditivos podem ser subdivididos de acordo com suas estruturas químicas ou de acordo com suas aplicações. Diversas classes de substâncias podem ter mais de uma aplicação. A ASTM D5899, publicada em 1996, dá 18 diferentes classificações funcionais para os ingredientes de uma composição de borracha (DICK, 2001; MONEYPENNY *et al.*, 2004; MARINHO, 2005b). A saber:

- Aceleradores: são aditivos orgânicos usados para acelerar a cura e reduzir o tempo de vulcanização. Alguns exemplos incluem as sulfenamidas, tiazóis, tiurans, ditiocarbamatos e guanidinas.
- Promotores de adesão: são aditivos que incluídos na formulação, aumentam a adesão da borracha, geralmente, presente em pneus.
- Antidegradantes: incluem antioxidantes e antiozonantes, incluindo as ceras de proteção. Esses agentes retardam a deterioração de composições de borracha curadas e expostas ao oxigênio, ozônio, calor, luz e fadiga por flexão mecânica. Exemplos incluem os fenóis substituídos, quinolinas e *p*-fenileno diaminas.
- Agentes antiestáticos: são compostos químicos que reduzem a eletrostática acumulada em produtos de borracha.
- Agentes de expansão: usados em formulações em borracha celular. Esses químicos decompõem-se na temperatura de cura para liberar gás, o que

forma uma estrutura celular no artefato. Entre as classes desses agentes incluem-se as azodiocarbonamidas, carbonatos e sulfonil-hidrazidas.

- Pigmentos: são compostos minerais que devem ser insolúveis na composição, como o óxido de titânio (TiO_2 – branco), óxido férrico (Fe_2O_3 – *cor de tijolo*) e compostos amarelos de cromo. Esses aditivos são geralmente usados somente em composições de borracha sem negro de fumo.
- Cargas, extensores e agentes de reforço: o material mais frequentemente usado desse grupo é o negro de fumo. Outros materiais incluem as argilas, sílicas, silicatos e resinas reforçantes.
- Aditivos retardantes de chamas: incluem doadores de halogênios, certos óxidos metálicos e hidratos.
- Fungicidas: muito úteis em artefatos usados em algumas aplicações externas, ou seja, ao ar livre.
- Aromatizantes: usados em artefatos muito específicos, atuam nas propriedades organolépticas de um produto, como o chiclete ou brinquedos de crianças. A vanilina e o limoneno são exemplos de aromatizantes.
- Auxiliares de processamento: usados como *amaciantes* reduzindo a viscosidade das composições e /ou melhorando o processamento. Exemplos incluem óleos de petróleo, vários ésteres plastificantes e vários sabões.
- Promotores e agentes de acoplamento para cargas e agentes de reforço: são comumente usados para aumentar a compatibilidade e/ou dispersão das cargas e agente de reforço na matriz da borracha hidrocarbônica. Esses agentes podem ser particularmente organosilanos, aminas e titanatos.
- Borrachas: é o mais importante grupo dos componentes da formulação. Sem a borracha, não há uma formulação. São 24 tipos diferentes de borracha.
- Retardantes e inibidores: os quais conferem segurança ao processamento através do aumento do tempo de pré-cura.
- Elastômeros termoplásticos: não são normalmente ingredientes da composição por si próprios. Porém, representam uma alternativa à composição convencional. Eles podem ser processados em temperaturas elevadas de forma similar aos plásticos, mas em temperatura ambiente comportam-se como borrachas curadas.

- Agentes de pegajosidade: são utilizados para aumentar o poder de adesão entre duas superfícies de borracha não vulcanizadas. Este efeito é particularmente útil em compostos baseados em borrachas sintéticas, as quais, por regra, possuem um grau de pegajosidade bastante inferior ao da borracha natural. Em compostos baseados em borracha natural são também úteis, especialmente em compostos muito carregados, em que a matriz elastomérica se apresenta muito diluída.
- Agentes de vulcanização e ativadores: agentes de vulcanização são diretamente responsáveis pela formação de ligações cruzadas durante o processo de cura dos elastômeros. Exemplos desses agentes são o enxofre, doadores orgânicos de enxofre e certos peróxidos orgânicos. Os ativadores são aditivos químicos que ativam o acelerador durante a cura e melhoram sua eficiência. Ácido esteárico e óxido de zinco juntos são o mais largamente usados. Alguns agentes de vulcanização e ativadores podem ter papel duplo – o óxido de zinco é um ativador para borrachas de uso geral, mas funciona como uma agente de vulcanização em borrachas halogenadas e carboxiladas.

Vale ressaltar que os diversos grupos de ingredientes que integram uma composição elastomérica, em geral, não são completamente solubilizados na matriz de borracha ou nas misturas de borrachas. Além disso, mesmo misturas de borrachas similares, ainda que compatíveis, não exibem solubilidade entre si devido ao peso molecular elevado. De fato, nas misturas de borrachas são observadas fases contínuas e descontínuas com domínios microscópicos. Muitos dos ingredientes da composição dispersos na borracha, durante o processamento, têm diferentes parâmetros de solubilidade. Assim, após o processamento, alguns desses ingredientes podem começar a exsudar da matriz elastomérica, o que é conhecido na indústria da borracha como eflorescência ou afloramento (*blooming*) e ocasiona, sobretudo, problemas na aparência dos artefatos – manchas de coloração (DICK, 2001; MONEYPENNY *et al.*, 2004).

Os ativadores são espécies químicas inorgânicas ou orgânicas que são usados para ativar ou extrair o potencial pleno dos aceleradores orgânicos. O óxido de zinco (ZnO) é o ativador inorgânico mais amplamente usado (óxido de chumbo e óxido de magnésio são também empregados, porém em menor escala). Em muitas composições, hoje em dia, o ácido

esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) é utilizado em conjunto com o ZnO (DICK, 2001; MONEYPENNY *et al.*, 2004).

Poucos estudos foram publicados sobre os efeitos das variações das concentrações dos ativadores em formulações. Enquanto muitos livros textos e outras publicações focam as razões para o uso dos ativadores, quase nenhum dado é disponível sobre seus efeitos específicos. DICK (2001) e IGNATZ-HOOVER e TO (2004) examinaram a presença de ativadores, óxido de zinco e ácido esteárico, em uma formulação convencional de borracha natural usando um reômetro. Foi observado que em ausência de um acelerador, os ativadores óxido de zinco e ácido esteárico são ineficientes na produção de ligações cruzadas. Sem ativadores, um acelerador do tipo sulfenamida, juntamente com o enxofre, produz significativo aumento do torque em função do número de ligações cruzadas alcançado, após um razoável período de tempo. Por sua vez, a adição de ácido esteárico sozinho à composição produz um efeito menos significativo do que a adição de óxido de zinco sozinho no aumento do torque.

A fim de que o óxido de zinco seja plenamente efetivo, ele deve estar presente em uma forma que possa reagir com o sistema acelerador. Isso significa que o zinco deve apresentar tamanho de partícula muito pequeno e deve estar em uma forma solúvel. A maioria das formulações de borracha natural e de algumas borrachas sintéticas contêm ácidos graxos em quantidades suficientes para formar sais de zinco solúveis, os quais podem reagir com o enxofre. Para assegurar que tal quantidade de ácido graxo seja adequada, é comum adicionar de 1 a 4 phr de ácido esteárico ou ácido graxo similar à composição. O ácido graxo serve como um plastificante ou lubrificante, reduz a viscosidade da composição e solubiliza o zinco disponível. Isso permite o alcance de um grau de ligações cruzadas pleno (DICK, 2001; IGNATZ-HOOVER e TO, 2004).

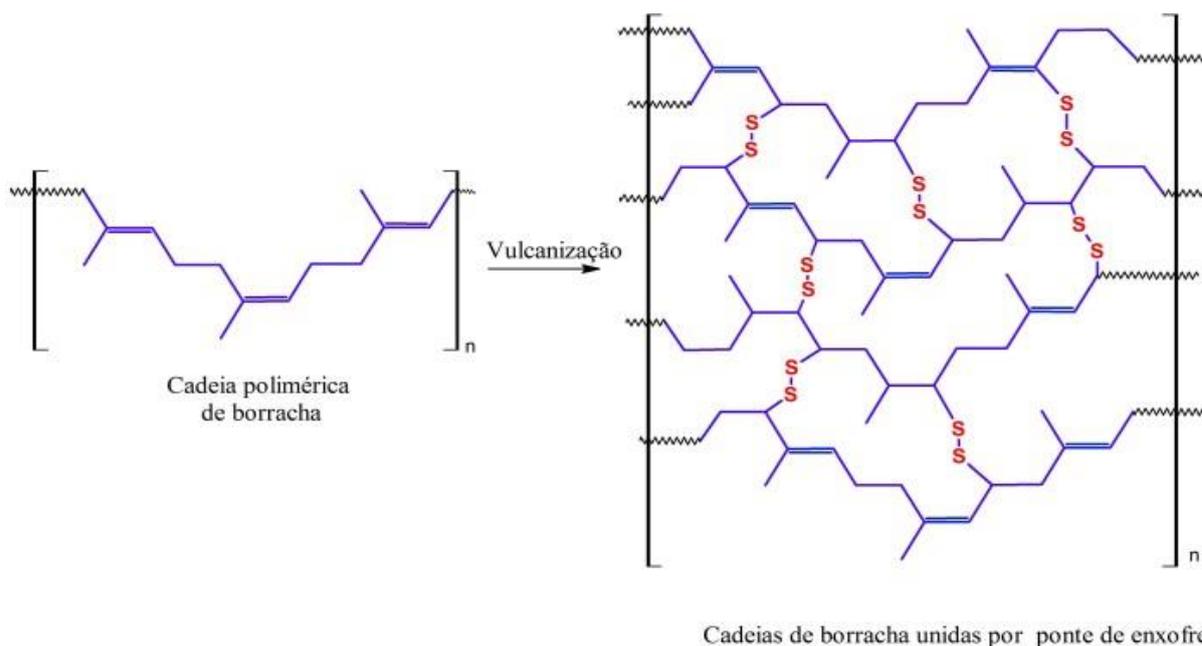
1.2 Mecanismo da vulcanização com enxofre

A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes como na Figura 1. 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 moldável. Os

processos de reticulação de elastômeros mais conhecidos são à base de enxofre (vulcanização) ou com peróxidos orgânicos (cura) (COSTA *et al.*, 2003).

Como o enxofre é o mais antigo e o mais amplamente agente de vulcanização ou reticulação usado em borrachas, os aspectos gerais relacionados ao mecanismo da vulcanização com enxofre será abordado.

Figura 1- Exemplo de vulcanização de cadeias poliméricas de borracha com enxofre



Fonte: BING, 2016.

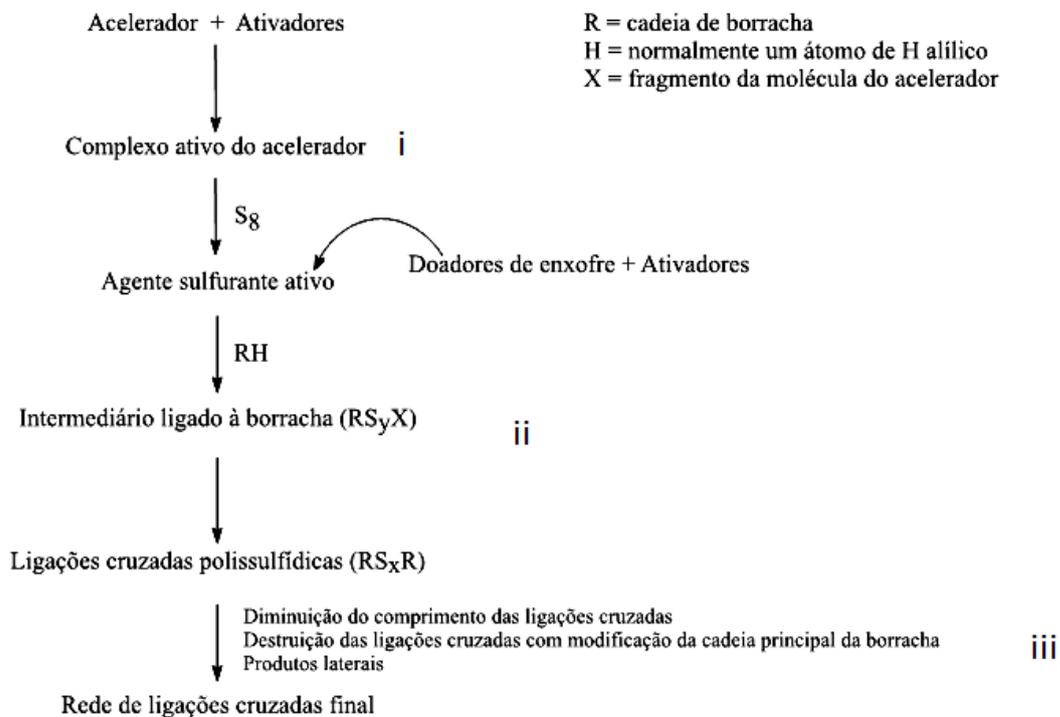
A vulcanização de elastômeros conduzida apenas com enxofre é lenta e necessita de grandes períodos de tempo, mesmo em elevadas temperaturas. Em tais processos, obtém-se uma ineficiente reticulação com valores de propriedades mecânicas e resistência ao envelhecimento insatisfatório. A duração de uma vulcanização 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 é reduzido para 3 horas e, posteriormente, para minutos com a adição de outras substâncias, entre as quais os aceleradores orgânicos (BATEMAN *et al.*, 1963; COSTA *et al.*, 2003).

Cada elastômero mostra diferenças em vários aspectos quanto a sua química durante a vulcanização. Essas diferenças estão relacionadas a natureza físico-química do elastômero e com o sistema de cura utilizado. Entre os vários textos que discutem em detalhes as teorias sobre o processo de vulcanização, JOSEPH *et al.* (2015) pode ser consultado.

O mecanismo de vulcanização está ilustrado na Figura 2 e pode ser resumidamente descrito da seguinte maneira (JOSEPH *et al.*, 2015):

- 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 S_8 , 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 pendentes pode ser observada. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas.

Figura 2- Esquema do mecanismo de vulcanização de elastômeros à base de enxofre



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 (JOSEPH *et al.*, 2015).

1.3 Óleos Vegetais

1.3.1 Introdução

Os triacilgliceróis são óleos das plantas e gorduras de origem animal. Incluem substâncias comuns como o óleo de amendoim, óleo de soja, óleo de milho, óleo de girassol, manteiga, toucinho e o sebo. Os triacilgliceróis, que são líquidos, à temperatura ambiente, são geralmente chamados de óleos; aqueles que são sólidos são chamados de gorduras. Os triacilgliceróis podem ser simples, ou misto. Os simples têm três grupos acila são os mesmos. Mais comum, entretanto, é um triacilglicerol misto, no qual os grupos acila são diferentes (^aSOLOMONS e FRYHLE, 2002).

Os óleos e as gorduras são constituídos por aproximadamente 95% de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por métodos físicos e químicos sobre as sementes oleaginosas usando um solvente como extrator e prensagem. A remoção das impurezas, que são prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, é feita pelo processo de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem¹, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização (FONSECA e YOSHIDA, 2009).

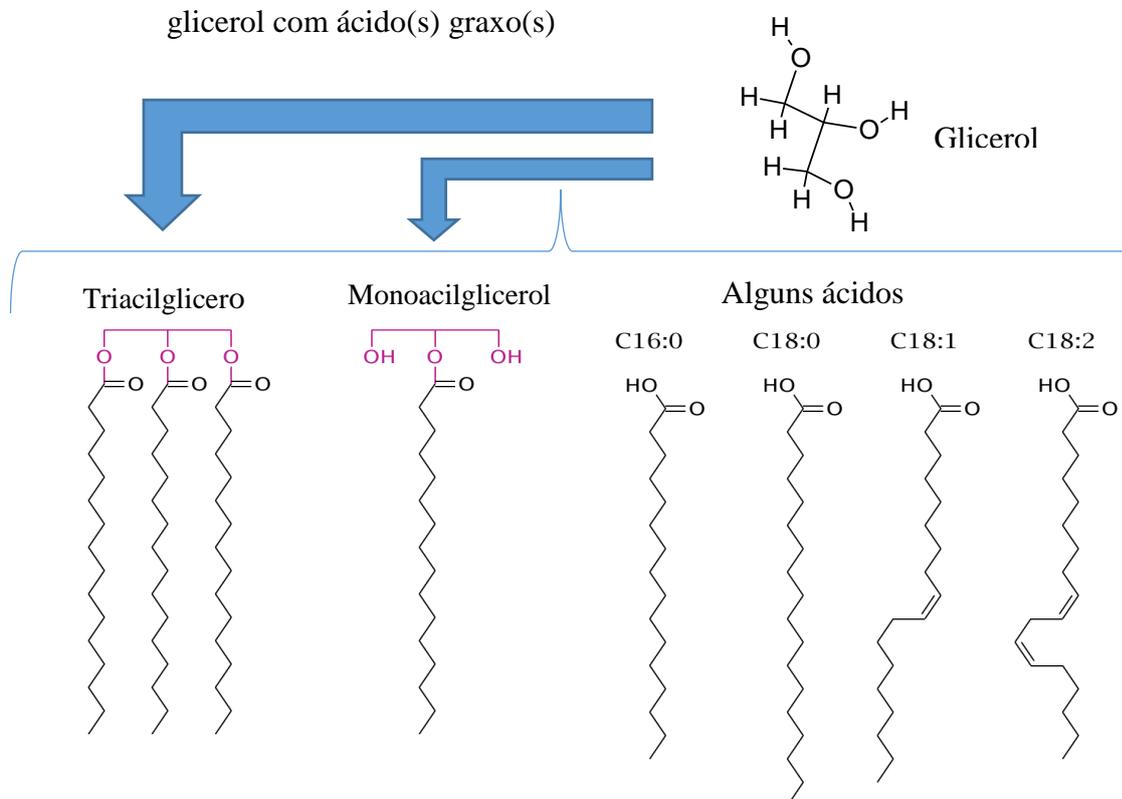
O triacilglicerol resulta da esterificação do glicerol com até três moléculas de ácidos graxos em sequência não definida como mostra a Figura 3. A mistura de triacilgliceróis é

¹O objetivo de se realizar a degomagem é a remoção de fosfolipídeos (gomas), proteínas e substâncias coloidais; deve ser realizada logo após a extração para evitar que os fosfolipídeos hidratáveis reajam com a umidade proveniente do ar, formando gomas nos tanques de armazenagem. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Degomagem>.

insolúvel em água. Em temperatura ambiente possuem consistência de líquido (óleos) para sólido (gorduras). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa podendo ser saturados ou insaturados. Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos; enquanto, os insaturados possuem, no mínimo, uma ligação dupla no seu esqueleto carbônico e são mais reativos que os saturados. As insaturações da cadeia são alvos do ataque de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais (FONSECA e YOSHIDA, 2009).

Devido às diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química (Figura 3), os triglicerídeos, que são derivados de ácidos graxos, exibem uma grande versatilidade reacional.

Figura 3 - Modelo da estrutura do triacilglicerol e monoacilglicerol obtidos da esterificação do glicerol com ácido(s) graxo(s)



Fonte: adaptado de GOOGLE IMAGES, 2015.

Este potencial químico pode ser aproveitado para a preparação de vários materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que muitos dos processos químicos de transformação dos triglicerídeos ocorrem na presença de espécies químicas em quantidades catalíticas e, em muitos casos, quase estequiométricas. Estas espécies, por não estarem associadas ao produto final, são consideradas como catalisadores (SUAREZ *et al.*, 2007).

A seguir, são descritos resumidamente alguns usos que os óleos vegetais encontram comercialmente.

1.3.2 Biocombustíveis

É de conhecimento público que os óleos vegetais e gorduras já foram investigados como combustível para motores do ciclo diesel muito tempo antes da crise energética dos anos 1970 e os primeiros anos da década de 1980 ampliaram o interesse nesses combustíveis alternativos. É também conhecido que Rudolf Diesel (1858-1913), o inventor da máquina que veio a receber o seu nome, também teve algum interesse neste tipo de combustível. No entanto, os primórdios da história dos combustíveis derivados de óleos vegetais são muitas vezes apresentados de forma inconsistente, e fatos que não são compatíveis com as ideias e argumentos de Rudolf Diesel são frequentemente encontrados na literatura (KNOTHE, 2008a).

Muitas publicações consideradas históricas demonstraram que óleos vegetais apresentam um comportamento satisfatório como combustível ou como fonte de combustíveis, embora tenha sido muitas vezes observado que a disseminação de seu uso é comprometida pelo seu custo, quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo (KNOTHE, 2008a).

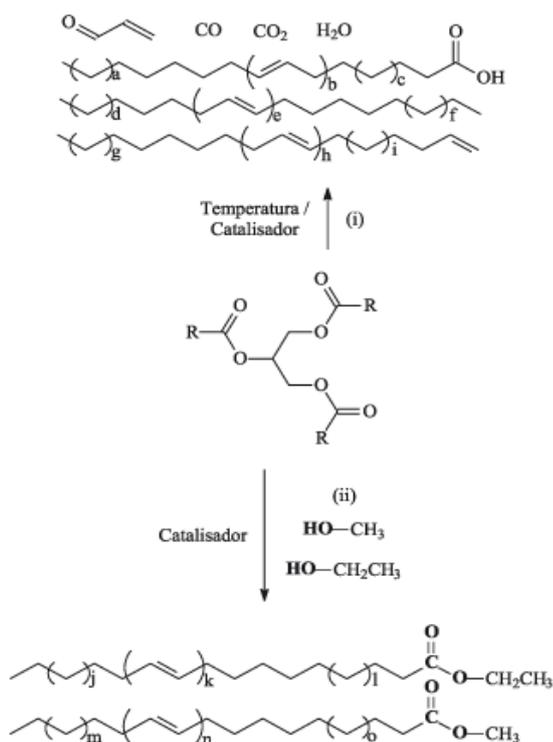
A viscosidade cinemática de óleos vegetais é cerca de uma ordem de magnitude superior à de combustíveis convencionais derivados do petróleo. Altas viscosidades causam a má atomização do combustível na câmara de combustão do motor, acarretando sérios problemas operacionais como a ocorrência de depósitos em suas partes internas. Desde o renascimento do interesse internacional por combustíveis renováveis, a partir do final da década de 1970, quatro soluções passaram a ser investigadas para resolver o problema da viscosidade de óleos vegetais: a transesterificação; a pirólise; a diluição no óleo diesel convencional derivado do petróleo; e, a microemulsão. Destes, a transesterificação é o método mais comum (ver Figura 4), o qual leva à obtenção de alquil monoésteres de óleos vegetais e gordura animal, hoje denominado biodiesel quando empregado para fins combustíveis (KNOTHE, 2008a).

Estes estudos visam obter derivados de triglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão interna, tanto àqueles do ciclo Otto² quanto do Diesel, facilitando

²O **Ciclo de Otto** é um ciclo termodinâmico, que idealiza o funcionamento de motores de combustão interna de ignição por centelha. Foi definido por Beau de Rochas e implementado com sucesso pelo engenheiro alemão Nikolaus Otto em 1876, e posteriormente por Étienne Lenoir e Rudolf Diesel. Motores baseados neste ciclo

assim sua mistura no combustível fóssil ou sua substituição total sem a necessidade de se alterar os motores. Convém ressaltar que apenas a transesterificação leva a produtos comumente denominados biodieséis (SUAREZ *et al.*, 2007; KNOTHE, 2008a).

Figura 4 - Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos



Legenda: reações: (i) - pirólise; (ii) - transesterificação.

Nota: As equações não estão balanceadas.

Fonte: SUAREZ *et al.*, 2007.

Os ésteres mais comumente empregados na transesterificação são os ésteres metílicos, principalmente porque o metanol é geralmente o álcool mais barato, embora existam exceções em alguns países. No Brasil, por exemplo, onde o etanol é mais barato, ésteres etílicos são utilizados como combustível. Além do metanol e do etanol, ésteres de óleos vegetais e gordura animal produzidos com outros álcoois de baixa massa molar já foram investigados em relação ao processo de produção e às propriedades do combustível produzido (KNOTHE, 2008a).

equipam a maioria dos automóveis de passeio atualmente. Para esta aplicação, é possível construir motores a quatro tempos mais eficientes e menos poluentes em comparação aos motores a dois tempos, apesar do maior número de partes móveis, maior complexidade, peso e volume, comparando motores de mesma potência. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ciclo_de_Otto.

Além de óleos vegetais e gordura animal, outros materiais como óleos para a cocção de alimentos (frituras) também são adequados para a produção de biodiesel; no entanto, mudanças no procedimento de reação são frequentemente necessárias devido à presença de água e de ácidos graxos livres (AGL) (KNOTHE, 2008a).

1. 3.3 Modificação de óleos vegetais e obtenção de materiais poliméricos

Grande parte dos ácidos graxos e seus derivados apresentam, em sua estrutura molecular, ligações carbono-carbono insaturadas. Desta forma, esses substratos vêm sendo estudados como matérias-primas para a produção de compostos de maior valor agregado, através de transformações nas quais a etapa principal está sedimentada em reações de metátese³ da porção olefínica da molécula (SUAREZ *et al.*, 2007).

A reação de metátese de olefinas é promovida por catalisador, na qual ligações C=C são literalmente rompidas, levando à formação de novas olefinas através da recombinação dos fragmentos. Contudo, dependendo da estrutura do composto olefínico, a recombinação pode levar a vários resultados, como a troca de substituintes, fechamento de anéis, formação de dienos, polimerização, etc. (SUAREZ *et al.*, 2007).

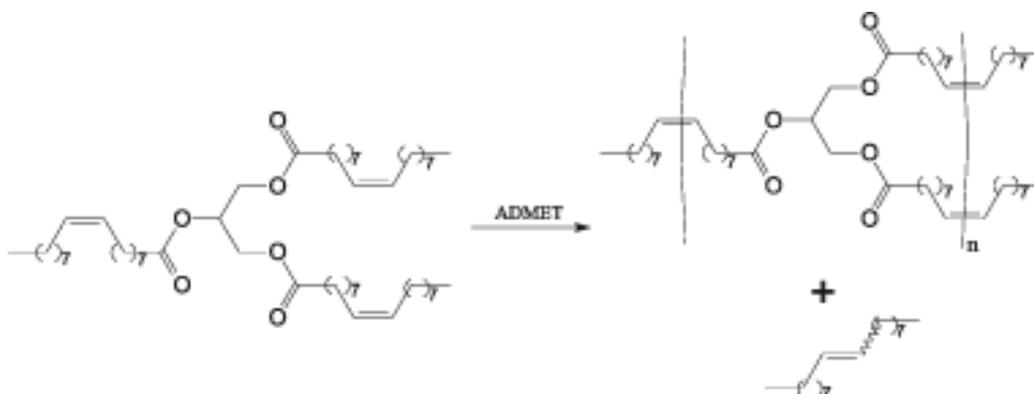
Por intermédio da reação de metátese de substratos oleaginosos é possível a obtenção de olefinas estruturalmente simples com diferentes comprimentos de cadeia e graus de instauração, além de compostos como mono e diésteres, demonstrando um alto potencial para a síntese de compostos com interesse em áreas como a farmacológica (SUAREZ *et al.*, 2007).

A partir de oleatos e linoleatos pode-se obter ésteres dicarboxílicos insaturados, os quais são matérias-primas para a síntese de poliésteres, poliamidas etc., constituindo um exemplo a metátese cruzada do oleato de metila com eteno, que leva à formação de 9-decenoato de metila. Este último pode ser empregado na síntese de vários polímeros e copolímeros, tal como o nylon-10. Em geral, os processos químicos para a produção de polímeros, por intermédio de reações de metátese de olefinas, são conduzidos através de dois processos reacionais: polimerização via metátese com abertura de anel (ROMP); e,

³As **reações de dupla-troca** ou de **metátese** se caracterizam por haver, literalmente, trocas entre os elementos de cada molécula envolvida na reação. Ou seja, determinados átomos, íons ou radicais mudam de posição passando para a outra molécula substituindo o átomo, íon ou radical que estava naquela posição. Segue abaixo uma reação genérica que exemplifica a reação de metátese: $AB + CD \rightarrow AC + BD$. Fonte: www.infoescola.com/quimica.

polimerização via metátese de dienos acíclicos (ADMET), ilustrado na Figura 5 (SUAREZ *et al.*, 2007).

Figura 5 - Polimerização de óleos vegetais pelo processo de metátese ADMET



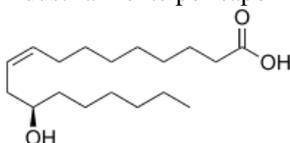
Fonte: SUAREZ *et al.*, 2007.

Materiais poliuretânicos são polímeros resultantes da reação entre polióis e poliisocianatos, em presença ou não de catalisadores. A vantagem principal dos processos catalíticos reside na condução da síntese em temperaturas amenas (entre 25 e 30°C) e curtos tempos de reação (SUAREZ *et al.*, 2007).

A síntese de poliuretanos baseada em óleos vegetais tem recebido muita atenção nas últimas décadas, principalmente devido à natureza renovável desta matéria-prima e seu apelo ecológico. O óleo de mamona é o candidato, por excelência, para a obtenção de poliuretanos, pois apresenta em sua composição de 85 a 95% de ácido ricinoleico⁴ (ácido 12-hidróxi-*cis*-octadec-9-enóico), o qual possui um grupamento hidroxila secundário e pode ser empregado diretamente como matéria-prima alternativa. Este polioliol, potencialmente trifuncional (considerando os 3 grupamentos hidroxila passíveis de estarem presentes na estrutura do triglicerídeo) pode dar origem a redes de poliuretanos (SUAREZ *et al.*, 2007).

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais e que possuem, em comparação aos óleos puros, excelentes propriedades de grande interesse

⁴É um ácido graxo ômega 9 que ocorre naturalmente no óleo da mamona. Quimicamente, ele difere do ácido oleico por ter uma hidroxila no décimo segundo carbono (a partir da carboxila). O ácido ricinoleico fabricado industrialmente por saponificação ou destilação fracionada de óleo de mamona hidrolizado.



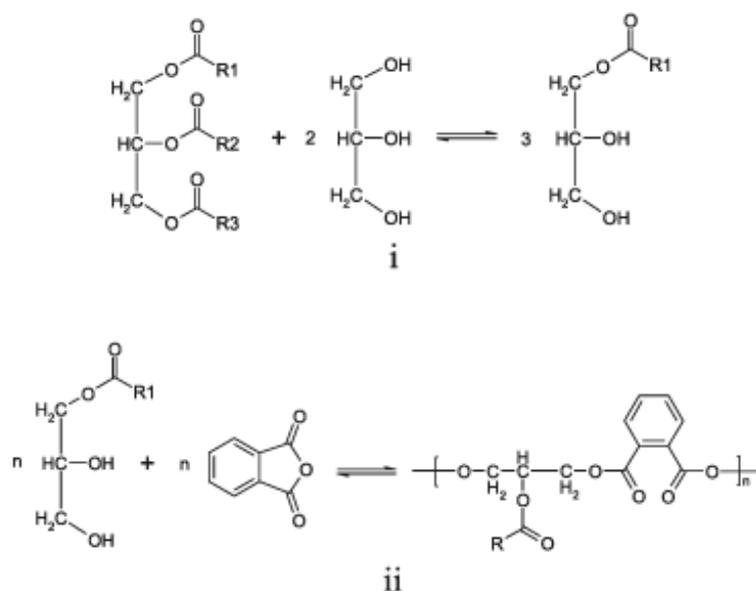
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/ácido_ricinoleico

das indústrias de tintas: secagem rápida, resistências química e às intempéries, entre outras. Estas resinas podem ser sintetizadas por três métodos: via ácido graxo; acidólise; e, alcoólise (SUAREZ *et al.*, 2007).

No processo via ácido graxo, como o próprio nome indica, realiza-se uma poliesterificação a partir de ácidos graxos, poliácidos, poliálcoois, etc., sem adição de catalisadores. Já os processos de alcoólise e acidólise partem diretamente de óleos vegetais (SUAREZ *et al.*, 2007).

Na acidólise, faz-se um deslocamento dos ácidos graxos do óleo pelo poliácido e, neste método, também não são utilizados catalisadores. Na alcoólise, processo no qual são empregados catalisadores, faz-se a transesterificação do óleo vegetal em presença de poliálcoois (glicerol, pentaeritritol, etc.), seguida de uma etapa de poliesterificação, como ilustrado, respectivamente, pelas reações (i) e (ii) da Figura 6 (SUAREZ *et al.*, 2007).

Figura 6 - Reações de obtenção de resinas alquídicas



Fonte: SUAREZ *et al.*, 2007.

1.4 Amendoim

O amendoim (em tupi, “Mani”, que significa enterrado) é uma planta cultivada da família das leguminosas (Figura 7a), nativa da América do Sul e América Central, cujas sementes (Figura 7b), ricas em óleo e proteína, são produzidas abaixo da superfície do solo e podem ser consumidas cruas. Trata-se de um dos alimentos humanos mais nutritivos e, ao mesmo tempo, de fácil digestão. Estas propriedades fizeram com que esta planta pudesse ser utilizada pelo homem pré-histórico, que ainda não conhecia a cerâmica e não dominava o fogo, necessários para o cozimento de muitos alimentos (FREITAS *et al.*, 2003).

Sua difusão para o mundo se deu no século XVI, quando os espanhóis chegaram à América. Liderados por Cristovão Colombo, os colonizadores se encarregaram de levar a novidade para Europa, Ásia e África. Por volta de 1560, a semente foi introduzida na África Ocidental, e no início do século XVII, a planta do amendoim já era comum em toda região tropical oeste do continente africano. A expansão aconteceu também com a ajuda dos escravos, que, quando conduzidos à América do Norte, levaram com eles o amendoim. A leguminosa foi até da bandeira Geórgia, nos Estados Unidos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOS, 2015).

Figura 7 - Planta e sementes do amendoim (*Arachis hypogaea* L.)



Legenda: (à esquerda) - planta do amendoim (*Arachis hypogaea* L.); (à direita) - sementes do amendoim.

Fonte: GOOGLE IMAGES, 2015.

No século XVIII, o amendoim, chamado na época pelos norte-americanos de “nozes da terra” ou “ervilhas da terra”, foi matéria de muitos estudos botânicos, sendo considerado excelente alimento para porcos. No fim da primeira década do século XIX, ele já era plantado na Carolina do Sul e usado como alimento e substituto do cacau, devido a seu óleo. As primeiras colheitas comerciais apareceram em 1818, na cidade de Wilmington, na Carolina do Norte. Na metade do século XIX, os amendoins torrados e grelhados passaram a ser vendidos na rua, em jogos de beisebol e circos. Os vendedores ambulantes que gritavam “hot roasted peanuts” foram ouvidos pela primeira vez nas apresentações do Circo Barnum e, assim, o desejo pelo produto se propagou por todos os Estados Unidos junto às viagens da caravana (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOSAB, 2015).

A produção cresceu e os amendoins continuavam a ser colhidos e processados manualmente; porém, a falta de qualidade, uniformidade e os custos elevados mantinham a demanda em níveis baixos. George Washington Carver (1860-1943), botânico, cientista e agrônomo norte-americano, implementou o sistema de rotação de culturas entre as plantações de algodão e amendoim, no sul dos Estados Unidos. Apareceram, então, os primeiros equipamentos que permitiram maior mecanização das colheitas, com a consequente redução de custo. Carver ainda mostrou que mais de 300 alimentos podiam ser derivados do amendoim (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOSAB, 2015).

Durante a depressão econômica nos Estados Unidos (1930), as autoridades americanas estimularam o desenvolvimento de produtos que propiciassem suplemento alimentar altamente proteico à população, principalmente às crianças. Um desses produtos foi uma manteiga feita de amendoim (*peanut butter*). O sucesso foi tão estrondoso que a manteiga de amendoim acabou se tornando hábito nacional, inclusive em substituição à manteiga tradicional, no café da manhã (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOSAB, 2015).

A semente também faz parte da cultura brasileira, e é ingrediente principal de muitas receitas tradicionais, como paçoca, pé-de-moleque, bolos e até sorvetes. A paçoca, palavra de origem tupi que significa esmigalhar, surgiu no período colonial do Brasil, mas os povos indígenas já faziam misturas com a farinha de mandioca antes da chegada dos portugueses. Os ingredientes são amendoim, farinha de mandioca, açúcar e sal. Muito popular no estado de São Paulo, principalmente na região do Vale do Paraíba, a paçoca costuma ser consumida o ano todo, mas a procura é maior durante as festas juninas. Essas celebrações, aliás, fazem

parte da cultura brasileira. Além das danças e brincadeiras, são tradicionais pela comida (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOSAB, 2015).

O pé-de-moleque também surgiu no século XVI, com a chegada da cana-de-açúcar. Muito popular em Minas Gerais, o doce começou a ser produzido artesanalmente em 1930. Os ingredientes são açúcar ou rapadura e fragmentos de amendoim. Quanto ao nome, existem duas explicações. A primeira é devido à sua aparência, semelhante aos pés dos garotos que andam descalços pelas ruas de terra. A outra é que os meninos eram incentivados a pedir um pouco do doce para as cozinheiras durante a produção: “*Pede, moleque*” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOSAB, 2015).

O óleo de amendoim é um óleo de origem vegetal, com coloração amarelo pálido e odor suave. O óleo foi de uso de muitos povos como protetor da pele e pode ser extraído por prensagem mecânica ou por solvente. O rendimento da semente em óleo está em torno de 45% e quando extraído das sementes descascadas, sem película e sem embrião, se mostra mais puro e de maior valor comercial. Apresenta alta qualidade nutricional, fácil digestão e elevado teor de vitamina E, o que auxilia na sua conservação (CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA, 2015; KIM *et al.*, 2015).

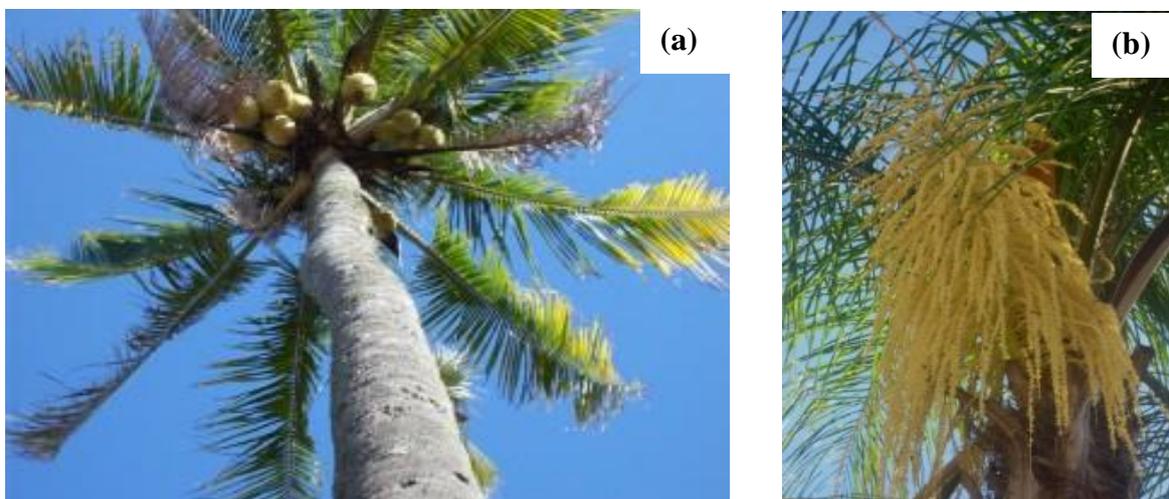
Seu consumo vem aumentando mesmo nos países tradicionalmente consumidores de azeite de oliva. Em função da boa estabilidade oxidativa, ele é excelente para cozimentos e frituras. Esse óleo não absorve o sabor dos alimentos, tão pouco transfere seu gosto, e, por isso, agrada aos paladares mais refinados e exigentes, sendo recomendado para as mais variadas receitas: saladas; pratos especiais; e, também em dietas alimentares onde há necessidade de suplementação proteica (CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA, 2015; KIM *et al.*, 2015).

1.5 Coco

O coqueiro, ilustrado na Figura 8, é uma palmeira geralmente com até 30 metros de altura cujo estipe⁵ é solitário, curvo ou ereto. Apresenta folhas grandes, podendo atingir até 3 metros de comprimento, pêndulas⁶ com folíolos⁷ de coloração verde-amarelada. As flores são numerosas e de coloração alva, reunidas em inflorescência⁸ do tipo cacho (LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015).

A origem da palmeira que dá o famoso coco-da-praia, coco-da-índia, coco-da-baía ou, simplesmente, coco – é bastante controversa. Uns dizem que ela é oriunda da Índia, outros afirmam que é proveniente das ilhas do Pacífico. Alguns, ainda, julgam-na proveniente da África. Para completar, muitos ousam afirmar que já existia, em tempos pré-colombianos, na América Central. Na verdade, a origem exata ainda é desconhecida, perdeu-se no tempo, pois há muitos séculos já é encontrada em quase todas as regiões litorâneas tropicais e subtropicais do planeta, sendo cultivada em 86 países (LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015).

Figura 8 – Coqueiro e flores do coqueiro



Legenda: (a) - coqueiro, variedade gigante; (b) - flores do coqueiro.
Fonte: LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015.

⁵Caule das palmeiras, indiviso e terminado por uma coroa de folhas; estípite. Fonte: www.dicionarioaurelio.com

⁶Suspensas, frouxas, inseguras. Fonte: www.dicionarioaurelio.com

⁷Cada uma das partes que se subdivide uma folha composta (pequena folha). Fonte: www.dicionarioaurelio.com

⁸É a parte da planta onde se localizam as flores, caracterizada pela forma como estas aí se dispõem umas em relação às outras. Fonte: www.dicionarioaurelio.com

No Brasil, a cultura está concentrada na região Nordeste. As evidências históricas indicam que o coqueiro, variedade *gigante* foi introduzido pelos colonizadores portugueses, em 1553. As primeiras matrizes procedentes da ilha de Cabo Verde foram distribuídas pelo litoral baiano, daí a denominação de coco-da-baía (*Cocos nucifera L.*). Além da Bahia (o maior produtor de coco do país), se destacam os estados do Pará, Ceará, Espírito Santo e Pernambuco (LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015).

No Brasil, os coqueiros são encontrados em duas variedades: *gigante* e *anã*. Os frutos obtidos, tanto numa variedade como na outra, têm as mesmas características e utilidades. O coqueiro anão – introduzido no Brasil em 1925, vindo da Malásia – não alcança mais do que 10 metros de altura, o que facilita bastante a coleta dos frutos. É mais precoce do que a variedade gigante, iniciando a frutificação no segundo ano após o plantio, também apresentando maior produtividade, cerca de 200 frutos por pé ao ano. Em compensação, vive apenas 20 anos, ou seja, bem menos tempo do que o centenário coqueiro comum (LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015).

