

Caracterização de compostos elastoméricos contendo aditivos de fontes renováveis

Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise, Janaina S. Crespo

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Caxias do Sul – RS, Brasil

E-mail: jscrespo@ucs.br

Resumo

Atualmente, o uso de aditivos a partir de fontes renováveis em compostos elastoméricos tornou-se objeto de estudo, uma vez que esses produtos têm menos impacto sobre o meio ambiente. Neste trabalho, três ingredientes de fontes renováveis foram utilizados em uma composição elastomérica para aplicação em perfil automotivo. Foi utilizado um óleo de soja, um ativador de vulcanização que é um subproduto da produção do etanol e uma carga de enchimento derivada de cereais. O desempenho técnico foi avaliado através da análise das propriedades físico-mecânicas dos compostos de EPDM, antes e após o envelhecimento acelerado em estufa. Os resultados obtidos para os compostos elastoméricos com componentes de fonte renovável foram comparados com uma formulação padrão preparada com aditivos tradicionalmente utilizados na indústria da borracha. Em geral, as propriedades dos compostos elastoméricos foram semelhantes à formulação padrão, sendo possível reduzir o teor de óleo e o teor de zinco em 75% e 60%, respectivamente.

Palavras-chave: EPDM. Óleo vegetal. Ativador de vulcanização. Cargas. Fontes renováveis.

Área Temática: Impactos Ambientais

Characterization of elastomeric compounds containing additives from renewable sources

Abstract

Currently, the use of additives from renewable sources in elastomeric compounds became the object of several studies, since these products have less impact on the environment. In this work, three ingredients derived from renewable sources were used in an elastomeric composition for automotive application profile. It was used a soybean oil, a vulcanization activator which is a byproduct of ethanol production and a filler derived from cereals. Technical performance was assessed by analyzing the physical-mechanical properties of EPDM compounds before and after accelerated aging in an oven. The results of the elastomeric compounds with renewable components were compared to a standard formulation prepared with additives traditionally used in the rubber industry. In general, the elastomeric properties of the compounds were similar to the standard formulation, and it was able to reduce the oil and zinc contents in 75% and 60%, respectively.

Keywords: EPDM. Vegetable oil. Vulcanization activator. Fillers. Renewable sources.

Theme Area: Environmental Impacts

1 Introdução

O desenvolvimento de compostos elastoméricos usualmente envolve a adição de vários componentes, tais como elastômeros, plastificantes e/ou lubrificantes, cargas, agentes protetivos, agentes e ativadores de vulcanização, que são convertidos em produtos úteis após a vulcanização (COSTA et.al., 2003; NGAMSURAT, BOONKERD & ADESORN, 2011; COELHO et al., 2011).

Os óleos plastificantes e lubrificantes controlam a dureza, facilitam a incorporação das cargas e atuam também como auxiliares de processo. Estes óleos contêm alto teor de compostos policíclicos aromáticos (PCA), além de serem potencialmente cancerígenos (DASGUPTA et.al., 2007; DASGUPTA et al., 2008).

A Europa, a partir da Diretiva Europeia nº 67/548/EEC, definiu que, a partir de Janeiro de 2010, fabricantes de pneumáticos deveriam reduzir as quantidades de óleos com alta concentração de PCA, de modo a evitar a introdução de materiais nocivos no meio ambiente (DASGUPTA et al., 2007). Assim, a utilização de óleos vegetais em compostos elastoméricos acaba tornando-se atraente, pois são matérias-primas abundantes, produzem menos resíduos e são provenientes de fontes renováveis (DASGUPTA et al., 2008).

Outros componentes usados em formulações são os ativadores, que são comumente empregados para tornar o processo de vulcanização mais efetivo (NGAMSURAT, BOONKERD & ADESORN, 2011; CARLI et al., 2009). A redução no teor de óxido de zinco é importante para minimizar sua presença no meio ambiente (HEIDEMAN et.al., 2006). De acordo com a diretiva Europeia nº. 2004/73/EC, a redução dos níveis de zinco tornou-se muito importante, pois o mesmo pode causar efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos.

Os produtos à base de zinco podem ingressar no meio ambiente de maneira indireta, por meio da erosão do solo, escoamento de água de chuva e contaminação dos lençóis freáticos. A liberação de zinco no meio ambiente, a partir da borracha, ocorre durante a sua produção, disposição e reciclagem dos compostos produzidos (HENNING, 2007; PYSKLO, PAWLOWSKI & PARASIEWICZ, 2007).

