

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS ADITIVADOS COM CARGAS À BASE DE BENTONITA

Mikaela Darós¹, Ronilson Vasconcelos Barbosa², Mauro Cesar de Avila^{2,3}, Juliana Kloss^{1*}

- 1) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná. Correo electrónico: julianaweber@utfpr.edu.br
- 2) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná
- 3) Empresa Tecnol – Tecnologia em Polímeros. Colombo, Paraná

Recibido: Diciembre de 2014; Aceptado: Mayo 2015

RESUMO

No processo de fabricação de bandas de rodagem, o negro de fumo é incorporado à formulação para se obter melhorias na propriedade de resistência ao rolamento dos pneus. Entretanto, alguns aditivos alternativos, como por exemplo, argilas bentoníticas, estão sendo adicionados parcialmente nas formulações destas bandas, com o intuito de reduzir a quantidade de calor acumulada no pneu, elevando sua durabilidade, diminuindo o custo de fabricação e, por consequência, o valor do produto final. Neste trabalho, realizou-se a substituição de parte do negro de fumo utilizado no preparo de formulações para banda de rodagem, por argila bentonita, uma carga alternativa e oriunda de fonte renovável. Para este estudo foram desenvolvidas cinco formulações, sendo uma convencional (padrão) e quatro substituindo, respectivamente, 5,00 e 10,00 PHR do negro de fumo pelas bentonitas *Vulgel* CN 45 ou *Cloisite*[®] Na⁺. Nas composições foram realizadas análises reometria, resiliência, dureza, densidade e resistência à abrasão. A adição de 5,0 PHR da carga alternativa, já foi suficiente para manter as propriedades originais do composto, podendo chegar a 10,0 PHR sem alterações significativas. No caso da argila de marca *Vulgel*, será possível produzir bandas de rodagem com desempenho físico-mecânico semelhante à banda original e com menor custo.

Palavras chave: Bentonita, compostos elastoméricos, bandas de rodagem, Pneu.

ABSTRACT

In the process of manufacture of tire treads, carbon black is incorporated in formulation for improved rolling resistance property of the tire. However, some alternative additives, such as bentonite clays, are partially being added in the formulations to reduce the amount of heat accumulated in the tire, increasing durability, reducing manufacturing cost and therefore the value of the final product. In this work, part of the carbon black used in the preparation of formulations of tread, by bentonite clay, an alternative and renewable source coming from load was replaced. For this study, five formulations were developed, one conventional and four replacing 5.00 or 10.00 PHR of carbon black by bentonites *Vulgel* CN 45 or *Cloisite*[®] Na⁺. Rheometry analysis, hardness, density and abrasion resistance were made in all compositions. The addition of 5.0 PHR alternative load, was enough to maintain the original properties of the compound, reaching 10.0 PHR without significant changes. In the case of *Vulgel* CN 45 clay can be produced treads with physical-mechanical performance similar to the original band and lower cost.

Keywords: Bentonite, Elastomeric compounds, Treads, Tyre.

INTRODUÇÃO

O mercado vem estabelecendo à indústria de pneumáticos um contínuo desenvolvimento de seus produtos, no sentido de se tornarem mais duráveis, proporcionarem maior segurança e economizar combustível [1,2]. Estes requerimentos podem ser atingidos através de melhorias nas propriedades de resistência a abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento dos pneus [3,4]. A melhora no rolamento pode ser obtida com a incorporação do negro de fumo e/ou

sílica nas composições [5,6]. Entretanto, alguns aditivos alternativos, como por exemplo, argilas bentoníticas, em conjunto com estes tradicionais, também estão sendo adicionadas nas formulações de bandas de rodagem, com o intuito de reduzir a quantidade de calor acumulada no pneu, elevando a durabilidade deste, diminuindo o custo de fabricação e, por consequência, o valor do produto final.

A redução da quantidade de negro fumo utilizado no processo de fabricação do pneu, também tende a diminuir o nível de poluição do meio ambiente [7,8]. A incorporação de nanopartículas à borracha pode proporcionar melhorias nas propriedades do elastômero, com quantidades bem menores se comparado às cargas convencionais, por apresentarem elevada área superficial e um elevado número de pontos disponíveis para interações entre elas e a matriz polimérica [9–13].

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a substituição de parte do negro de fumo, utilizado na formulação de compostos elastoméricos para bandas de rodagem, por uma carga alternativa e oriunda de fonte renovável, como a bentonita, visando garantir ou ainda, melhorar a qualidade no produto final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes elastômeros: borracha de poliestireno butadieno (SBR), borracha de polibutadieno (BR) e poliisopreno natural ou borracha natural (NR). As cargas empregadas foram o negro de fumo (N 220) e dois tipos diferentes de argila bentonítica: *Vulgel* CN 45 (bentonita sódica natural de origem argentina, fornecida pela empresa *Aliança Latina Indústria e Comércio LTDA*) e *Cloisite*[®] Na⁺ (bentonita natural importada dos Estados Unidos, comercializada e fornecida pela *Southern Clay Products, Inc.*). Os demais componentes foram: antiozonante, antioxidante, auxiliar de processo, plastificante óleo aromático, ativadores de vulcanização, óxido de zinco, estearina, enxofre e aceleradores de vulcanização. Foram desenvolvidas cinco formulações, sendo uma convencional (padrão) e quatro substituindo, respectivamente, 5,00 e 10,00 PHR do negro de fumo, por *Vulgel* CN 45 ou *Cloisite*[®] Na⁺ (bentonitas), conforme descrito na Tabela 1.

Caracterização da Argila.