O fruto do coqueiro, ilustrado na Figura 9, é tipo drupa⁹, ovoides quase globoso. A parte mais externa do fruto, chamada epicarpo, possui casca lisa de coloração esverdeada quando jovem. Durante seu desenvolvimento, o epicarpo torna-se castanho e desprende-se da porção mediana do fruto, chamada mesocarpo, que é fibrosa. Quando o fruto seca, o mesocarpo desprende-se quase totalmente, restando sobre a parte mais interna do fruto, muito duro, chamada endocarpo, apenas algumas fibras. No interior o endocarpo, o líquido levemente adocicado (água-de-coco), vai se tornando gelatinoso e adere ao endocarpo. O conhecido coco comestível, duro, branco, oleoso e saboroso é denominado de albúmen (ARAÚJO, 2008; PODER DAS FRUTAS, 2015).

⁹**Drupa** é o termo que define um fruto carnoso, que contém uma única semente, protegida por um caroço duro. A sua polpa não é dividida em gomos, como a polpa da laranja. A **drupa**, em geral, é coberta por uma casca fina. Fonte: www.dicionarioaurelio.com

Figura 9 - Fruto do coqueiro e seus diferentes segmentos



Fonte: LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015.

No Brasil, o coqueiro não revelou todas as suas potencialidades alimentares imediatamente ao indígena que habitava a área - dos coqueiros, o habitante da terra aproveitava apenas a água doce e a fina polpa, nutritiva e refrescante, de seu fruto verde. Apenas com a chegada dos escravos africanos, especialmente os originários de Moçambique – onde a extração e o aproveitamento do leite de coco já eram práticas comuns, herdadas da longínqua Índia – que se iniciou a perfeita alquimia que culminou com a criação dos deliciosos e únicos pratos da original culinária afro-brasileira (LEVE COCO, 2015; PODER DAS FRUTAS, 2015).

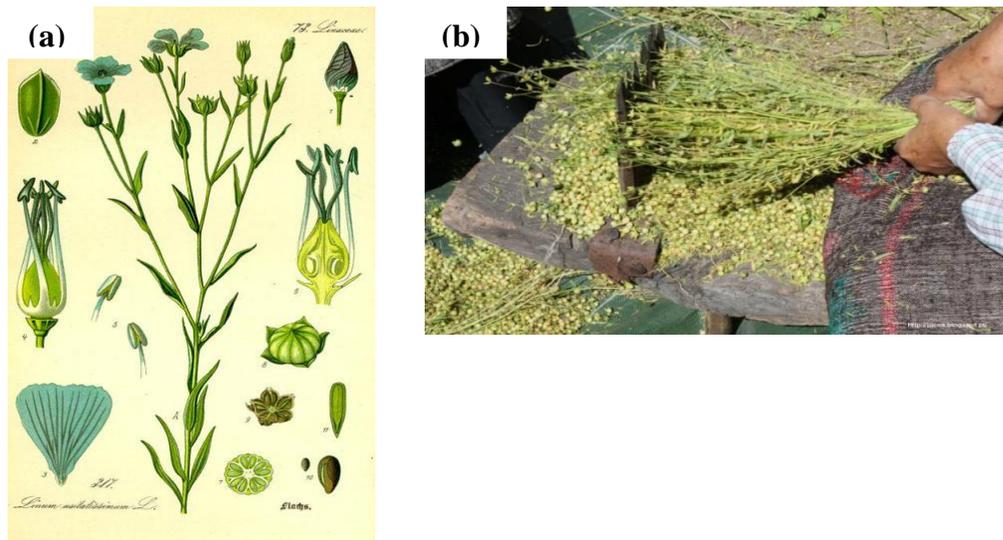
O óleo ou azeite de coco é um óleo vegetal conhecido também como manteiga de coco. É uma substância graxa que contém cerca de 90% de ácidos saturados extraídos mediante prensagem da polpa ou cerne dos cocos. Apresenta uso extensivo na indústria dos cosméticos (para elaboração de sabões e cremes) e também pode ser encontrado nas gastronomias de alguns países asiáticos. O teor de gordura saturada do óleo de coco é semelhante ao do leite humano, o que significa que ela é de fácil digestão, gerando energia rapidamente e efeito benéfico sobre o sistema imunológico (ARAÚJO, 2008).

1.6 Linhaça

O linho, ilustrado na Figura 10, é uma planta herbácea que chega a atingir um metro de altura e pertence à família das lináceas. Abrange certo número de subespécies, integradas

por botânicos com o nome de *Linum usitatissimum* L. Compõe-se basicamente de uma substância fibrosa, da qual se extraem as fibras longas para a fabricação de tecidos e de uma substância lenhosa. Produz sementes oleaginosas e a sua farinha é utilizada para cataplasmas de papas, usada para fins medicinais (RURAL SEMENTES, 2015).

Figura 10 – Linho



Legenda: (a) - planta e suas partes; (b) - processo de colheita do linho.
Fonte: GOOGLE IMAGES, 2015.

Não se conhece a data e o local em que o homem utilizou pela primeira vez as fibras flexíveis do linho para confeccionar tecido, tão pouco quando a planta começou a ser cultivada. Desde 2500 anos A.C. o linho era cultivado no Egito e o Livro de Moisés refere-se à perda de uma colheita de linho como uma “praga” ou desgraça, tal a sua importância na vida das populações (RURAL SEMENTES, 2015).

O linho é também mencionado no Antigo Testamento. As cortinas e o Véu do Tabernáculo e as Vestes de Arão como oficiante eram em “linho fino retorcido”. A túnica de Cristo era de linho sem costuras. A planta aparece, posteriormente, em certas regiões da Grécia Continental – onde o linho foi igualmente um dos mais importantes têxteis. Encontram-se hoje em dia quase exclusivamente na Europa. A Bélgica e os Países Baixos fornecem as melhores qualidades de linho. Outros países produtores que se destacam quanto ao volume produzido são a França, a Polônia, a antiga Tchecoslováquia e a Romênia (RURAL SEMENTES, 2015).

Plantam-se três tipos de linho (RURAL SEMENTES, 2015):

- Linho de fibras (linho para debulhar), para a obtenção de fibras têxteis;
- Linho da semente, para a obtenção de óleo de linhaça; e,
- Linho de cruzamento, conseguido pelo cruzamento do linho de fibras com o linho do óleo. Foi desenvolvido para dar um rendimento suficiente em ambos. A fibra, contudo, ainda não satisfaz as esperanças nela depositadas pela indústria.

A linhaça é a semente do linho e é muito utilizada na culinária, onde é consumida com casca. As sementes são utilizadas como complemento alimentar, sendo adicionadas em pães e bolos ou consumidas cruas. A humanidade tem consumido a semente de linhaça desde a Antiguidade e existem indícios de sua utilização desde 5.000 a.C., na Mesopotâmia. Dali, a linhaça se espalhou através da Europa, África, Ásia e, finalmente, América do Norte (RURAL SEMENTES, 2015).

O óleo de linhaça, quando extraído por solventes, pode ser utilizado em seu estado natural ou bruto, cozido, refinado ou clarificado. Desde o século XV, o óleo tem sido extensivamente usado em vernizes e em tintas. É também aplicado no tratamento da madeira e na fabricação do linóleo¹⁰, calefação de embarcações, para untar pelos de animais para melhorar seus aspectos em exposições, cosméticos para tratamento de pele, etc. Atualmente, é também usado em lubrificantes industriais, para o tratamento de produtos de couro e inibidor de ferrugem. Sua cor e odor característicos e sua maior secatividade fazem do óleo de linhaça um óleo diferenciado dentre os demais (FONSECA e YOSHIDA, 2009; DLUGOGORSKI *et al.*, 2012).

Além disso, o óleo de linhaça é rico em ômega 3, ômega 6 e ômega 9, revelando grande potencial como alimento funcional. O óleo de linhaça contém lignana, uma substância responsável pelo restabelecimento do hormônio sexual estrogênio, o qual cai bruscamente na menopausa. Seu consumo também auxilia na redução da pressão sanguínea em hipertensos e dos níveis de triglicérides e colesterol, previne o câncer e atua como coadjuvante no tratamento de doenças como artrite reumatoide, psoríase e esclerose múltipla (FONSECA e YOSHIDA, 2009; RURAL SEMENTES, 2015).

¹⁰O **linóleo** é uma espécie de tecido impermeável, feito de juta e untado com óleo de linhaça e cortiça em pó, usado no revestimento de pavimentos e como superfície de trabalho da linoleogravura, na forma de blocos de linóleo. Fonte: www.dicionarioaurelio.com

Como a linhaça é cultivada em diversas áreas do globo terrestre, incluindo Europa, América do Norte, América do Sul (especialmente a Argentina) e Ásia (particularmente a Índia), o óleo de linhaça, obtido pela prensagem das sementes, exibe uma variação natural na composição química, o que reflete as condições de crescimento, agronômicas e ambientais. Em particular, o efeito climático afeta a abundância de ácidos graxos insaturados no óleo – um clima mais frio aumenta o grau de insaturação (valor mais elevado para o índice de iodo) (DLUGOGORSKI *et al.*, 2012).

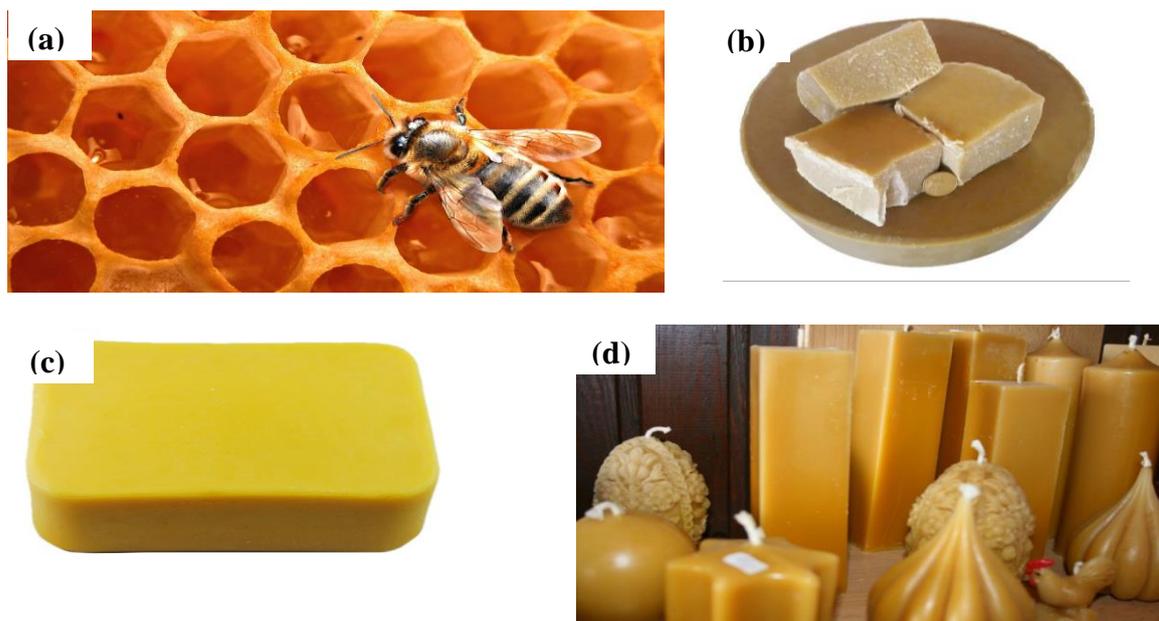
1.7 Cera de abelha

As ceras são ésteres formados por ácidos carboxílicos e álcoois de cadeia longa. A palavra cera (*wax* em inglês) vem do inglês arcaico *weax*, que significa “material do favo”. As ceras são comuns em organismos vivos. As penas dos pássaros são cobertas com ceras que as tornam impermeáveis. Alguns vertebrados secretam cera para manter a pele lubrificada e impermeável. Os insetos secretam uma camada de cera à prova de água do lado externo de seu exoesqueleto. Ceras também são encontradas nas superfícies de certas folhas e frutas, onde servem como proteção contra parasitas, além de minimizar a evaporação de água (SOLOMONS e FRYHLE, 2002; BRUICE, 2006a).

A cera das abelhas é, a seguir ao mel, um dos principais produtos resultantes da produção apícola. A cera é importante tanto para a qualidade do mel como também para a sanidade e produtividade das colônias de abelhas. Desta forma a produção, comercialização e utilização da cera com segurança e qualidade, torna-se vantajoso não só para a produtividade e qualidade do mel obtido, mas também para o apicultor (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

A cera de abelha, ilustrada na Figura 11, é um produto de consistência plástica, de cor amarelada, muito fusível, obtida através da coleta controlada dos favos de mel em apiários e/ou na natureza. Sua coloração varia conforme o tipo de abelha e a vegetação ao redor da colmeia, desde tonalidades de amarelo alaranjado, castanho esverdeado até cinza. O seu aroma é floral sendo também influenciado pela florada que a origina (GM CERAS, 2015).

Figura 11 – Cera de abelha



Legenda: (a) - favos de mel e produção da cera de abelha; (b) - pedaços de cera de abelha bruta; (c) - tablete de cera de abelha beneficiada; (d) - eExemplo de aplicação da cera de abelha como velas.
Fonte: GOOGLE IMAGES, 2015.

A cera de abelha é essencial para o desenvolvimento da criação, para o armazenamento do mel e pólen, para a regulação da temperatura da colônia e na discriminação de odores da colônia. As obreiras com idades compreendidas entre os 12 e os 18 dias são as principais responsáveis pela produção da cera. Neste período de tempo as suas glândulas cerígenas atingem o máximo da sua produção. A cera é segregada por oito glândulas cerígenas, situadas duas a duas nos quatro últimos esternos da parte ventral do abdômen da obreira. Cada placa ou escama de cera produzida por uma abelha pesa cerca de 0,008 gramas. É estimado que para produzir 1 kg de cera é necessário o consumo de 7 kg de mel pelas obreiras, ou seja, cerca de 15% do mel consumido em 1 ano (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

As escamas de cera, produzidas nas glândulas cerígenas, são transportadas pelas patas até à boca da obreira onde sofrem um processo de “*mastigação*”. Durante este processo são adicionadas proteínas que promovem a dureza do favo de cera. Para que a obreira tenha a capacidade de moldagem da cera são necessárias umidade e temperatura. A umidade é obtida através da respiração da colônia e da desidratação do néctar no interior da colmeia, o que é suficiente para 1 quilo de cera possuir 0,2% de água. A temperatura necessária para a moldagem do favo é obtida da própria abelha através do seu metabolismo. A temperatura ideal para a moldagem é de 35°C, sendo necessário o dobro da energia requerida pela obreira a 25°C para realizar o mesmo trabalho. Ao longo do tempo, os favos vão ficando impregnados da própolis, das fezes das larvas, de pólen e de fibras sedosas produzidas pela larva o que lhe confere rigidez. A introdução destas substâncias na cera promove as diferentes cores de ceras (mesmo após a sua moldagem e sem branqueamento) e a rigidez dos favos (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

As propriedades da cera natural são conhecidas desde os primórdios da humanidade. Os egípcios, há mais de 6.000 anos, utilizavam a cera de abelha no processo de embalsamento de suas múmias, inclusive, foram encontrados blocos de cera inalterados em túmulos egípcios e em navios naufragados. Como a cera possui oxidação lenta, dura por muito tempo, desde que não seja atacada por traças da cera ou exposta a altas temperaturas. A palavra *múmia*, não é precisamente de origem egípcia e sim da palavra *moum* de origem persa, que significa cera (BARROS; NUNES; COSTA, 2009; GM CERAS, 2015).

Entre os romanos fazia-se o uso da cera para modelar o perfil humano. Além disso, os romanos eram conhecidos por fabricar frutas de cera que eram impossíveis de serem diferenciadas das originais. Praticamente todos os povos da Antiguidade usavam cera nas cerimônias religiosas. A cera de abelha era também usada, dentre outras aplicações, como pagamento de tributos, taxas e multas. Em 181 d.C., a cidade de Córsega (uma ilha ao sul da França) pagava a Roma 38 toneladas de cera a título de tributos (BARROS; NUNES; COSTA, 2009; GM CERAS, 2015).

Na Idade Média, tabletes de madeira cobertos com cera eram utilizados para correspondência e inscrições provisórias. Para escrever utilizava-se um instrumento de metal afiado de um lado e largo e achatado do outro, que seria para apagar. Na Igreja pode simbolizar a carne de Cristo, e durante as cerimônias religiosas eram utilizadas velas fabricadas de cera; o pavio simboliza a alma de Cristo, e a chama a divindade. Tanto o mel quanto a cera são considerados alimentos sagrados (BARROS; NUNES; COSTA, 2009; GM CERAS, 2015).

A cera é utilizada também na medicina, entrando na composição de pomadas, unguentos e emplastos. Mascar cera estimula a salivação, facilitando a digestão, pois estimula as atividades secretórias e motrizes do estômago, ao mesmo tempo em que elimina o tártaro dos dentes e fortifica a gengiva. As populações tradicionais indígenas e não indígenas como os quilombolas, fazem uso deste recurso para combate natural de pragas, benzimentos, rituais e artesanato, constituindo um traço cultural significativo. O povo Pankararê, por exemplo, utiliza a cera da abelha africanizada (“abeia oropa”) e da abelha branca (“abeia branca”), como substituto a produtos industrializados. As ceras são utilizadas também na impermeabilização de vasos, cestos, barcos, tecidos ou como combustível para lamparinas (BARROS; NUNES; COSTA, 2009; SAMPAIO *et al.*, 2009).

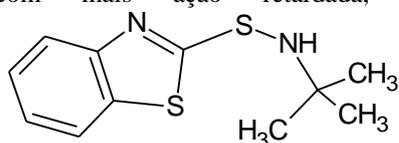
2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os reagentes e substâncias utilizados nesta Dissertação são descritos abaixo:

- Acelerador orgânico¹¹, *N-terc*-butil-benzotiazil-2-sulfenamida (TBBS). Fabricante: Nord Chemie Com. de Prod. Químicos Ltda. Usado como recebido. Quantidade para as análises doada gentilmente pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
- Ácido esteárico puríssimo (origem animal) comprado junto à Silab Distribuidora Comercial Produtos Hospitalares Limitada. Fabricante: Isofar Indústria e Comércio Ltda. Usado como recebido.
- Enxofre puríssimo comprado junto à Silab Distribuidora Comercial Produtos Hospitalares Limitada. Fabricante: Isofar Indústria e Comércio Ltda. Usado como recebido.
- Óxido de zinco em pó, P.A, comprado junto à Silab Distribuidora Comercial Produtos Hospitalares Limitada. Fabricante: Isofar Indústria e Comércio Ltda. Usado como recebido.
- Óleo de amendoim (prensado a frio, não refinado, extra virgem) comprado no comércio local de Nova Friburgo. Fabricante: Pazze Indústria de Alimentos Ltda – endereço eletrônico: <http://www.pazze.com.br/brasil>. Usado como recebido.
- Óleo de coco, extra virgem, comprado no comércio local de Nova Friburgo. Fabricante: Boa forma. Usado como recebido.

¹¹Nome comercial: Acelerador de vulcanização Santocure NS. É um acelerador de vulcanização com ação retardada, curto tempo de cura, possui notáveis características antiabrasivas e grande segurança no seu processamento. Muito utilizado em todos os tipos de borrachas e pneus. O produto é um excelente acelerador com mais ação retardada, com alta taxa de cura. Fonte: www.nordchemie.com.br.



- Óleo de linhaça dourada (extração a frio, extra virgem), comprado no comércio local de Nova Friburgo. Fabricante: Farinhas Integrais Cisbra Ltda – endereço eletrônico: <http://www.cisbra.com.br>. Usado como recebido.
- Cera de abelha produzida por abelhas africanizadas (poli-híbridos do cruzamento da abelha africana *Apis mellifera scutellata* com a abelha europeia *Apis mellifera caucásica*). A cera foi obtida mediante doação do Sítio Pé da Serra, localizado em São Pedro da Aldeia, Rio de Janeiro, RJ. De acordo com informações do apicultor, a cera foi derretida em uma panela, coada em peneira para retirada de impurezas e conformada em uma vasilha não tendo sido retirada a própolis. A cera foi usada como recebida, ou seja, não houve posterior tratamento físico-químico.

Na Figura 12 estão ilustrados os diferentes reagentes e substâncias usadas no desenvolvimento experimental da Dissertação.

Figura 12 – Reagentes e substâncias empregados



Legenda: da esquerda para a direita: (a) - óleos vegetais: óleo de amendoim, óleo de coco e óleo de linhaça dourada; (b) – reagentes: ácido esteárico, óxido de zinco e enxofre; (c) - cera de abelha, na foto da direita pode ser percebido a própolis misturada à cera (pontos escuros na matriz amarelada).

Fonte: O autor, 2015.

Uma ressalva que deve ser feita é a existência de duas linhaças diferentes no mercado - a linhaça dourada e a linhaça marrom. A diferença entre elas é a proveniência. A linhaça marrom é cultivada nas regiões mediterrâneas e também no Brasil, onde o clima é mais quente. Por sua vez, a linhaça dourada é pouco produzida no Brasil, pois exige climas frios para o cultivo, sendo importada, em sua maioria, do Canadá. Quanto ao valor nutricional, ambas são equivalentes (VIDA INTEGRAL, 2015).

2.2 Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e da cera de abelha

As propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e da cera de abelha usados nesta Dissertação não foram determinadas em laboratório. Assim sendo, os dados apresentados a seguir, os quais foram dispostos em Tabelas, assim como quaisquer outras informações, provêm dos fabricantes e/ou foram encontrados na literatura técnica. Na Tabela 1 encontra-se a composição química dos óleos comestíveis citados nesta Dissertação.

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos obtida pela hidrólise dos óleos comuns

Óleo vegetal	Composição média dos ácidos graxos (%mol)											
	Saturados ¹								Insaturados ²			
	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₆	*C ₁₈	**C ₁₈	***C ₁₈
Amendoim							7-12	2-6		30-60	20-38	
Coco		0-1	5-7	7-9	40-50	15-20	9-12	2-4	0-1	6-9	0-1	
Linhaça							4-7	2-4		14-30	14-25	45-60

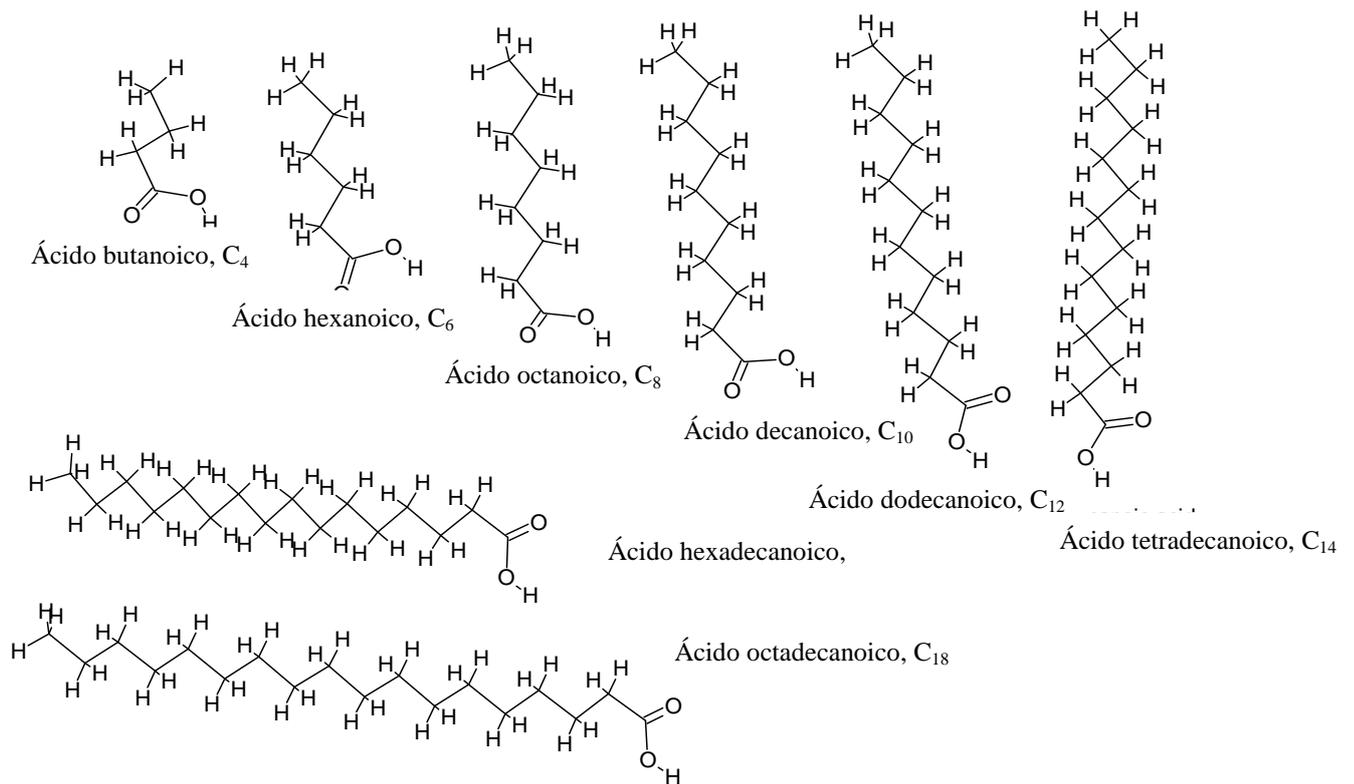
Legenda (¹) – saturados: (C₄) - ácido butírico, P.F. = -7,9°C; (C₆) - ácido caproico, P.F. = -3°C; (C₈) - ácido caprílico, P.F. = 16-17°C; (C₁₀) - ácido cáprico, P. F. = 31°C; (C₁₂) - ácido láurico, P.F. = 44-46°C; (C₁₄) - ácido mirístico, P.F. = 54°C; (C₁₆) - ácido palmítico, P.F. = 63°C; (C₁₈) - ácido esteárico, P.F. = 70°C.

Legenda (²) – insaturados: (C₁₆) - ácido palmitoleico, P.F. = 32°C; (*C₁₈) - ácido oleico, P.F. = 4°C; (**C₁₈) - ácido linoleico, P.F. = -5°C; (***)C₁₈) - ácido linolênico, P.F. = -11°C.

Fonte: SOLOMONS; FRYHLE, 2002.

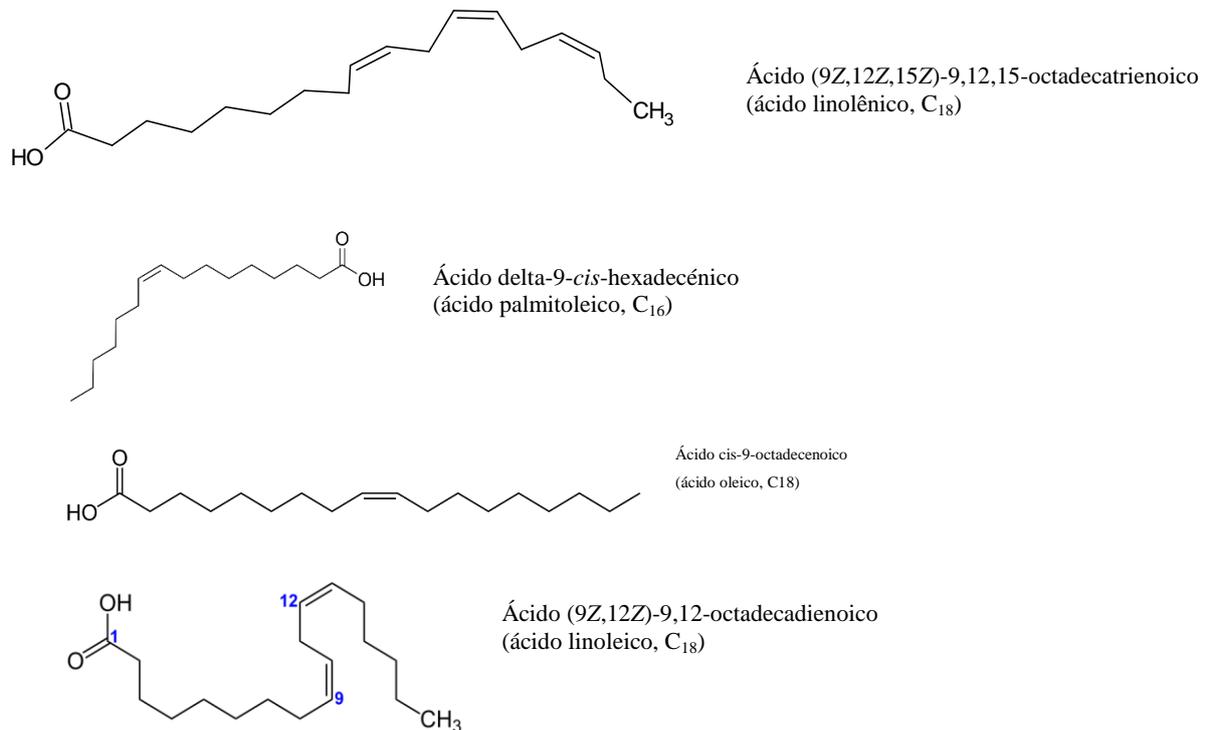
Nas Figuras 13 e 14 estão representadas as estruturas químicas para os ácidos graxos saturados e para os ácidos graxos insaturados, respectivamente.

Figura 13 - Estruturas químicas dos ácidos graxos saturados



Fonte: O autor, 2015.

Figura 14 - Estruturas químicas dos ácidos graxos insaturados



Fonte: adaptado de GOOGLE IMAGES, 2015.

Uma referência mais completa, particularmente, sobre as características físico-químicas dos óleos de amendoim e linhaça encontra-se na Tabela 2. Na Tabela 3 encontra-se a composição química do óleo de amendoim em mais detalhes.

Tabela 2 - Especificações técnicas do óleo de amendoim e do óleo de linhaça – características físico-químicas

Linhaça	Amendoim	Óleo vegetal
0,924 – 0,930	0,911 - 0,914	<i>Peso específico (25 °C, g/cm³)</i>
1,477 – 1,482	1,460 - 1,465	<i>Índice de refração¹ (25 °C)</i>
170 - 203	80 - 106	<i>Índice de iodo (g I₂/ 100 g)</i>
188 - 196	187 - 196	<i>Índice de saponificação (mg KOH / g)</i>
0,1 - 2	< 1	<i>Matéria insaponificável (%)</i>
<0,15	< 0,3	<i>Acidez² (óleo refinado) (g ácido oleico / 100 g)</i>
	< 10,0	<i>Índice de peróxido³ (meq / kg)</i>

Fonte: CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA, 2015.

Legenda: (1) - índice de refração¹²; (2) - 2O índice de acidez¹³; (3) – índice de oxidação¹⁴.

¹² O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, ou seja, número de ligações simples presentes na molécula. Porém, este método é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta conforme aumenta o número de ligações duplas e também com o aumento da massa molecular dos ácidos graxos. Para determinar o índice de refração é utilizado o refratômetro. Esse método é aplicável a todos os óleos normais e gorduras líquidas. Fonte: PORTAL EDUCAÇÃO, 2015.

¹³ O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. O índice de acidez elevado indica, portanto, que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos livres. Por este motivo, o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração dos óleos que são fornecidos ao consumo. Fonte: PORTAL EDUCAÇÃO, 2015.

¹⁴ Uma das principais formas de deterioração dos óleos consiste na oxidação, que ocorre quando o oxigênio atmosférico acaba sendo dissolvido no óleo e reage com os seus constituintes (ácidos graxos insaturados) - quanto maior o grau de instauração, mais reativos com o oxigênio serão. Esta oxidação é responsável pelo aparecimento de alguns sabores e odores estranhos nos alimentos, tornando suas características sensoriais rejeitáveis pelos consumidores, além de danificar a qualidade nutricional e, possivelmente, produzir substâncias tóxicas. Dentre alguns métodos para avaliar os níveis de oxidação dos óleos e gorduras está o índice de peróxido. O IPI (índice de peróxido) é a quantidade de peróxidos (expressa em miliequivalentes de oxigênio ativo por

Tabela 3 - Especificação técnica do óleo de amendoim - composição química

Óleo vegetal	Ácidos graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
Amendoim	Outros ácidos	C < 14	< 0,4
	Ácido Mirístico	C14:0	< 0,6
	Ácido Palmítico	C16:0	6,0 – 16,0
	Ácido Palmitoleico	C16:1	< 1,0
	Ácido Margárico	C17:0	< 0,1
	Ácido Heptadecenoico	C17:1	< 0,1
	Ácido Esteárico	C18:0	1,3 – 6,5
	Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	35,0 – 72,0
	Ácido Linoleico (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 Eicosenoico	C20:1	0,5 – 2,1
	Ácido Behênico	C22:0	1,0 – 5,0
	Ácido Erúcico	C22:1	< 0,3
Ácido Lignocérico	C24:0	0,5 – 3,0	

Fonte: CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA, 2015.

Quanto à cera de abelha, a composição é bastante complexa, sendo constituída por uma mistura de substâncias de caráter lipídico e, portanto, bastante hidrofóbico. A composição da cera de abelha depende em parte das subespécies de *Apis mellifera*, da idade da cera, e das condições climáticas da sua produção. Esta variação ocorre principalmente na quantidade relativa dos diferentes componentes presentes do que propriamente na sua natureza. A mistura inclui hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, monoésteres, diésteres, triésteres, hidroximonoésteres, hidroxipoliésteres, monoésteres de ácidos graxos, poliésteres

quilograma, 1.000 g, da amostra) que ocasionam a oxidação do iodeto de potássio, com a solução problema dissolvida em ácido acético e clorofórmio. Este índice nos fornece o grau de oxidação em que a gordura ou o óleo se encontram. É um método de titulação indireta, onde o iodeto é oxidado a iodo pelos peróxidos liberados como subprodutos da oxidação lipídica. O iodo liberado é estequiometricamente relacionado ao teor de ácidos graxos, sendo assim, titula-se este iodo em presença do amido (indicador) com tiosulfato de sódio. Sob altas temperaturas, a velocidade da formação dos peróxidos é menor que a sua decomposição. Sendo assim, a medida do índice de peróxido sofre um limite pela temperatura, pois a sua decomposição em produtos secundários pode mascarar o grau de oxidação sofrido, gerando um falso resultado. Geralmente, admite-se que o índice de peróxido não ultrapasse o valor de 10. Fonte: PORTAL EDUCAÇÃO, 2015.

de ácidos graxos e alguns componentes não identificados (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

Cada família de compostos químicos presente é constituída por uma série homóloga, diferindo entre si no tamanho da cadeia por dois átomos de carbono. Na família dos hidrocarbonetos encontram-se dois grupos de compostos mais abundantes, os alcanos e os alcenos. Dentre os alcanos, os mais abundantes são moléculas lineares apresentando um número ímpar de átomos de carbono - 23 a 31 átomos. Encontram-se presentes também alcanos com um número par de átomos de carbono, mas com uma abundância relativa muito mais baixa, sendo estes provenientes maioritariamente de fontes exógenas. Os alcenos mais abundantes são também moléculas com um número ímpar de átomos de carbono, maioritariamente com 27 a 39 átomos, com uma dupla ligação *cis* na posição 10. O conteúdo de hidrocarbonetos na cera de *A. melífera* varia entre 14 a 16%, sendo o alcano com 27 átomos de carbono o mais abundante (> 5%) (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

Os ácidos graxos livres representam 12-15% da cera de abelha, sendo esta família de compostos constituídos por ácidos graxos de cadeia linear com um número par de átomos de carbono, na sua maioria por 20 a 36 átomos de carbono. O ácido graxo mais abundante na cera de abelha é o ácido tetracosanoico¹⁵, representando aproximadamente 6% da cera de abelha (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

Os monoésteres são os constituintes mais abundantes da cera de abelha, representando cerca de 41% do seu peso. Os monoésteres na cera são maioritariamente constituídos por ésteres do ácido palmítico (C16:0) com álcoois saturados de cadeia longa, com 38 a 52 átomos de carbono, e por ésteres do ácido oleico (C18:1) com álcoois saturados, com 46 a 54 átomos de carbono. Os ésteres mais abundantes na cera de abelha são os ésteres com 40 átomos de carbono (12%). Um outro grupo de monoésteres, com uma estrutura significativamente diferente da dos anteriores, são os designados hidroxiésteres. Este grupo de compostos é constituído por ésteres de álcoois de cadeia longa esterificados com um hidroxíácido, principalmente o ácido 15-hidroxipalmítico, ou por ésteres do ácido palmítico com o grupo álcool primário de dois (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

Outro conjunto de ésteres presentes na cera de abelha são os diésteres normalmente constituídos por 54 a 64 átomos de carbono. Estes podem ser divididos em dois outros grupos:

¹⁵O ácido lignocérico ou ácido tetracosanoico é um ácido graxo saturado de cadeia linear com 24 átomos de carbono na fórmula, C₂₃H₄₇COOH. O ácido lignocérico é um subproduto da produção de lignina. Ponto de fusão: 84 °C. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/acido_lignoceric.

diésteres de diois ou hidroxíésteres acilados. No total este grupo de compostos representa cerca de 7% da cera de abelha (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

Na cera de abelha estão também presentes pequenas quantidade de álcoois graxos (0,6%), sendo o mais abundante o álcool constituído por 33 átomos de carbono (0,3%). Para além destes compostos maioritários, a cera contém outros componentes minoritários entre os quais proteínas, introduzidas no processo de mastigação da cera pelas abelhas e que inclui lipases, compostos fenólicos e terpenos derivados do própolis e pólen. A concentração destes componentes minoritários nas ceras de abelha, que podem contabilizar até 5% do peso da cera, é dependente da espécie de abelha que produz a cera, da flora predominante de que as abelhas se alimentam e das variações na vegetação durante o ano (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

De acordo com a idade da cera, verifica-se um aumento significativo no conteúdo de alcenos como também um aumento significativo no teor de alcadienos e alcanos ramificados e uma diminuição no conteúdo de monoésteres insaturados (11 para 9,5%), hidroximonoésteres (7,9% para 6,4%), e ésteres totais (57% para 48%). Estas alterações na composição das ceras com diferentes idades são parcialmente devido aos processos físico-químicos de volatilização diferencial dos diferentes componentes da cera com diferentes tamanhos de cadeia de carbono. Verifica-se também que as ceras escuras apresentam um teor de hidrocarbonetos saturados com um número par de átomos de carbono (C22-C32) significativamente superior ao encontrado na cera branca. Este maior conteúdo em hidrocarbonetos com um número par de átomos de carbono está relacionado com a incorporação dos alcanos das cutículas das abelhas na cera (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

2.3 Análise térmica das substâncias

As amostras submetidas às análises térmicas foram preparadas no Laboratório de Química dos Materiais (IPRJ / UERJ). Utilizou-se para a *pesagem* uma balança digital de duas casas e potes plásticos individuais, rotineiramente usados em exames clínicos. Em cada pote foram *pesados*, aproximadamente, 5 gramas de cada amostra em particular.

Os potes foram numerados de acordo com a seguinte codificação e, posteriormente, enviados para a análise:

- Amostras individuais:
 - ✓ Pote 01: Acelerador orgânico, TBBS
 - ✓ Pote 02: Ácido esteárico
 - ✓ Pote 03: Óxido de zinco
 - ✓ Pote 04: Enxofre
 - ✓ Pote 05: Óleo de amendoim
 - ✓ Pote 06: Óleo de coco
 - ✓ Pote 07: Óleo de linhaça
 - ✓ Pote 08: Cera de abelha

- Amostras combinadas em pares – os potes foram preparados usando-se uma proporção em massa de 1:1 entre as substâncias combinadas. Após a *pesagem*, as amostras foram homogeneizadas através de mistura física, por 5 minutos, com auxílio de espátula metálica:
 - Interação com o óxido de zinco
 - ✓ Pote 09: Óxido de zinco / Ácido esteárico
 - ✓ Pote 10: Óxido de zinco / Enxofre
 - ✓ Pote 11: Óxido de zinco / Óleo de amendoim
 - ✓ Pote 12: Óxido de zinco / Óleo de coco
 - ✓ Pote 13: Óxido de zinco / Óleo de linhaça
 - ✓ Pote 14: Óxido de zinco / Cera de abelha
 - ✓ Pote 15: Óxido de zinco / TBBS

 - Intersação com o acelerador
 - ✓ Pote 17: TBBS / Ácido esteárico
 - ✓ Pote 18: TBBS / Óleo de amendoim
 - ✓ Pote 19: TBBS / Óleo de coco
 - ✓ Pote 20: TBBS / Óleo de linhaça
 - ✓ Pote 21: TBBS / Cera de abelha

Interação com o enxofre

- ✓ Pote 22: Enxofre / Óleo de amendoim
 - ✓ Pote 23: Enxofre / Óleo de coco
 - ✓ Pote 24: Enxofre / Óleo de linhaça
 - ✓ Pote 25: Enxofre / Cera de abelha
- Amostras combinadas em trios - os potes foram preparados usando-se uma proporção em massa de 1:1:1 entre as substâncias combinadas. Após a *pesagem*, as amostras foram homogeneizadas através de mistura física, por 5 minutos, com auxílio de espátula metálica:
 - ✓ Pote 26: Óxido de zinco / Enxofre / Ácido esteárico
 - ✓ Pote 27: Óxido de zinco / Enxofre / Óleo de amendoim
 - ✓ Pote 28: Óxido de zinco / Enxofre / Óleo de coco
 - ✓ Pote 29: Óxido de zinco / Enxofre / Óleo de linhaça
 - ✓ Pote 30: Óxido de zinco / Enxofre / Cera de abelha
 - ✓ Pote 31: Óxido de zinco / TBBS / Ácido esteárico
 - ✓ Pote 32: Óxido de zinco / TBBS / Óleo de amendoim
 - ✓ Pote 33: Óxido de zinco / TBBS / Óleo de coco
 - ✓ Pote 34: Óxido de zinco / TBBS / Óleo de linhaça
 - ✓ Pote 35: Óxido de zinco / TBBS / Cera de abelha
- Amostras combinadas em quartetos - os potes foram preparados usando-se uma proporção em massa de 1:1:1:1 entre as substâncias combinadas. Após a *pesagem*, as amostras foram homogeneizadas através de mistura física, por 5 minutos, com auxílio de espátula metálica:
 - ✓ Pote 36: Óxido de zinco / TBBS / Ácido esteárico / Enxofre
 - ✓ Pote 37: Óxido de zinco / TBBS / Óleo de amendoim / Enxofre
 - ✓ Pote 38: Óxido de zinco / TBBS / Óleo de coco / Enxofre
 - ✓ Pote 39: Óxido de zinco / TBBS / Óleo de linhaça / Enxofre
 - ✓ Pote 40: Óxido de zinco / TBBS / Cera de abelha / Enxofre

Todos os potes foram usados para a análise através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) a fim de se investigar as possíveis transformações das substâncias

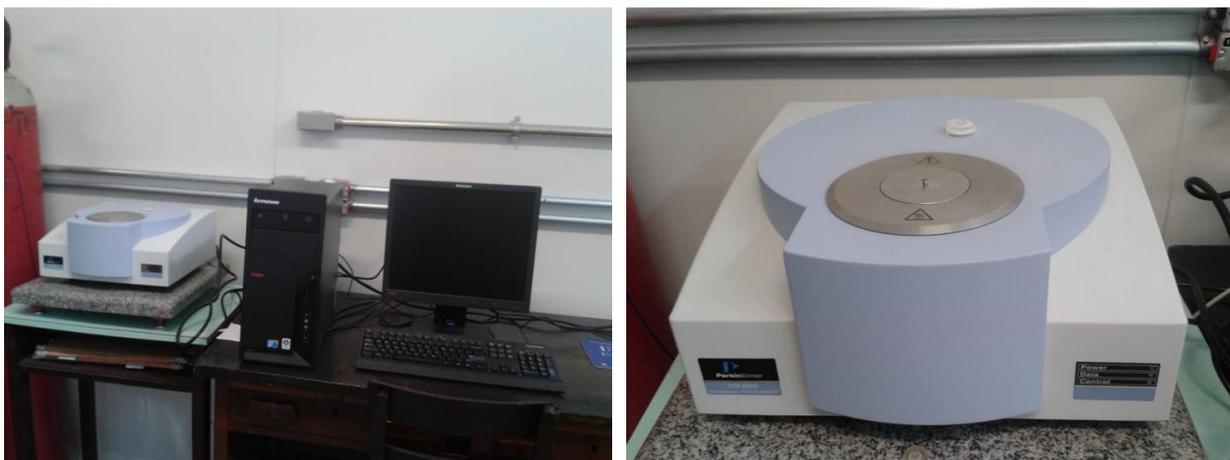
individuais e as eventuais interações entre as mesmas, conforme o mecanismo de vulcanização citado no item **I.2** desta Dissertação.