As cargas tradicionalmente utilizadas em compostos elastoméricos (reforçantes e de enchimento) apresentam custo elevado, fazendo com que sua troca, parcial ou total por cargas obtidas de fontes renováveis se torne atrativa, desde que as propriedades do material sejam mantidas (COSTA et.al., 2003).

Dentro deste contexto, este estudo teve por objetivo determinar a viabilidade técnica da substituição de óleo, da carga de enchimento e dos ativadores de vulcanização convencionalmente empregados, por compostos de fonte renovável, em um composto elastomérico de EPDM empregado em perfil automotivo.

2 Materiais e métodos

2.1. Materiais

Os materiais utilizados na preparação da composição padrão foram fornecidos pela Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda (Caxias do Sul, RS, Brasil). MD600 – óleo de soja, MDECR – ativador de vulcanização derivado da cana-de-açúcar e MDCO – carga de enchimento derivada de cereais foram fornecidos pela empresa Química Madater Indústria e Comércio Ltda (Estância Velha, RS, Brasil).

2.2 Preparação das amostras

As composições elastoméricas foram preparadas a partir de uma composição padrão para perfil automotivo com as seguintes proporções, em partes por cem de borracha (phr): EPDM (100), ZnO (5), ácido esteárico (1,5), negro de fumo (75), óleo naftênico (25), CaCO₃ (30), enxofre (1,8), MBT (1,5) e TMTD (1,0). O ZnO e o ácido esteárico foram substituídos

pelo ativador de vulcanização de fonte renovável (MDECR) nas quantidades de 3, 4 e 5 phr. O óleo naftênico foi substituído pelo óleo de soja (MD600) nas quantidades de 10, 15 e 25 phr. O CaCO_3 foi substituído pela carga de enchimento vegetal (MDCO) nas quantidades de 10, 30 e 50 phr. O sistema de aceleração foi adicionado através de um misturador aberto de cilindro de laboratório MH-600C.

2.3. Caracterização das amostras

Um durômetro Shore A Teclock GS709 foi utilizado para realizar as medidas de dureza, de acordo com a ASTM D 2240-05. Os testes de resistência à tração e rasgamento foram realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL-3000, de acordo com ASTM D 412-06a e ASTM D 624-00, respectivamente. Estes testes foram executados após 40 h de acondicionamento das amostras a 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$.

A densidade de ligações cruzadas foi obtida por um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner (1953), com a correção de Kraus (1963), baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos (BILGILI & BERNSTEIN, 2001).

As melhores composições com MDECR, MD600 e MDCO foram submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado em estufa a 70 °C durante 7 dias, de acordo com ASTM D573-04.

3 Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras

A Tabela 1 apresenta os resultados de resistência à tração para o composto padrão e para os compostos com MDECR, MD600 e MDCO.

Tabela 1 – Tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para o composto padrão e para os compostos com MDECR, MD600 e MDCO.

Composição	Tensão na Ruptura (MPa)	Módulo a 100% (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Padrão	$10,7 \pm 1,6$	$6,3 \pm 0,9$	$195,5 \pm 23,7$
10 phr MD600	$10,6 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,9$	$416,4 \pm 31,2$
15 phr MD600	$9,7 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,9$	$480,4 \pm 40,6$
25 phr MD600	$7,6 \pm 0,8$	$1,6 \pm 1,0$	$719,2 \pm 24,4$
3 phr MDECR	$8,8 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,3$	$422,0 \pm 6,8$
4 phr MDECR	$12,1 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,1$	$402,8 \pm 8,3$
5 phr MDECR	$7,9 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$	$368,5 \pm 12,7$
10 phr MDCO	$8,7 \pm 0,7$	$5,8 \pm 0,2$	$170,6 \pm 17,2$
30 phr MDCO	$9,0 \pm 0,9$	$5,7 \pm 0,8$	$172,2 \pm 18,0$
50 phr MDCO	$9,9 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,1$	$170,5 \pm 11,3$

A tensão na ruptura apresentou valores próximos da formulação padrão com a incorporação de 4 phr de MDECR. O alongamento na ruptura aumentou para todas as composições com MDECR, podendo estar relacionado com a diminuição da rigidez molecular das composições. Para o módulo a 100%, todas as composições com aditivos de fontes renováveis apresentaram redução desta propriedade.