Os potes numerados como 02, 05, 06, 07 e 08 foram também utilizados para a análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) a fim de se investigar a estabilidade térmica e a cinética de degradação termo-oxidativa das substâncias.

Tanto na análise por TG/DTG quanto para a análise por DSC, o mesmo equipamento foi utilizado – o Perkin Elmer, modelo STA-6000, Simultaneous Thermal Analyzer, o qual se encontra no Laboratório de Biomateriais (IPRJ / UERJ). Na Figura 15 há uma ilustração do equipamento.

Os termogramas gerados pelas análises de TG/DTG e DSC foram interpretados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento supracitado.

Figura 15 - Equipamento de análise térmica (TG/DTG e DSC)



Fonte: O autor., 2015.

A análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdido ou ganho (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001a).

A velocidade de variação de massa em função da temperatura ($\frac{dm}{dT}$) ou do tempo ($\frac{dm}{dt}$), denominada termogravimetria derivativa (DTG), é muito útil nos casos em que o

registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais. Além disso, há fatores que afetam as curvas de degradação tais como (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001a):

- Amostra: a análise é afetada pela massa, volume e forma física da amostra;
- Sonda: a forma e a natureza da sonda têm influência na análise;
- Atmosfera da câmara: tipo, natureza e pressão do gás, tanto o de arraste como aquele ao redor da amostra, constituem fatores que afetam o resultado da análise;
- Condições operacionais: velocidade de variação da temperatura (aquecimento ou resfriamento), tamanho e geometria do cadinho e posicionamento do sensor (termopar) produzem efeitos que têm influência no processo ou detecção da decomposição.

As condições escolhidas para a análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) foram:

- ✓ Atmosfera usada: atmosfera oxidativa (ar). Em presença de nitrogênio, N₂, que é um gás inerte, a amostra é termicamente mais estável que sob atmosfera de ar. Porém, o ar foi selecionado em função das condições reais encontradas no processamento de artefatos de borracha. Fluxo de ar: 20 ml/min.
- ✓ Velocidade de aquecimento: 5°C/min;
- ✓ Material do cadinho ou porta amostra: porcelana, o qual era o único tipo de cadinho que se encontrava disponível para o modelo de equipamento usado;
- ✓ Quantidade de amostra: entre 10,000 e 10,800 mg
- ✓ Faixa de varredura de temperatura: 30°C - 600°C

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base das técnicas conhecidas como análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Alguns autores tendem a tratar as técnicas de DTA e DSC como duas técnicas distintas e independentes. Entretanto, a

literatura básica de análise térmica apresenta a seguinte relação entre as duas: o método de análise térmica diferencial (DTA) aplicado à medida de calor é denominado calorimetria exploratória diferencial (DSC) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001b).

As condições escolhidas para a análise de DSC foram:

- ✓ Atmosfera usada: atmosfera oxidativa (ar) com fluxo de 20 mL/min.
- ✓ Velocidade de aquecimento: 5°C/min;
- ✓ Material do cadinho ou porta amostra: porcelana, o qual era o único tipo de cadinho que se encontrava disponível para o modelo de equipamento usado;
- ✓ Quantidade de amostra: entre 10,000 e 10,800 mg
- ✓ Faixa de varredura de temperatura: 30°C - 200°C
- ✓ Calibração da temperatura do forno: Indio (In)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estabilidade térmica dos óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico

O termo *degradação* pode ser definido de maneira abrangente como qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema. A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termo-hidrolítica, termo-oxidativa, foto-oxidativa, etc (RABELLO, 2000).

A ruptura de ligações químicas devido puramente ao efeito da temperatura (degradação térmica) ocorre em ausência de oxigênio e resulta da energia térmica adicionada ser superior à energia das ligações intramoleculares. A degradação termo-oxidativa é a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes, iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante o uso (normalmente em temperaturas elevadas) ou, mais frequentemente, durante o processamento. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis presentes na molécula (RABELLO, 2000).

Os lipídios são compostos de origem biológica que dissolvem em solventes apolares, tais como o clorofórmio e o éter dietílico. O nome lipídio vem da palavra grega, *lipos*, que significa gordura. Diferente dos carboidratos e das proteínas, que são definidos em termos de suas estruturas, os lipídios são definidos pela operação física que usamos para isolá-los. Portanto, não é surpreendente que os lipídios incluam uma variedade de tipos estruturais constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídios¹⁶, fosfolipídios¹⁷, esteróis¹⁸ e outras substâncias. A maior parte destes constituintes

¹⁶Os glicolípídeos são lípídeos anfipáticos, contendo uma porção hidrofílica, geralmente referida como grupo cabeça polar (PHG - "polar head group") que é composta por unidades de carboidratos, de onde origina seu nome (o prefixo "glico" faz menção à presença de carboidratos). Sua porção lipídica é referida como cauda hidrofóbica, geralmente constituída de cadeias alifáticas de ácidos graxos. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/glicolipidio>.

¹⁷Os fosfolípídeos são lípídeos que contêm ácido fosfórico como mono ou diéster. São constituídos por uma molécula de glicerol, duas (ou uma) cadeias de ácidos graxos (uma saturada e uma insaturada), um (ou dois) grupo fosfato e uma molécula polar ligada a ele. São moléculas anfipáticas, isto é, possuem uma cabeça constituída pelo grupo fosfato que é polar ou hidrofílica (tem afinidade por água) e uma cauda constituída pelas cadeias de ácidos graxos apolar ou hidrofóbica, isto é que repele a água. Essa característica é fundamental para estabelecer uma interface entre o meio intracelular e o meio extracelular. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/fosfolipidio>.

¹⁸Os esteróis são esteroides com 27 a 29 átomos de carbono. Sua estrutura química deriva do ciclopentanoperidrofenantreno ou esterano - cuja contém molécula de 17 átomos de carbono, dispostos em três

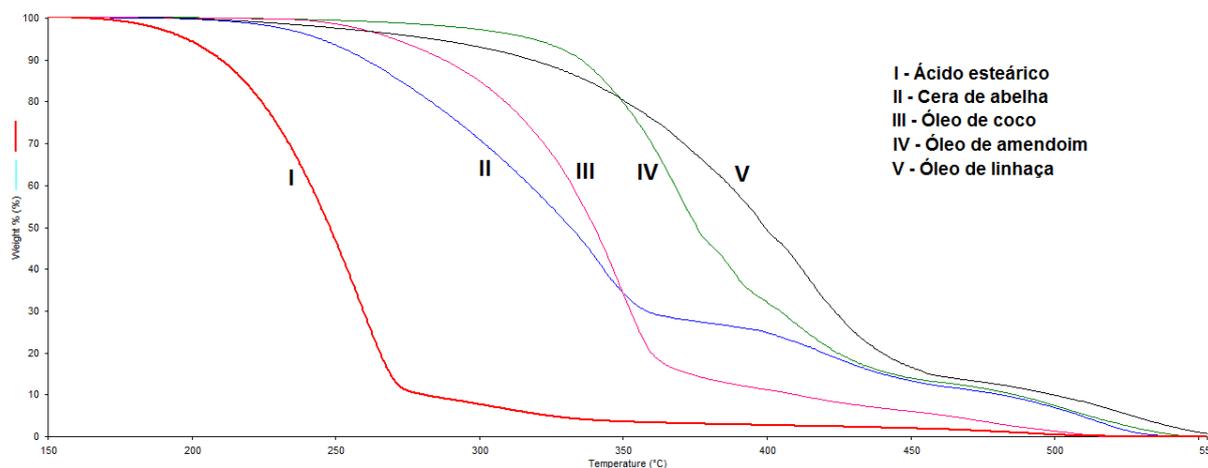
é oxidável em diferentes graus, sendo que os ácidos graxos insaturados são as estruturas mais susceptíveis ao processo oxidativo (RAMALHO e JORGE, 2006).

Desta forma, a possível aplicação dos óleos vegetais – amendoim, linhaça e coco – e da cera de abelha como ativadores do processo de vulcanização substituindo o ácido esteárico envolveu inicialmente a análise da estabilidade térmica, ou seja, verificar se os óleos e/ou a cera serão passíveis de degradação termo-oxidativa quando usados nas temperaturas usuais de vulcanização (140°C - 180°C).

Neste sentido, as técnicas termoanalíticas são instrumentos de grande importância tanto na identificação e caracterização de substâncias químicas, quanto nos estudos da cinética e mecanismo de reações químicas (CHRISSAFIS, 2009).

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os termogramas da análise termogravimétrica (TG) e os termogramas obtidos pela aplicação da termogravimetria derivativa (DTG), em atmosfera de ar sintético, respectivamente.

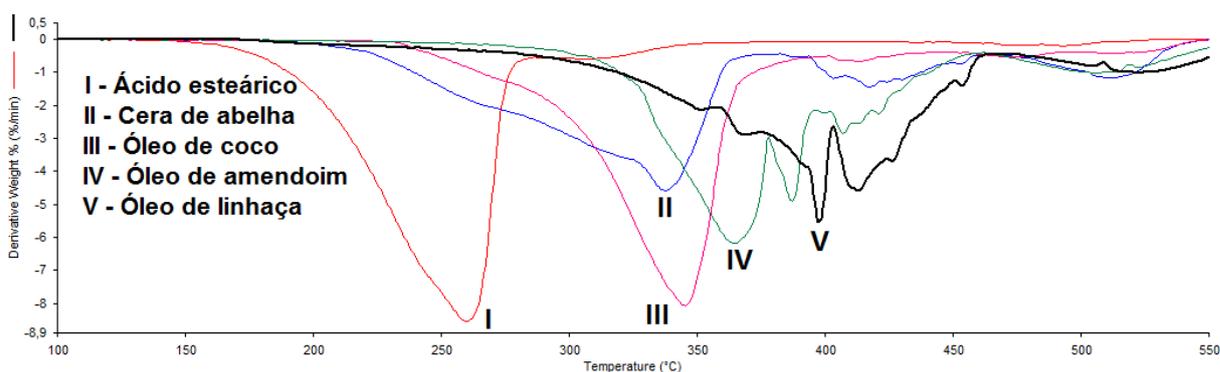
Figura 16 - Termogramas obtidos pela TG dos diferentes ativadores



Fonte: O autor, 2015.

anéis hexagonais e um pentagonal. Nos esteróis, há uma cadeia adicional lateral de oito ou mais átomos de carbono, ligada ao carbono-17, e um grupo álcool ou hidroxila (-OH), ligada ao carbono-3. Essas substâncias são encontradas em abundância nos organismos vivos, principalmente em animais e em algumas algas vermelhas. São solúveis em solventes orgânicos e têm um elevado ponto de fusão. O esterol propriamente dito é um álcool secundário, no qual uma hidroxila está ligada a um composto tetracíclico. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/esterol>.

Figura 17 - Termogramas obtidos pela DTG dos diferentes ativadores



Fonte: O autor, 2015.

Com o auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM®, versão 10.1, os dados dos principais eventos térmicos registrados para cada substância são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados da análise termogravimétrica (TG / DTG) dos óleos vegetais, da cera de abelha e do ácido esteárico

Ativador	$T_{onset} (°C)^1$	$T_{endset} (°C)^1$	$T_{pico} (°C)^2$	Perda de massa aproximada (%) ¹
Ácido esteárico	215,8	272,4	260,1	88,2
Cera de abelha	246,8	358,8	337,7 417,5	70,3
Óleo de coco	295,3	362,9	345,4	82,7
Óleo de amendoim	336,6	377,5	365,0 387,0	52,6
Óleo de linhaça	310,0	399,6	397,3 413,0	52,0

Legenda: (1) - Parâmetros determinados apenas no primeiro estágio de degradação térmica com auxílio do programa de análise térmica; (2) - Picos de eventos térmicos significantes registrados na curva de termogravimetria derivativa (DTG), segundo o programa de análise térmica. Após a determinação de um limite de ruído em unidades do eixo Y, o programa Pyris Thermal AnalysisTM® discrimina entre o ruído da linha de base e picos. Se a diferença vertical entre o ponto de inflexão nos bordos anterior e posterior do pico e a parte superior do pico exceder o limiar de ruído, então, o programa irá reconhecer o início de um potencial de pico. Quanto menor o valor limite de ruído, mais sensível é a detecção de picos.

Fonte: O autor, 2015.

Através da análise das Figuras 16 e 17 e dos dados da Tabela 4, as seguintes observações preliminares podem ser feitas:

- Todas as substâncias – óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico – exibiram o início da degradação termo-oxidativa (T_{onset}), considerando as condições experimentais adotadas, acima de 200°C. A ordem crescente de estabilidade foi dada por: ácido esteárico < cera de abelha < óleo de coco < óleo de linhaça < óleo de amendoim;
- O ácido esteárico e o óleo de coco exibiram termogramas similares, ou seja, uma etapa de degradação termo-oxidativa expressiva, onde as perdas de massa das amostras estão entre 80% a 90%, seguida por uma etapa de menor perda de massa. Porém, a degradação do óleo de coco teve início somente após o estágio inicial de degradação do ácido esteárico ter sido finalizado. A temperatura de início de degradação (T_{onset}) do óleo de coco foi, aproximadamente, 23°C maior do que a registrada para temperatura final da degradação (T_{endset}) do ácido esteárico;
- A cera de abelha e os óleos de amendoim e linhaça exibiram uma degradação térmica complexa com diversos eventos sucessivos (inflexões na curva de TG) e, por vezes, simultâneos, os quais só puderam ser melhor observados quando a termogravimetria derivativa (DTG) foi aplicada. Além disso, nas curvas de DTG foram registrados pelo menos dois picos significativos de perda de massa nas amostras - T_{pico} apresentados na Tabela 4;
- O óleo de amendoim apresentou uma estabilidade térmica superior ao do óleo de linhaça com uma T_{onset} cerca de 25°C maior. Além disso, ambos os óleos vegetais exibiram T_{onset} pelo menos 50°C superior à temperatura de início de degradação da cera de abelha; e,
- Os óleos de amendoim e linhaça tiveram perdas de massa das amostras em torno de 50% no primeiro estágio de degradação. Por sua vez, a cera de abelha, para o mesmo estágio, exibiu 70% em perda.

A explicação do comportamento térmico verificado para as diferentes substâncias quando comparadas ao ácido esteárico pode começar a ser encontrada nas investigações de

DEL RÉ e JORGE (2006) e KHAN *et al.* (2008), os quais estudaram o comportamento de óleos vegetais (girassol, soja e milho) e óleo de coco e misturas de óleo de coco com óleo de gergelim, respectivamente, em frituras contínuas de produtos pré-fritos congelados.

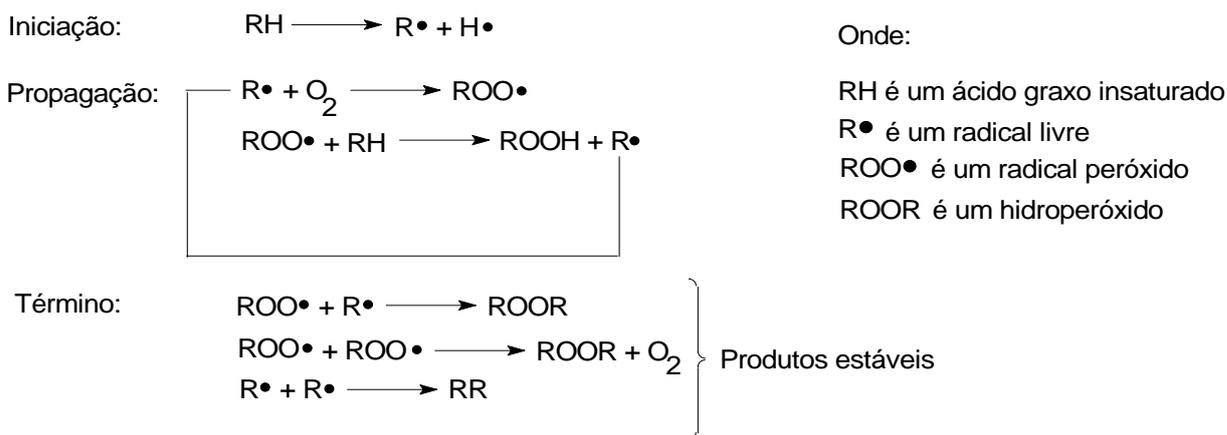
De acordo com DEL RÉ e JORGE (2006) e KHAN *et al.* (2008), durante o processo de fritura por imersão (*deep-fat frying*), os óleos são continuamente expostos a vários fatores que levam a uma grande diversidade de reações químicas e, geralmente, os produtos da degradação são classificados em: produtos voláteis (massa molar maior que 1.800 *u*) e não-voláteis. Os óleos vegetais podem hidrolisar, formando ácidos graxos livres (FFA), monoacilglicerol e diacilglicerol; e/ou oxidar, formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas. Porém, ainda, decompor-se em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol e se associarem, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos.

O nível de alteração do óleo vegetal dependerá, sobretudo, das características do alimento (teor de proteínas e açúcares, entre outras), da absorção de ar e da temperatura utilizada na fritura e, como consequência, a degradação será tanto maior quanto mais prolongado for o período de utilização do óleo ou gordura e quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados. As principais alterações químicas que ocorrem nos óleos vegetais são por processos químicos como a auto-oxidação, a polimerização térmica ou a oxidação térmica, que podem ser acelerados pelo calor, luz (foto-oxidação), ionização, traços de metais ou catalisadores (DEL RÉ e JORGE, 2006; KHAN *et al.*, 2008).

NEUMANN *et al.* (1991) afirmam que a auto-oxidação, ou seja, a reação com oxigênio molecular em seu estado fundamental, é o principal processo envolvido na deterioração oxidativa (rancidez¹⁹) de óleos e gorduras. Bruice (2006a) e Ramalho e Jorge (2006) apresentam o mecanismo de oxidação de óleos e gorduras poli-insaturadas como uma sequência de reações inter-relacionadas. A oxidação pelo O₂ se dá por meio de uma reação via radicais livres em cadeia conforme é demonstrado na Figura 18.

¹⁹A rancificação oxidativa provoca alterações nas características sensoriais (pela perda de cor) e redução do valor nutritivo, quando ocorre nas gorduras (lipídeos) presentes nos alimentos, em especial, perdas de ácidos graxos essenciais, que são insaturados. E, portanto, influi diretamente na vida de prateleira destes alimentos, ou seja, diminui o tempo de conservação. Os substratos da reação (rancificação oxidativa) são os ácidos graxos insaturados, porque contêm duplas ligações que podem reagir com o oxigênio. Outros substratos como os carotenoides e as vitaminas A e E também podem sofrer reações análogas. Fonte: NEUMANN *et al.* (1991).

Figura 18 - Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica



Fonte: RAMALHO; JORGE, 2006.

Como pode ser observado, a auto-oxidação dos lipídios ocorre em três etapas (BRUICE, 2006a; RAMALHO; JORGE, 2006):

1. Iniciação: ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. Esse hidrogênio é mais facilmente removível, uma vez que o radical resultante é estabilizado por ressonância pelas duas ligações duplas;
2. Propagação: os radicais livres, que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico.
3. Término: dois radicais se combinam com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

O óleo de linhaça é um óleo natural constituído basicamente de triacilglicerol contendo alta porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados que têm suas propriedades físico-químicas alteradas durante o processo oxidativo. O óleo consiste quase exclusivamente de ésteres de glicerol (álcool com três carbonos com tres grupos hidroxila, um cada carbono) e cinco ácidos graxos, dois deles saturados, palmítico (C16) e esteárico (C18), e três

insaturados, oleico, linoleico e linolênico, exibindo um, dois e três insaturações, respectivamente. As duas e três ligações duplas são não-conjugadas, sendo separadas uma da outra por grupos CH₂. Os componentes menores que podem estar presentes são monoacilgliceróis (monoésteres de glicerol), diacilgliceróis (diésteres de glicerol) e ácidos graxos livres. Embora o óleo de linhaça contenha em torno de 60% de ácido linolênico, o ácido graxo mais insaturado, esse ácido ocorre somente em quantidades menores, geralmente abaixo de 1% em outros óleos. As exceções são os óleos de soja e canola²⁰ com 8 e 7% de ácido linolênico, respectivamente (FONSECA e YOSHIDA, 2009; DLUGOGORSKI *et al.*, 2012).

O óleo de amendoim apresenta como ácidos graxos principais: o ácido palmítico (C16:0); o ácido oleico (C18:1); e, o ácido linoleico (C18:2). O ácido linolênico (C18:3) está presente em traços. Em investigação de KIM *et al.* (2015) sobre a qualidade nutricional e a estabilidade térmica de óleos costumeiramente usados em frituras (óleos de soja, canola e milho), o óleo de amendoim foi o que apresentou a mais elevada estabilidade de cor. A cor do óleo tem sido amplamente usada como um padrão de qualidade e é influenciada por diversos fatores. Em geral, o óleo torna-se escurecido com o aquecimento repetido como ocorre em frituras. Além disso, KIM *et al.* (2015) também observaram os menores índices de compostos polares totais (TPC)²¹ para o óleo de amendoim.

Quanto ao óleo de coco, ele contém uma alta porcentagem de ácido laurico, um ácido graxo de cadeia média, e quantidades menores de ácidos graxos essenciais. Aproximadamente 60% dos ácidos graxos presentes neste óleo são ácidos saturados de pequena e média cadeia,

²⁰O termo **canola** (*Brassica napus* L., *Brassica rapa* L., e *Brassica juncea*) se refere a variedades de plantas de três espécies da família das crucíferas, pertencentes ao gênero *Brassica*, que produzem um óleo comestível. Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem em torno de 24 a 27% de proteína e de 34 a 40% de óleo. O óleo canola é um termo genérico internacional, não uma marca registrada industrial, cuja descrição oficial é "...um óleo que deve conter menos de 2% de ácido erúico e cada grama de componente sólido da semente seco ao ar deve apresentar o máximo de 30 micromoles de glucosinolatos" (Canola Council of Canada, 1999). O farelo de canola possui 34 a 38% de proteínas, sendo um excelente suplemento proteico na formulação de rações para bovinos, suínos, ovinos e aves.

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/oleo_canola.

²¹A determinação de compostos polares totais tem sido reportada por vários autores como um dos melhores métodos para determinação do estado de alteração de óleos de fritura. Entende-se por compostos polares totais todo composto que tem uma polaridade maior que a dos triacilgliceróis e que correspondem aos compostos de alteração não-voláteis resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica. Portanto, o objetivo da determinação de compostos polares totais é separar frações do óleo com base na diferença de polaridade. A fração não polar contém a porção do óleo não alterado e, a segunda fração trata-se da fração polar, na qual se concentram os compostos de degradação ou compostos polares. Os resultados obtidos por meio da determinação de compostos polares totais fornecem dados suficientemente reais sobre a degradação sofrida por um óleo vegetal durante um processo de fritura descontínua. Fonte: JORGE e JANIERI, 2004.

enquanto todos os outros óleos vegetais são ricos em ácidos graxos essenciais e contêm elevadas porcentagens de ácidos graxos de cadeias longas (YALEGAMA *et al.*, 2007).

Desta forma, os parâmetros experimentais encontrados para as diferentes substâncias, resumidos na Tabela 4, podem ser explicados da seguinte maneira:

- A maior estabilidade térmica do óleo de amendoim em relação ao óleo de linhaça foi fundamentada na composição química com menor teor de ácidos graxos insaturados – conforme exposto nas Tabelas 2, 3;
- A composição química complexa e variada da cera de abelha citada por Barros, Nunes e Costa (2009) ocasionou um processo de degradação termo-oxidativa em vários estágios de forma similar aos dos óleos de amendoim e linhaça, conforme ilustrado nas Figuras 16 e 17. Porém, também gerou uma menor T_{onset} quando comparada com os mesmos óleos vegetais; e,
- Uma vez que o óleo de coco é constituído essencialmente por ácidos graxos de cadeias carbônicas saturadas e de menor tamanho, sobretudo ácido láurico (C12:0), ele assemelhou-se ao ácido esteárico quanto à degradação termo-oxidativa. Além disso, em função do processo de beneficiamento e purificação, pois trata-se de um óleo comestível comercial, ele também exibiu maior estabilidade do que a cera de abelha usada nesta Dissertação.

3.2 Cinética de degradação dos óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico

A determinação de parâmetros relativos à degradação térmica tem sido conduzida através de análises térmicas, em particular, a termogravimetria. De maneira geral, os processos em fase sólida têm sido extensivamente estudados através deste método. Os mecanismos desses processos são frequentemente desconhecidos ou muito complexos para serem caracterizados por modelos cinéticos simples, pois tendem a ocorrer em múltiplos estágios e com diferentes taxas (*velocidades*) (CHRISSAFIS, 2009).

Os modelos cinéticos para processos de decomposição são geralmente baseados na Equação 1 (SINFRÔNIO *et al.*, 2005):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

onde: t é o tempo; T é a temperatura; α é a extensão da conversão; e, $f(\alpha)$ é a função de conversão ou o modelo da reação.

Ao ser considerada a análise termogravimétrica (TG), o parâmetro α é definido como a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação (CARROL e MANCHE, 1972), segundo a Equação 2:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (2)$$

em que: m_o é a massa inicial da amostra; m_t é a massa da amostra em determinado tempo t ou temperatura T ; e, m_∞ é a massa da amostra no final do estágio em estudo.

Por sua vez, $k(T)$ é uma função dependente da temperatura e que pode ser expressa pela equação de Arrhenius através da Equação 3 (BROWN *et al.*, 2005a; SINFRÔNIO *et al.*, 2005; BRUICE, 2006b):

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)} \quad (3)$$

onde:

A é o fator de frequência²² relacionado com a frequência de colisões e a probabilidade com que as colisões moleculares sejam orientadas de maneira favorável – um parâmetro constante ou quase constante, à medida que a temperatura varia;

ΔE é a energia de ativação, ou seja, a quantidade de energia mínima para iniciar a reação, pois do contrário as moléculas se movem muito lentamente, com pouca energia cinética, e simplesmente colidem entre si sem mudanças (quebra e formação das ligações químicas);

R é a constante dos gases, 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹; e,

T é a temperatura em kelvin.

²²O modelo de colisão, baseado na teoria cinética molecular, explica os efeitos no nível molecular para a ocorrência das reações químicas. A ideia central é de que as moléculas devem colidir para reagir e quanto maior o número de colisões por segundo, maior a velocidade da reação. Contudo, para a reação ocorrer é necessário mais do que apenas uma colisão. Na maioria das reações, as moléculas devem ser orientadas de certa maneira durante as colisões para que a reação ocorra – **fator de orientação**. Fonte: BROWN *et al.*, 2005a.

O termo $e^{-\Delta E/RT}$ corresponde à fração de colisões que apresentam um mínimo de energia (ΔE) necessária para reagir.

De maneira geral, o modelo da reação $f(\alpha)$ pode assumir várias formas de acordo com o tipo de processo. O processo de decomposição térmica é controlado por mecanismos de nucleação, difusão e/ou por reações na fase limítrofe, os quais incluem aspectos geométricos e físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade de reação. Assim, o modelo de reação $f(\alpha)$ pode assumir várias formas e CHRISSAFIS (2009), por exemplo, apresenta dezesseis modelos cinéticos para a função $f(\alpha)$.

Para um modelo cinético baseado apenas na “ordem de reação”, a Equação 1 pode ser combinada com a Equação 3 e a Equação 4 é obtida (SINFRÔNIO *et al.*, 2005):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

onde: $(1 - \alpha)^n$ é a quantidade de material reativo ainda restante; e, n é a ordem de reação.

A fim de se resolver a Equação 4, vários métodos são propostos na literatura. Esses métodos, em geral, podem ser divididos em duas categorias (CHRISSAFIS, 2009):

- Métodos isoconversionais: os quais são “métodos de modelo livre”, isto é, assumem que a função de conversão $f(\alpha)$ não se modifica com a variação da taxa de aquecimento para todos os valores de α . Assim, para valores fixos de α , os métodos envolvem medidas de temperatura tomadas em experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento β . Estes métodos são considerados de boa acurácia na determinação dos valores de energia de ativação. Exemplos são os métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Friedman, Augis e Bennet, Kissenger-Akahira-Sunose (KAS), Li e Tang, Gao e Wang, e Vyazovkin;
- Métodos de aproximação: são métodos que dependem do modelo de reação escolhido e assumem a dependência da constante de taxa $k(T)$ com a temperatura através da equação de Arrhenius. Desta forma, a sensibilidade da taxa de reação com a temperatura depende da extensão de conversão. Como resultado, esses métodos são considerados “aproximados” ou de “ajuste”. Existem diversos métodos não-

isotérmicos de ajuste, tais como o método de Coats e Redfern, o método do parâmetro cinético invariante (IKP) e o método multivariado de regressão não-linear.

Na prática, a escolha do melhor modelo cinético de uma reação é realizada através do tratamento matemático de cada curva cinética, ou seja, determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O critério de seleção do melhor modelo cinético é, então, baseado no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e do menor desvio padrão entre os valores experimentais e calculados. Finalmente, a curva obtida para o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais é utilizada no cálculo dos parâmetros cinéticos (SANTOS, 2010).

Como os métodos matemáticos possuem certo grau de imprecisão, o que influencia na acurácia dos resultados, uma possível forma de se evitar falsos parâmetros cinéticos é investigar o mesmo processo com diferentes taxas de aquecimento ou se utilizar pelo menos dois métodos diferentes (SANTOS, 2010).

Assim sendo, com o objetivo de se avaliar a cinética de degradação das diferentes substâncias – óleos vegetais, ácido esteárico e cera de abelha – o procedimento experimental adotado encontra-se resumidamente descrito abaixo:

1. Termogravimetria (TG), em condição não-isotérmica, com taxa de aquecimento constante β , igual a 5°C/min.
2. Modelos de reação avaliados:
 - Primeira ordem:* $f(\alpha) = 1 - \alpha$
 - Segunda ordem:* $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$
 - Ordem n:* $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$
3. Se: $\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n \therefore \int_0^\alpha \frac{1}{(1 - \alpha)^n} d\alpha = \int_0^t dt$
4. Logo, para determinado instante t: $\int_0^\alpha \frac{1}{(1 - \alpha)^n} = \frac{1}{n - 1} [(1 - \alpha)^{1-n} - 1]$
5. Método selecionado:
 - Método de Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1964): É um método integral envolvendo o mecanismo de degradação térmica. Usando uma aproximação assintótica para a resolução, a Equação 5 é obtida.

$$\ln\left(\frac{1}{n-1} \frac{[(1-\alpha)^{1-n} - 1]}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta\Delta E}\right) - \frac{\Delta E}{RT} \quad (5)$$

O parâmetro cinético n e a energia de ativação (ΔE) do mecanismo de degradação podem ser obtidos a partir da equação da reta proposta.

Supondo que os mecanismos de reação possam ser representados por uma cinética de primeira ou de segunda ordem, a Equação 5 é, então, reduzida as Equações 6 e 7, respectivamente.

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta\Delta E}\right) - \frac{\Delta E}{RT} \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{\alpha/(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta\Delta E}\right) - \frac{\Delta E}{RT} \quad (7)$$

6. Os modelos representados pelas Equações 5, 6 e 7 foram aplicados apenas ao primeiro estágio de degradação das substâncias, conforme identificado pelas curvas de TG/DTG. Tal procedimento foi adotado em função da complexidade que existiria caso a análise fosse estendida em curvas como, por exemplo, as dos óleos vegetais – onde há múltiplos estágios simultâneos e/ou sucessivos.

Usando os dados experimentais obtidos a partir das curvas de TG/DTG para as diferentes substâncias e com auxílio dos programas Pyris Thermal Analysis^{TM®}, versão 10.1, Excel^{TM®} e Minitab^{TM®}, versão 17, os valores da energia de ativação (ΔE), do fator de frequência (A) e do coeficiente de regressão²³ para o modelo cinético testado (r^2) foram calculados e estão resumidos na Tabela 5.

Através da Tabela 5, uma análise preliminar apenas dos modelos supostos permite observar que:

²³O **coeficiente de regressão**, também chamado de r^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear, em relação aos valores observados. O r^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o r^2 , mais explicativo é modelo, melhor ele se ajusta à amostra. Por exemplo, se o r^2 de um modelo é 0,8234, isto significa que 82,34% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/regressão>.

- Com exceção da cera de abelha, os melhores coeficientes de regressão (r^2) foram alcançados usando-se a Equação 5, ou seja, quando se obedece a suposição de uma ordem de reação n ;
- O modelo de reação de primeira ordem, estimado pela Equação 6, foi o que apresentou o menor coeficiente de regressão, sobretudo para os dados experimentais do óleo de coco ($r^2 = 0,9236$) e do ácido esteárico ($r^2 = 0,9523$); e,
- O óleo de amendoim foi a única substância cujos dados obtidos experimentalmente demonstraram equivalência entre os modelos de segunda ordem e ordem n , pois coeficientes de regressão $r^2 \approx 0,9999$ foram encontrados.

Tabela 5 - Valores de ΔE , A e r^2 para os óleos vegetais, cera de abelha e ácido esteárico conforme a ordem de reação suposta – Método de Coats-Redfern

Substância	Ordem de reação	Energia de ativação (ΔE), kJ/mol	Fator de frequência (A), s^{-1}	Coefficiente de regressão, r^2
Ácido esteárico	1	96,9	$2,3 \times 10^{18}$	0,9523
	2	145,5	$1,7 \times 10^{23}$	0,9887
	¹ n: 3,32 – 3,66	228,7 – 252,4	$3,2 \times 10^{31} - 7,0 \times 10^{33}$	0,9994
Cera de abelha	1	62,2	$8,3 \times 10^{13}$	0,9815
	2	95,6	$6,7 \times 10^{16}$	0,9979
	¹ n: 2,34 - 2,40	114,0 - 116,6	$3,0 \times 10^{18} - 5,1 \times 10^{18}$	0,9884
Óleo de amendoim	1	107,5	$2,8 \times 10^{17}$	0,9913
	2	189,5	$1,4 \times 10^{24}$	0,9999
	¹ n: 1,98 - 2,32	187,6 - 221,6	$1,0 \times 10^{24} - 3,1 \times 10^{26}$	0,9999
Óleo de coco	1	101,0	$2,7 \times 10^{17}$	0,9236
	2	152,7	$7,0 \times 10^{21}$	0,9721
	¹ n: 5,64 - 7,06	423,9 - 541,7	$6,5 \times 10^{44} - 2,6 \times 10^{54}$	0,9999
Óleo de linhaça	1	58,1	$1,1 \times 10^{13}$	0,9777
	2	98,9	$2,0 \times 10^{16}$	0,9941
	¹ n: 4,36 - 5,40	234,7 - 301,1	$6,4 \times 10^{26} - 7,2 \times 10^{31}$	0,9999

Legenda: (¹) - Intervalo de valores de n que satisfazem a Equação 5 para o coeficiente de regressão r^2 indicado.

Fonte: O autor, 2015.

Embora o modelo de ordem de reação n seja conveniente, do ponto de vista estatístico, uma vez que apresenta expressivos valores de r^2 , Brown *et al.* (2005a) afirmam que na maioria das leis de velocidade²⁴, as ordens de reação são 0, 1 ou 2. Embora, ocasionalmente encontre-se também leis de velocidade nas quais a ordem de reação é fracionária ou até mesmo negativa.

De acordo com Brown *et al.* (2005a), o mecanismo de reação, ou seja, processo pelo qual uma reação ocorre, geralmente acontece por um mecanismo de várias etapas que consiste de uma sequência de etapas elementares. O número de moléculas que participam como reagentes em uma etapa elementar (processos que ocorrem em um único evento) definem a molecularidade da etapa.

Se uma única molécula está envolvida, a reação é unimolecular. As etapas elementares envolvendo a colisão de duas moléculas de reagente são bimoleculares. As etapas elementares envolvendo a colisão simultânea de três moléculas são muito menos prováveis e são raramente encontradas. A chance de quatro ou mais moléculas se chocarem simultaneamente com alguma regularidade é ainda mais remota; dessa forma, tais colisões nunca são propostas como parte de um mecanismo de reação (BROWN *et al.*, 2005a).

Conseqüentemente, os valores de n encontrados pelo uso da Equação 5 e listados na Tabela 5 não devem possuir significado físico-químico real. Desta maneira, uma análise coerente dos valores experimentais obtidos precisa ser conduzida necessariamente usando-se o método de Coats-Redfern com o modelo de segunda ordem – dados dispostos nas linhas sombreadas em cinza-claro.

Assim, é possível observar que:

- A cera de abelha e óleo de linhaça exibem os menores valores para a energia de ativação para o início do processo de termo-oxidação – 95,6 e 98,9 kJ/mol, respectivamente. Ambas as substâncias também apresentam os menores valores para o fator de frequência, o qual ficou na ordem de 10^{16} s^{-1} ; e,
- Por sua vez, o ácido esteárico, o óleo de coco e o óleo de amendoim mostram os maiores valores de ΔE , em todos os casos acima de 140 kJ/mol. Dentre eles, o óleo de amendoim é o que apresenta o valor mais elevado, aproximadamente 189,5 kJ/mol, demorando mais para se degradar.

²⁴Uma maneira de estudar o efeito da concentração na velocidade de reação é determinar a maneira na qual a velocidade no começo de uma reação (a velocidade inicial) depende das concentrações iniciais. As leis de velocidade para a maioria das reações têm a forma geral:

$$\text{Velocidade} = k[\text{reagente 1}]^m[\text{reagente 2}]^n$$

Os expoentes m e n em uma lei de velocidade são chamados **ordens de reação**. Fonte: BROWN *et al.*, 2005a.

Para que os dados experimentais possam ser melhor compreendidos, é necessário que alguns conceitos da química inorgânica e orgânica sejam revistos.

A força de uma ligação covalente, na qual os átomos podem adquirir uma configuração eletrônica de gás nobre pelo compartilhamento de elétrons, é determinada pela energia necessária para quebrar a ligação. A energia de ligação é a variação de entalpia, ΔH , para a quebra de uma ligação em particular em um mol de substância gasosa. Para ligações que ocorrem apenas em moléculas poliatômicas (como a ligação C-H), invariavelmente se utilizam as energias médias de ligação (BROWN *et al.*, 2005b).

De modo geral (BROWN *et al.*, 2005b):

- Uma molécula com ligações químicas fortes tem menor tendência a sofrer variação química do que aquela com ligações fracas; e,
- À proporção que o número de ligações entre dois átomos aumenta, a ligação torna-se mais curta e mais forte. Exemplo: C – C, 1,54 Å e 348 kJ/mol; C = C, 1,34 Å, 614 kJ/mol; e, C \equiv C, 1,20 Å, 839 kJ/mol.

Os alcanos, como uma classe, são caracterizados por serem, em geral, inertes a muitos reagentes químicos. As ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio são bastante fortes; elas não se quebram a menos que os alcanos sejam aquecidos a temperaturas muito altas. Uma vez que os átomos de carbono e de hidrogênio têm aproximadamente as mesmas eletronegatividades, as ligações carbono-hidrogênio dos alcanos são apenas ligeiramente polarizadas. Como uma consequência, elas geralmente não são afetadas pela maioria das bases. As moléculas dos alcanos não têm pares de elétrons não compartilhados para oferecer como sítios para ataque por ácidos. Essa baixa reatividade dos alcanos frente a muitos reagentes explica o fato de os alcanos terem sido originalmente chamados de parafinas (do latim: *parum affinis*, pouca afinidade). O termo parafina, entretanto, não é provavelmente um termo apropriado. Os alcanos reagem vigorosamente com o oxigênio quando uma mistura apropriada é inflamada. Essa combustão, por exemplo, ocorre nos cilindros de automóveis e nos fornos a óleo (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

Em compostos insaturados, uma ligação π é mais reativa do que uma ligação σ . A ligação π , portanto, é a ligação que se rompe mais facilmente quando um alceno reage. A ligação π de um alceno consiste em uma nuvem de elétrons acima e abaixo da ligação σ . Como resultado dessa nuvem de elétrons, um alceno é uma molécula rica em elétrons – é um

nucleófilo²⁵. Podemos, portanto, prever que um alceno reagirá com um eletrófilo²⁶ e, no processo, a ligação π será quebrada (BRUICE, 2006b).

A maioria dos ácidos graxos naturais possui cadeias não ramificadas e, como são sintetizados a partir de unidades de dois carbonos, possui um número par de átomos de carbono. Nos ácidos graxos insaturados as ligações duplas são todas em *cis*. Muitos ácidos graxos naturais contêm duas ou três ligações duplas. As gorduras ou óleos que provêm deste ácido são chamados de óleos ou gorduras poli-insaturados. A primeira ligação dupla de um ácido graxo insaturado ocorre geralmente entre C9 e C10; as demais duplas tendem a começar no C12 e C15 (como no ácido linoleico e o ácido linolênico). As ligações duplas, portanto, não são conjugadas. É raro ocorrer ligações triplas nos ácidos graxos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

As cadeias de carbono de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações que tendem a ser totalmente estendidas, pois isto minimiza as repulsões estéricas entre grupos metílenos 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. 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 a redução da atração de van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

O que se aplica aos ácidos graxos, também se aplica aos triacilgliceróis. Os triacilgliceróis formados principalmente de ácidos graxos saturados possuem pontos de fusão elevados e são sólidos à temperatura ambiente. São o que chamamos de gorduras. Os triacilgliceróis, com uma grande proporção de ácidos graxos insaturados e poli-insaturados, possuem pontos de fusão mais baixos e são óleos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

Portanto, os resultados experimentais para a cinética de degradação termo-oxidativa sugerem que:

²⁵Um átomo ou molécula rico em elétrons é chamado nucleófilo. Um nucleófilo possui par de elétrons que pode compartilhar. Alguns nucleófilos são neutros e outros são carregados negativamente. Uma vez que um nucleófilo tem elétrons para compartilhar e um eletrófilo está querendo elétrons, não seria surpresa se um atraísse o outro. Por um eletrófilo aceitar um par de elétrons, algumas vezes ele pode ser chamado de *ácido de Lewis*. Pelo fato de um nucleófilo possuir um par de elétrons para compartilhar, algumas vezes ele é chamado *base de Lewis* (BRUICE, 2006b).