As composições com MD600 apresentaram uma diminuição na tensão na ruptura com o aumento do teor deste óleo nas amostras, com exceção da adição de 10 phr, que se apresentou próxima da amostra padrão. Para o alongamento na ruptura, todas as amostras apresentaram aumento desta propriedade com a adição de MD600. Isto pode ser atribuído à diminuição da rigidez molecular e da densidade de ligação cruzada (Tabela 3). Os valores de

módulo a 100% diminuíram com o aumento do teor de MD600. Este resultado é interessante para a aplicação proposta, visto que valores mais baixos de módulo facilitam a instalação do perfil de borracha no ônibus (ZANCHET et al., 2012).

Na Tabela 1, os resultados das propriedades mecânicas para as composições com MDCO não sofreram variações significativas com relação à amostra padrão, visto que o MDCO é considerado carga de enchimento e usualmente não influencia nas propriedades mecânicas do material, ocasionando somente diminuição no custo de produção.

Tabela 2 – Dureza e resistência ao rasgamento para o composto padrão e compostos utilizando MDECR, MD600 e MDCO.

Composição	Dureza (Shore A)	Resistência ao Rasgamento (kN/m)
Padrão	76 ± 1	$35,5 \pm 4,6$
10 phr MD600	71 ± 1	$50,2 \pm 4,4$
15 phr MD600	67 ± 1	$43,4 \pm 3,5$
25 phr MD600	62 ± 1	$36,7 \pm 2,4$
3 phr MDECR	67 ± 1	$48,7 \pm 3,7$
4 phr MDECR	68 ± 1	$54,8 \pm 3,6$
5 phr MDECR	66 ± 1	$48,5 \pm 2,5$
10 phr MDCO	68 ± 1	$38,7 \pm 2,2$
30 phr MDCO	68 ± 1	$37,7 \pm 3,7$
50 phr MDCO	68 ± 1	$19,6 \pm 0,8$

Na Tabela 2, observa-se que os resultados de dureza diminuíram com o aumento do teor de MDECR e MD600 em comparação à composição padrão. Para o MDCO, a dureza diminuiu e se manteve constante para todas as formulações. Em relação à resistência ao rasgamento para os compostos com adição de MDECR e MD600, é possível observar que os mesmos apresentaram resultados superiores em relação ao composto padrão, principalmente o composto com 4 phr de MDECR e com 10 phr de MD600. Isto pode ser justificado pela diminuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos (Tabela 3), a qual esta propriedade está relacionada. Para os compostos com MDCO, as amostras com 10 e 30 phr não apresentaram variação significativa, considerando os valores dos desvios-padrão.

Tabela 3 – Densidade de ligação cruzada das composições.

Composições	Densidade de ligação cruzada (mol. cm ⁻³)
Padrão	$2,9E-04 \pm 1,7E-05$
10 phr MD600	$1,3E-04 \pm 3,1E-05$
15 phr MD600	$9,8E-05 \pm 1,1E-05$
25 phr MD600	$5,7E-05 \pm 2,8E-05$
3 phr MDECR	$1,4E-04 \pm 1,9E-05$
4 phr MDECR	$1,7E-04 \pm 1,1E-05$
5 phr MDECR	$1,3E-04 \pm 6,6E-06$
10 phr MDCO	$3,0E-04 \pm 2,3E-05$
30 phr MDCO	$2,6E-04 \pm 1,4E-05$
50 phr MDCO	$2,4E-04 \pm 1,6E-05$

3.2. Envelhecimento acelerado

Após a análise dos resultados acima, verificou-se que as melhores composições, sem perdas significativas de propriedades, quando comparadas com o composto padrão foram 4 phr de MDECR, 10 phr de MD600 e 30 phr de MDCO.

A Tabela 4 mostra os valores de retenção de propriedade para resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo a 100% e dureza para essas composições.

Tabela 4 – Valores de retenção da propriedade de tensão na ruptura, alongamento, dureza e módulo a 100% dos compostos após envelhecimento acelerado.

Composições	Dureza (%)	Tensão na ruptura (%)	Alongamento (%)	Módulo a 100% (%)
Padrão	111,8	95,6	79,9	115,6
4 phr MDECR	103,6	34,4	54,9	80,1
10 phr MD600	107,6	101,0	60,3	141,7
30 phr MDCO	113,4	112,3	85,5	135,2

Observa-se que na Tabela 4, houve um pequeno aumento nos valores de tensão na ruptura para as composições com MD600 e MDCO, quando comparadas com o composto padrão. Isto se deve, provavelmente, ao aumento na densidade de ligações cruzadas, como resultado do envelhecimento. Para as composições contendo MDECR, houve uma redução nesta propriedade, visto que não existe ZnO na composição, que é um aditivo que melhora a resistência ao envelhecimento do vulcanizado (ZANCHET et al., 2012; MOEZZI, McDONAGH & CORTIE, 2012).

Para o alongamento na ruptura, uma diminuição nesta propriedade foi observada para todas as composições. Isto pode ser atribuído ao aumento da densidade de ligações cruzadas, como resultado do envelhecimento. Os valores de dureza aumentaram para todas as composições, quando comparadas com o composto padrão. Isto é devido ao aumento da rigidez molecular, após o envelhecimento acelerado (ZANCHET et al., 2012).

Os valores de módulo a 100% aumentaram para as composições com MD600 e MDCO, corroborando os resultados de dureza.

4 Conclusão

O conjunto dos resultados obtidos nesse trabalho indica que as melhores propriedades foram obtidas para as composições contendo 4 phr de MDECR e 10 phr de MD600, ocasionando uma redução de 75% no teor de óxido de zinco e 60% no teor de óleo, respectivamente. A composição com MDCO (30 phr) não teve suas propriedades mecânicas afetadas, visto que se tratava de uma carga de enchimento. Em relação ao envelhecimento, foi observado um aumento na rigidez molecular das composições, como consequência do aumento da densidade de ligações cruzadas, com exceção das composições com MDECR. Assim, observa-se que estes aditivos de fonte renovável, podem ser utilizados em substituição aos tradicionalmente empregados na indústria da borracha, sem prejuízo das propriedades do artefato final e também contribuindo com o meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda. por fornecer o EPDM e os aditivos para a formulação padrão, Químicos Madater Ind. e Com. Ltda. por fornecer os aditivos de fonte renovável, e Borrachas Vipal, Pronex/FAPERGS/CNPq e FAPERGS (Processo 11/33650-0) pelo apoio financeiro.

Referências

- BILGILI, E.; ARASTOOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. “*Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics*”. **Powder Technology**, v. 115, Abril de 2001, pg. 265-276.
- CARLI, L. N.; BONIATTI, R.; TEIXEIRA, C. E.; NUNES, R. C. R., CRESPO, J. S. “*Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler*”. **Materials Science and Engineering**, v. 29, Março de 2009, pg. 383-386.
- COELHO, D. B.; MARIANO, R. M.; ZINE, C. L. G.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. “*Misturas NR/SBR: Influência da Ordem de Adição dos Aditivos da Mistura e do Tipo de Carga sobre Propriedades Mecânicas*”. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, 2003, pg. 204-209.
- COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. “*Aspectos históricos da vulcanização*”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, 2003, pg. 125-129.
- COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. “*Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz*”. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.13, n.2, 2003, pg. 102-106.
- DASGUPTA, S. *et.al.* “*Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II*”. **Polymer Testing**, v. 27, Maio de 2008, pg. 277-283.
- _____. “*Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound*”. **Polymer Testing**, v. 26, Junho de 2007, pg. 489-500.
- _____. “*Eco-friendly processing oils: a new tool to achieve the improved mileage in tyre tread*”. **Polymer Testing**, v. 28, Maio de 2009, pg. 251-263.
- FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell University: New York, 1953.
- HENNING, S. K. **Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization**. Cray Valley USA: Cleveland, 2007.
- KRAUS, G. J. Swelling of filler-reinforce vulcanizates. **J Appl Polym Sci**, v. 7, p.861-871, 1963.
- HEIDEMAN, G.; NOORDERMEER, J.W.M.; DATTA, R.N.; Baarle, B. V. “*Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds*”. **Macromol. Symp.**, Novembro de 2006, pg.657-667.
- MOZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. “*Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications*”. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, Março de 2012, pg. 1-22.

NGAMSURAT, S.; BOONKERD, K.; ADESORN, U. L. “*Curing characteristics of natural rubber filled with gypsum*”. **Energy Procedia**, v. 9, 2011, pg. 452-458.

ZANCHET, A.; CARLI, L. N.; GIOVANELA, M.; BRANDALISE, R. N.; CRESPO, J. S. “*Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application*”. **Materials and design**, v. 39, Agosto de 2012, pg. 437-443.