²⁶Um átomo ou molécula deficiente em elétron é chamado de **eletrófilo**. Um eletrófilo pode ter um átomo que aceite um par de elétrons, ou pode ter um átomo com um elétron desemparelhado e, em decorrência, necessitar de um elétron para completar seu octeto. Dessa maneira, um eletrófilo procura elétrons. Literalmente, “eletrófilo” significa “gostar de elétrons” (*phile* é sufixo em grego que designa “gostar”) (BRUICE, 2006b).

- Uma vez iniciado os processos de degradação, ou seja, a partir do T_{onset} determinado na Tabela 5, a cera de abelha e o óleo de linhaça possuem uma rápida propagação das reações termo-oxidativas. No entanto, as causas são diferenciadas para os baixos valores de ΔE . Se a cera de abelha apresenta composição química complexa (compostos orgânicos de variadas classes e de massas moleculares variadas) e contém impurezas como a própolis; por sua vez, o óleo de linhaça apresenta como componente majoritário em sua composição o ácido linolênico (C18:3) – conforme apresentado na parte experimental desta Dissertação;
- O ácido esteárico (C18:0) e o óleo de coco diferem nos valores de ΔE por, aproximadamente, apenas 5%. A similaridade pode ser explicada pelo fato do óleo de coco, conforme já discutido e apresentado na parte experimental, ser composto essencialmente por ácidos graxos também saturados e de massa molar, em sua maioria, inferior à do ácido esteárico.
- O óleo de amendoim foi o que apresentou o maior valor de ΔE para o processo de termo-oxidação. Uma possível razão reside em sua composição química, a qual é principalmente centrada não somente em ácidos graxos saturados e insaturados de C18:0, C18:1 e C18:2, mas também em porcentagens razoáveis de ácidos graxos de C20:0 e C22:0.

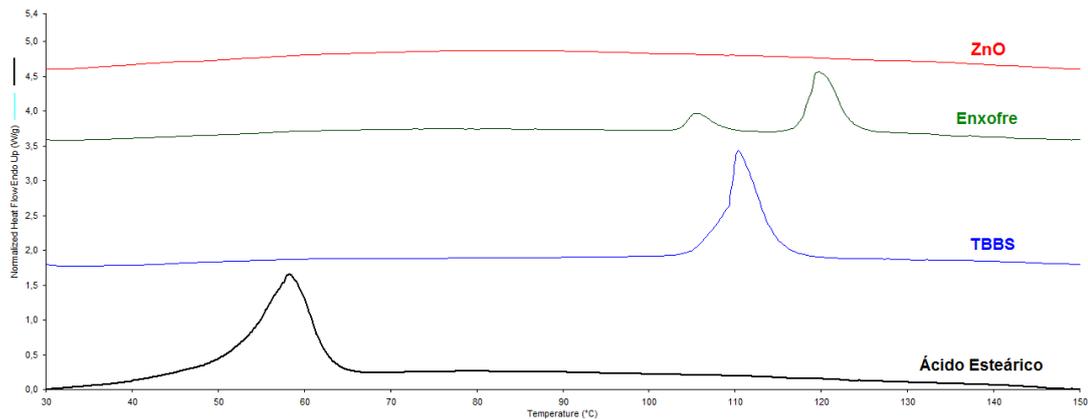
3.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das diferentes amostras

3.3.1 Análise das Substâncias Individuais

De acordo com Lucas, Soares e Monteiro (2001b), em uma curva de DSC típica três tipos básicos de transformações podem ser detectados: transformações endotérmicas, transformações exotérmicas e transições de segunda ordem. Como exemplo de transição de segunda ordem pode ser citada a temperatura de transição vítrea, T_g , na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina.

Na Figura 19 são apresentados os termogramas sobrepostos para os ingredientes costumeiramente encontrados em formulações elastoméricas de borrachas de uso geral como, por exemplo, a borracha natural (NR). Estão ilustrados na Figura 19 o óxido de zinco (ZnO), o enxofre (S), o acelerador orgânico (TBBS) e o ácido esteárico.

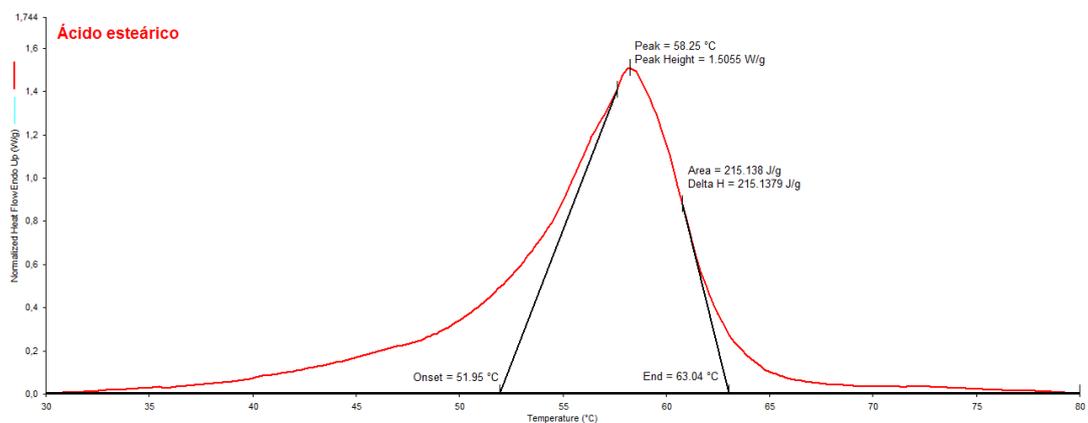
Figura 19 - Termogramas sobrepostos gerados pela análise de DSC - Ingredientes convencionais encontrados em formulações elastoméricas



Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 20, o termograma do ácido esteárico é ilustrado em destaque e os cálculos pertinentes ao pico endotérmico, apresentado na Figura 19, também são apresentados.

Figura 20 - Termograma gerado pela análise de DSC para o ácido esteárico com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1



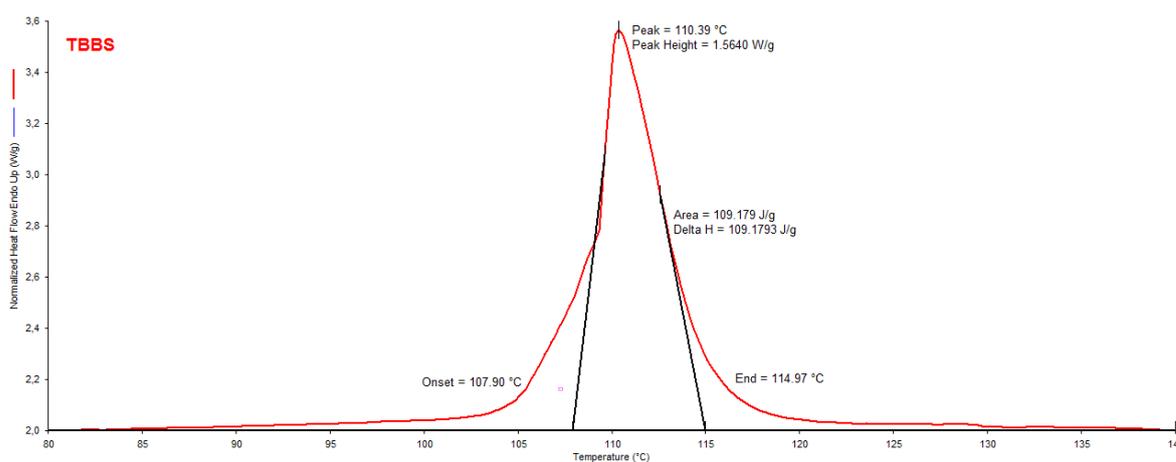
Fonte: O autor, 2015.

Os valores reportados na literatura para o ácido esteárico são de 68,8°C para o P.F. e 199,0 J/g para o ΔH_m (KOK, 1985). Através da Figura 20, pode ser observado que o ácido esteárico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, revelou um ponto de fusão (P.F.) em 58,2°C com o processo ocorrendo em uma faixa aproximada de 52°C – 63°C. A entalpia de fusão (ΔH_m) estimada, área sob a curva, foi de 215,1 J/g. Também houve uma perda de massa da amostra de ácido esteárico de, aproximadamente, 0,9% - ver em **Anexo**, Figura 61, onde há a curva de TG complementar à análise de DSC.

Em investigação de KOK (1985), as possíveis interações entre os ingredientes de um sistema de vulcanização com enxofre usando um acelerador do tipo sulfenamida, particularmente, N-ciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida (CBS), foram estudadas através da análise de DSC. O autor encontrou para o ácido esteárico o valor de 58°C para o P.F e 196,6 J/g para o ΔH_m . As diferenças foram apontadas como fruto das impurezas provavelmente presentes no produto comercial, uma vez que o ácido esteárico é uma mistura de ácidos graxos refinados, obtidos pela hidrólise do sebo bovino. Logo, uma explicação equivalente poderia ser tomada para os valores encontrados nesta Dissertação.

Na Figura 21, o termograma do TBBS é ilustrado em destaque e os cálculos pertinentes ao pico endotérmico, apresentado na Figura 19, também são apresentados.

Figura 21 - Termograma gerado pela análise de DSC para o TBBS com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM®, versão 10.1



Fonte: O autor, 2015.

Através da Figura 21, pode ser observado que o TBBS, $C_{11}H_{14}N_2S_2$, revelou um ponto de fusão (P.F.) em $110,4^\circ\text{C}$ com o processo ocorrendo em uma faixa aproximada de 108°C – 115°C . A entalpia de fusão (ΔH_m) estimada, área sob a curva, foi de $109,2 \text{ J/g}$. A ficha técnica do fornecedor, assim como em outras fontes de consulta, informa na descrição do produto tratar-se de um sólido, branco leitoso ou marrom amarelado claro, cujo P.F. é acima de 104°C . Assim sendo, não foram encontrados parâmetros comparativos.

No **Anexo**, Figura 61, a curva de TG revelou um expressivo processo de degradação da amostra iniciando-se após 80°C . A perda de massa estimada, dentro da faixa de temperatura da análise de DSC, foi de $16,7\%$. De acordo com o fabricante do TBBS, toda sulfenamida está sujeita a degradação se armazenada por tempo prolongado em ambiente úmido e quente ou pouco ventilado, produzindo como subproduto aminas livres e elevado teor de insolúveis em álcool.

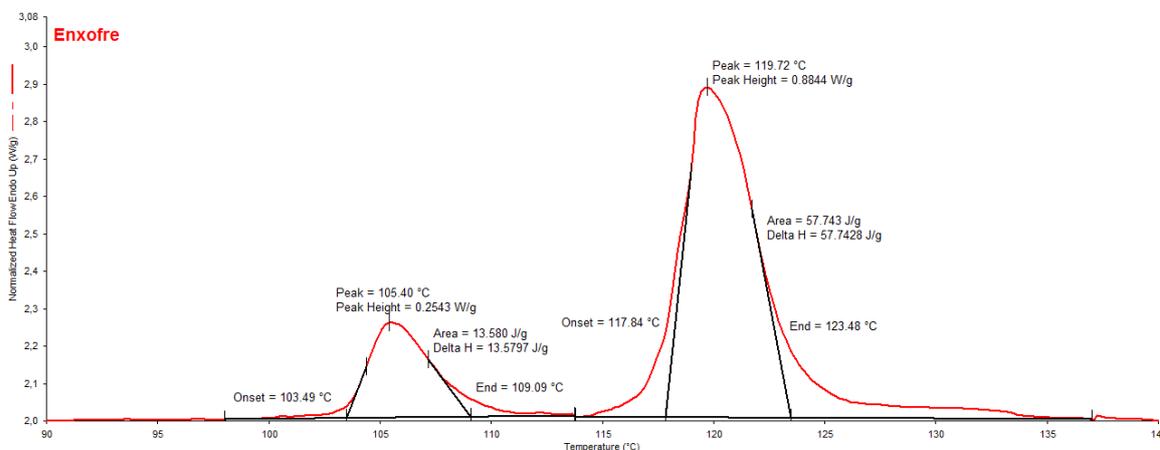
CHOUGH e CHANG (1996) indicam que o acelerador TBBS possui uma ligação S – N cuja energia de dissociação é de 147 kJ/mol , valor pode ser facilmente superado durante o processo de vulcanização onde temperaturas de 140°C ou mais são usadas. Assim, radicais – S* e *N- seriam produzidos e conduziriam posterior reação com o enxofre. Como a atmosfera usada para a análise térmica nesta Dissertação foi oxidativa, talvez o processo de degradação do TBBS tenha se iniciado prematuramente, o que justifica a perda de massa observada.

Na Figura 22, o termograma do enxofre é ilustrado em destaque e os cálculos pertinentes aos pico endotérmicos, apresentados na Figura 19, também são apresentados.

Através da Figura 22, pode ser observado que a amostra de enxofre apresentou dois picos endotérmicos:

- Pico 1: faixa de 103°C - 109°C , pico em $105,4^\circ\text{C}$ e entalpia de $13,6 \text{ J/g}$;
- Pico 2: faixa de 117°C - 123°C , pico em $119,7^\circ\text{C}$ e entalpia de $57,7 \text{ J/g}$.

Figura 22 - Termograma gerado pela análise de DSC para o enxofre com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM, versão 10.1



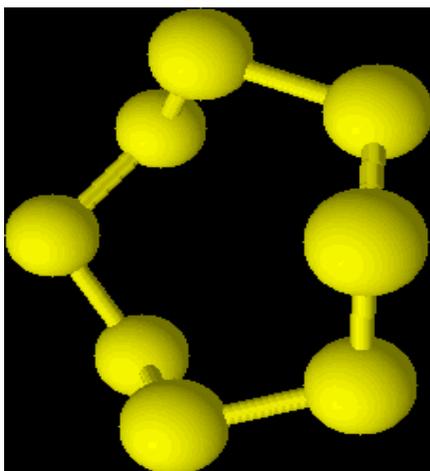
Fonte: O autor, 2015.

KOK (1985) atribui o primeiro pico do termograma do enxofre (Figura 22) como sendo o de transição da forma rômica para monoclinica. O segundo pico foi atribuído à fusão do alótropo monoclinico. O enxofre é amarelo, sem sabor e quase inodoro. Ele é insolúvel em água e existe em várias formas alotrópicas. A forma ortorrômica (às vezes chamada de rômica) e a forma monoclinica são as duas formas cristalinas mais importantes. A forma ortorrômica (enxofre α), estável à temperatura ambiente, P.F. de 112,8°C, inclui o enxofre comum e as flores de enxofre (uma forma finamente dividida obtida por sublimação e resfriamento). A forma monoclinica ou prismática (enxofre β), P.F. 119°C, é obtida quando o enxofre líquido é esfriado lentamente, formando cristais longos e finos como agulhas. É estável entre 96 °C e 119°C. No entanto, à temperatura ambiente (~ 25°C), a forma monoclinica transforma-se lentamente na ortorrômica (BROWN *et al.*, 2005c). Em ambos os casos, o enxofre se encontra formando moléculas S₈ na forma de anel, como mostra a Figura 23.

Mais uma vez, os dados experimentais foram diferentes dos encontrados por KOK (1985). Porém, é preciso ser enfatizado que KOK (1985) conduziu sua investigação, através da técnica de DSC, usando porta-amostras de alumínio, atmosfera de N₂, e taxa de aquecimento de 20°C/min. Assim, as condições de análise foram diferentes das empregadas nesta Dissertação e, portanto, influenciaram nos resultados.

Além disso, pela curva de TG (**Anexo**, Figura 61) foi possível identificar uma perda de massa de 1,5% na amostra, a partir de 100°C, o que significa uma reação do enxofre com a atmosfera oxidativa com a liberação de voláteis. Provavelmente, uma liberação de SO₂(g).

Figura 23 - A forma amarela cristalina
comum do enxofre rômico –
moléculas de S₈

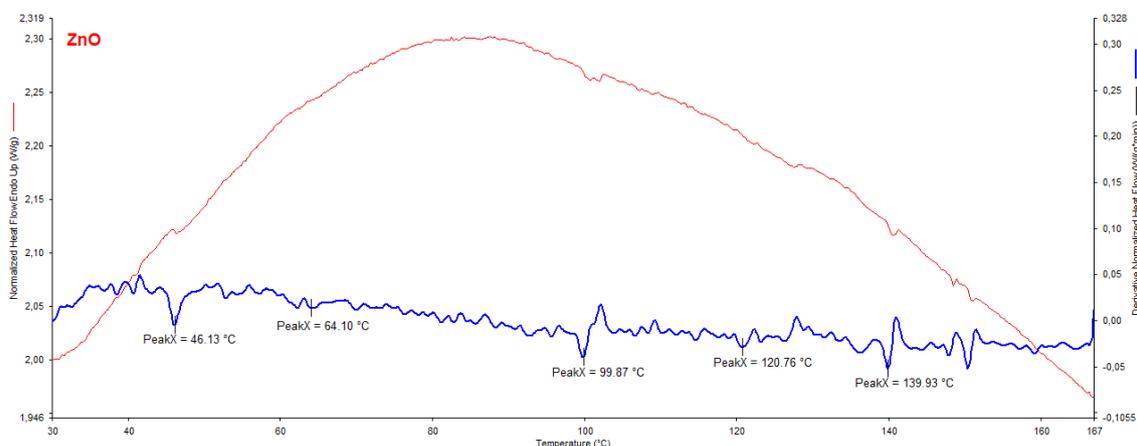


Fonte: O autor, 2015.

Através da Figura 24, pode ser observado que o óxido de zinco (ZnO) não demonstrou nenhum evento térmico significativo em seu termograma. Não foram registrados picos endotérmicos ou exotérmicos, segundo as condições de análise realizadas. KOK (1985) também reporta situação similar.

Porém, o programa Pyris Thermal Analysis^{TM®}, versão 10.1, permite obter também a primeira derivada do termograma do ZnO, conforme ilustrado na Figura 24. A importância de tal procedimento será demonstrado no decorrer desta Dissertação.

Figura 24 - Termograma gerado pela análise de DSC para o ZnO apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis^{TM®}, versão 10.1



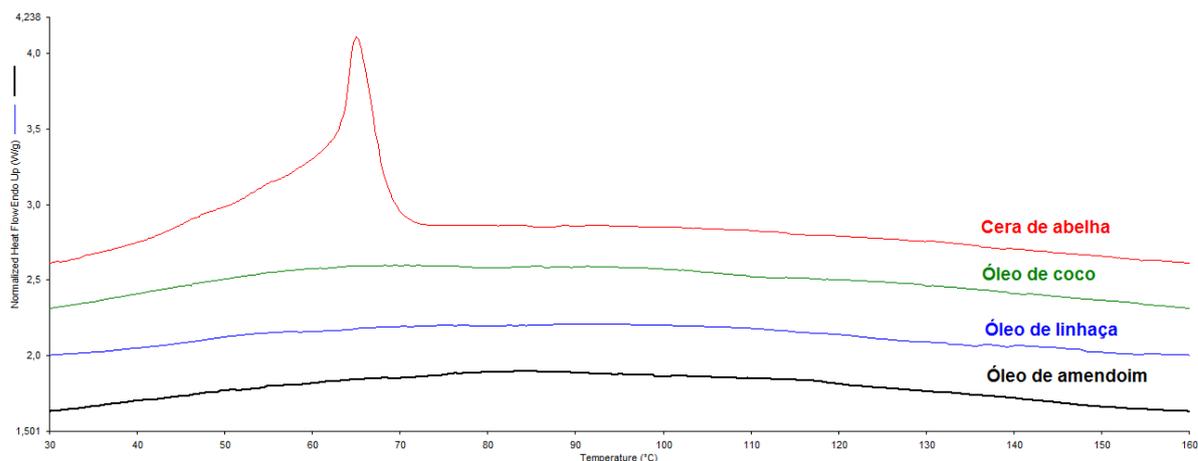
Fonte: O autor, 2015.

GANJALI *et al.* (2011), em estudo sobre a modificação da superfície do ZnO e do ZnO nanométrico, revelam que a aplicação de ZnO em composições de borracha apresenta baixa eficiência de incorporação, pois a superfície do composto inorgânico é hidrofílica. Além da pouca afinidade pela matriz de borracha, cuja natureza é orgânica, a elevada energia superficial causa a formação de aglomerados de partículas dificultando a dispersão. Um outro fator que produz aglomerados de ZnO rígidos e difíceis de serem quebrados é a adsorção de moléculas de água na superfície do óxido através de ligações por hidrogênio.

Assim sendo, após o ruído ter sido atenuado, processo de smooth, picos foram encontrados na curva em azul da Figura 24 através do procedimento peak search. Dentro das condições experimentais adotadas, cinco eventos térmicos de pequena expressão foram revelados. Tais eventos podem estar relacionados às reações entre quantidades pequenas de impurezas presentes no ZnO comercial e à atmosfera oxidante usada e/ou, provavelmente, a adsorção de moléculas de água – no Anexo, Figura 61, é revelado pela curva de TG que, dentro da faixa de temperatura considerada, há um ganho estimado de 0,46% na massa da amostra.

Na Figura 25 são apresentados os termogramas sobrepostos para os ingredientes alternativos propostos para serem usados em formulações elastoméricas de borrachas de uso geral como, por exemplo, a borracha natural (NR). Estão ilustrados na Figura 25 os óleos vegetais – amendoim, coco e linhaça -, bem como a cera de abelha.

Figura 25 - Termogramas sobrepostos gerados pela análise de DSC - Ingredientes alternativos propostos para uso em formulações elastoméricas



Fonte: O autor, 2015.

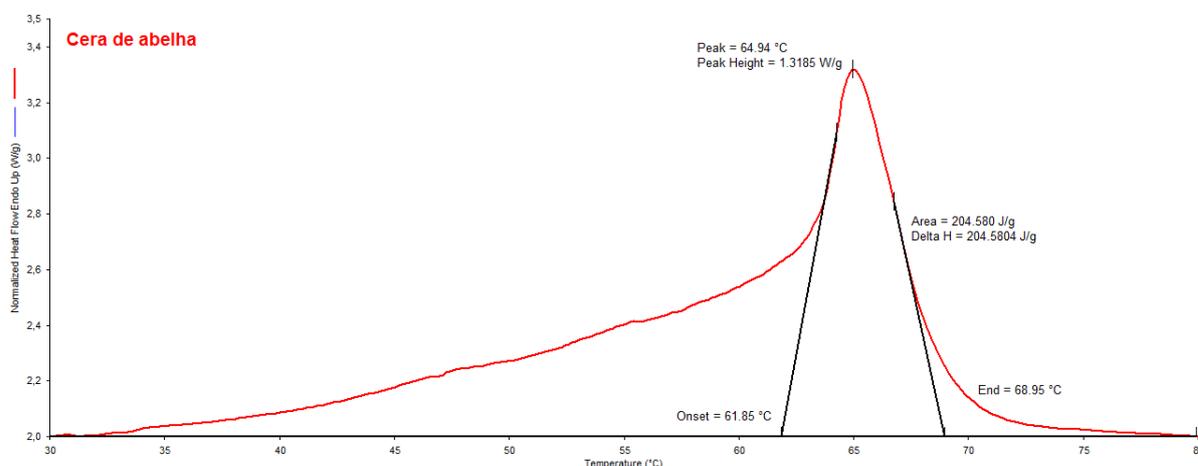
Na Figura 26, o termograma da cera de abelha é ilustrado em destaque e os cálculos pertinentes ao pico endotérmico, apresentado na Figura 25, também são apresentados.

Através da Figura 26 percebe-se que a cera de abelha apresentou um processo de fusão lento e gradativo das substâncias presentes – um largo pico endotérmico, sobretudo para o início da fusão. Como a substância, por si só, já dispõe de uma composição química complexa, conforme citado por Barros, Nunes e Costa (2009), e ainda foi adquirida trazendo consigo propólis como um contaminante presente, o termograma apenas corroborou com o que seria esperado.

Pelos cálculos apresentados na Figura 26, a cera de abelha apresentou fusão em, aproximadamente, 65°C (faixa de 62°C a 69°C) e com 204,6 J/g de entalpia (ΔH_m). Os dados estão em boa concordância com os valores descritos na literatura - a cera funde entre 63°C e 64°C, amolecendo a partir dos 35°C (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

No **Anexo**, Figura 61, após o ruído ter sido atenuado, a curva de TG revelou um ganho de cerca de 0,1% na massa da amostra de cera. Desta maneira, parece não ter havido degradação, dentro da faixa de temperatura considerada (30°C - 160°C).

Figura 26 - Termograma gerado pela análise de DSC para a cera de abelha com cálculos realizados com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM, versão 10.1



Fonte: O autor, 2015.

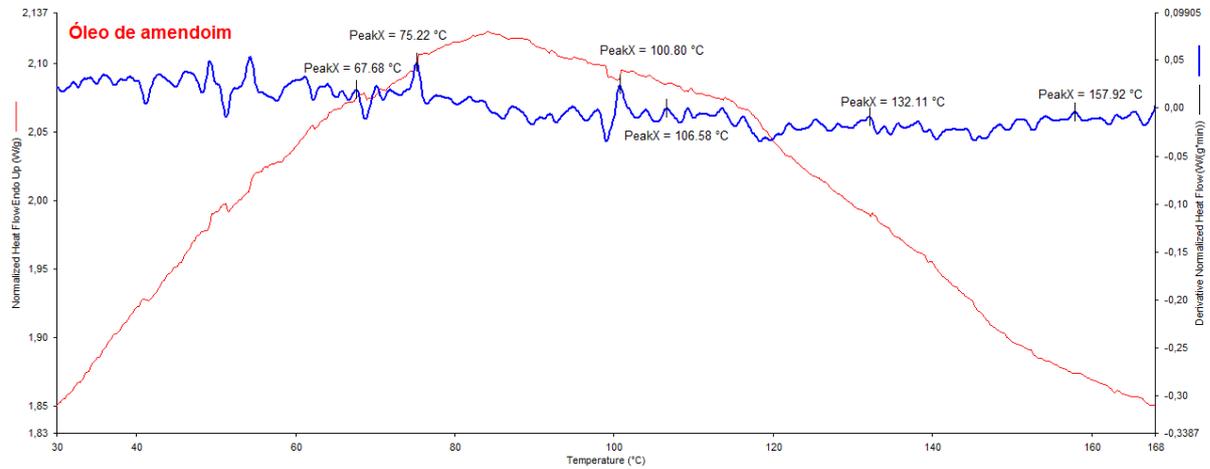
Os óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça não demonstraram nem eventos endotérmicos nem eventos exotérmicos de importância, dentro das condições experimentais analisadas. Assim, na Figura 25, os termogramas foram apenas linhas horizontais em todos os três casos. Pelas análises de TG/DTG, citadas no item **V.1**, a estabilidade térmica das amostras, até pelo menos 200°C, justificaria os comportamentos encontrados.

Porém, assim como no caso do ZnO, também pode-se aplicar a primeira derivada aos termogramas. Por meio do mesmo procedimento já descrito, as Figuras 27 a 29, ilustram os termogramas dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça, respectivamente, em conjunto com a curva derivada.

Mais uma vez, foram evidenciados uma série de eventos térmicos de pequena expressão, endotérmicos ou exotérmicos, que podem estar relacionados as reações de oxidação de componentes minoritários presentes nos óleos e/ou adsorção de água. O óleo de coco, Figura 28, foi o que apresentou o maior conjunto de tais eventos, o que pode ser atribuído a sua composição química rica em ácidos graxos saturados de cadeia curta – C₈ a C₁₆, particularmente C₁₂ – mais suscetíveis à oxidação.

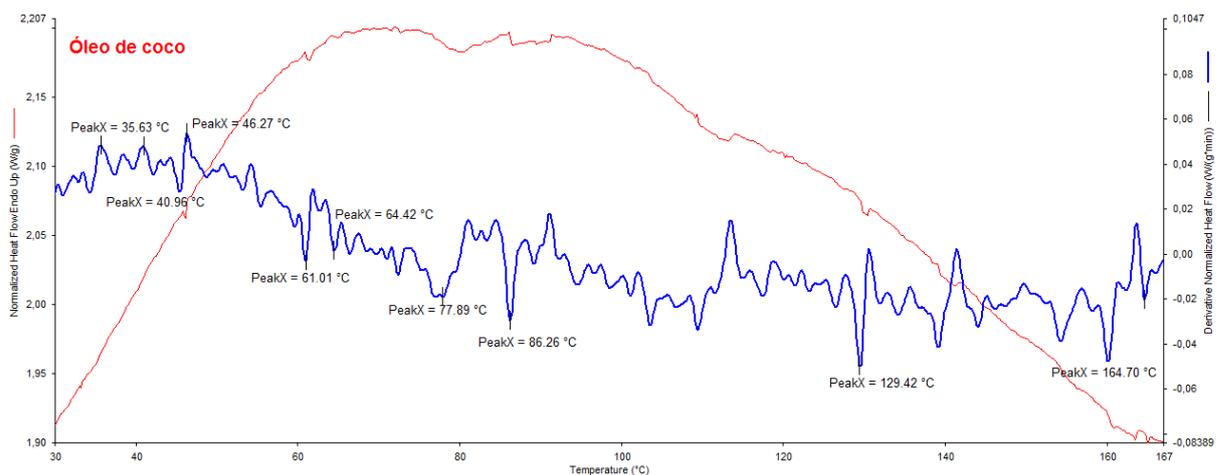
No **Anexo**, Figura 61, as curvas de TG revelaram ganhos de massa para os óleos vegetais de amendoim e linhaça – 0,23% e 0,24%, respectivamente. Por outro lado, o óleo de coco apresentou uma perda de 0,2%. Tais mudanças de massa poderiam explicar os picos da registrados nas curvas da primeira derivada.

Figura 27 - Termograma gerado pela análise de DSC para o óleo de amendoim apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM®, versão 10.1



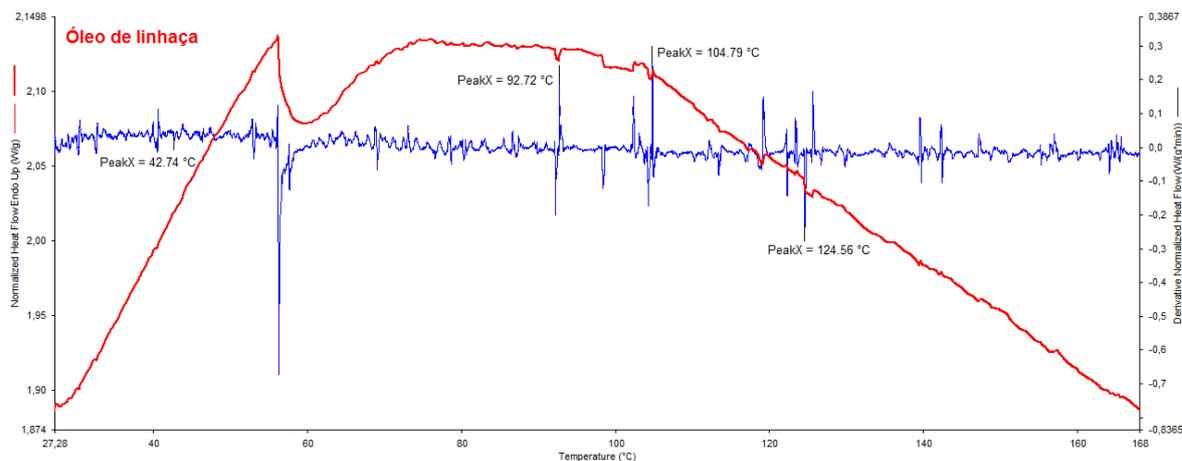
Fonte: O autor, 2015.

Figura 28 - Termograma gerado pela análise de DSC para o óleo de coco apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM®, versão 10.1



Fonte: O autor, 2015.

Figura 29 - Termograma gerado pela análise de DSC para o óleo de linhaça apresentando a primeira derivada (curva em azul, escala vertical à direita em $W/g.min$) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM, versão 10.1



Fonte: O autor, 2015.

3.3.2 Análise das Combinações das Substâncias com Óxido de Zinco

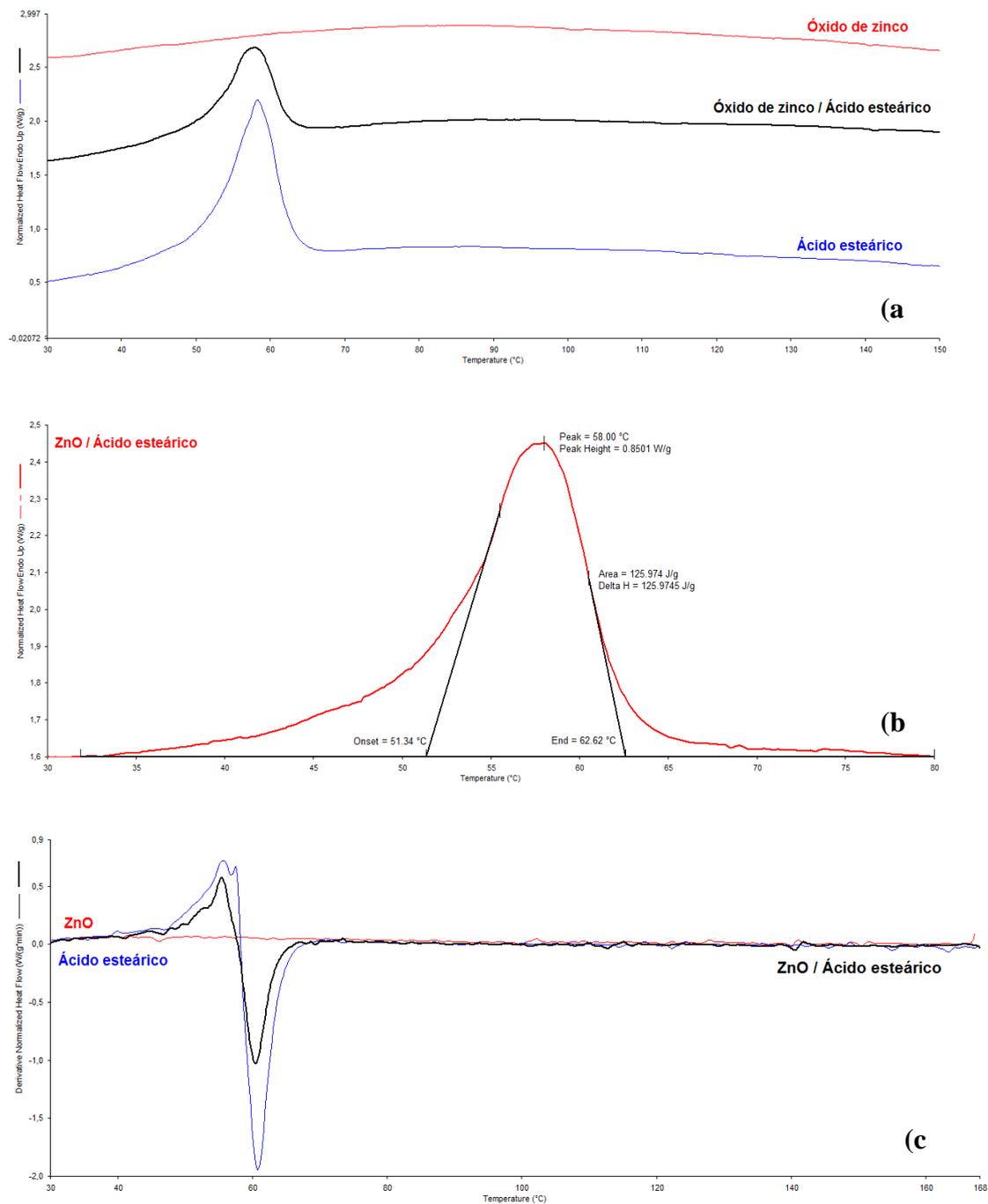
Na Figura 30 estão ilustrados os termogramas de interesse para a combinação entre o óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico.

Através da Figura 30(a) pareceu não haver qualquer reação química relevante entre as espécies consideradas, uma vez que não surgem picos endotérmicos ou exotérmicos característicos. Há apenas a mesma endoterma já verificada no termograma individual do ácido esteárico. Em estudo de KOK (1985), um novo pico endotérmico foi verificado somente em um segundo aquecimento da mistura ZnO / ácido esteárico – pico em 137°C atribuído à fusão do estearato de zinco.

Na Figura 30(b), os cálculos são apresentados no termograma para o pico endotérmico da mistura. Um P.F de 58°C e o intervalo de 51,3°C – 62,2°C para o evento foram registrados, além de uma entalpia aproximada de 126 J/g. Os dados não divergiram em valores dos verificados na Figura 19, exceção ao valor da entalpia.

A aplicação da derivada ao termograma (Figura 30(c)) também não apresentou diferenças significativas entre a combinação ZnO / ácido esteárico e os componentes individuais.

Figura 30 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / Ácido esteárico



Legenda: (a) - curvas sobrepostas; (b) - termograma em destaque e cálculos; (c) - termogramas sobrepostos apresentando a primeira derivada (curva em preto para a combinação ZnO / Ácido esteárico) obtida com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM, versão 10.1.

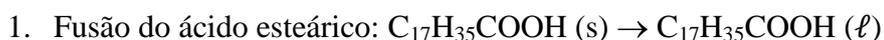
Fonte: O autor, 2015.

Hernández *et al.* (2012) citam que o papel exato do ZnO na formação de ligações cruzadas em borrachas não é bem conhecida. Diversas teorias são postuladas, porém a complexidade do processo de vulcanização traz muitas incertezas e contradições sobre a real influência do ZnO nos diferentes estágios do processo, assim como o mecanismo exato de atuação. Um mecanismo proposto sugere que o óxido assume papel de catalisador promovendo a ativação dos reagentes através da adsorção das moléculas de aceleradores, enxofre e ácido graxo. A adsorção na superfície das partículas cristalinas de ZnO produz intermediários na forma de complexos²⁷ químicos.

Frenkel e Ducháček (1982) afirmam que a interação entre óxidos metálicos e aceleradores e, posteriormente, a transformação do enxofre em uma espécie sulfurante ativa no mecanismo de vulcanização, necessita pelo menos de duas condições fundamentais: (i) o metal deve ser capaz de formar ligações coordenadas com as moléculas (espécies ligantes) do acelerador; e, (ii) o complexo formado não deve ser muito estável, pois, do contrário, a ativação do enxofre torna-se impossível. Desta forma, os metais do grupo do magnésio têm pouca tendência de formação complexos em função da natureza iônica presente nas ligações dos referidos compostos metálicos. Ao mesmo tempo, óxidos similares ao NiO formam complexos com ligações coordenadas muito fortes e, praticamente, não ativam o processo de vulcanização. Por sua vez, íons metálicos do grupo do Zn encontram o equilíbrio entre a natureza iônica e a natureza covalente na formação das ligações coordenadas.

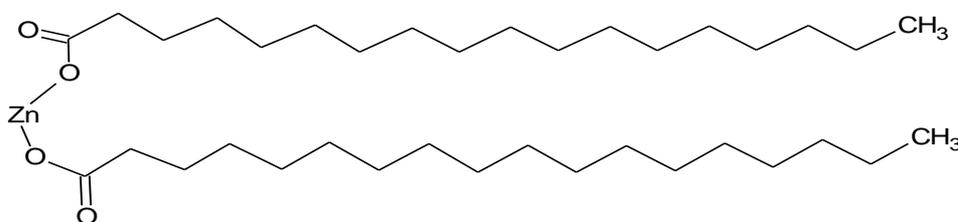
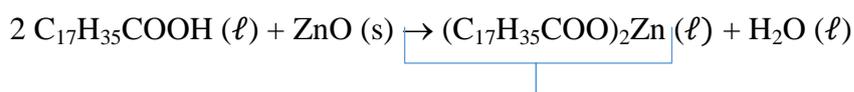
Joseph *et al.* (2015) citam os ácidos graxos ou sais de zinco de ácidos graxos como ativadores indispensáveis, os quais solubilizam o ZnO. Enquanto o ZnO tem grande influência no grau de reticulação, o ácido esteárico tem maior influência sobre a taxa da formação das ligações cruzadas. Ambas as espécies, quando usadas em conjunto com aceleradores orgânicos, não só aumentam a taxa da reação enxofre – borracha, mas também aumentam a eficiência de utilização do enxofre como agente de reticulação minimizando as reações laterais.

Desta forma, o que poderia ser proposto para os termogramas registrados é a sequência de eventos abaixo:



²⁷A **Química de Coordenação** especializa-se no estudo dos **compostos de coordenação**, onde o termo complexo representa um átomo metálico na forma iônica (ácido de Lewis) rodeado por um conjunto de ligantes (bases de Lewis). Um ligante é um íon ou molécula que pode ter existência independente. Fonte: <http://www.infoescola.com/quimica/compostos-de-coordenacao>.

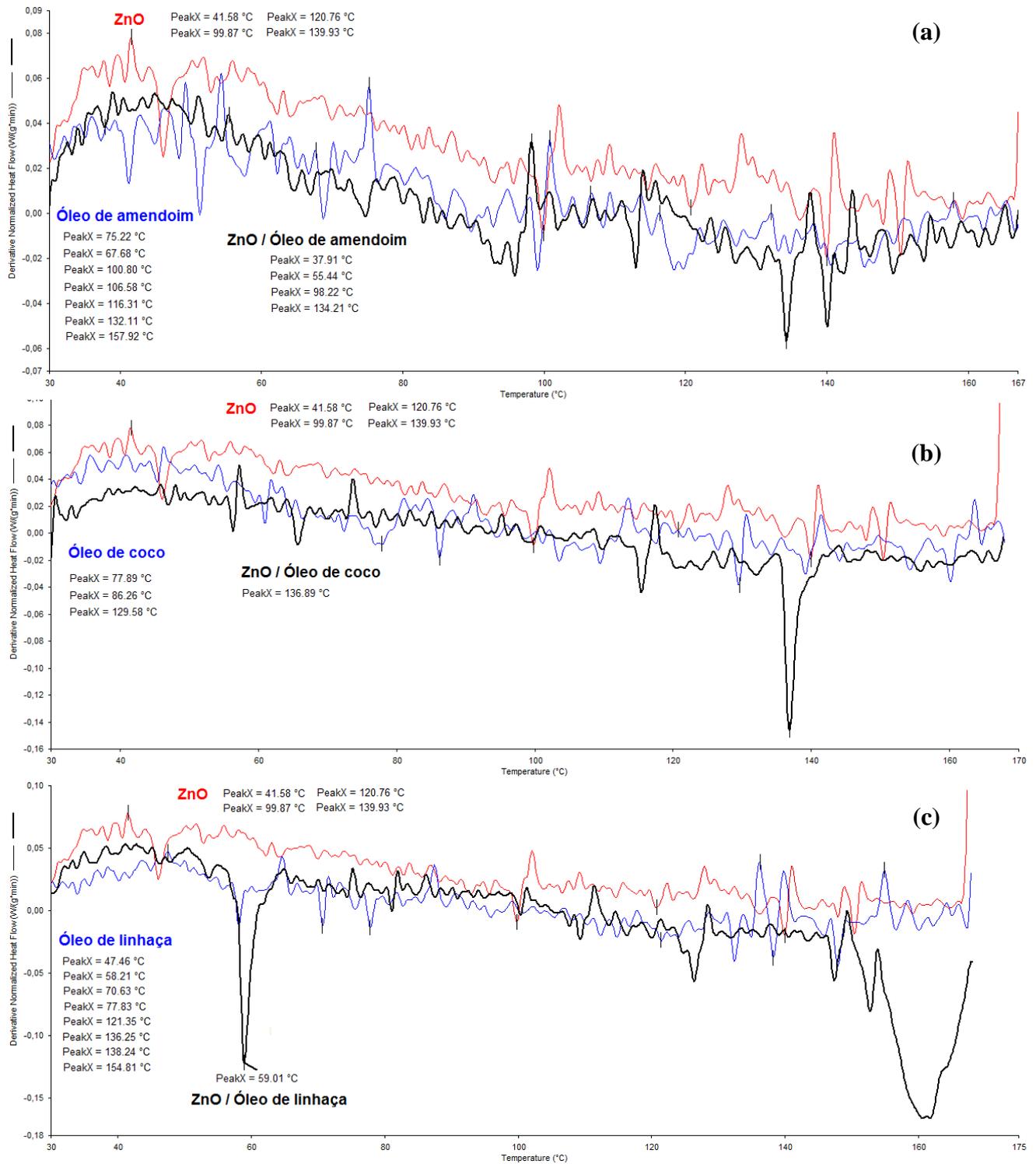
2. Alguns hidróxidos e óxidos metálicos relativamente insolúveis em água neutra dissolvem-se em soluções altamente ácidas e altamente básicas. Essas substâncias são solúveis em ácidos e bases fortes porque elas próprias são capazes de se comportar como ácido ou como base; elas são *anfóteras*. As substâncias anfóteras incluem óxidos e hidróxidos de Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} e Sn^{2+} (BROWN *et al.*, 2005d). Assim, a reação do ácido esteárico com o óxido de zinco produziria estearato de zinco e água. O zinco, então, ficaria disponível como íon Zn^{2+} no meio.



3. A curva de TG ilustrada na Figura 62 do **Anexo** apresentou uma perda de massa de 0,85% para a amostra ZnO / Ácido esteárico. Esta perda poderia ser atribuída a perda de espécies voláteis a partir de 100°C, o que corroboraria com a formação de $\text{H}_2\text{O} (\ell)$.

Para as combinações de ZnO com os óleos vegetais – amendoim, coco e linhaça – situação similar à encontrada na combinação ZnO / ácido esteárico se manifestou, ou seja, não houve indícios de eventos térmicos significativos, picos endotérmicos e/ou exotérmicos, quando as curvas foram sobrepostas. Assim, optou-se por já se apresentar as primeiras derivadas dos termogramas individuais superpostas (componentes puros e a mistura binária), conforme ilustrado na Figura 31

Figura 31 - Primeira derivada dos termogramas superpostos obtida com o auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM®, versão 10.1



Legenda: (a) - ZnO / óleo de amendoim; (b) - ZnO / óleo de coco; (c) - ZnO / óleo de linhaça.

Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 31, após o ruído ter sido atenuado, *processo de smooth*, diferentes picos foram encontrados pelo procedimento *peak search* e foram listados nos termogramas. Dentro das condições experimentais adotadas, o que chamou à atenção foi a existência de alguns picos característicos, ou seja, que apenas ocorreram nas curvas das amostras do ZnO misturado aos diferentes óleos vegetais.

Embora não indiquem um evento térmico expressivo endotérmico ou exotérmico, os picos mostraram temperaturas onde pode ter havido alguma interação do ZnO com as diferentes substâncias que fazem parte da composição química dos óleos. Como os óleos vegetais são líquidos em temperatura ambiente²⁸ e, portanto, não há um processo de fusão a ser mensurado, a espécie Zn^{2+} estaria disponível mais rapidamente por meio da solubilização do ZnO. Além disso, a presença de ácidos graxos insaturados, aliada à uma atmosfera oxidante, poderia ter promovido reações laterais com o Zn^{2+} .

A geração da espécie Zn^{2+} mais rápida foi sugerida no trabalho de SABOYA (2014), o qual encontrou em vulcanizados de borracha natural (NR), contendo os óleos vegetais (amendoim e/ou linhaça) no lugar do ácido esteárico, menores valores de tempos de pré-cura (t_{s1}).

Na Figura 62 do **Anexo**, as curvas de TG registraram ganhos de massa de 0,24% e 0,15% para as misturas ZnO / óleo de amendoim e ZnO / óleo de linhaça, respectivamente.

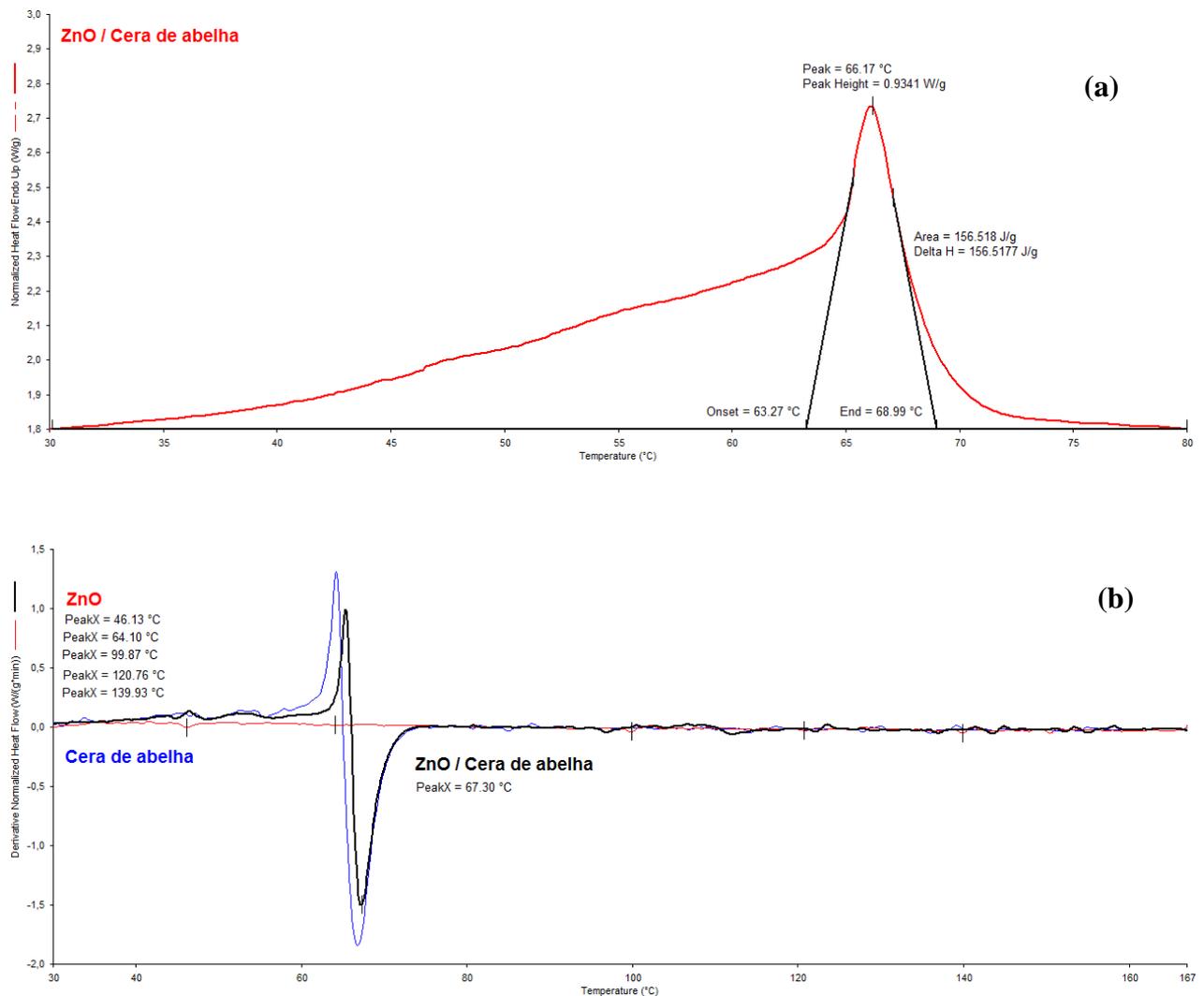
Na Figura 32 são ilustrados o termograma individual da mistura ZnO / cera de abelha e as curvas da primeira derivada superpostas para a mistura e os componentes individuais, respectivamente. Na Figura 32(a), os cálculos para o pico endotérmico são também apresentados.

A mistura ZnO / cera de abelha apresentou uma fusão ocorrendo na faixa aproximada de 63 - 69°C, pico em 66°C, e entalpia de 156,6 J/g. Os valores encontrados na análise da cera de abelha isolada foram equivalentes, apenas a entalpia foi maior – cerca de 204,6 J/g. Como a aplicação da primeira derivada (Figura 32(b)) também não revelou detalhes expressivos, não houve dados consistentes para ser proposto qualquer conjunto de reações similares ao caso da combinação ZnO / ácido esteárico. A curva de TG (**Anexo**, Figura 62) indicou uma perda de massa irrelevante para a mistura – 0,024%.

²⁸De acordo com o fabricante, o óleo de coco tende a tornar-se sólido em temperaturas baixas. Na literatura, é citado que abaixo de 25°C, o *endurecimento* se inicia. Nota do autor.

Figura 32 - Termograma e primeira derivada obtida com o auxílio do programa Pyris

Thermal AnalysisTM, versão 10.1

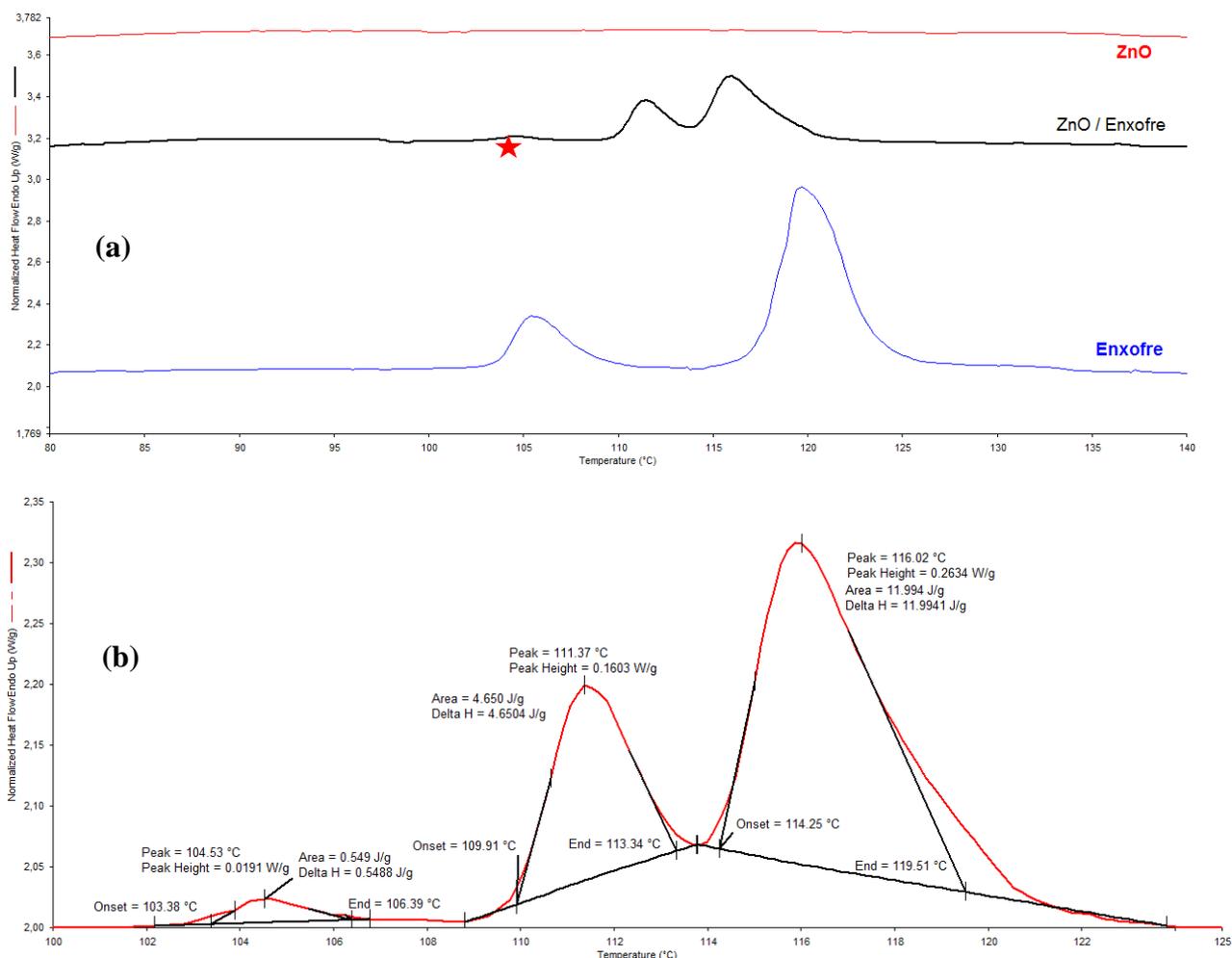


Legenda: (a) - Termograma em destaque da mistura ZnO / cera de abelha com os cálculos indicados; (b) - Primeira derivada dos termogramas superpostos obtida com o auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM, versão 10.1

Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 33(a) são ilustrados os termogramas sobrepostos para os componentes individuais e a mistura ZnO / enxofre. O termograma da mistura binária em destaque juntamente com os cálculos para os picos endotérmicos são apresentados na Figura 33(b). As curvas superpostas da primeira derivada para a mistura e os componentes individuais não foram mostradas por não acrescentarem dados significativos a discussão.

Figura 33 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / enxofre



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura e cálculos.
Fonte: O autor, 2015.

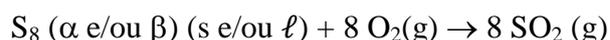
Pela Figura 33(a) parece haver uma reação entre ZnO e o enxofre. Os picos endotérmicos que surgem no termograma do enxofre não corresponderam em número e posição aos do termograma da mistura binária.

Na análise da mistura três picos foram identificados: (i) pico 1 (indicado pela estrela vermelha): faixa de 103 - 106°C, pico em 104,5°C e entalpia de 0,55 J/g; (ii) Pico 2: faixa de 109°C - 113°C, pico em 111,4°C e entalpia de 4,65 J/g; e, (iii) pico 3: faixa de 114°C - 119°C, pico em 116,0°C e entalpia de 11,99 J/g. Os valores calculados foram diferentes dos valores experimentais encontrados para a amostra de enxofre.

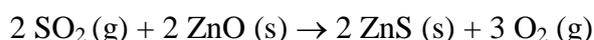
Kok (1985) não encontrou evidências para a reação entre ZnO e enxofre em sua investigação. Porém, conforme discutido anteriormente, as condições experimentais utilizadas

diferem das adotadas nesta Dissertação. Portanto, a sequência de reações que poderiam ser sugeridas seria:

- Transformação do enxofre rômico para monoclinico: $S_8(\alpha) \rightarrow S_8(\beta)$
- Fusão do enxofre monoclinico: $S_8(\beta) (s) \rightarrow S_8(\beta) (\ell)$
- Reação do enxofre com o oxigênio:



- Reação do dióxido de enxofre com o óxido de zinco, embora não tenha havido o surgimento de pico característico:



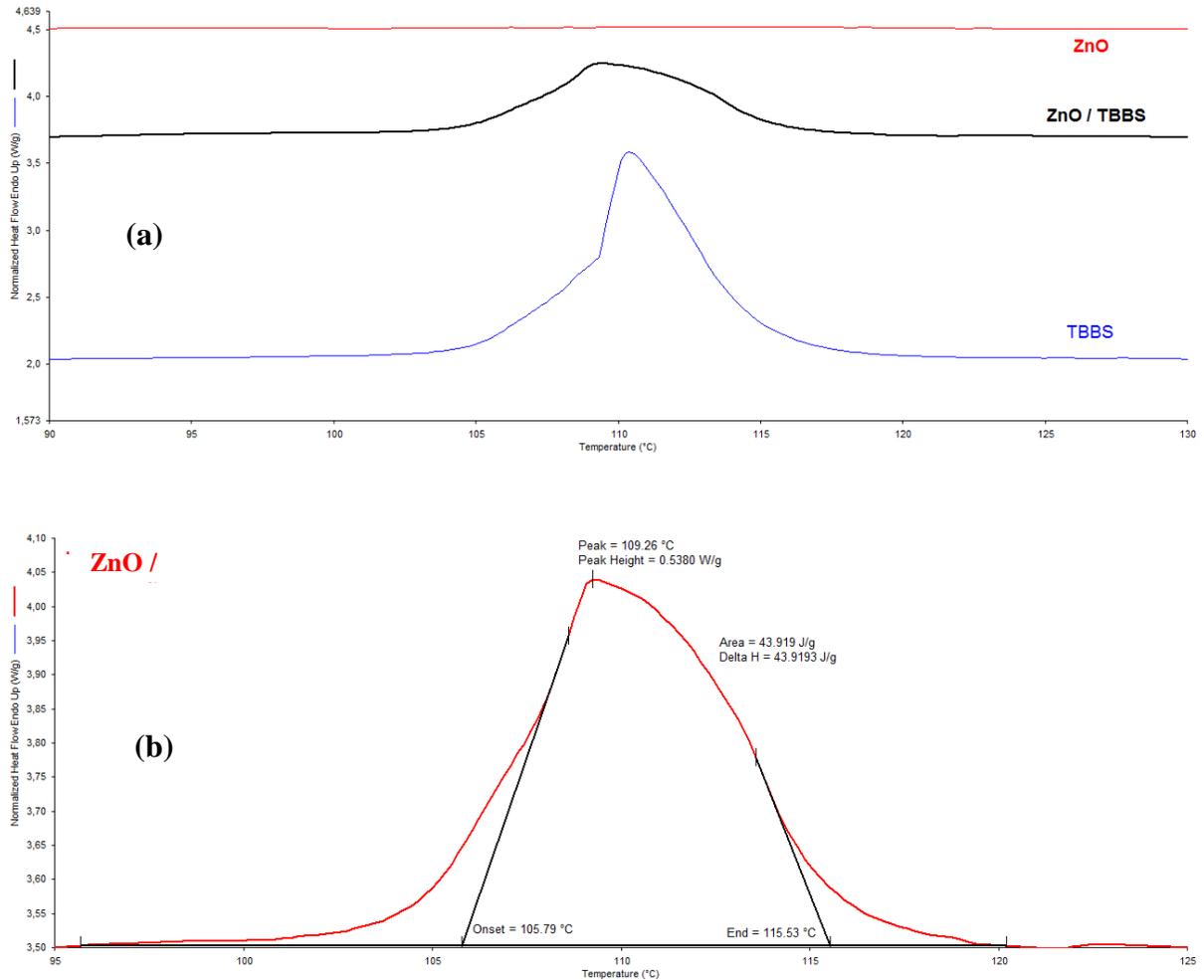
Como pela Figura 62 do **Anexo** foi registrada uma perda de massa de cerca de 1% e, desta forma, a emissão de produtos voláteis da amostra binária seria justificada corroborando com a ocorrência das reações hipotéticas sugeridas.

Na Figura 34(a) são ilustrados o termogramas sobrepostos para os componentes individuais e a mistura ZnO / TBBS. O termograma em destaque juntamente com os cálculos para os picos endotérmicos são apresentados na Figura 34(b). As curvas da primeira derivada superpostas para a mistura e os componentes individuais não foram mostradas por não acrescentarem dados significativos a discussão. A partir dos cálculos da Figura 34(b), o pico endotérmico da mistura ZnO / TBBS apresentou a fusão do acelerador ocorrendo em uma faixa aproximada de 106°C - 115°C, pico em 109,3°C e entalpia de 43,9 J/g. Pela comparação com termograma individual do acelerador orgânico (Figura 21), verificou-se que os valores obtidos foram próximos – embora a entalpia registrada para o TBBS tenha sido 2,5 vezes maior.

Em investigação de JÓNA *et al.* (2001), as interações entre benzotiazil-2-diciclohexil-sulfenamida (DCBS), ácido esteárico, ZnO, S e estearato de cobalto(II) através de DSC foram avaliadas. Porém, os autores apenas mencionam a formação de estearato de zinco imediatamente após a fusão do ácido esteárico. Gradwell e MacGill (1994a) estudaram as interações entre óxido de zinco, ácido esteárico e três aceleradores do tipo sulfenamida através de DSC. De acordo com o manuscrito, as sulfenâmidas não reagem com ZnO ou estearato de zinco. Logo, dentro das condições experimentais adotadas, a fusão do TBBS e uma eventual degradação do mesmo em atmosfera oxidativa talvez tenham sido os únicos eventos envolvidos para a mistura binária ZnO / TBBS.

A hipótese, então, poderia ser corroborada pela verificação da curva de TG (Anexo, Figura 62), a qual indicou uma perda de 12% da massa da amostra ZnO / TBBS na faixa de 80°C - 195°C.

Figura 34 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS

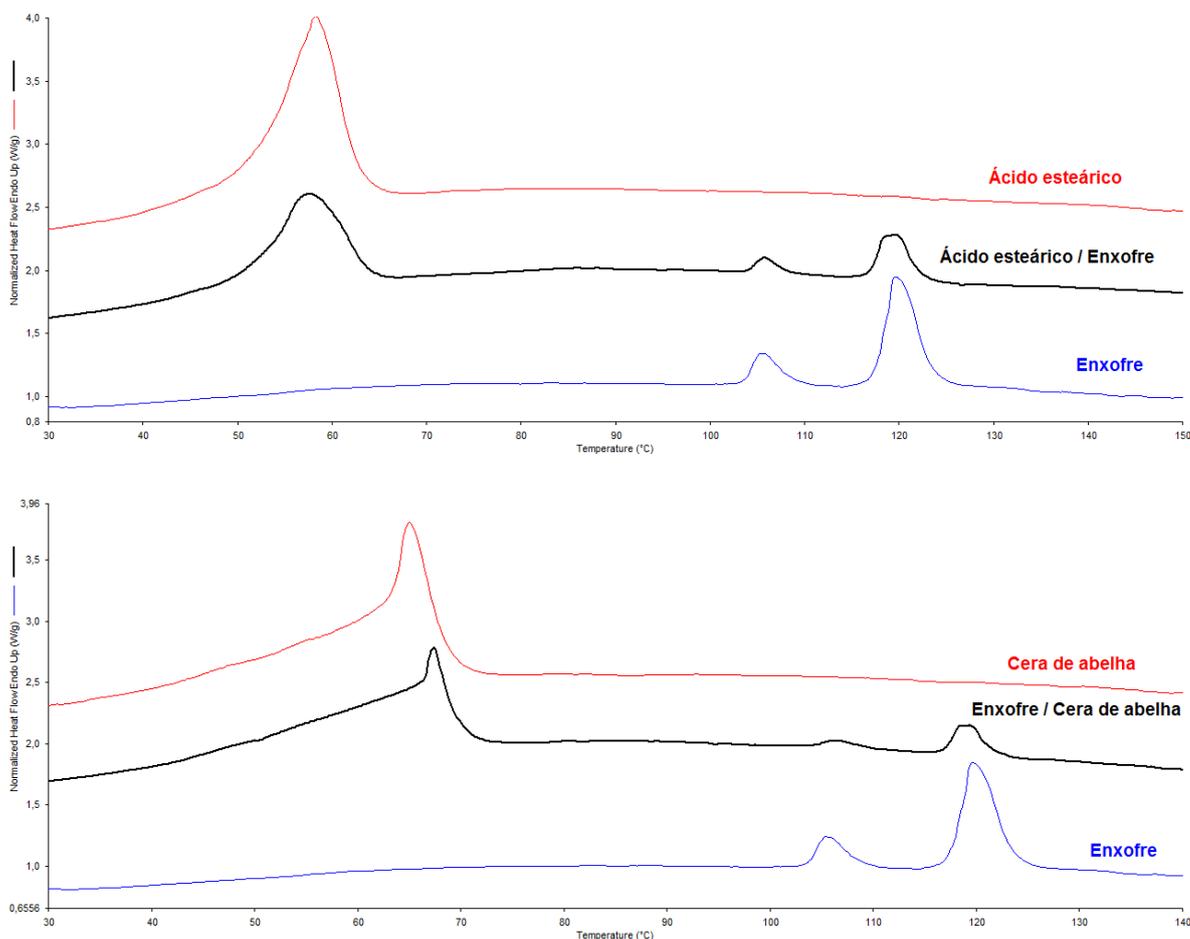


Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura e cálculos.
Fonte: O autor, 2015.

3.3.3 Análise das combinações das substâncias com o enxofre

Na Figura 35 são apresentados os termogramas das combinações enxofre / ácido esteárico e enxofre / cera de abelha, respectivamente. Não houve evidências experimentais, através dos termogramas, para supor a quaisquer interações entre as espécies citadas. A faixa de temperatura e os picos endotérmicos registrados foram sempre equivalentes aos dos termogramas individuais como se observa na Tabela 6, a qual traz um resumo comparativo dos eventos térmicos. Houve apenas diferenças significativas quanto aos valores das entalpias, as quais podem ser atribuídas à forma de preparação e amostragem para a análise de DSC. No **Anexo**, Figura 63, houve um registro equivalente de perda de massa para ambas as misturas binárias, em torno de 0,8%. Tal perda estar relacionada a emissão de voláteis, particularmente, SO₂.

Figura 35 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações S / Ácido esteárico e S / Cera de abelha, respectivamente



Fonte: O autor, 2015.

Tabela 6 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas enxofre / ácido esteárico e enxofre / cera de abelha

Substância	Faixa de temperatura (°C)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)
Enxofre (S)	103 - 109	105	13,6
	117 - 123	120	57,7
Ácido esteárico	52 - 63	58	215,1
Cera de abelha	62 - 69	65	204,6
S / Ácido esteárico	51 - 64	57	113,1
	104 - 108	106	4,8
	117 - 122	120	20,1
S / Cera de abelha	65 - 70	67	139,1
	104 - 110	107	2,8
	117 - 122	119	12,0

Fonte: O autor, 2015.

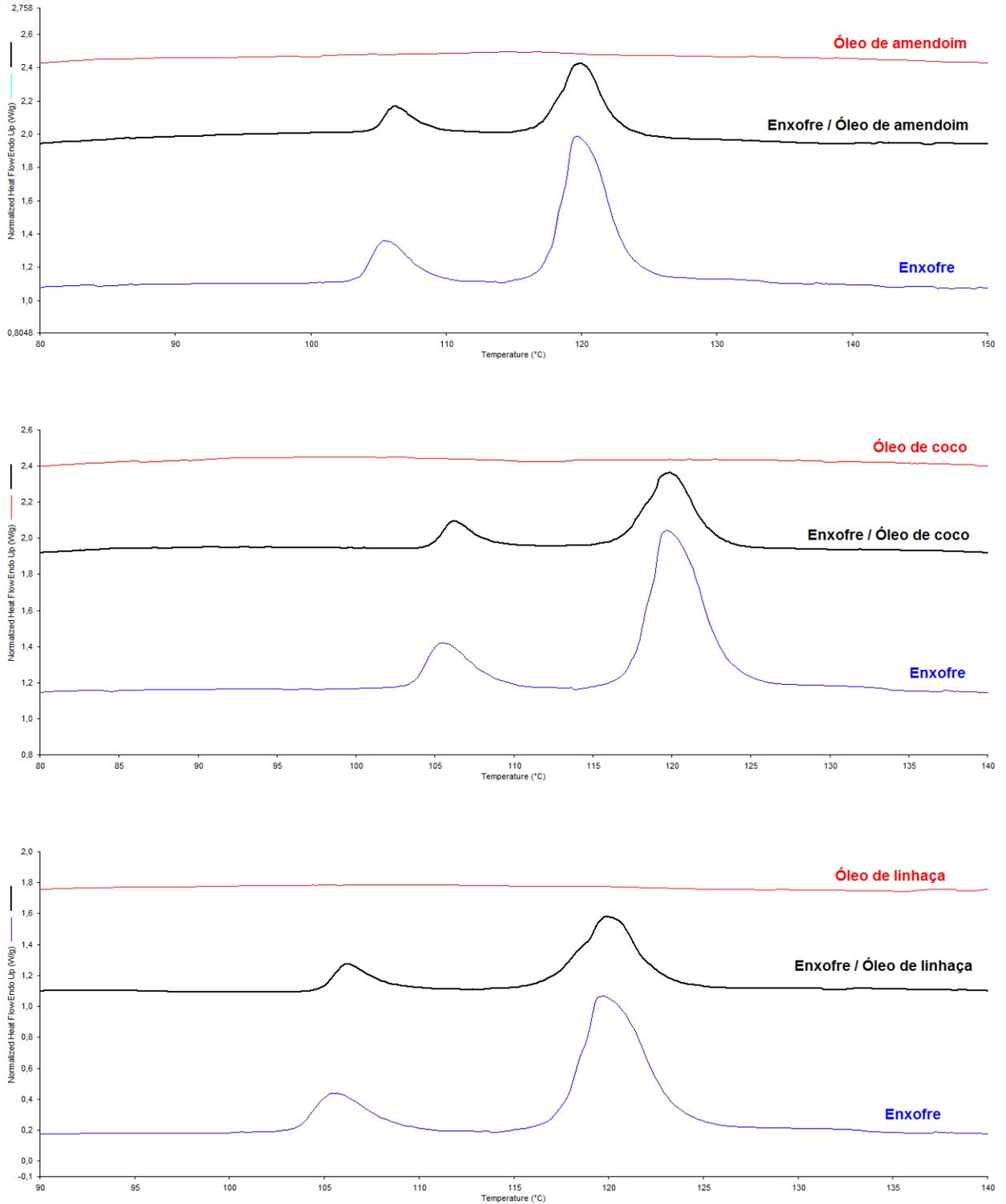
Na Figura 36 são apresentados os termogramas das três combinações possíveis entre enxofre / óleos vegetais.

Mais uma vez, não houve evidências experimentais, através dos termogramas, para supor a quaisquer interações entre as espécies citadas. As faixas de temperatura e os picos endotérmicos registrados para o enxofre foram sempre equivalentes aos observados nos termogramas S / óleo vegetal conforme se vê na Tabela 7, a qual traz um resumo comparativo dos eventos térmicos. Houve apenas diferenças significativas quanto aos valores das entalpias, as quais podem ser atribuídas à forma de preparação e amostragem para a análise de DSC.

SABOYA (2014) em estudo sobre a influência dos óleos de amendoim e linhaça na vulcanização de borracha natural (NR) relata apenas uma solubilização do enxofre nos óleos, o que leva à uma incorporação e dispersão mais rápida do mesmo na matriz elastomérica.

No **Anexo**, Figura 63, os registros de perda de massa das amostra S / óleo de amendoim e S / óleo de linhaça foram equivalentes – cerca de 0,2%. Por outro lado, a mistura S / óleo de coco demonstrou uma redução de 0,5%.

Figura 36 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações S / Óleo de amendoim, S / Óleo de coco e S / Óleo de linhaça, respectivamente



Fonte: O autor, 2015.

Tabela 7 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas enxofre / óleos vegetais

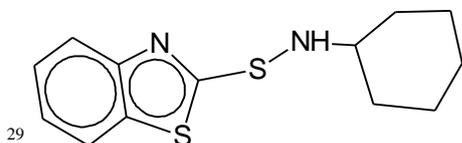
Substância	Faixa de temperatura (°C)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)
Enxofre (S)	103 - 109	105	13,6
	117 - 123	120	57,7
S / Óleo de amendoim	105 - 109	106	6,2
	118 - 123	120	23,8
S / Óleo de coco	105 - 109	106	5,2
	117 - 123	120	21,8
S / Óleo de linhaça	105 - 109	106	6,2
	118 - 123	120	26,0

Fonte: O autor, 2015.

3.3.4 Análise das Combinações das Substâncias com o Acelerador (TBBS)

As combinações dos diferentes aditivos com o acelerador TBBS serão analisadas neste tópico. Antes, contudo, é necessário citar o trabalho experimental desenvolvido por Gradwell e McGill (1994b), os quais estudaram a decomposição térmica de aceleradores do tipo sulfenamidas. De acordo com os autores, as sulfenamidas decompõem-se rapidamente em torno de 210-220°C gerando numerosos produtos, incluindo complexos polissulfídicos reativos.

A decomposição do acelerador *N*-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS)²⁹ gerou polissulfetos de 2-*N*-cicloexilamina benzotiazol (CBP), 2,2'-benzotiazil dissulfeto (MBTS), 2,2'-benzotiazil-polissulfetos (MBTP), 2,2'-benzotiazil-monossulfeto (MBTM), 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e 2-*N*-cicloexilamina benzotiazol (CB) (Figura 37). Os polissulfetos mostraram-se instáveis e, sob aquecimento prolongado, somente MBT e CB permaneceram. O fragmento amina do acelerador tornou-se um sal de amina de MBT. O

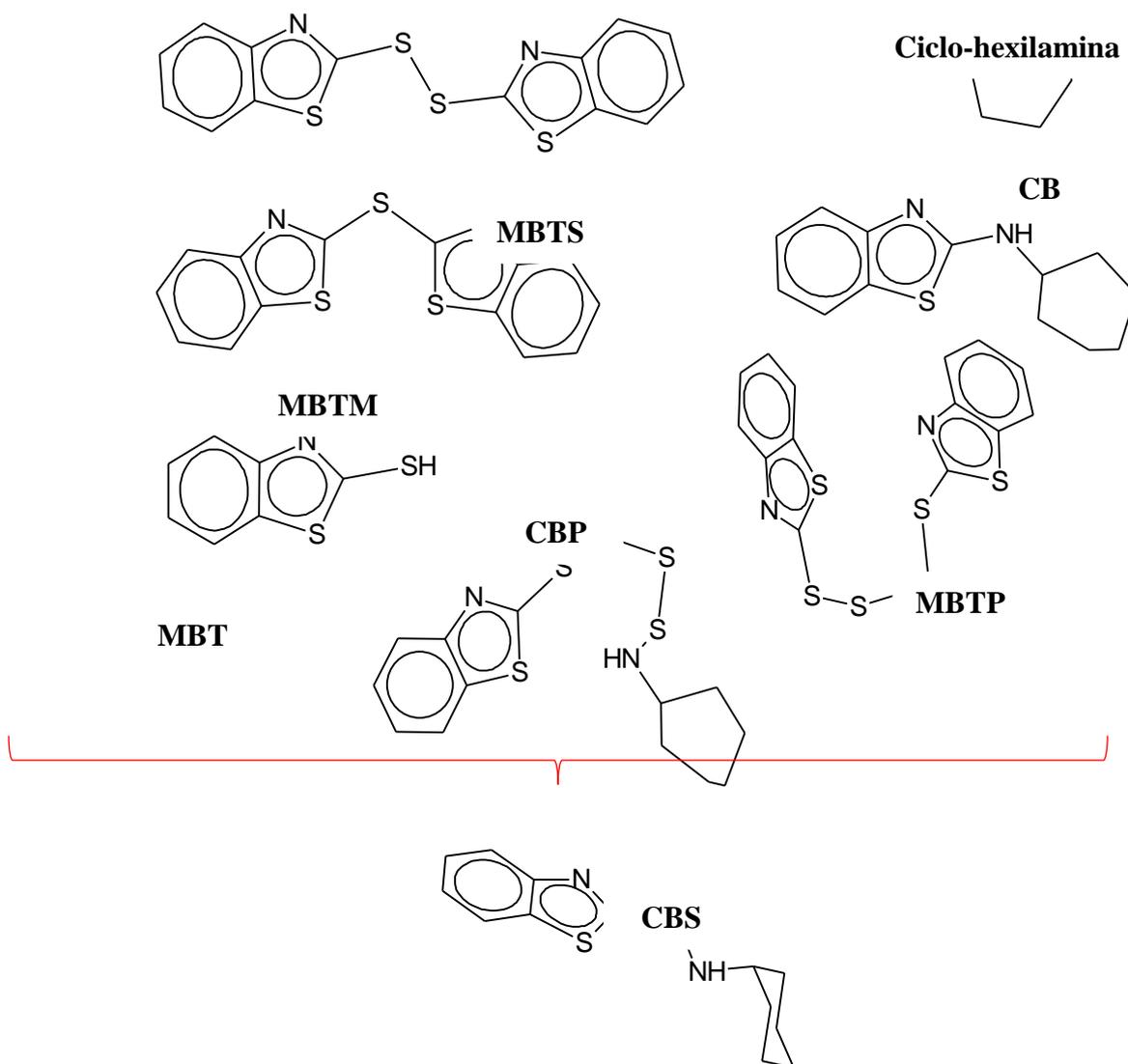


29

Estrutura do CBS. Fonte: o Autor.

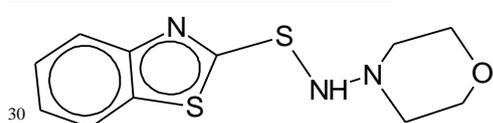
acelerador 2-morfolino-tio-benzotiazol-sulfenamida (MOR)³⁰ gerou um espectro análogo de produtos. Quanto ao TBBS, a decomposição foi endotérmica, em contraste com as reações exotérmicas observadas com CBS e MOR, e as concentrações dos vários polissulfetos não decrescem sob aquecimento prolongado (GRADWELL; MCGILL, 1994b).

Figura 37 - Estrutura do CBS e dos produtos gerados pela decomposição térmica



Nota: De acordo com Gradwell e McGill (1994b) .
Fonte: O autor, 2015.

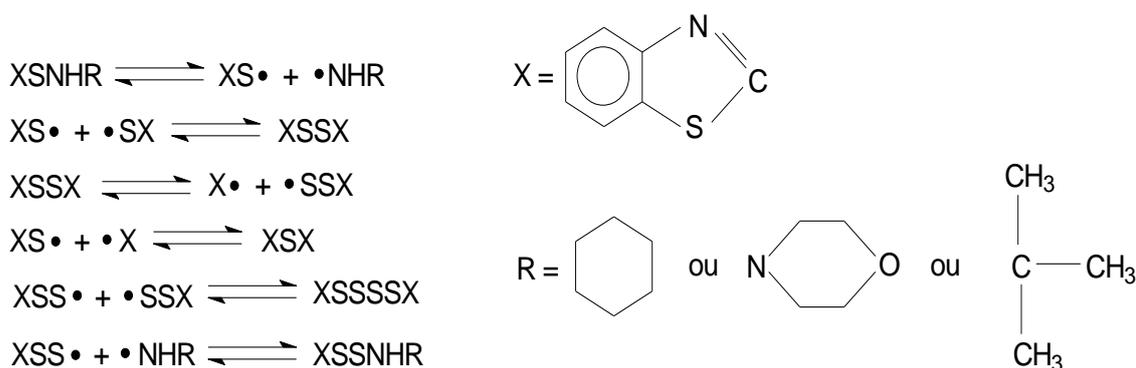
Gradwell e McGill (1994b) propuseram um mecanismo geral de degradação para os aceleradores do tipo sulfenamida estudados, conforme ilustra a Figura 38. De acordo com os



Estrutura do MOR. Fonte: o Autor.

autores, a maioria dos intermediários e produtos finais do processo de degradação dos aceleradores CBS, MOR e TBBS foram similares ou análogos. A maior diferença recaiu no destino do fragmento amina. No caso específico do TBBS, haveria a formação do 2-*terc*-butilamino-benzotiazol (TBB), embora a pequena quantidade gerada tenha sido atribuída a elevada volatilidade da *terc*-butilamina³¹ (P.E. 44°C) e ao rápido rearranjo do radical *terc*-butilamino, o que inibiu a interação amina-MBTM.

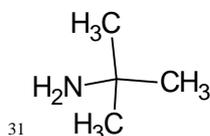
Figura 38 - Mecanismo completo de decomposição de aceleradores do tipo sulfenamida



Fonte: adaptado de GRADWELL; MCGILL, 1994b.

Como comentado anteriormente, as condições de análise têm influência nos resultados experimentais. Assim, a utilização de uma atmosfera oxidativa nesta Dissertação não apenas deve ter ocasionado um processo de degradação mais rápido para o TBBS, mas também mais complexo em termos de intermediários e produtos. De toda forma, a formação de produtos voláteis e, conseqüentemente, a emissão dos mesmos, foi a provável causa das perdas de massa registradas na Figura 64 do **Anexo**. As curvas de TG para as diferentes combinações com o TBBS revelaram em torno de 6% a 7% de perda de massa.

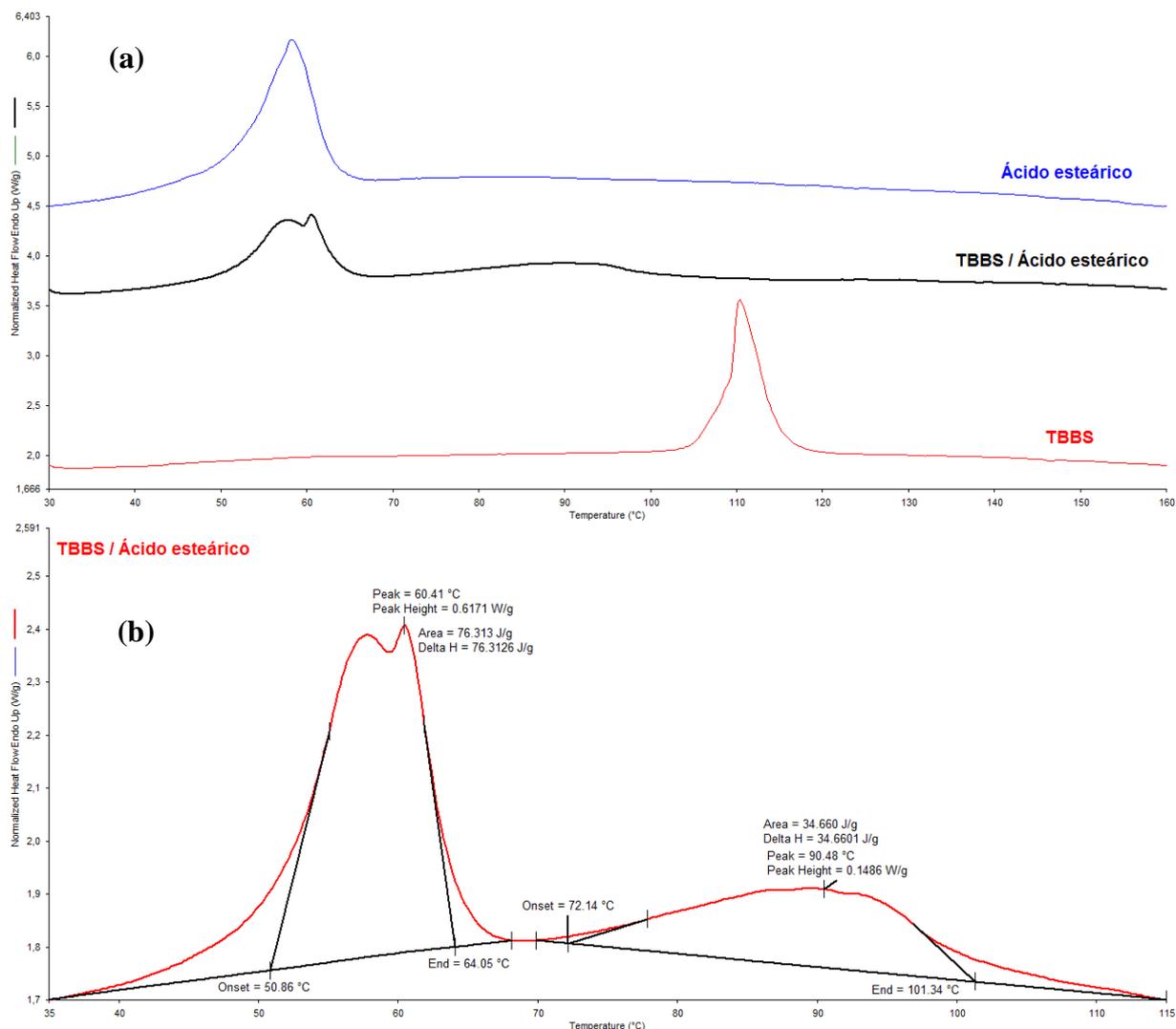
Na Figura 39 são apresentados os termogramas da combinação TBBS / ácido esteárico. Os picos endotérmicos, assim como os cálculos referentes aos mesmos, também são apresentados em destaque para a referida combinação.



31

Estrutura da *terc*-butilamina. Fonte: o Autor.

Figura 39 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Ácido esteárico



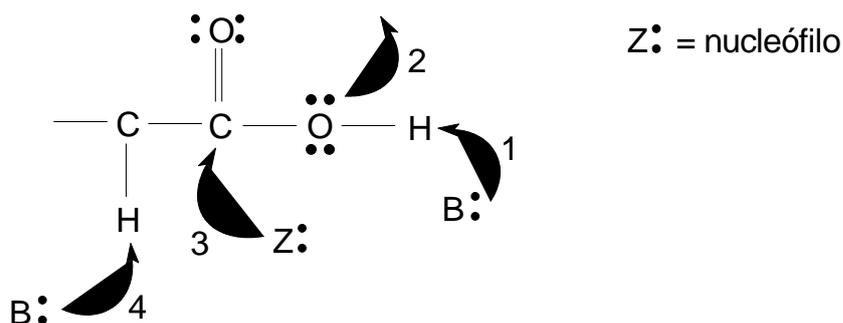
Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura e cálculos.
 Fonte: O autor, 2015.

Pela análise da Figura 39, alguma interação entre o acelerador orgânico e o ácido graxo pôde ser suposta, pois houve dois eventos endotérmicos registrados. Se o pico 1 - faixa de 51°C - 64°C, máximo em 60,4°C e $\Delta H = + 76,3$ J/g – correspondeu à fusão do ácido esteárico, pois os valores de temperatura são próximos ao do ácido graxo sozinho; o pico 2 - faixa de 72°C - 101°C, máximo em 90,5°C e $\Delta H = + 34,7$ J/g – não pôde ser exclusivamente atribuído à fusão do TBBS.

A carboxila é um dos grupos funcionais mais importantes. A química da carboxila inclui reações que envolvem (1) a remoção do próton por bases, (2) o ataque do grupo

carboxila ou do íon carboxilato como nucleófilo a outras substâncias, (3) o ataque de outro nucleófilo ao carbono da carboxila e (4) o ataque de uma base ao hidrogênio α ativado pela carbonila do ácido carboxílico ou derivado, conforme ilustrado na Figura 40. Combinações destes tipos de reações são comuns (ALLINGER *et al.*, 1976).

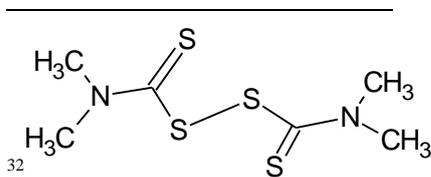
Figura 40 - Reações de ácidos carboxílicos e seus derivados



Fonte: ALLINGER *et al.*, 1976.

Mcgill e Shelver (1999) estudaram o efeito dos ácidos benzoico e esteárico na vulcanização realizada com MBTS e dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD)³². Os autores mostraram que os ácidos reagem com o MBTS e seus polissulfetos (MBTP) na temperatura de vulcanização para formar espécies complexas ácido-acelerador. Em temperaturas elevadas MBTS, MBTP e as espécies supracitadas são decompostas pelos ácidos residuais ainda presentes no meio. Reações similares também foram observadas com o TMTD.

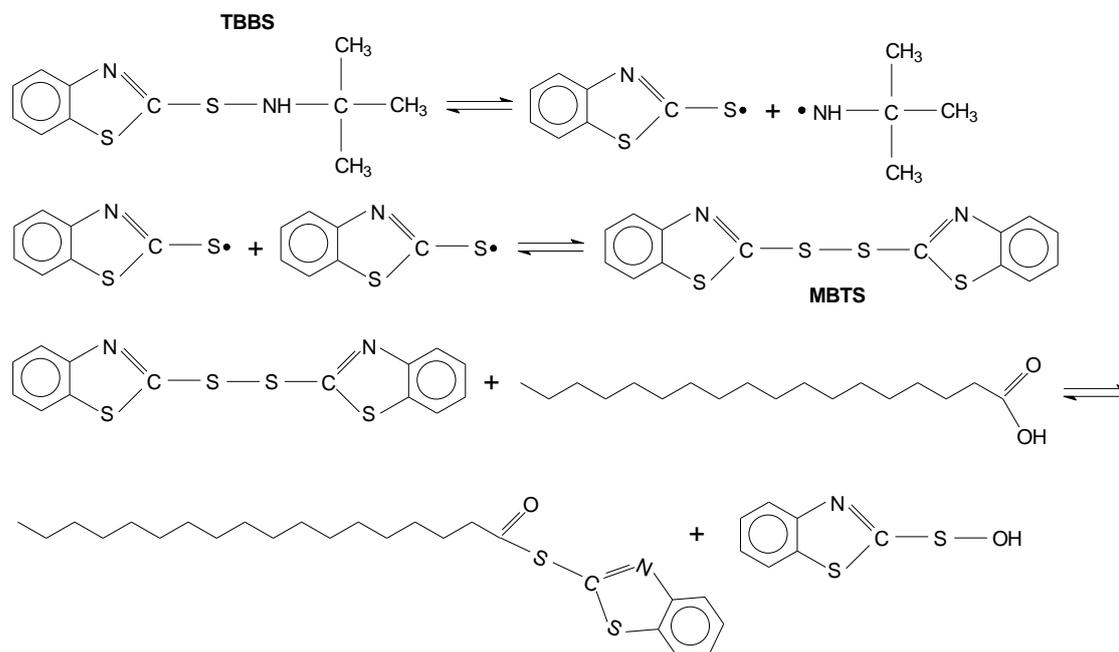
Tomando por base o trabalho de McGill e Shelver (1999), Gradwell e McGill (1994b) e a química da carboxila, uma sequência possível de reações que poderiam ser propostas entre o ácido esteárico e o TBBS é apresentada na Figura 41.



³²

. Estrutura do TMTD. Fonte: o Autor.

Figura 41 - Sequência de reações possíveis para a combinação TBBS / ácido esteárico



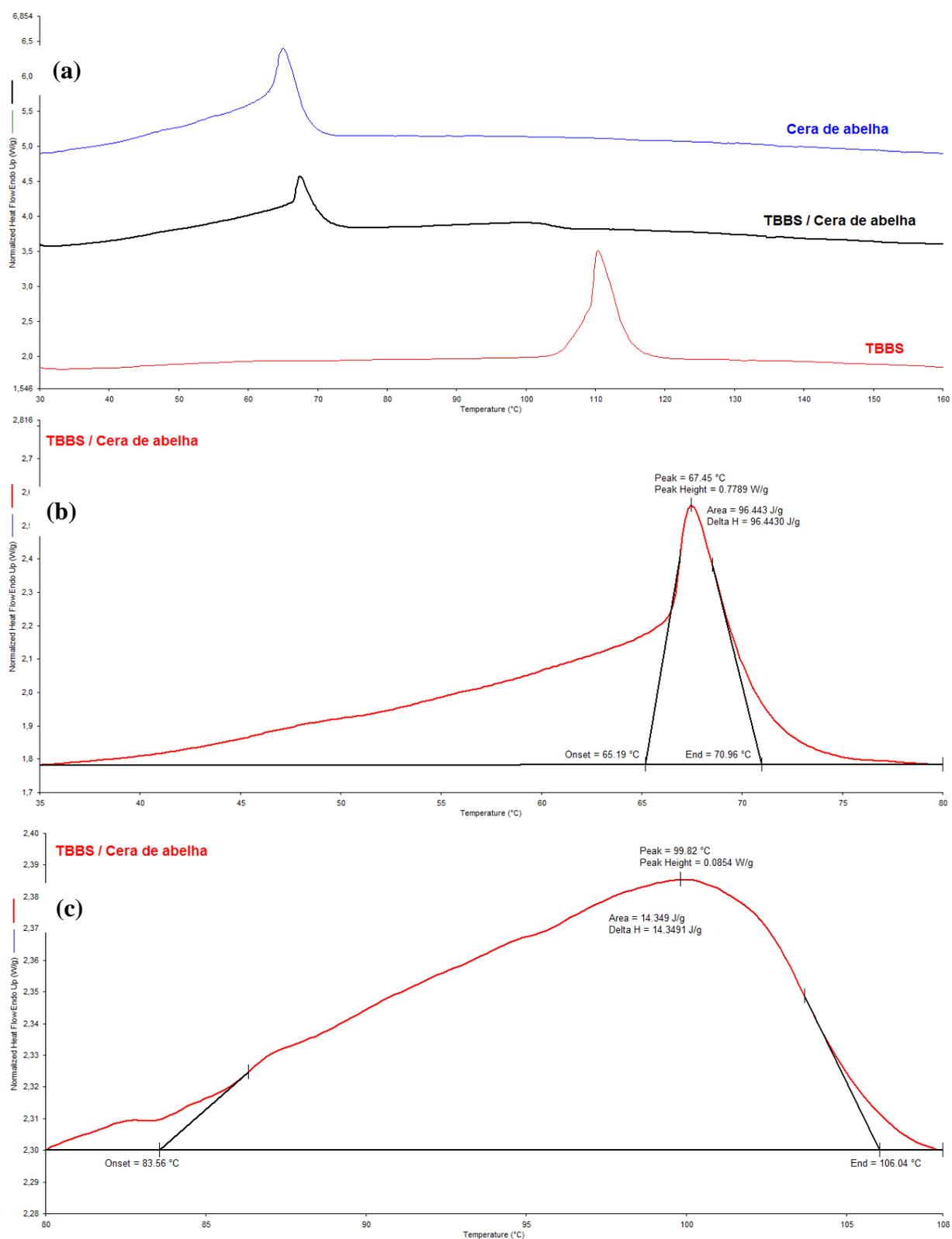
Fonte: adaptado de MCGILL; SHELVER, 1999; GRADWELL; MCGILL, 1994b.

Na Figura 42 são apresentados os termogramas da combinação TBBS / cera de abelha. Os picos endotérmicos, assim como os cálculos referentes aos mesmos, também são apresentados em destaque para a referida combinação.

A exemplo do que ocorreu na combinação TBBS / ácido esteárico, dois eventos térmicos foram registrados:

- Pico 1: faixa de 65°C - 71°C, pico em 67,5°C e $\Delta H = + 96,4 \text{ J/g}$. Evento endotérmico claramente ligado à fusão da cera de abelha; e,
- Pico 2: faixa de 83°C - 106°C, pico em 99,8°C e $\Delta H = + 14,3 \text{ J/g}$.

Figura 42 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Cera de abelha



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) e (c) - Termogramas em destaque para a mistura e cálculos.

Fonte: O autor, 2015.

Conforme discutido no t3pico **V.3.1.**, a cera de abelha 3 uma subst3ncia de composi3o qu3mica complexa e foi usada nesta Disserta3o sem nenhum preparo pr3vio, ou seja, trouxe consigo como contaminante, segundo informa3o do fornecedor, pr3polis. Desta forma, ap3s a fus3o, o acelerador org3nico TBBS foi possivelmente solubilizado em cera l3quida, ou seja, uma mistura que inclui hidrocarbonetos, 3cidos graxos livres, mono3steres, di3steres, tri3steres, hidroximono3steres, hidroxipoli3steres, mono3steres de 3cidos graxos, poli3steres de 3cidos graxos e alguns componentes n3o identificados (BARROS; NUNES; COSTA, 2009).

Em conjunto com a atmosfera oxidante usada na an3lise de DSC, o TBBS n3o apenas deve ter sido solubilizado e sofrido degrada3o, mas tamb3m interagido com um n3mero consider3vel de esp3cies qu3micas levando a diversas rea3o3es paralelas. Logo, o pico 2 seria um reflexo natural da complexidade envolvida.

Nas Figuras 43 a 45 s3o apresentados os termogramas das combina3o3es TBBS / 3leo de amendoim, TBBS / 3leo de coco e TBBS / 3leo de linha3a, respectivamente. Os picos endot3rmicos, assim como os c3lculos referentes aos mesmos, tamb3m s3o apresentados em destaque para as referidas combina3o3es.

Apenas um 3nico evento de natureza endot3rmica foi observado em cada um dos termogramas das diferentes combina3o3es de TBBS / 3leos vegetais. 3 poss3vel crer que o acelerador, ap3s ter sido solubilizado na mistura, foi degradado, conforme as perdas de massa observadas na Figura 64 do **Anexo**, e tamb3m participou de rea3o3es semelhantes 3s da Figura 41 com os diferentes 3cidos graxos presentes em cada 3leo. Lembrando que para o 3leo de amendoim, os componentes majorit3rios s3o os 3cidos C18:1 e C18:2; para o 3leo de coco, os 3cidos C12:0, C14:0 e C16:0; e, finalmente, para 3leo de linha3a, o 3cido C18:3.

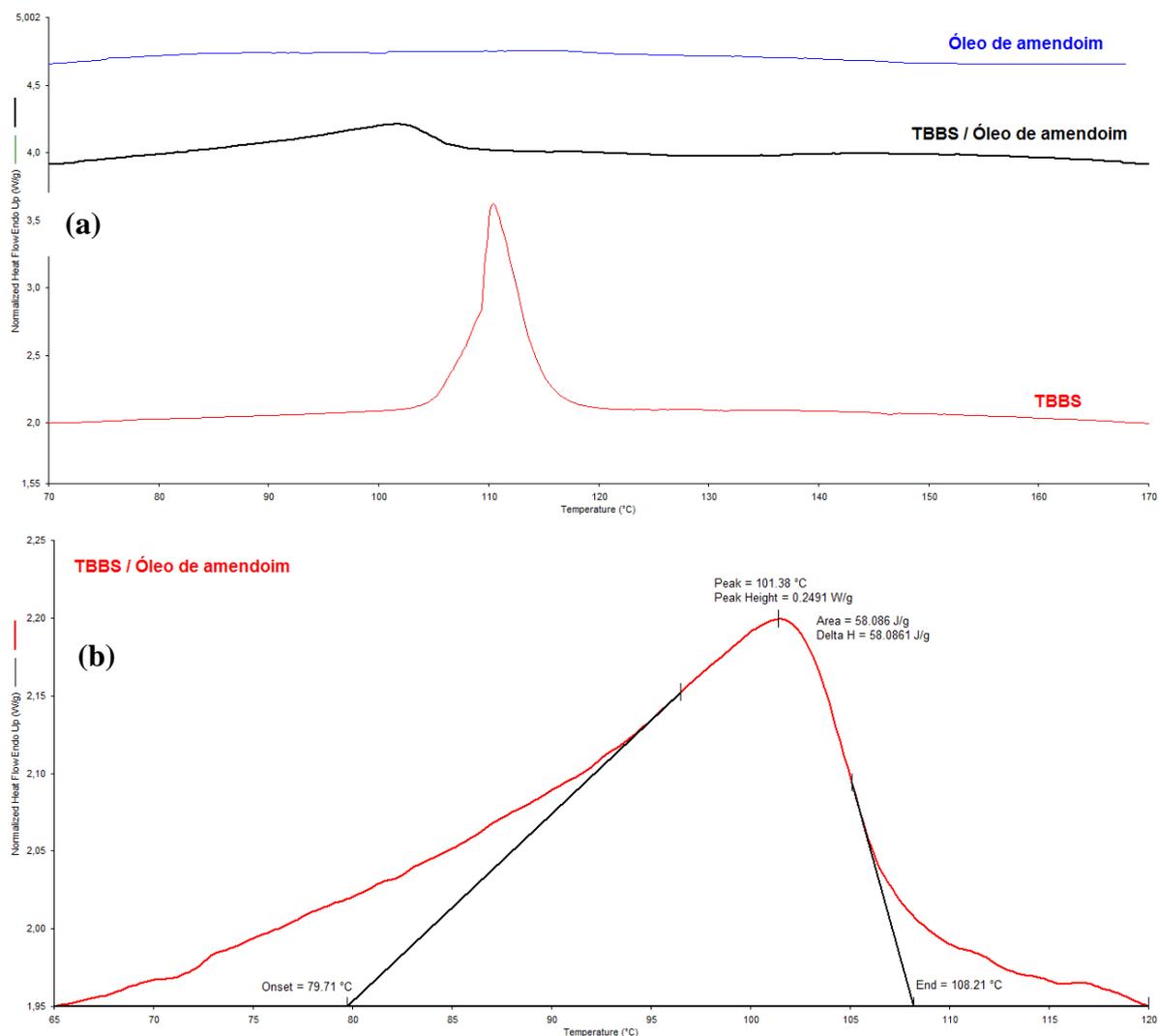
A Tabela 8 resume o que foi observado para as combina3o3es de TBBS / 3leos vegetais.

Tabela 8 - Valores experimentais encontrados para os eventos t3rmicos observados nas misturas TBBS / 3leos vegetais

Subst3ncia	Faixa de temperatura (3C)	Pico (3C)	Entalpia (J/g)
TBBS	108 - 115	110,4	109,2
TBBS / 3leo de amendoim	78 - 108	101,4	58,1
TBBS / 3leo de coco	84 - 107	99,1	51,1
TBBS / 3leo de linha3a	74 - 107	99,5	47,2

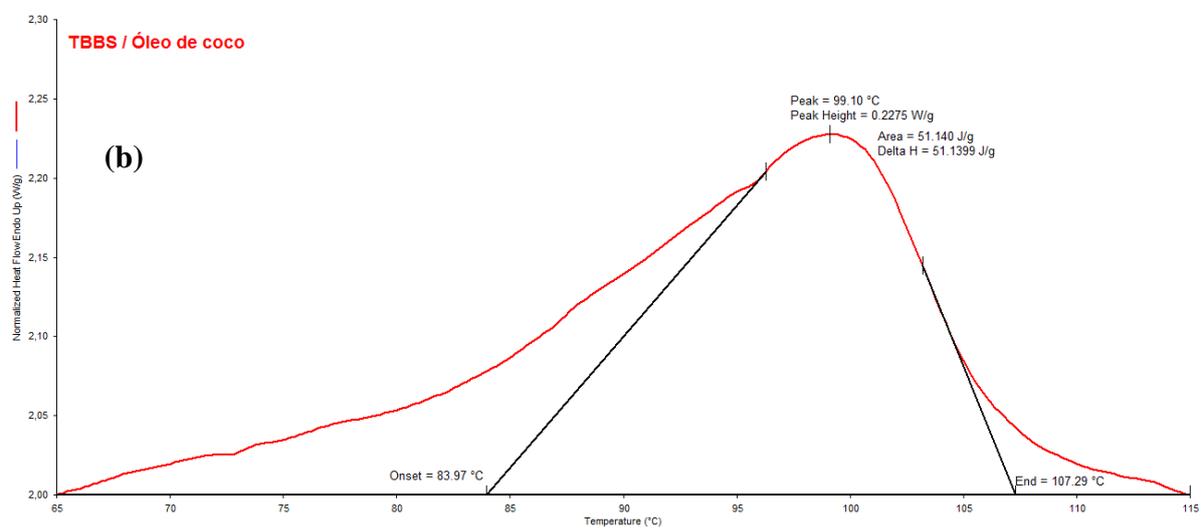
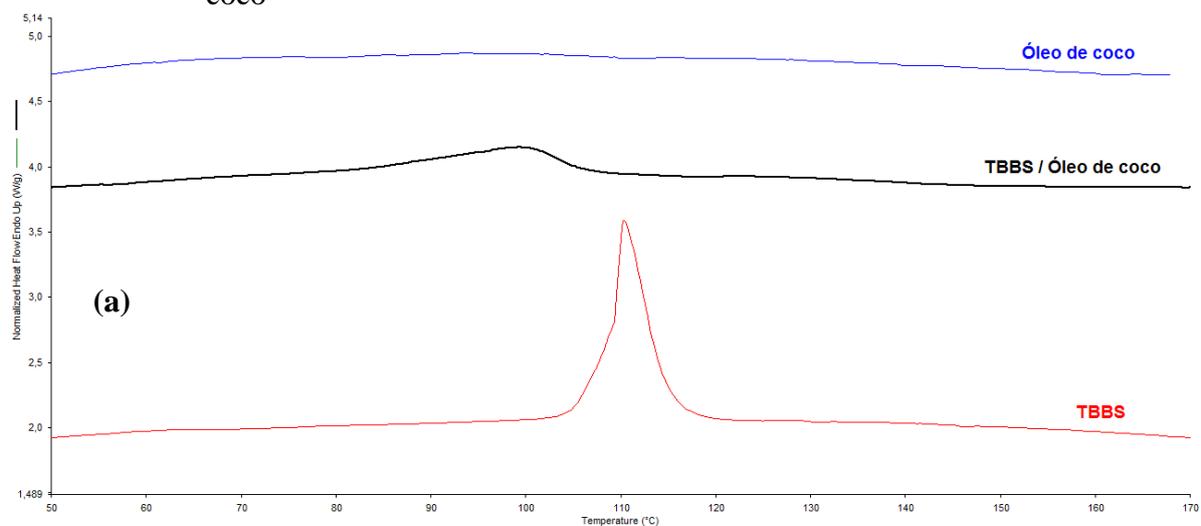
Fonte: O autor, 2015.

Figura 43 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Óleo de amendoim



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura e cálculos.
 Fonte: O autor, 2015.

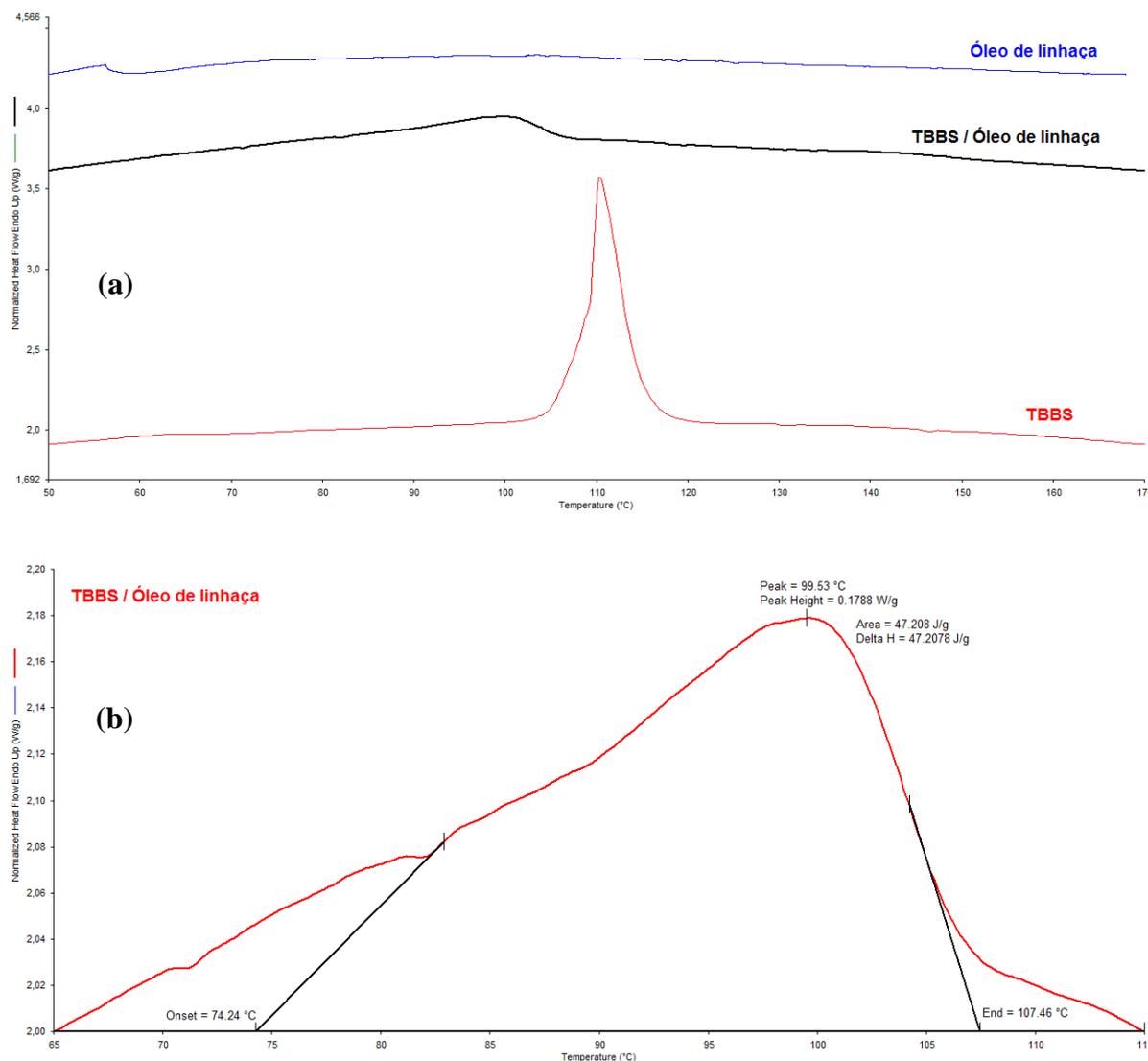
Figura 44 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Óleo de coco



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura e cálculos.

Fonte: O autor, 2015.

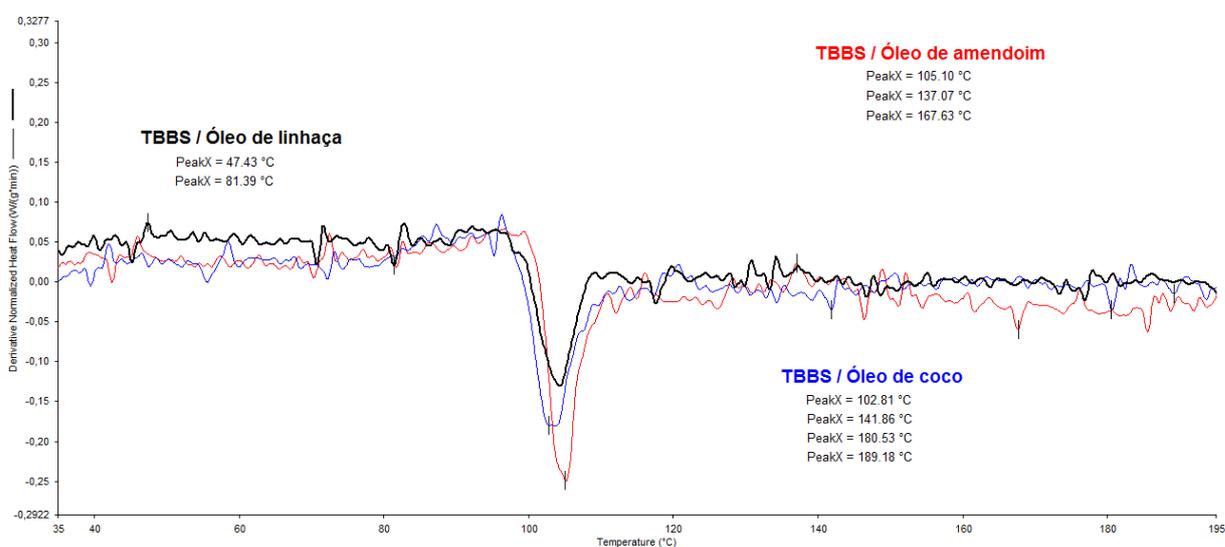
Figura 45 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação TBBS / Óleo de linhaça



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura e cálculos.
Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 46, após o procedimento de *smooth*, a primeira derivada para os termogramas das diferentes combinações TBBS / Óleos vegetais é apresentada. Os picos foram identificados com auxílio do programa Pyris Thermal AnalysisTM, versão 10.1. Os picos que foram registrados, além do referente à fusão do TBBS, poderiam sugerir as reações complexas citadas entre o acelerador e os ácidos graxos presentes, particularmente, na composição química do óleo de amendoim e do óleo de coco.

Figura 46 - Primeira derivada aplicada aos termogramas para as combinações TBBS / Óleos vegetais



Fonte: O autor, 2015.

3.3.5 Análise das combinações ternárias entre as substâncias

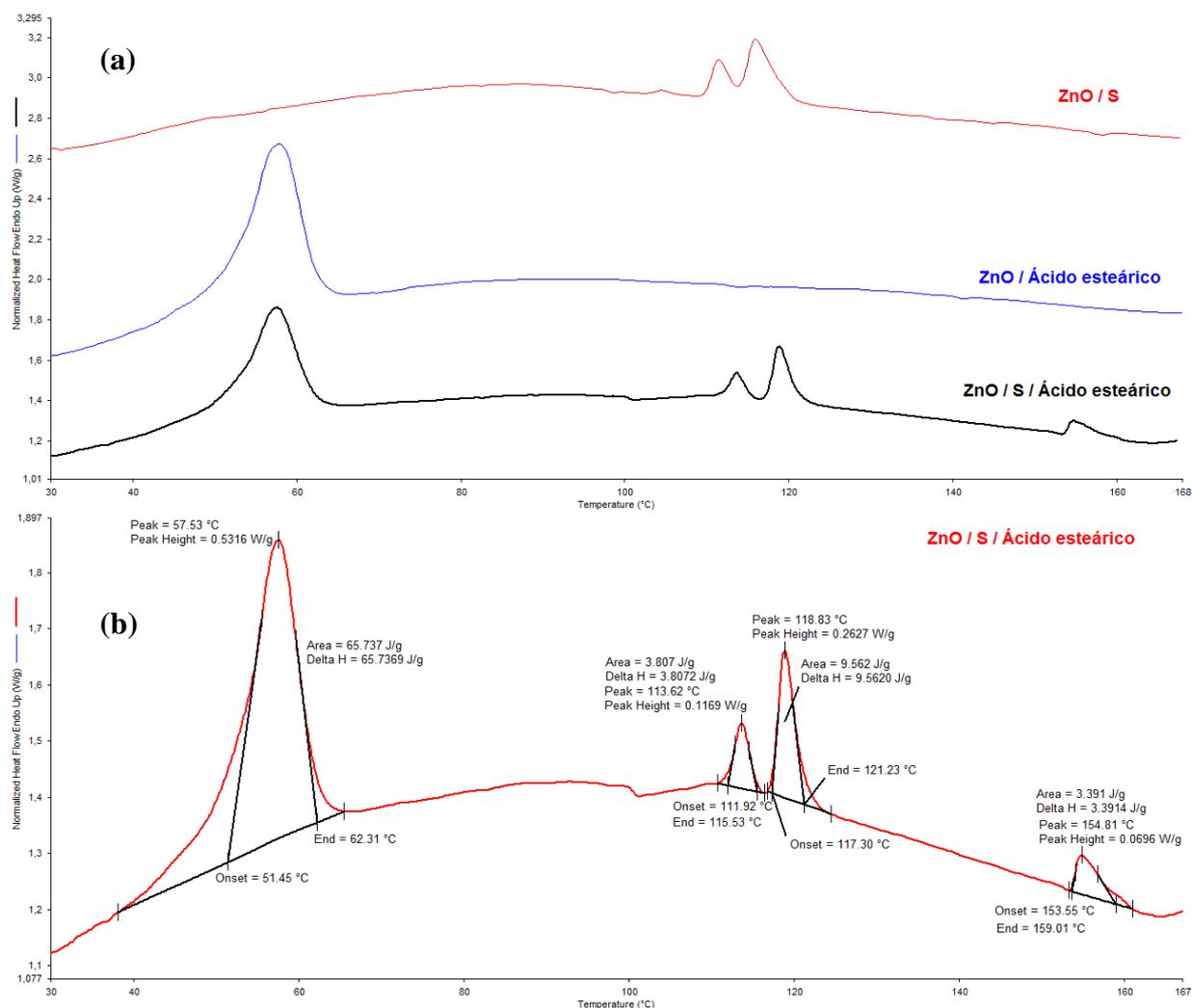
Primeiramente, as combinações ternárias que envolvem o par óxido de zinco (ZnO) e o enxofre (S) serão avaliadas.

Na Figura 47 é apresentado o termograma da combinação ZnO / S / ácido esteárico. Os picos endotérmicos, assim como os cálculos referentes aos mesmos, também são apresentados em destaque para a referida combinação.

Através da Figura 46, foram observados quatro eventos endotérmicos:

- Pico 1: faixa de 51°C - 62°C, pico em 57,5°C, $\Delta H = + 65,7 \text{ J/g}$;
- Pico 2: faixa 112°C - 115°C, pico em 113,6°C, $\Delta H = + 3,8 \text{ J/g}$;
- Pico 3: faixa 117°C - 121°C, pico em 118,8°C, $\Delta H = + 9,6 \text{ J/g}$;
- Pico 4: faixa 153°C - 159°C, pico em 154,8°C, $\Delta H = + 3,4 \text{ J/g}$

Figura 47 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / S / Ácido esteárico



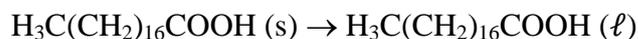
Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) - Termograma em destaque para a mistura ternária e cálculos.
Fonte: O autor, 2015.

Em investigação de Kok (1985), o termograma de DSC da combinação dos ingredientes ZnO / S / ácido esteárico foi apresentado. No entanto, o autor limitou-se a definir a temperatura de início dos complexos eventos térmicos – T_{onset} igual a 173°C, não tendo citado maiores informações sobre as possíveis interações entre as espécies.

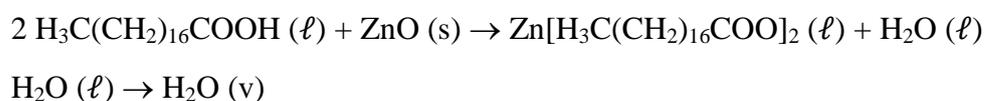
De acordo com Joseph (2015), a vulcanização com enxofre / aceleradores é um campo multidisciplinar envolvendo aspectos da química de organosulfurados, mecanismos iônicos e radiculares, reações em fase heterogênea, catálise homogênea e a química de coordenação. Porém, a despeito do considerável debate ao longo do tempo sobre o mecanismo e de muitas questões sem resposta, algumas etapas básicas são reconhecidas. Assim sendo, pelo

posicionamento dos termogramas das composições binárias ZnO / S e ZnO / ácido esteárico, já analisados anteriormente, as reações que poderiam ser sugeridas seriam:

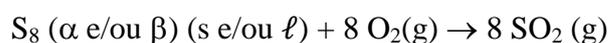
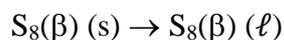
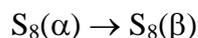
- Pico 1: fusão do ácido esteárico



- Reação com o ZnO e geração *in situ* do estearato de zinco e água. Com a continuidade da análise, a água poderia ter evaporado do meio:

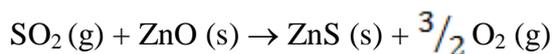


- Picos 2 e 3: transformação da variedade alotrópica do enxofre e fusão, além da possível geração de voláteis pela interação com a atmosfera oxidante da análise



- Pico 4: Algumas hipóteses poderiam ser levantadas

Reação do dióxido de enxofre com o óxido de zinco residual, ou seja, que não reagiu com o ácido esteárico:

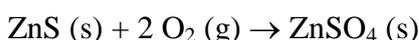


Pelos valores de entalpia-padrão de formação (ΔH_f°), em 25°C e 1 bar, encontrados em Atkins e Jones (2011), a entalpia da reação seria de + 442,2 kJ/mol. Uma vez que a massa molar do ZnS é de 97,475 g/mol, a entalpia de reação estimada seria, então, de + 4,5 kJ/g. A liberação de produtos voláteis pôde ser comprovada pela termogravimetria (Figura 65 do

Anexo), a qual registrou uma perda de massa de 1,97% para a combinação ZnO / S / ácido esteárico. A existência de algum ZnO (s) residual no meio, permite também propor a reação abaixo:



Além disso, a oxidação enérgica do ZnS (s) seria uma outra possibilidade:



Na Figura 48 é apresentado o termograma da combinação ZnO / S / cera de abelha. Os picos endotérmicos, assim como os cálculos referentes aos mesmos, também são apresentados em destaque para a referida combinação. Ao contrário da mistura ternária ZnO / S / ácido esteárico, a combinação apresentada na Figura 48 pareceu não demonstrar indícios de interação entre os ingredientes. Não apenas os picos endotérmicos registrados no termograma ZnO / S / cera de abelha são similares em posição aos picos presentes nas combinações ZnO / S e ZnO / cera de abelha, mas também não foi localizado o evento térmico próximo a 155°C observado na Figura 47.

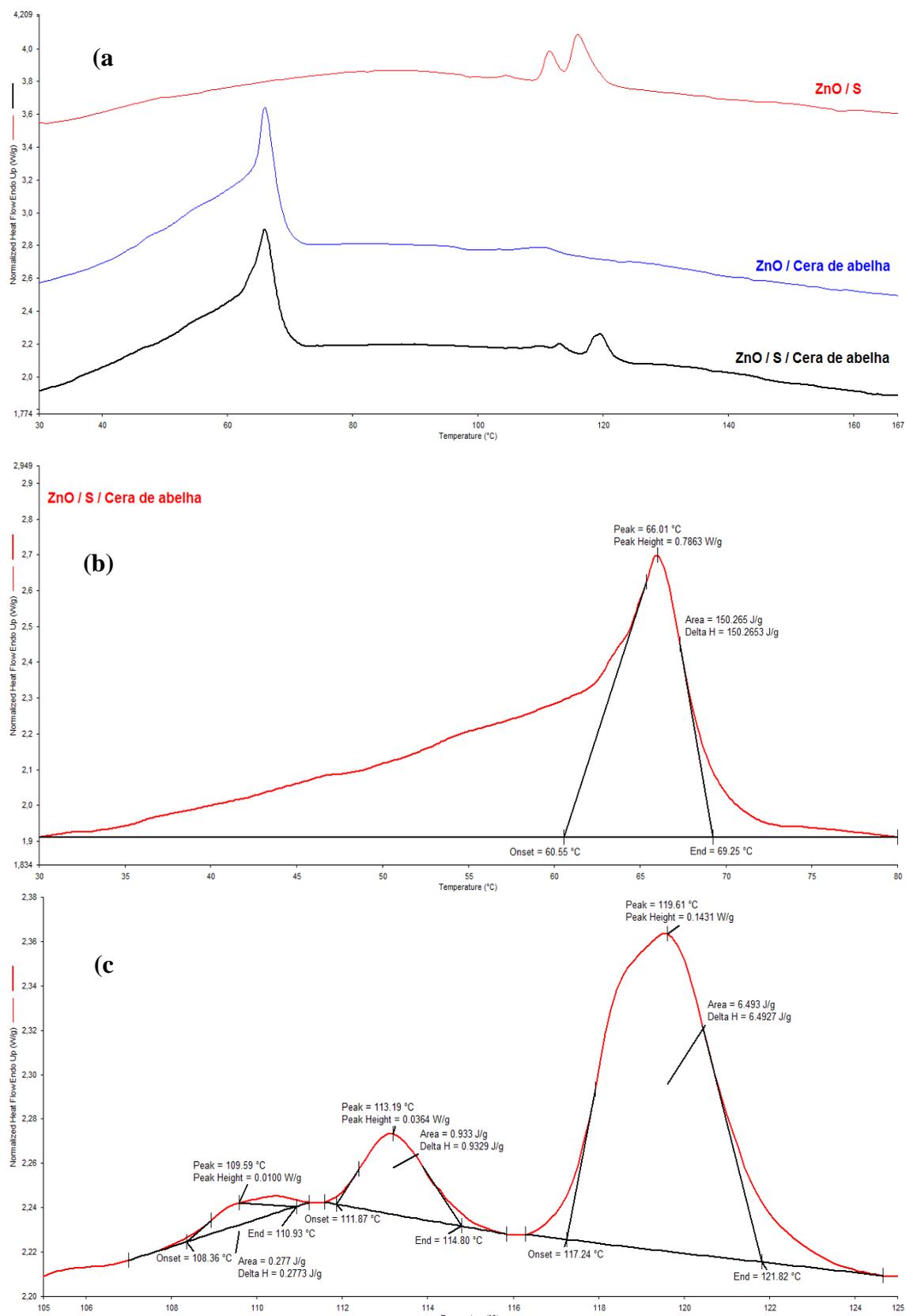
Os valores calculados nos termogramas da Figura 48 (b) e (c), respectivamente, foram resumidos na Tabela 9. Dentro das condições experimentais adotadas, o que pôde ser deduzido dos eventos térmicos registrados foi: (i) a fusão da cera de abelha, correspondente ao pico 1; (ii) solubilização do óxido de zinco em cera líquida; e, (iii) a transformação alotrópica e, posterior, fusão do enxofre – picos 2 a 4.

Tabela 9 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados na mistura ZnO / S / Cera de abelha

Evento	Faixa de temperatura (°C)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)
Pico 1	60 - 69	66,0	150,3
Pico 2	108 – 111	109,6	0,3
Pico 3	112 – 115	113,2	0,9
Pico 4	117 - 122	119,6	6,5

Fonte: O autor, 2015.

Figura 48 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / S / Cera de abelha



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) e (c) - Termogramas em destaque para a mistura ternária e cálculos.

Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 49 são apresentados os termogramas das combinações ZnO / S / Óleos vegetais. Novamente, a exemplo do que ocorreu na combinação ZnO / S / Cera de abelha, não foram encontradas evidências que possam sugerir interações químicas entre as diferentes substâncias. Nas três combinações possíveis (ZnO / S / Óleo de amendoim; ZnO / S / Óleo de coco; e, ZnO / S / Óleo de linhaça), os únicos picos endotérmicos verificados podem ser exclusivamente referentes ao enxofre – a transformação alotrópica e a, posterior, fusão. Os valores calculados a partir dos termogramas da Figura 49 (a), (b) e (c), respectivamente, foram resumidos na Tabela 10.

Embora a existência de reações em paralelo seja provável, em função da complexidade química verificada na composição dos óleos vegetais e, particularmente, da cera de abelha, não houve nos termogramas o aparecimento de picos endotérmicos e/ou exotérmicos característicos. Mesmo a aplicação da derivada não gerou indicações consistentes para a comprovação de tal hipótese.

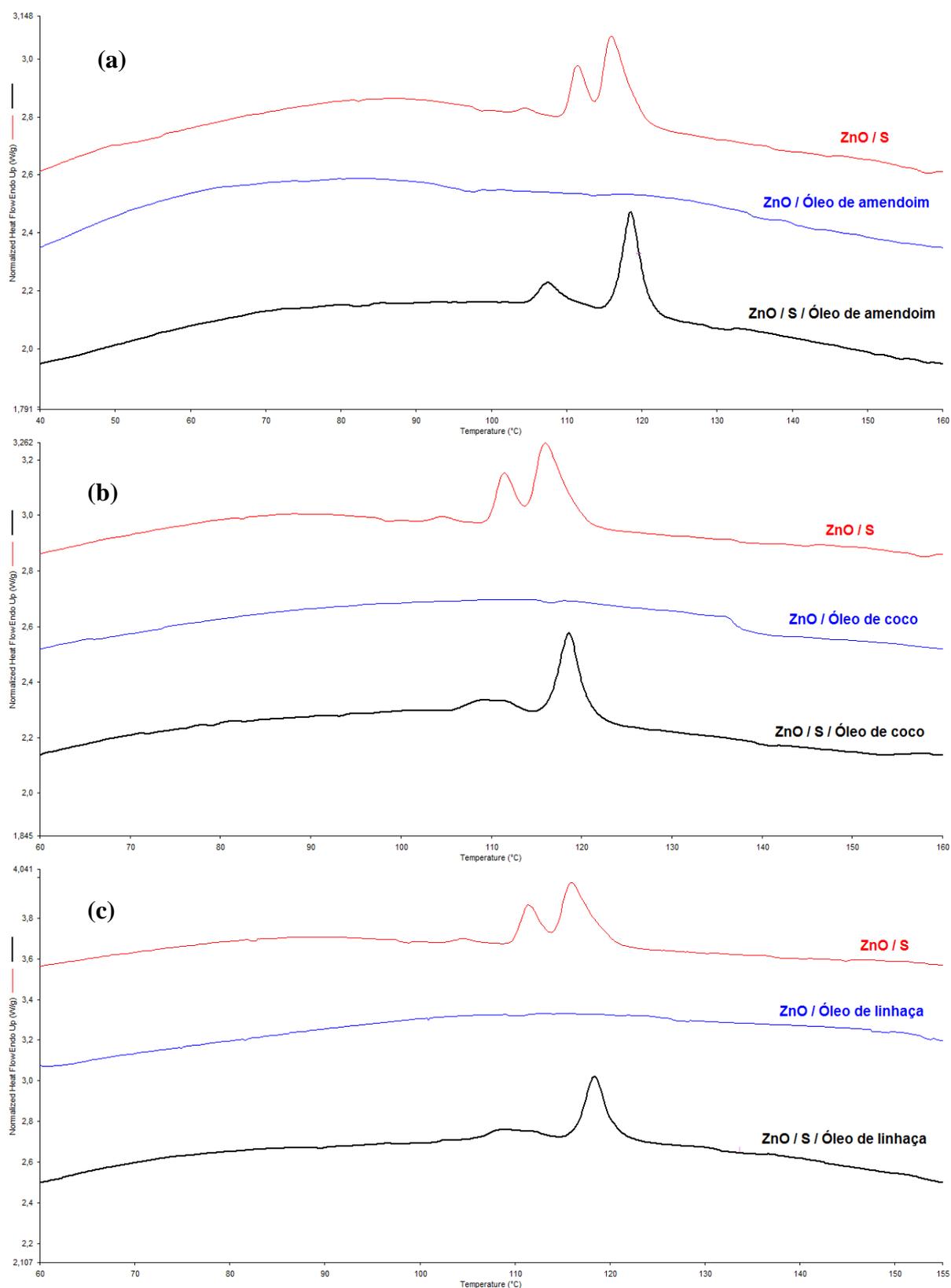
Na Figura 65 do **Anexo** as curvas de TG para as combinações ZnO / S / Óleos vegetais são apresentadas. Em todos os casos, a perda de massa verificada situou-se entre 0,5% a 1% indicando a liberação de voláteis – provavelmente, dentro das condições experimentais adotadas, SO₂ (g) e/ou SO₃ (g).

Tabela 10 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas ZnO / S / Óleos vegetais

Combinação	Faixa de temperatura (°C)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)
ZnO / S / Óleo de amendoim			
<i>Pico 1</i>	105 – 111	107,5	4,4
<i>Pico 2</i>	116 - 121	118,6	15,7
ZnO / S / Óleo de coco			
<i>Pico 1</i>	106 – 114	109,3	3,1
<i>Pico 2</i>	116 - 121	118,6	13,2
ZnO / S / Óleo de linhaça			
<i>Pico 1</i>	106 – 114	108,7	3,2
<i>Pico 2</i>	116 - 120	118,5	13,1

Fonte: O autor, 2015.

Figura 49 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações ZnO / S / Óleos vegetais



Legenda: (a) - Termogramas superpostos ZnO / S / Óleo de amendoim; (b) - Termogramas superpostos ZnO / S / Óleo de coco; (c) - Termogramas superpostos ZnO / S / Óleo de linhaça.

Fonte: O autor, 2015.

As combinações ternárias que envolvem o par óxido de zinco (ZnO) e o acelerador (TBBS) serão agora avaliadas.

Na Figura 50 é apresentado o termograma da combinação ZnO / TBBS / ácido esteárico. Os picos endotérmicos e exotérmicos, assim como os cálculos referentes aos mesmos, também são apresentados em destaque para a referida combinação.

Conforme já discutido anteriormente, os dois picos iniciais de caráter endotérmico dizem respeito às fusões do ácido esteárico e do acelerador TBBS, respectivamente. De acordo com os cálculos:

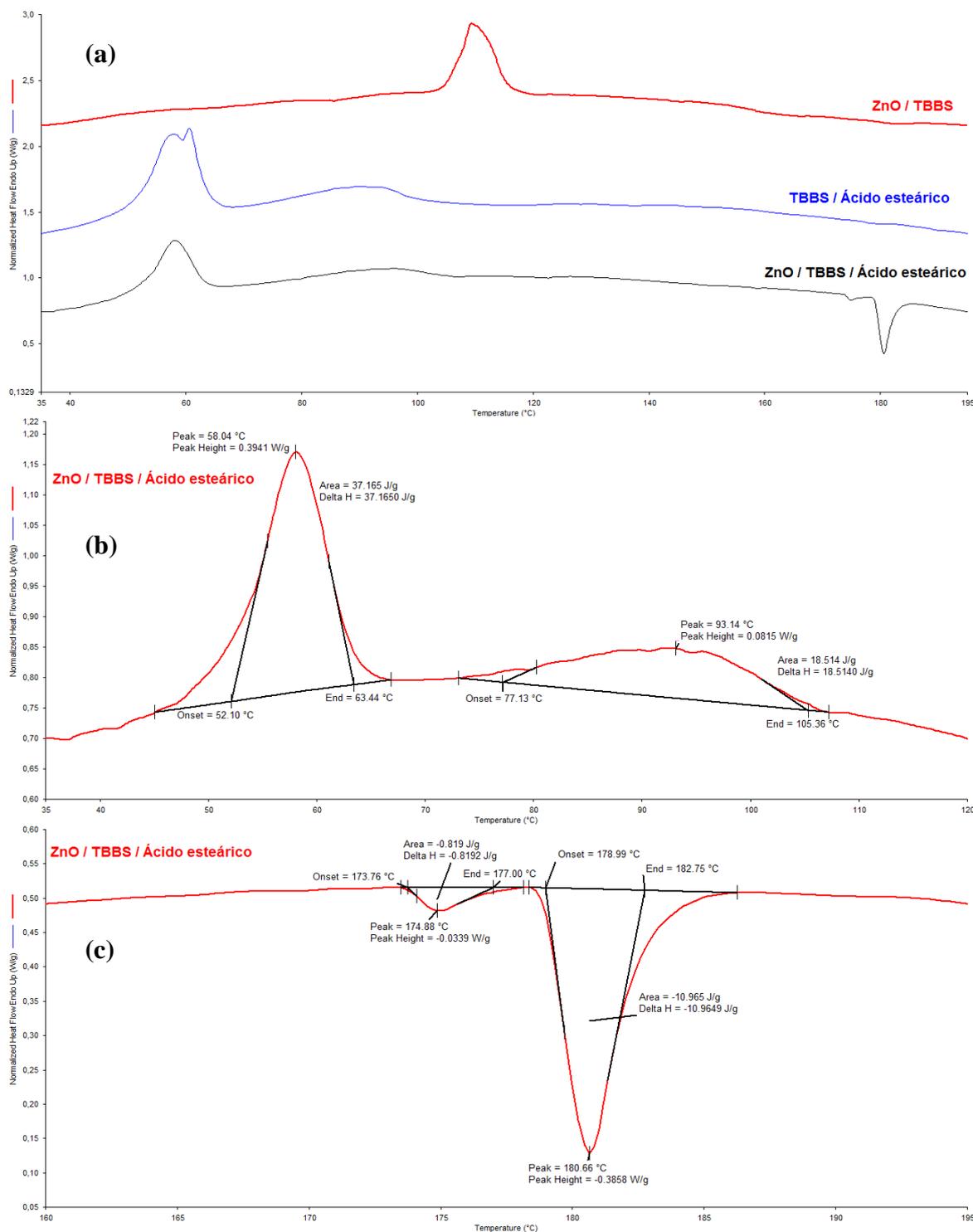
- Pico 1 – fusão do ácido esteárico: faixa 52°C - 63°C, máximo em 58,0°C e entalpia de $\Delta H = + 37,2 \text{ J/g}$; e,
- Pico 2 – fusão do TBBS: faixa 77°C - 105°C, máximo em 93,1°C e entalpia de $\Delta H = + 18,5 \text{ J/g}$.

Dois picos exotérmicos surgiram ao final do termograma da mistura ZnO / TBBS / ácido esteárico:

- Pico 3: faixa 173°C - 177°C, máximo em 174,9°C e entalpia $\Delta H = - 0,8 \text{ J/g}$; e,
- Pico 4: faixa 179°C - 183°C, máximo em 180,7°C e entalpia $\Delta H = - 11,0 \text{ J/g}$;

Em antigo trabalho, Barton e Hart (1953) estudaram a relação entre as variáveis que afetam a vulcanização e o rendimento em ligações cruzadas alcançadas. Em um sistema contendo óxido de zinco, ácido láurico e 2-mercaptobenzotiazol (MBT), as seguintes reações foram propostas: (i) óxido de zinco e ácido láurico formam laurato de zinco; (ii) óxido de zinco e MBT formam uma mistura de sais de zinco de caráter neutro e básico; (iii) laurato de zinco e MBT formam um complexo solúvel em benzeno contendo até 2 mols de tiazol por mol de laurato de zinco; e, (iv) laurato de zinco mais a mistura de sais neutro e básico de zinco de 2-mercaptobenzotiazol formam um complexo solúvel em benzeno contendo até 2 mols de sal de zinco de tiazol por mol de laurato de zinco. Contudo, a concentração desses compostos complexos de zinco depende das quantidades relativas de MBT, óxido de zinco e ácido láurico presentes.

Figura 50 - Termogramas gerados pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS / Ácido esteárico



Legenda: (a) - Termogramas superpostos; (b) e (c) - Termogramas em destaque para a mistura ternária e cálculos.

Fonte: O autor, 2015.

Por sua vez, em investigação conduzida por KOK (1985) foi sugerido que, entre as combinações ternárias dos ingredientes de vulcanização, a mistura ZnO / CBS / Ácido esteárico é a combinação mais favorável do ponto de vista energético. Com base no termograma de DSC, uma reação iniciada em aproximadamente 137°C e com um pico exotérmico em 145°C foi tomada como uma evidência da formação de um complexo sulfurante entre as espécies químicas.

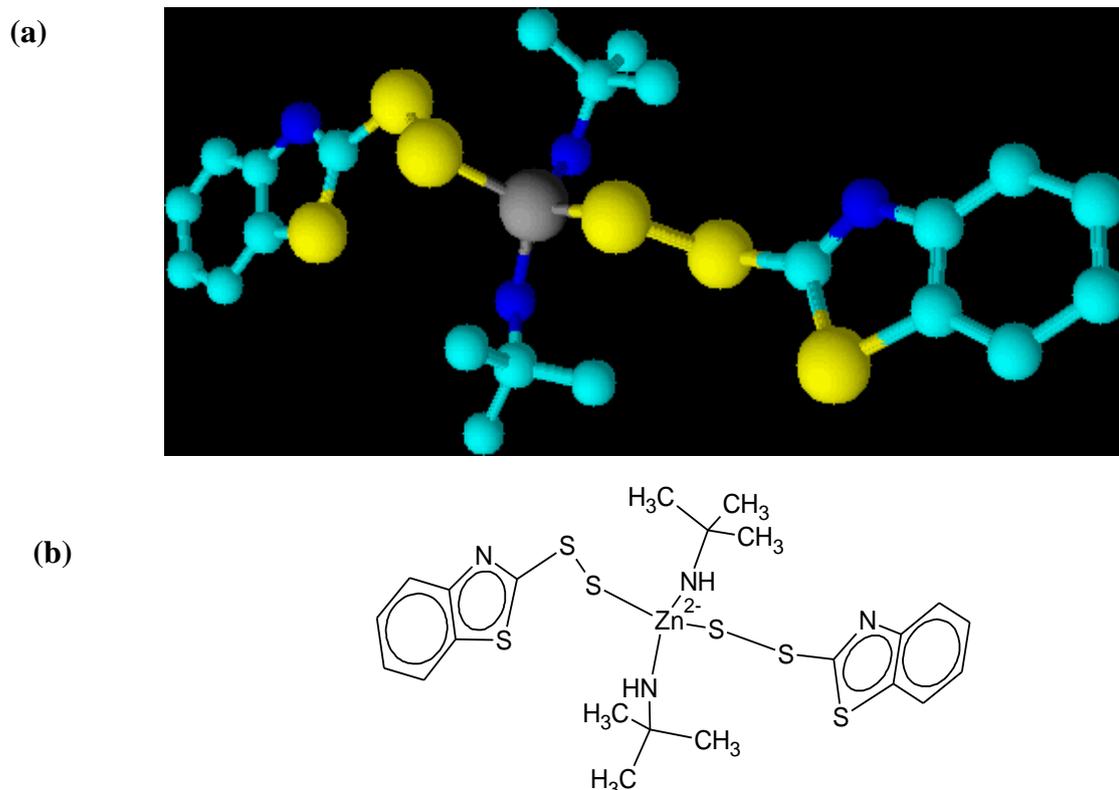
Em estudo sobre um modelo cinético para a vulcanização de composições de borracha natural, DING e LEONOV (1996) afirmaram que um complexo ativo com o acelerador é formado pela interação do acelerador com um ativador em presença de zinco solúvel. Este complexo poderia, então, reagir com o enxofre molecular e formar um agente sulfurante.

Gradwell e McGill (1996) estudaram a vulcanização de poli-isopreno com *N*-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), enxofre e óxido de zinco através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). De acordo com os autores, ZnO não reage com CBS e seu papel é aumentar a densidade de ligações cruzadas promovendo reações de reticulação entre grupos pendentes em cadeias poliméricas vizinhas ao invés de permitir reações intermoleculares, as quais produziriam ciclizações.

Desta forma, para a combinação ternária ZnO / TBBS / Ácido esteárico poderíamos propor a seguinte sequência de eventos:

- Fusão do ácido esteárico e, posterior, reação com o óxido de zinco. Há formação de estearato de zinco *in situ* (Zn^{2+} como espécie ativa) e liberação de vapor d'água;
- Fusão e, posterior, dissolução do acelerador TBBS. A degradação do mesmo em produtos diversos seguiria o mecanismo geral proposto na Figura 38 e exemplificado para o caso do CBS na Figura 37;
- Formação de uma espécie química complexa resultante da interação do Zn^{2+} e produtos gerados pela decomposição do TBBS – possivelmente indicada através dos picos 3 e 4 da Figura 50. Uma estrutura aproximada do complexo, adaptada a partir do trabalho de MORRISON (1984), é apresentada na Figura 51; e,
- A formação de compostos voláteis pode ser prospota em função da Figura 66, **Anexo**, onde a termogravimetria acusa uma perda de massa aproximada de 12% para a mistura ternária.

Figura 51 - Modelo bola-palito e estrutura de Lewis para o complexo



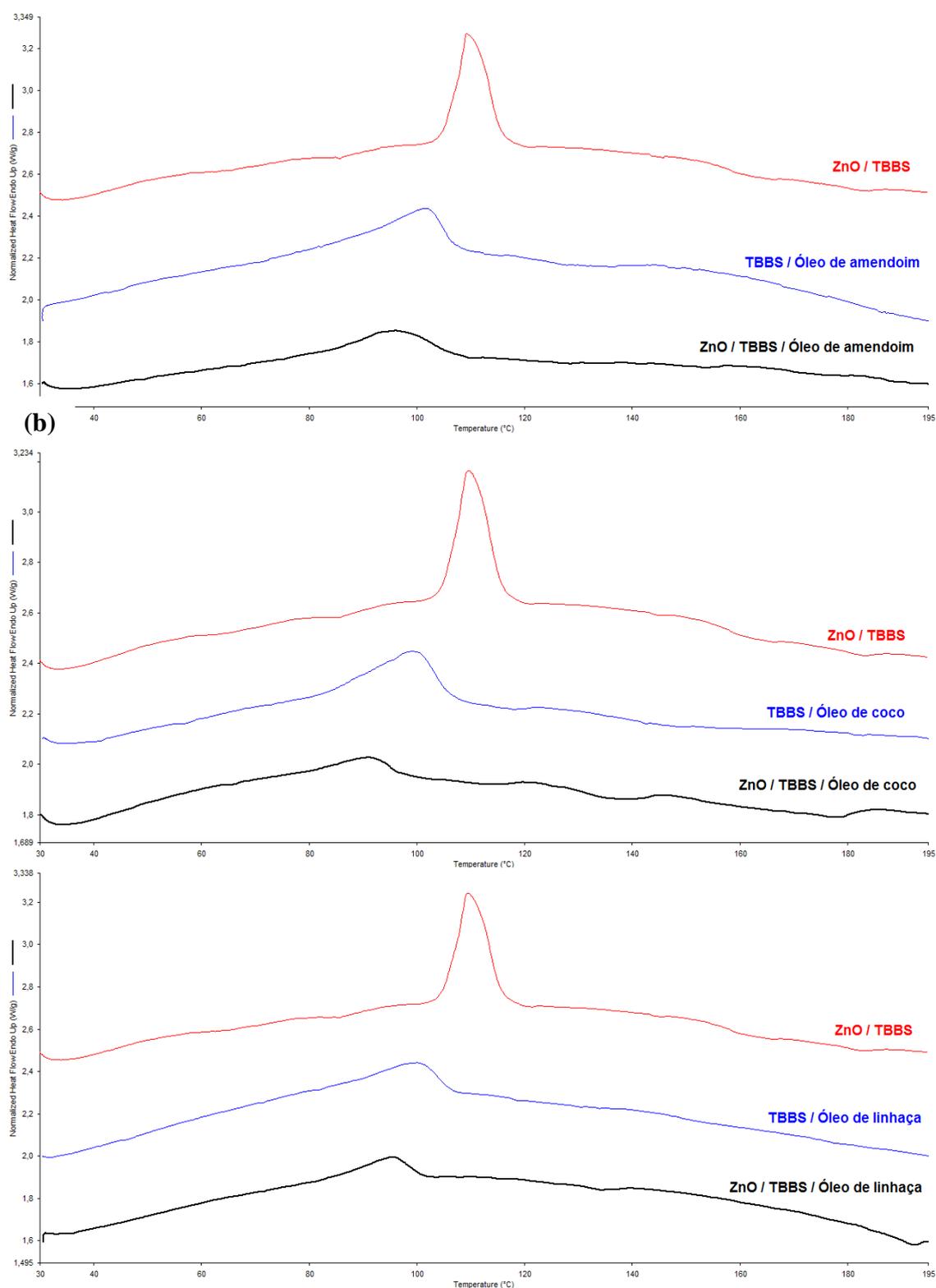
Legenda: (a) - Modelo bola-palito proposto para a estrutura do complexo de zinco formado pela interação entre as espécies ZnO / TBBS / Ácido esteárico. Código: azul-claro para C; azul-escuro para N; amarelo para S; e, cinza para Zn. Os hidrogênios foram omitidos para fins de simplificação; (b) - Estrutura de Lewis para o complexo.

Fonte: adaptado de MORRISON, 1984.

Na Figura 52 são apresentados os diferentes termogramas gerados pelas misturas ternárias de ZnO / TBBS / Óleos vegetais. Quando os termogramas da Figura 52 são observados para cada combinação ternária em particular de ZnO / TBBS / Óleo vegetal, a discussão de resultados parece ficar centrada apenas no evento mais significativo registrado – a fusão do acelerador orgânico, cujo pico endotérmico está presente em todas as combinações - na Tabela 11, há um resumo dos valores encontrados.

Desta forma, a formação da espécie complexa, conforme apresentado no caso da combinação ZnO / TBBS / Ácido esteárico, não poderia, em princípio, ser avaliada. As perdas de massa aproximadas das amostras (Figura 66, **Anexo**), o que indica a liberação de produtos voláteis, foram: 7,0% para ZnO / TBBS / Óleo de amendoim; 4,6% para ZnO / TBBS / Óleo de coco; e, 5,9% para ZnO / TBBS / Óleo de linhaça.

Figura 52 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as diferentes combinações de ZnO / TBBS / Óleos vegetais



Fonte: O autor, 2015.

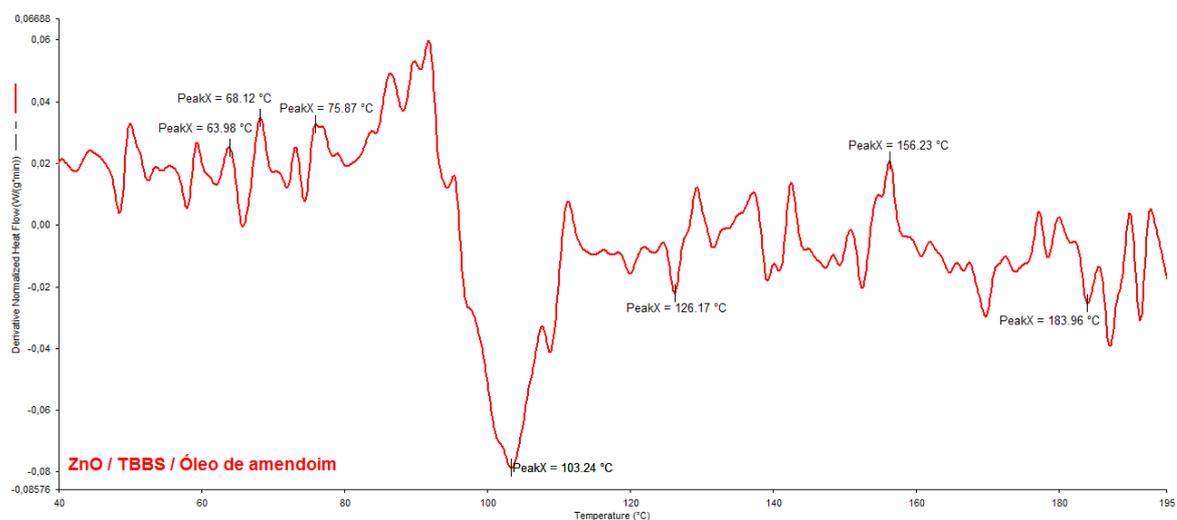
Tabela 11 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas ZnO / TBBS / Óleos vegetais

Combinação	Faixa de temperatura (°C)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)
ZnO / TBBS / Óleo de amendoim			
<i>Pico 1</i>	83 - 107	96,1	25,7
ZnO / TBBS / Óleo de coco			
<i>Pico 1</i>	77 - 98	91,2	18,1
ZnO / TBBS / Óleo de linhaça			
<i>Pico 1</i>	80 - 102	95,4	20,7
TBBS			
<i>Pico 1</i>	107 - 115	110,4	109,2

Fonte: O autor, 2015.

Porém, mais uma vez pode-se utilizar o importante recurso que o programa Pyris Thermal AnalysisTM®, versão 10.1, permite – a aplicação da análise da primeira derivada do termograma. Após o uso do procedimento de *smooth*, nas Figuras 53 a 55 são apresentados os registros de eventos térmicos possivelmente ocorridos durante o aquecimento das diferentes amostras ternárias de ZnO / TBBS / Óleos vegetais.

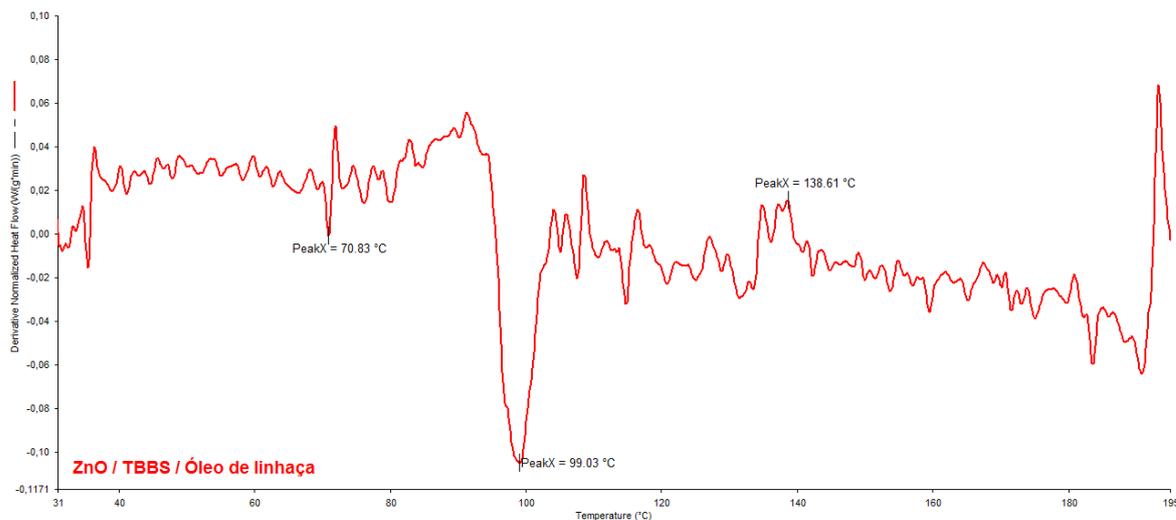
Figura 53 - Primeira derivada aplicada ao termograma da combinação ternária ZnO / TBBS / Óleo de amendoim



Nota: Picos registrados após o procedimento de *smooth*.

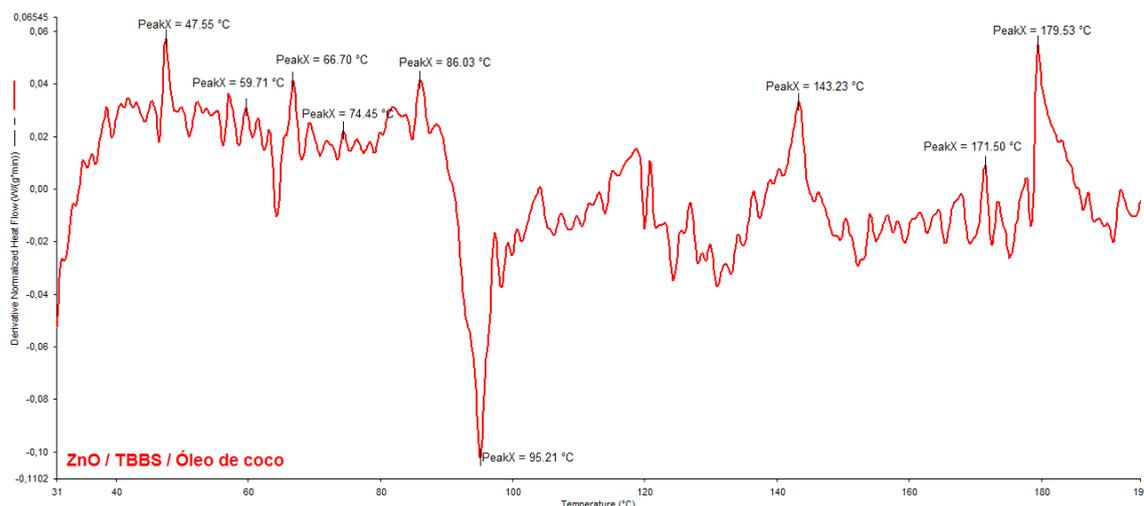
Fonte: O autor, 2015.

Figura 54 - Primeira derivada aplicada ao termograma da combinação ternária ZnO / TBBS / Óleo de linhaça



Nota: Picos registrados após o procedimento de *smooth*.
Fonte: O autor, 2015.

Figura 55 - Primeira derivada aplicada ao termograma da combinação ternária ZnO / TBBS / Óleo de coco



Nota: Picos registrados após o procedimento de *smooth*.
Fonte: O autor, 2015.

Através das Figuras 53 a 55, um melhor entendimento das possíveis reações que ocorreram durante o aquecimento das misturas ternárias pode agora ser alcançado. Além dos eventos típicos registrado e já discutidos presentes nos termogramas dos componentes

isolados e das combinações ZnO / TBBS e TBBS / Óleo vegetal, chamaram a atenção os registros em torno dos 180°C para a combinação ZnO / TBBS / Óleo de amendoim e, particularmente, para a mistura ZnO / TBBS / Óleo de coco. Como na combinação ZnO / TBBS / Ácido esteárico, eventos térmicos relacionados à formação da espécie complexa foram determinados nessa faixa de temperatura, a suposta formação de tal espécie poderia ser também inferida no caso dos óleos vegetais.

Ismail e Ruhaizat (1997) estudaram o efeito do óleo de palma sobre a vulcanização e as propriedades de composições de borracha natural contendo carbonato de cálcio. Os resultados mostraram que o tempo de pré-cura e o tempo ótimo de cura (t_{90}) aumentaram com o aumento da concentração do óleo vegetal. Além disso, houve melhora na resistência à reversão.

Em outro estudo, Kuriakose e Varghese (1998) utilizaram o óleo de farelo de arroz em composições de borracha nitrílica (NBR) e policloropreno (CR). Eles mostraram que o óleo pode funcionar de forma satisfatória como plastificante, co-ativador e antioxidante em misturas de NBR, enquanto para o caso do CR teria papel como auxiliar de processamento e antioxidante.

Ismail *et al.* (2001) investigaram o efeito do óleo de palma e do ácido esteárico em várias composições de borracha natural (NR) e borracha natural epoxidada (ENR) variando o teor dos aditivos entre 1 phr e 7 phr. De acordo com os autores, o tempo de pré-cura, o tempo ótimo de cura (t_{90}) e o torque elástico máximo (S'_h) aumentaram conforme o teor de ambos os aditivos foi aumentado nas composições.

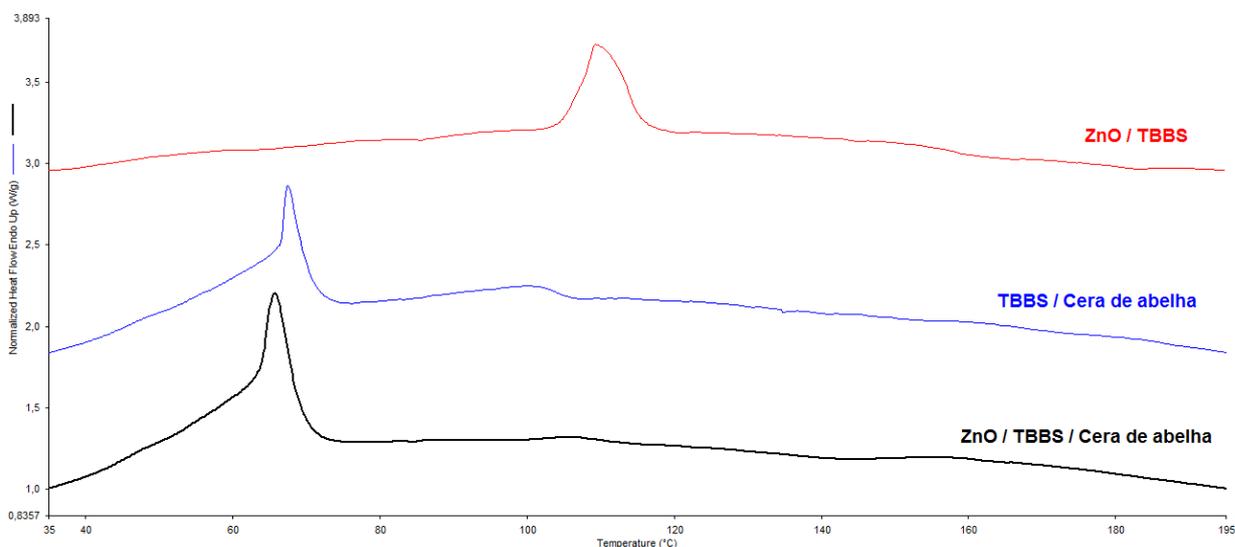
No trabalho de Saboya (2014), a vulcanização de composições de borracha natural (NR) foi alcançada substituindo-se ácido esteárico por quantidades equivalentes de óleo de amendoim ou óleo de linhaça. Através do estudo da cinética de vulcanização, com modelos extraídos da literatura, os parâmetros experimentais permitiram ao autor sugerir que o mecanismo de vulcanização ocorreu nos mesmos moldes da vulcanização convencional com o ácido graxo comercial.

Em todas as referências bibliográficas citadas, os ácidos graxos presentes na composição química dos óleos vegetais citados permitiram alcançar uma vulcanização efetiva das borrachas testadas.

Assim sendo, a hipótese de um complexo químico com zinco sendo gerado nas misturas ternárias ZnO / TBBS / Óleos vegetais seria plausível.

Na Figura 56 o termograma gerado para a mistura ZnO / TBBS / Cera de abelha é apresentado. A perda de massa registrada para a mistura (Figura 66, **Anexo**) foi de 3,5%.

Figura 56 - Termograma gerado pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS / Cera de abelha



Fonte: O autor, 2015.

A exemplo da discussão anterior, a observação do termograma permitiu inicialmente apenas centralizar a discussão nos eventos mais relevantes: (i) a fusão da cera de abelha; e, (ii) a fusão do acelerador orgânico, TBBS. Porém, desta vez, o procedimento de aplicação da primeira derivada adotado não trouxe indicativos para a suposição de quaisquer outros eventos importantes.

Assim sendo, dentro das condições experimentais obedecidas nesta Dissertação, não foi possível elaborar hipóteses sobre a formação de um complexo químico entre óxido de zinco, acelerador e a cera de abelha. Conseqüentemente, a mudança nos parâmetros da análise térmica de DSC e o processamento de uma composição de borracha natural (NR) contendo como ativador a cera de abelha no lugar do ácido esteárico seriam sugestões para o aprofundamento desta investigação.

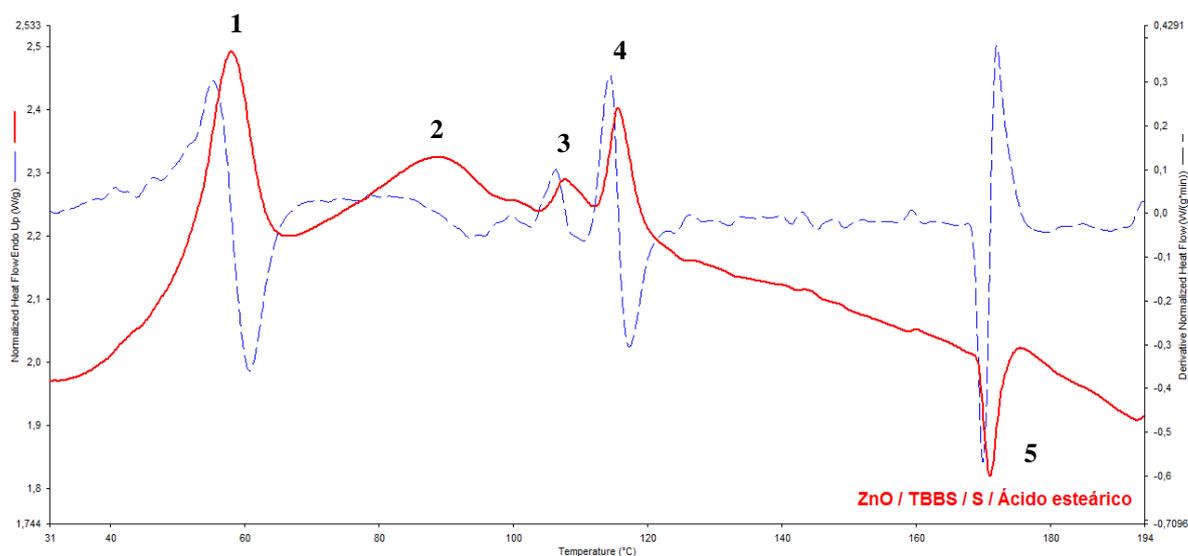
3.3.6 Análise das combinações quaternárias entre as substâncias

Nesta última parte da Dissertação serão apresentados os termogramas referentes as interações entre os ingredientes comumente encontrados em composições elastoméricas, ou seja, óxido de zinco (ZnO), o acelerador orgânico (TBBS), enxofre (S) e ácido esteárico, e as

combinações quaternárias nas quais o ácido esteárico foi substituído pelos óleos vegetais ou pela cera de abelha.

Na Figura 57 é apresentado o termograma da mistura ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico em conjunto com o registro da primeira derivada – linha pontilhada em azul.

Figura 57 - Termograma gerado pela análise de DSC para a combinação ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico em conjunto com o registro da primeira derivada



Fonte: O autor, 2015.

Através da Figura 57, os principais eventos térmicos que podem ser reportados são:

- Fusão do ácido esteárico – pico endotérmico 1, faixa de 51°C - 64°C, pico em 60,0°C, entalpia $\Delta H = + 34,4$ J/g;
- Fusão do acelerador orgânico, TBBS – pico endotérmico 2, faixa de 75°C - 96°C, pico em 87,8°C, entalpia $\Delta H = + 12,2$ J/g;
- Transição alotrópica e fusão do enxofre – picos endotérmicos 3 e 4 nas faixas de 105°C – 111°C e 113°C - 119°C, picos em 107,5°C e 115,7°C, e $\Delta H = + 2,2$ J/g e $\Delta H = + 8,2$ J/g, respectivamente; e,
- Formação de um complexo ativo oriundo da reação entre acelerador e ativadores e formação de um agente sulfurante ativo – possivelmente representados pelo pico 5 de natureza exotérmico e que ocorre na faixa de 169°C - 173°C com máximo em 170,9°C e $\Delta H = - 5,8$ J/g.

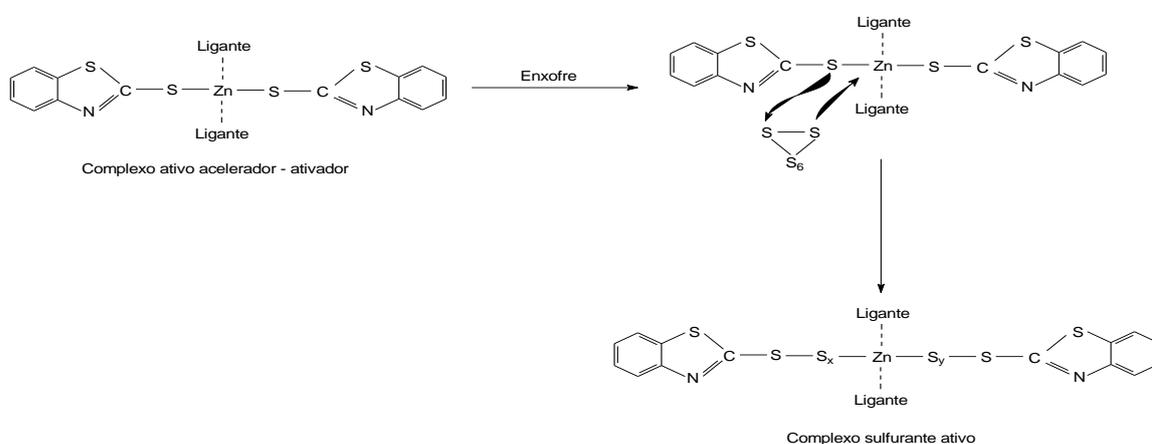
Além do processo de fusão dos ingredientes, as possíveis reações envolvidas já foram discutidas ao longo desta Dissertação. A liberação de produtos voláteis foi mais uma vez ratificada pela análise da Figura 67, **Anexo**, onde uma perda de massa de 10,5% foi registrada.

Porém, a discussão sobre as reações na mistura ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico precisa ser agora estendida, pois o pico exotérmico 5 parece estar presente em função da ocorrência de dois eventos fundamentais no processo de vulcanização – a formação do complexo acelerador-ativador e do complexo sulfurante.

Embora seja geralmente aceito, no mecanismo da vulcanização com enxofre / aceleradores, a formação de um complexo químico, fruto da reação do acelerador com o ativador, como a primeira etapa do processo de cura, a literatura sobre a vulcanização começa a discussão com a formação de uma gama de agentes sulfurantes ativos gerados a partir da reação entre o enxofre molecular com o complexo ativo acelerador – ativador. Provavelmente, em sistemas que utilizam benzotiazol-sulfenamidas, as reações sejam através de mecanismos radicalar e iônico (JOSEPH, 2015).

Joseph (2015) apresenta uma proposta para o mecanismo de formação do agente sulfurante, a qual está representada na Figura 58. O agente sulfurante ativo é um polissulfeto formado nos estágios iniciais do processo de vulcanização, o qual é um agente mais efetivo do que o enxofre molecular (S_8). Em ausência de um ativador como o ZnO, esses polissulfetos do tipo $XS - S_x - SX$ (X é um grupamento derivado do acelerador) são formados por um mecanismo radicalar. Quando ZnO está presente como ativador, ele catalisa a formação desses complexos, cujas estruturas resultantes são $XS - S_x - Zn - S_y - SX$ (onde x e y são átomos de S derivados abertura do anel do S_8 molecular).

Figura 58 - Formação do complexo sulfurante ativo



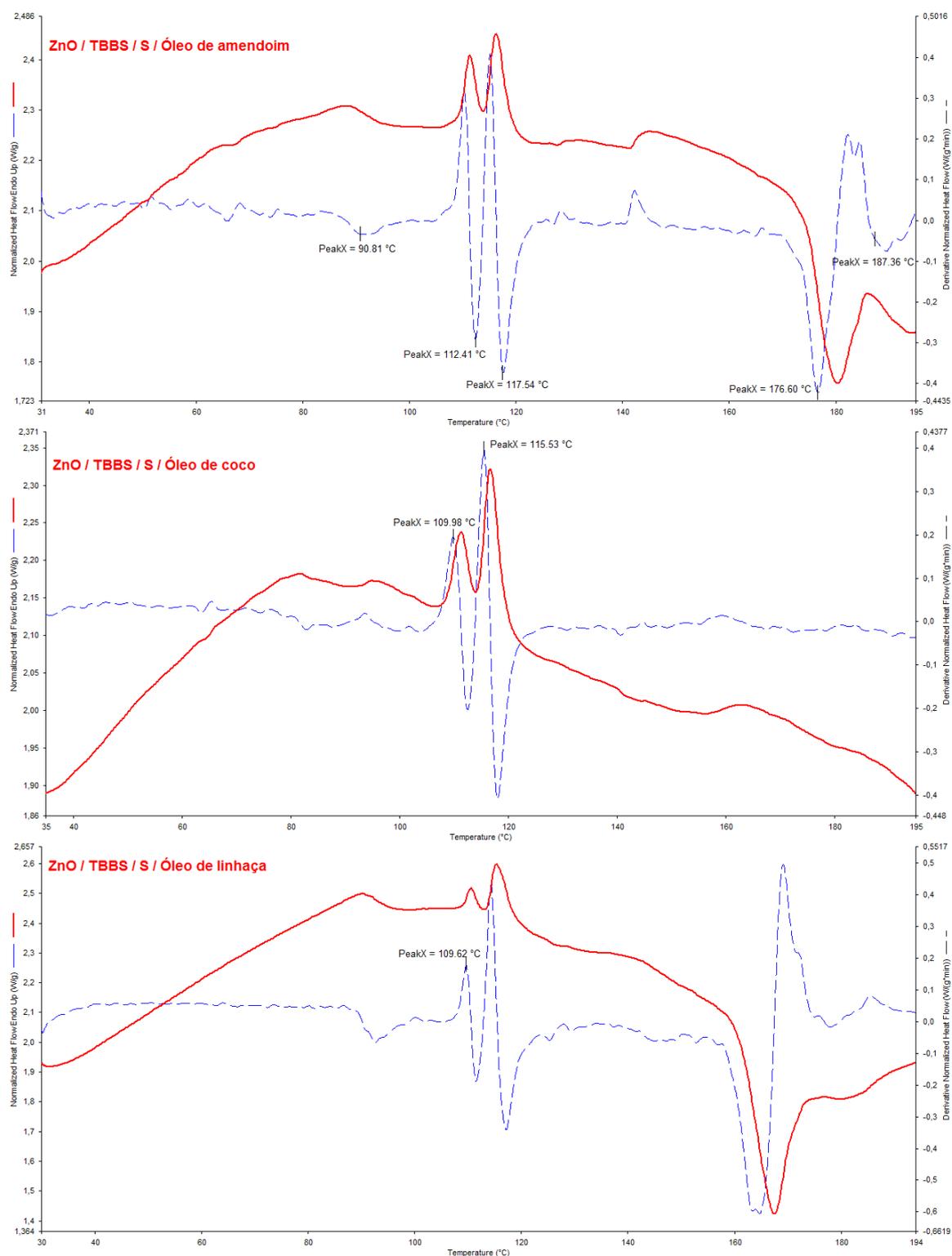
Fonte: JOSEPH, 2015.

Desta maneira, um resumo dos eventos térmicos principais para a combinação ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico poderia ser descrito abaixo:

- $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} (\text{s}) \rightarrow \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} (\ell)$;
- $2 \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} (\ell) + \text{ZnO} (\text{s}) \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O} (\ell)$;
- $\text{TBBS} (\text{s}) \rightarrow \text{TBBS} (\ell)$;
- $\text{TBBS} (\ell) \rightarrow$ produtos da decomposição (ver Figura 37);
- $\text{S}_8(\alpha) \rightarrow \text{S}_8(\beta)$;
- $\text{S}_8(\beta) (\text{s}) \rightarrow \text{S}_8(\beta) (\ell)$;
- Produtos da decomposição do acelerador TBBS + estearato de zinco (espécie ativa Zn^{2+}) + $\text{S}_8(\beta) (\ell) \rightarrow$ complexos químicos cujos exemplos estão ilustrados nas Figuras 50 e 57; e,
- Liberação de produtos voláteis gerados ao longo da análise térmica – $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$, $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$, entre outros.

Na Figura 59 são apresentados os termogramas das misturas ZnO / TBBS / S / Óleos vegetais. Em cada termograma em particular também há o registro da primeira derivada – linha pontilhada em azul.

Figura 59 - Termogramas gerados pela análise de DSC para as combinações ZnO / TBBS / S /



Óleos vegetais em conjunto com o registro da primeira derivada

Fonte: O autor, 2015.

Como os óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça são líquidos em temperatura ambiente, a fusão do acelerador orgânico TBBS foi o primeiro evento térmico efetivamente registrado nos termogramas da Figura 59, o qual surgiu sob a forma de um pico endotérmico similar aquele da combinação ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico, embora menos pronunciado.

Posteriormente, houve o registro dos picos endotérmicos ligados ao enxofre – transformação alotrópica e fusão. Reações em paralelo com a liberação de compostos voláteis provavelmente ocorreram, pois pela Figura 67, **Anexo**, foram registradas perdas de massa de 7,6%, 4,6% e 9,3% para os sistemas ZnO / TBBS / S / Óleo de amendoim, ZnO / TBBS / S / Óleo de coco e ZnO / TBBS / S / Óleo de linhaça, respectivamente.

Porém, o mais relevante da Figura 59 foi a verificação de um pico exotérmico pronunciado nos sistemas ZnO / TBBS / S / Óleo de amendoim e ZnO / TBBS / S / Óleo de linhaça. Os dados registrados para esse evento e a comparação com os valores encontrados no sistema ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores experimentais encontrados para os eventos térmicos observados nas misturas ZnO / TBBS / S / Óleos vegetais

Combinação	Faixa de temperatura (°C)	Pico (°C)	Entalpia (J/g)
ZnO / TBBS / S / Óleo de amendoim			
<i>Pico exotérmico</i>	174 - 185	180,0	- 20,3
ZnO / TBBS / S / Óleo de linhaça			
<i>Pico exotérmico</i>	161 - 172	167,2	- 45,4
ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico			
<i>Pico exotérmico</i>	169 - 173	170,9	- 5,8

Fonte: O autor, 2015.

Ainda que, como em qualquer trabalho experimental, os dados da Tabela 12 exijam replicatas para a devida comprovação dos valores listados, os seguintes apontamentos podem ser formulados:

- A formação do complexo químico acelerador-ativador e do complexo sulfurante ativo são propostas viáveis para os sistemas contendo os óleos vegetais, uma vez que há similaridade na faixa de temperatura e no pico

registrado, particularmente, quando o sistema ZnO / TBBS / S / Óleo de linhaça é comparado ao sistema ZnO / TBBS / S / Ácido esteárico.

- As entalpias calculadas para o evento térmico nos sistemas ZnO / TBBS / S / Óleos vegetais são consideravelmente maiores do que aquele registrado no sistema convencional contendo ácido esteárico. Ainda que existam componentes majoritários na composição química dos óleos, há uma relativa complexidade nos tipos de ácidos graxos presentes. Assim sendo, várias reações químicas poderiam estar ocorrendo simultaneamente no meio, o que formaria não apenas os complexos de interesse, mas também outros compostos indesejáveis ao processo de vulcanização.

Embora no termograma do sistema ZnO / TBBS / S / Óleo de coco os eventos térmicos de fusão do acelerador e do enxofre tenham sido verificados, o pico exotérmico não foi detectado conforme ilustra a Figura 59. Na região acima de 140°C parece haver uma mudança da linha base, no entanto, não se configura uma efetiva observação de variação de entalpia – a primeira derivada não dá indícios disto. Uma vez que o óleo de coco é uma substância graxa que contém cerca de 90% de ácidos saturados (ARAÚJO, 2008), a interação química com os outros ingredientes era esperada.

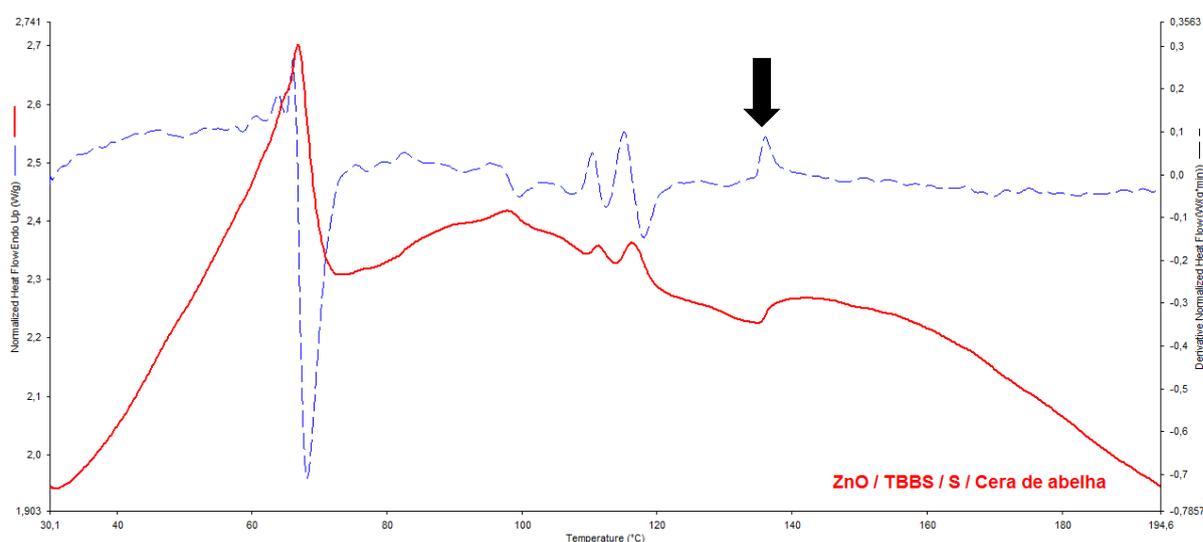
Assim sendo, o mais correto, antes de quaisquer conclusões sobre a formação do complexo acelerador-ativador e do complexo sulfurante serem tomadas, seria a repetição da análise de DSC e o processamento de uma composição elastomérica na qual o ácido esteárico seria substituído pelo óleo de coco.

Na Figura 60 é apresentado o termograma gerado pela análise de DSC para as combinações ZnO / TBBS / S / Cera de abelha em conjunto com o registro da primeira derivada. A liberação de produtos voláteis foi verificada através de uma perda de massa de 8,7%, conforme ilustra a Figura 67 do **Anexo**.

À exemplo das discussões anteriores, os picos registrados inicialmente dizem respeito à fusão da cera de abelha, à fusão do acelerador TBBS e os eventos referentes ao enxofre (transformação alotrópica e fusão). Entre 120°C e 140°C parece haver o registro de um evento exotérmico, o qual é mais nítido quando a primeira derivada é aplicada (pequeno pico indicado na curva pontilhada em azul da Figura 60). Talvez esse pico possa indicar uma interação entre os ingredientes e a cera de abelha e, desta maneira, a possibilidade de formação dos complexos químicos.

A aplicação do programa Pyris Thermal Analysis^{TM®}, versão 10.1, permitiu a integração da área do pico indicado e um valor de $\Delta H = -0,43$ J/g foi encontrado. O baixo valor numérico não permite, por si só, a comprovação da hipótese levantada. Logo, a melhor solução, como já mencionado anteriormente, seria a repetição da análise de DSC e o processamento de uma composição elastomérica na qual o ácido esteárico seria substituído pela cera de abelha.

Figura 60 - Termograma gerado pela análise de DSC para a combinações ZnO / TBBS / S / Cera de abelha em conjunto com o registro da primeira derivada



Fonte: O autor, 2015.

CONCLUSÕES

A análise térmica – termogravimetria (TG / DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) – foi aplicada nesta Dissertação para: (i) a investigação da degradação termo-oxidativa do ácido esteárico, dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça, além da cera de abelha; e, (ii) a avaliação de possíveis interações entre os óleos vegetais e a cera de abelha com os principais ingredientes presentes em composições elastoméricas – óxido de zinco (ZnO), acelerador orgânico (TBBS), enxofre (S).

Com base nos resultados experimentais alcançados foi possível concluir que:

- Usando-se o método de Coats-Redfern, o modelo cinético que se mostrou mais adequado para o estudo da degradação termo-oxidativa, dentro das condições experimentais adotadas, foi o modelo de segunda ordem;
- A ordem crescente de estabilidade térmica pode ser resumida em: ácido esteárico < cera de abelha < óleo de coco < óleo de linhaça < óleo de amendoim. As razões para tal ordem incluem desde a baixa massa molecular de espécies químicas até a composição química complexa, além da presença de impurezas;
- Ainda que as análises de DSC não permitam a identificação das espécies químicas envolvidas nas eventuais reações químicas, o procedimento de investigação sistemático em pares, trios e quartetos dos diferentes ingredientes revelou que os óleos vegetais de amendoim e linhaça devem seguir um mecanismo de vulcanização similar àquele onde o ácido esteárico está presente. Para o caso do óleo de coco e da cera de abelha, os termogramas não foram conclusivos e novos ensaios devem ser conduzidos.

SUGESTÕES

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Realização da análise de calorimetria exploratória diferencial em condições de atmosfera inerte (N_2). Assim, uma melhor compreensão dos eventos térmicos seria possível por comparação com os dados obtidos em atmosfera oxidativa;
- Processamento de composições elastoméricas, particularmente, de borracha natural (NR) e da borracha do copolímero estireno-butadieno (SBR) substituindo-se o ácido esteárico pelos óleos vegetais e a cera de abelha. Assim, o estudo da cinética de vulcanização e dos parâmetros de cura tornariam a investigação mais completa; e,
- Realização de ensaios mecânicos – resistência à tração, rasgamento e resistência à abrasão – das composições vulcanizadas. Desta forma, o efetivo desempenho de artefatos contendo os óleos vegetais e a cera de abelha poderia ser avaliado em comparação com os vulcanizados convencionais, ou seja, que utilizam como ativador o ácido esteárico.

REFERÊNCIAS

- ALLINGER, N. L. et al. Reações de ácidos carboxílicos e seus derivados. In: _____. *Química orgânica*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1976. Cap. 19.
- ARAÚJO, G. S. *Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (Cocos nucifera L.)*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOS. Disponível em: <http://www.abicab.org.br>. Acesso em: 15 nov. 2015.
- ATKINS, P.; JONES, L. Dados experimentais. In: _____. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. Apêndice 2.
- BARROS, A. I. R. N.; NUNES, F. H. F. M.; COSTA, M. M. F. *Manual de boas práticas na produção de cera de abelha: princípios gerais*. Bragança, Portugal: FNAP – Federação Nacional dos Apicultores de Portugal, 2009.
- BARTON, B. C.; HART, E. J. Variables controlling the cross-linking reactions in rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 26, n. 3, p. 510-521, sept. 1953.
- BATEMAN, L. et al. Vulcanization. In: BATEMAN, L. (ed.). *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*. London: Maclaren, 1963. Chap. 15.
- BROWN, T. L. et al. Aspectos adicionais dos equilíbrios químicos. In: _____. *Química: a ciência central*. 9.ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2005d. Cap. 17.
- BROWN, T. L. et al. Cinética química. In: _____. *Química: a ciência central*. 9.ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2005a. Cap. 14.
- BROWN, T. L. et al. Conceitos básicos de ligação química. In: _____. *Química: a ciência central*. 9.ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2005b. Cap. 8.
- BROWN, T. L. et al. Química dos não-metals. In: _____. *Química: a ciência central*. 9.ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2005c. Cap. 22.
- BRUICE, P. Y. Alcenos: termodinâmica e cinética. In: _____. *Química orgânica*. 4.ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006b. V. 1, cap. 3.
- BRUICE, P. Y. Lipídios. In: _____. *Química orgânica*. 4.ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006a. V. 2, cap. 26.
- CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Disponível em: <http://www.campestre.com.br>. Acesso em: 15 nov. 2015.

- CARROL, B.; MANCHE, E. P. Kinetics analysis of chemical reactions for non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, v. 3, n. 6, p. 449-459, 1972.
- CHOUGH, S. H.; CHANG, D. H. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using rheometer and DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, p. 449-454, 1996.
- CHRISSAFIS, K. Kinetics of thermal degradation of polymers: Complementary use of isoconversional and model-fitting methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 95, p. 273-283, 2009.
- COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, n. 201, p. 68-69, 1964.
- COSTA, H. M. et al. Aspectos Históricos da Vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 1, p. 56-63, jan. / mar., 2006.
- DICK, J. S. Rubber compounding: Introduction, definitions, and available resources. In: _____. *Rubber Technology: compounding and testing for performance*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2001. Cap. 1.
- DING, R.; LEONOV, A. I. A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, p. 455-463, 1996.
- DLUGOGORSKI, B. Z.; KENNEDY, E. M.; MACKIE, J. C. Low temperature oxidation of linseed oil: a review. *Fire Science Reviews*, v.1, n. 3, p. 1-36, 2012.
- FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I. Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado. *Vértices*, Campos dos Goytacazes, v. 11, n. 1/3, p. 61-75, jan./dez., 2009.
- FREITAS, F. O.; PEÑALOZA, A. P. S.; VALLS, J. F. M. *O amendoim contador de histórias*. Brasília: Embrapa, 2003.
- FRENKEL, R.; DUCHÁČEK, V. Comment on the role of vulcanization activators in the process of complex formation. *Journal of Polymer Science*, v. 20, p. 3005-3006, 1982.
- GANJALI, S. T. et al. Effect of surface-modified zinc oxide as cure activator on the properties of a rubber compound based on NR/SBR. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, p. 249-256, 2011.
- GM CERAS. Comércio de Ceras e Derivados Ltda. Disponível em: <http://www.gmceras.com.br>. Acesso em: 15 nov. 2015.
- GRADWELL, M. H. S.; MCGILL, W. J. The interaction of sulfenamide accelerators with sulfur, ZnO, and stearic acid in the absence of rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, n. 1, p. 177-185, 1994a.

GRADWELL, M. H. S.; MCGILL, W. J. The thermal decomposition of sulfenamide accelerators. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, n. 1, p. 169-176, 1994b.

GRADWELL, M. H. S.; MCGILL, W. J. Sulfur vulcanization of polyisoprene accelerated by benzothiazole derivatives IV: the reaction of polyisoprene with *N*-cyclohexylbenzothiazole sulfenamide, sulfur, and zinc oxide. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, p. 1515-1523, 1996.

HERNÁNDEZ, M. et al. Role of vulcanizing additives on the segmental dynamics of natural rubber. *Macromolecules*, v. 45, p. 1070-1075, 2012.

IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B. H. Vulcanization. In: RODGERS, B. (ed.). *Rubber compounding: chemistry and applications*. New York: Marcel Dekker, 2004. Chap. 11.

ISMAIL, H.; KAMAL, S. K.; MARK, S. E. The comparison effects of palm oil fatty acid e stearic acid in various natural rubber compounds. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 33, p. 100-113, 2001.

ISMAIL, H.; RUHAIZAT, T. A. Effect of palm oil fatty acid on curing characteristics and mechanical properties of CaCO₃ filled natural rubber compounds. *Iranian Polymer Journal*, v. 6, n. 2, p. 97-104, 1997.

JÓNA, E. et al. A study of curative interactions in the presence of cobalt(II) stearate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, p. 2936-2943, 2001.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja utilizado no restaurante universitário do IBILCE/UNESP. *Alimentos e Nutrição*, Araraquara, v. 15, n. 1, p. 11-16, 2004.

JOSEPH, A. M. et al. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. *Rubber Science*, v. 28, n. 1, p. 82-121, 2015.

LEVE COCO (Firma). *Coco ralado fresco*. Disponível em: www.levvecoco.com. Acesso em: 15 nov. 2015.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). In: _____. *Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: e-Papers, 2001b. Cap. 10.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG). In: _____. *Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: e-Papers, 2001a. Cap. 9.

KHAN, M. I. et al. Studies on quality of coconut oil blends after frying potato chips. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 85, p. 1165 – 1172, 2008.

KIM, J. K. et al. Comparison of nutritional quality and thermal stability between peanut oil and common frying oils. *Journal of Korean Society of Applied Biological Chemistry*, v. 58, n. 4, p. 527-532, 2015.

KNOTHE, G. A história dos combustíveis derivados de óleos vegetais, In: KNOTHE, G. et al. (Eds.) *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blucher, 2008a. Cap. 2.

KNOTHE, G. et al. (Eds.) Tabelas técnicas. In: _____. *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blucher, 2008b. Apendice A, p. 315.

KOK, C. M. A thermal analysis study of the interactions of curatives in the accelerated sulphur vulcanization system. *European Polymer Journal*, v. 21, n. 6, p. 579-582, 1985.

KURIAKOSE, A. P.; VARGHESE, M. The compounding of nitrile and polychloroprene rubbers with rice bran oil. *Iranian Polymer Journal*, v. 8, n. 4, p. 247-255, 1999.

MARINHO, J. R. D. Borrachas. In: _____. *Macromoléculas e polímeros*. São Paulo: Manole, 2005b. Cap. 4.

MARINHO, J. R. D. Conceituação e Classificação dos Polímeros. In: _____. *Macromoléculas e polímeros*. São Paulo: Manole, 2005a. Cap. 1.

MCGILL, W. J.; SHELVER, S. R. Effect of carboxylic acids on 2-bisbenzothiazole-2,2'-disulfide- and tetramethylthiuram disulfide-accelerated sulfur vulcanization. I. Reaction between the acids and accelerators. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, p. 999-1006, 1999.

MONEYPENNY, H. G.; MENTING, K. H.; GRAGG, F. M. General Compounding. In: RODGERS, B. (ed.) *Rubber compounding: Chemistry and Applications*. New York: Marcel Dekker, 2004. Chap. 8.

MORRISON, N. J. The formation of crosslink precursors in the sulfur vulcanization of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 57, n. 1, p. 97-103, 1984.

NEUMANN, M. M.; FUSERO, S. N.; GARCÍA, N. A. A comparative study on the susceptibilities of soybean, sunflower and peanut oils to singlet molecular oxygen photo-oxidation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 68, n. 9, sep. 1991.

PODER DAS FRUTAS, O. *A história do coco-da-baía*. Disponível em: <http://poderdasfrutas.com/a-historia-do-coco-da-baia/>. Acesso em: 15 nov. 2015.

PORTAL EDUCAÇÃO. *Análise físico-química de óleos e gorduras*. Disponível em: <http://www.portaleducacao.com.br>. Acesso em: 15 nov. 2015.

RABELLO, M. *Aditivção de polímeros*. São Carlos, SP: Artliber, 2000.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RURAL SEMENTES Linhaça: produção de óleos e sementes. Endereço eletrônico: www.almanaquedocampo.com.br. Consulta em novembro de 2015.

SABOYA, J. C. C. *Efeitos dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR)*. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de

Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

SAMPAIO, J. A.; CASTRO, M. S.; SILVA, F. O. Uso da cera de abelha pelos índios Pankararé no raso da Catarina, Bahia, Brasil. *Arquivos do Museu Nacional*, Rio de Janeiro, v. 67, n. 1-2, p. 3-12, jan./jun. 2009.

SANTOS, A. G. D. *Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino*. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SINFRÔNIO, F. S. M. et al. Kinetics of thermal degradation of low-density and high-density polyethylene by non-isothermal thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 393-399, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Alcanos: Nomenclatura, Análise Conformacional e uma Introdução à Síntese. In: _____. *Química Orgânica*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. V. 1, cap. 4.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Lipídios. In: _____. *Química Orgânica*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. V. 2, cap. 23.

STEPHENS, H. L. The compounding and vulcanization of rubber. In: MORTON, M. *Rubber Technology*. Boston: Kluwer, 1999. Chap. 2.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

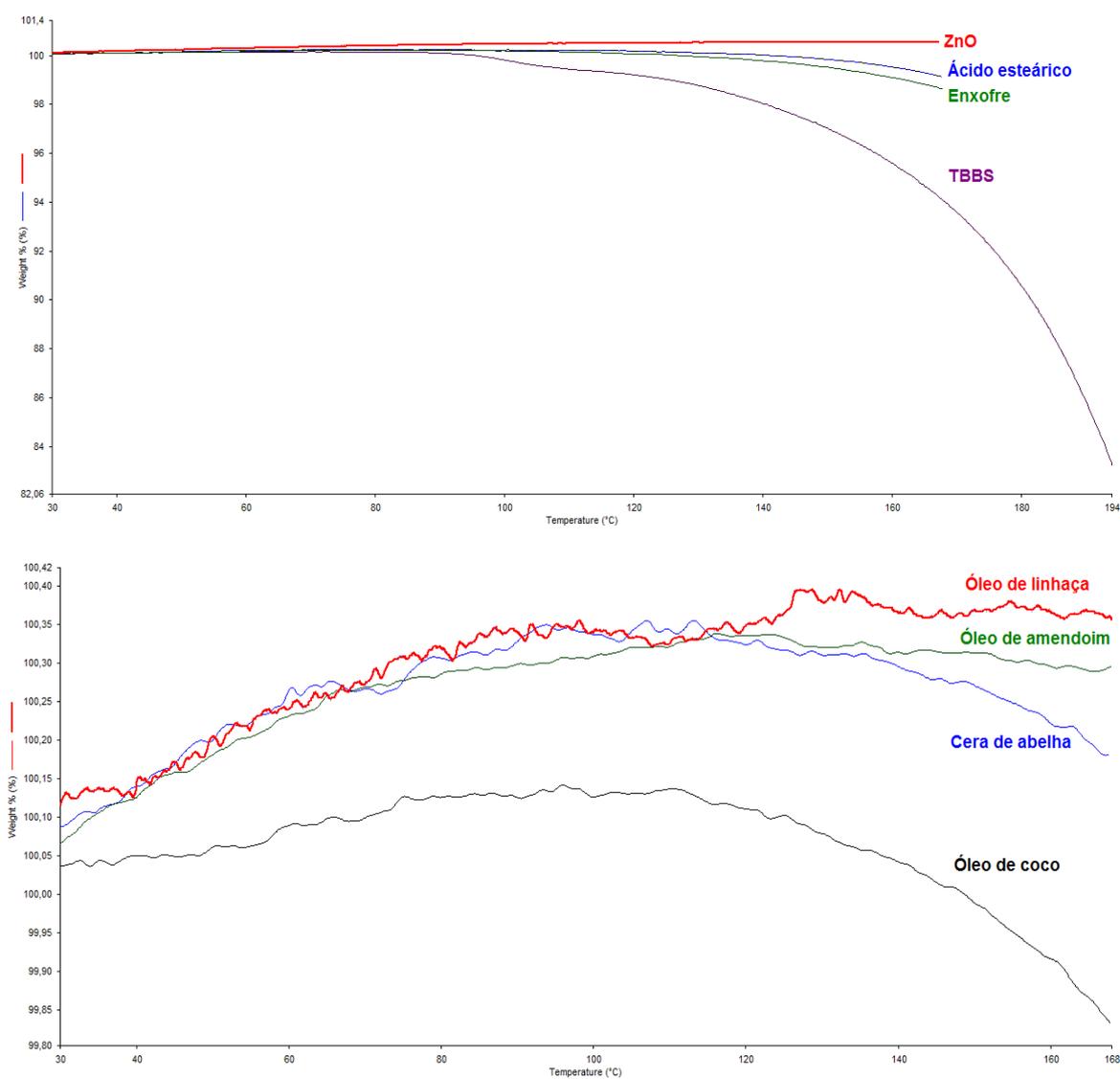
VIDA INTEGRAL. *Linhaça: mitos, verdades e dicas práticas*. Disponível em: www.vidaintegral.com.br. Acesso em: 15 nov. 2015.

YALEGAMA, L. L. W. C. et al. JAYASEKARA, C., UPALI, S. A. R., ABEYGUNAWARDHANA, M. J. Organoleptic and chemical properties of coconut and sesame oils and their blends. *Cocos*, v. 18, p. 67-76, 2007.

ANEXO - Termogramas dos diferentes ingredientes e combinações

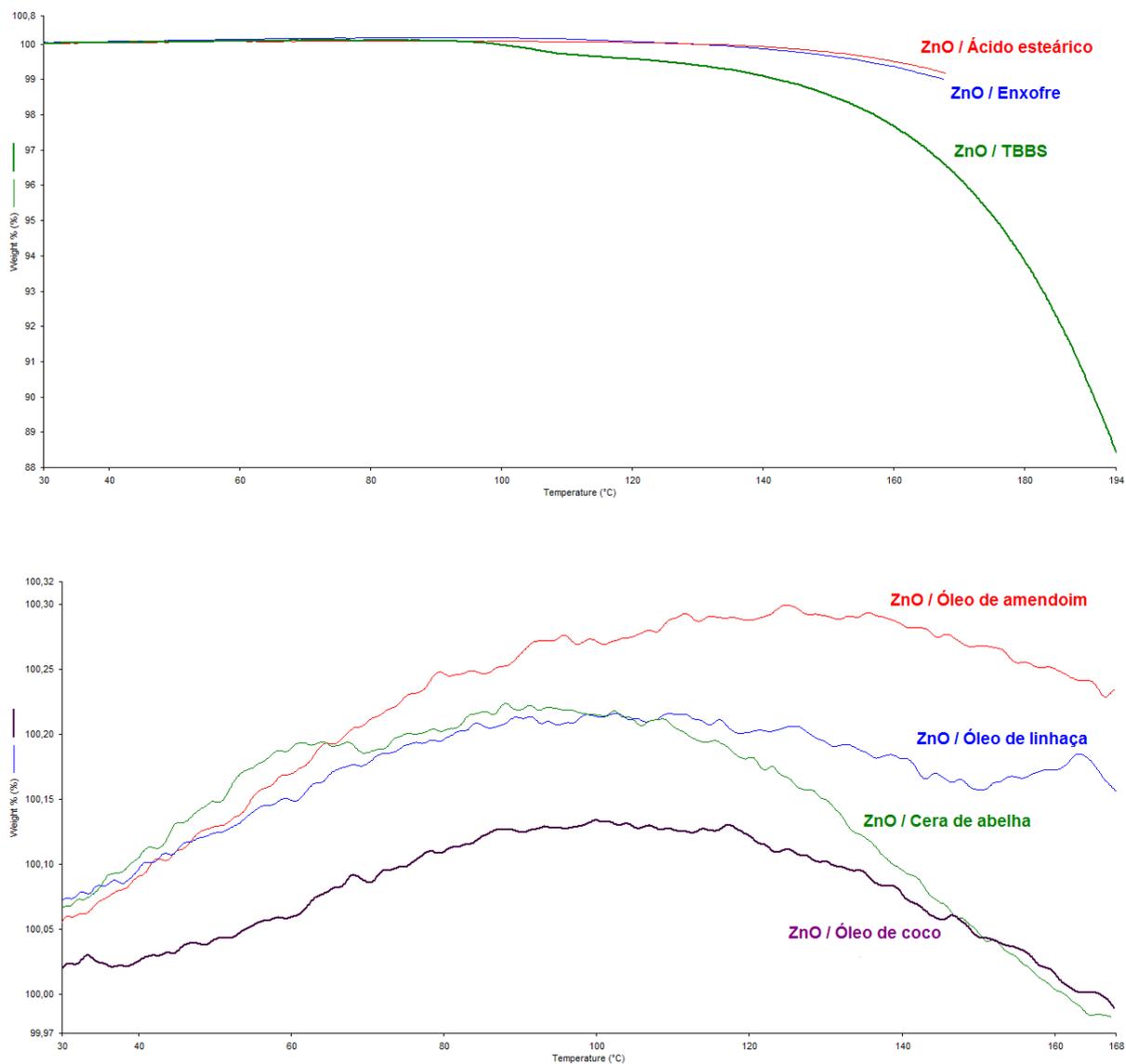
Termogramas dos diferentes ingredientes e combinações entre os mesmos – Análise termogravimétrica (TG) complementar à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Figura 61 - Curvas de TG para os ingredientes individuais da composição elastomérica



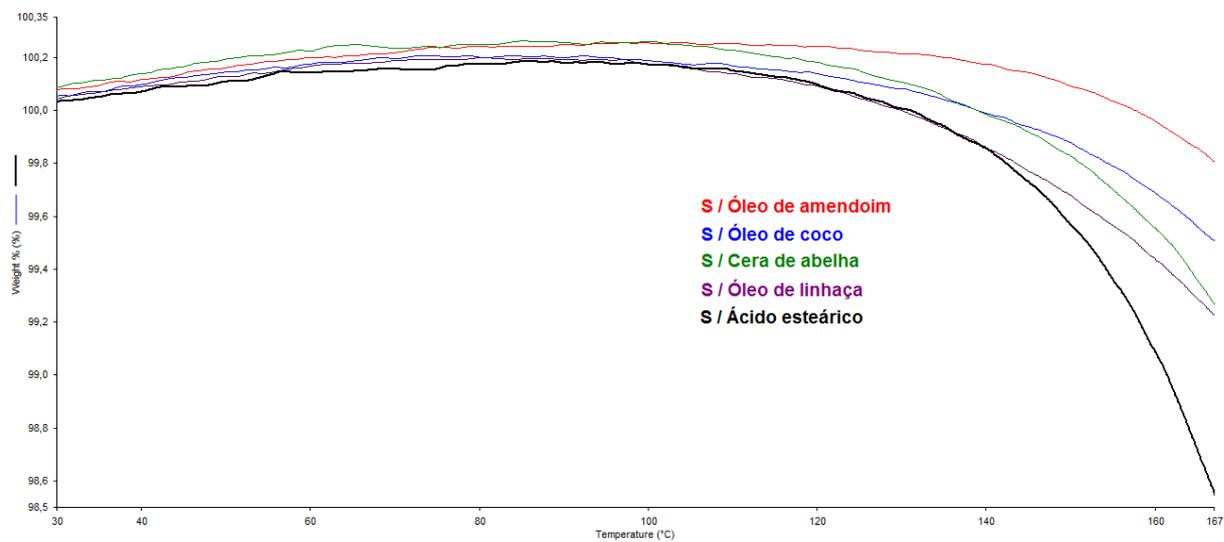
Fonte: O autor, 2015.

Figura 62 - Curvas de TG para as misturas binárias com óxido de zinco (ZnO)



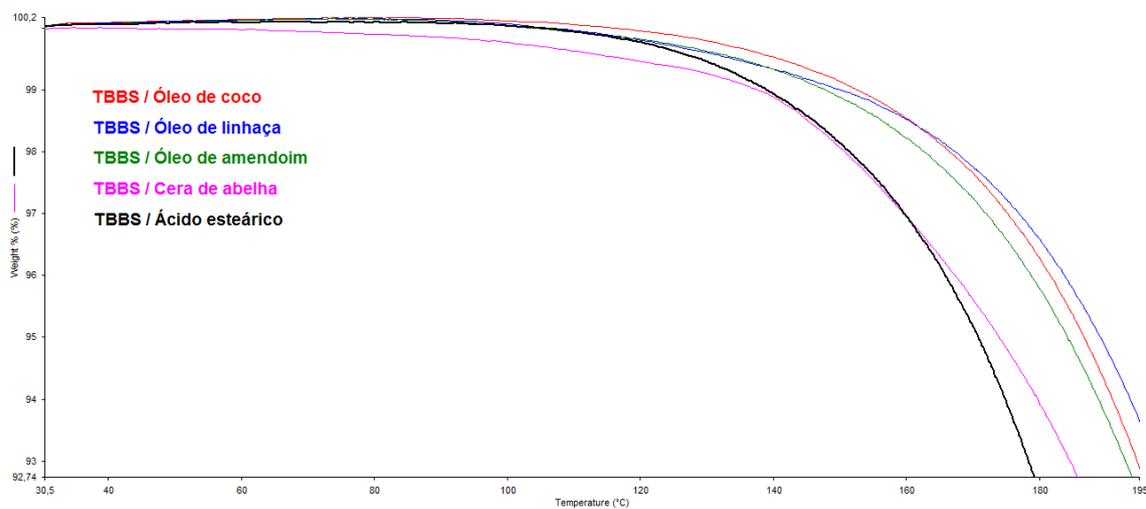
Fonte: O autor, 2015.

Figura 63 - Curvas de TG para as misturas binárias com enxofre (S)



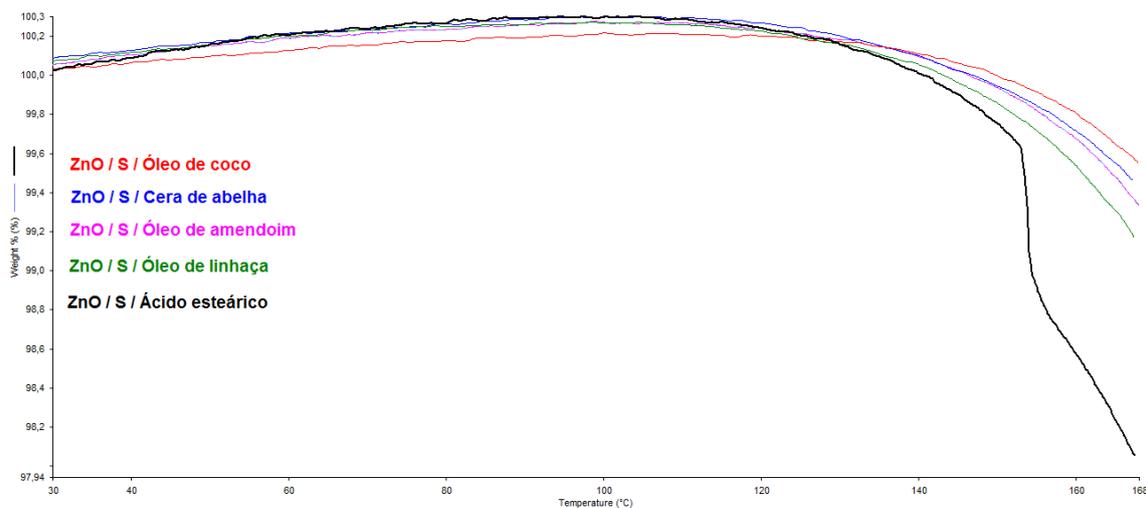
Fonte: O autor, 2015.

Figura 64 - Curvas de TG para as misturas binárias com TBBS



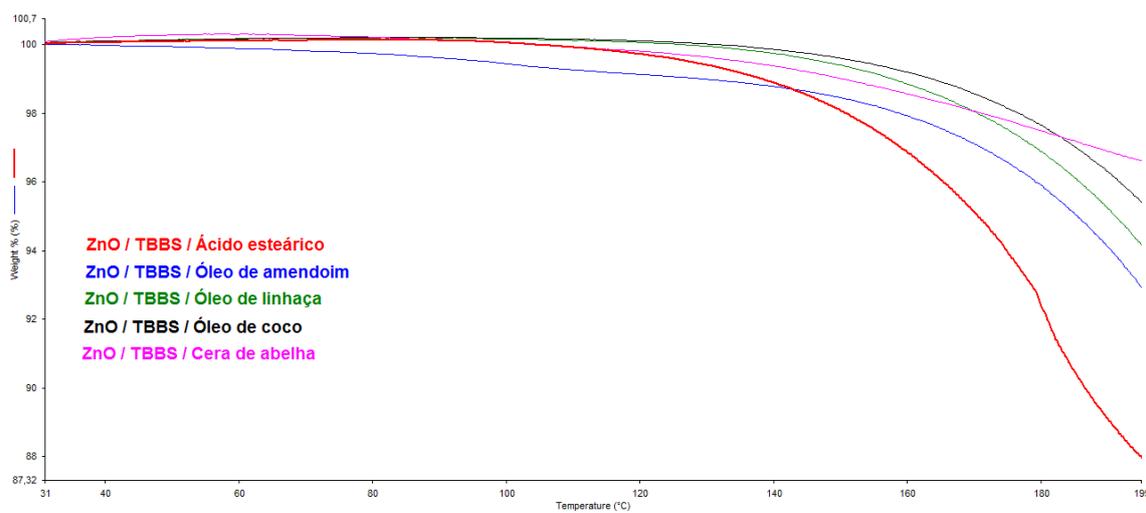
Fonte: O autor, 2015.

Figura 65 - Curvas de TG para as misturas ternárias contendo o par Zn / S



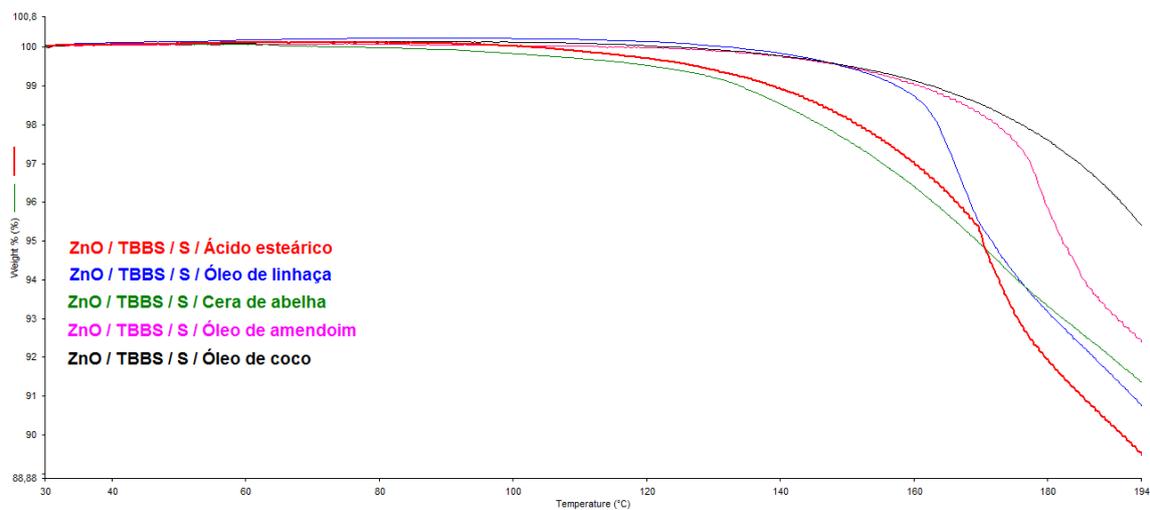
Fonte: O autor, 2015.

Figura 66 - Curvas de TG para as misturas ternárias contendo o par Zn / TBBS



Fonte: O autor, 2015.

Figura 67 - Curvas de TG para as misturas quaternárias



Fonte: O autor, 2015.