Espectrometria de fluorescência de raios X. As amostras para a análise de fluorescência de raios X foram preparadas na forma de pastilha fundida, utilizando tetraborato de lítio como base. As pastilhas foram feitas com $9,0000 \pm 0,0002$ g de tetraborato de lítio, $0,9000 \pm 0,0002$ g das respectivas bentonitas, $0,2000 \pm 0,0002$ g de nitrato de amônio e 0,5 mL de solução de brometo de lítio 50%. As medidas foram obtidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por

dispersão de comprimento de onda sequencial, marca *Philips/Panalytical* modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW.

O ensaio de perda ao fogo (P.F.) foi realizado para análise química quantitativa das bentonitas pelo somatório dos 10 principais óxidos, água, carbonato e matéria orgânica, uma vez que os elementos mais leves como H, C e O não são detectados pelo espectrômetro. A soma da P.F. com as concentrações obtidas por FRX devem ser próxima de 100%, nos casos em que outros elementos estão presentes apenas como traços. As amostras foram calcinadas a 1.000°C por 2 horas e a variação de massa foi avaliada.

Tabela 1. Formulações desenvolvidas para fabricação de bandas de rodagem.

Componentes da Formulação	Material	Mistura Padrão	B1/B2 5,0 PHR	C1/C2 10,0 PHR
Elastômeros	SBR	30,00	30,00	30,00
	BR	30,00	30,00	30,00
	NR	40,00	40,00	40,00
Cargas	Negro de Fumo	40,00	35,00	30,00
	Bentonita ¹	–	5,00	10,00
Aditivos	Óleo Aromático	20,00	20,00	20,00
	ZnO	2,50	2,50	2,50
	Estearina	1,50	1,50	1,50
	Auxiliar de Processo	2,50	2,50	2,50
	Antiozonante	1,00	1,00	1,00
	Antioxidante	1,00	1,00	1,00
	Enxofre	1,60	1,60	1,60
	Acelerador 1	1,50	1,50	1,50
Acelerador 2	0,30	0,30	0,30	

¹Bentonita: *Vulgel* CN 45 ou *Cloisite* Na⁺.

Granulometria por difração de laser. A análise granulométrica por difração de laser foi realizada no equipamento *Cilas*, modelo 1064, pelo método de dispersão de partículas em fase líquida. O procedimento desta análise seguiu as seguintes etapas: dispersão do material sólido em 250 mL de água deionizada com auxílio de um agitador mecânico, a utilização do ultrassom por 60 s e por fim, a medição e aquisição dos dados obedecendo a uma concentração mínima de 100 unidades de difração/área de incidência. Todas as amostras foram previamente passadas por uma peneira ABNT número 200 (0,074 mm).

Preparo das formulações. Após a pesagem das matérias-primas, o processo de mistura

iniciou-se com a plastificação dos elastômeros SBR, BR e NR em um cilindro de rolos, com temperatura entre 70 e 90°C, por aproximadamente 8 minutos, na sequencia, foram adicionados o óleo aromático e o negro de fumo, alternados. Após a completa dispersão do negro de fumo, nas amostras B1, B2 e C1, C2 foi acrescida a bentonita *Vulgel* ou *Cloisite*, respectivamente, até homogeneização completa. Por fim, foram adicionados os agentes de proteção, auxiliares de processo, ativadores de vulcanização, agente de vulcanização e os acelerados, nesta ordem, resultando em um tempo total de mistura de aproximadamente 40 minutos. As amostras foram condicionadas por, no mínimo, 48 horas, e submetidas ao ensaio de reometria. Após, foram cortadas, vulcanizadas e submetidas aos ensaios de resiliência, dureza shore A, densidade e resistência à abrasão.

Caracterização das formulações.

Reometria. O ensaio de reometria de torque foi realizado em um reômetro do tipo disco oscilante (ODR). A amostra de aproximadamente 9,0 g foi submetida ao cisalhamento do disco, a uma temperatura de 185°C, por 2,5 minutos, segundo a ASTM D 2084 [14]. A medida de torque mínimo (ML) é a medida da rigidez do material não vulcanizado e o torque máximo (MH) é a medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada; T2 indica o tempo em que a reação de vulcanização inicia e o T90 é o tempo ótimo de vulcanização, correspondendo ao tempo para obtenção de 90% do torque máximo e aponta o término da vulcanização. Nesta análise o composto elastomérico não vulcanizado foi inserido na cavidade do reômetro, esta foi fechada sob pressão positiva e mantida em temperatura de vulcanização alta. A força necessária para oscilar o disco em sua amplitude máxima (MH) foi registrada de forma contínua em função do tempo, sendo que a força é proporcional ao módulo de cisalhamento (rigidez) da amostra na temperatura de 185°C [2].

Resiliência. O ensaio foi realizado segundo a ASTM D 2632 [15], utilizando um resiliômetro da marca *Maqtest*. As medidas foram efetuadas a partir da queda de um pêndulo *Schob* sobre um corpo de prova e a porcentagem de volta deste peso, em uma escala graduada de zero até cem.

Dureza. Utilizou-se um durômetro *Shore A*, da marca *Maqtest*, que possui escala arbitrária de 0 a 100. O ensaio foi baseado na resistência oferecida pelo material à penetração de uma ponteira normatizada, segundo a ASTM D 2240 [16].

Densidade. O ensaio foi realizado segundo a ASTM D 297 [17]. Neste se utilizou uma balança semi-analítica, um copo de béquer de 250 mL, um suporte metálico que foi adaptado sobre o prato da balança, que permitiu a determinação da massa do corpo-de-prova imerso na água, e um

fio metálico utilizado na forma de gancho para suspender a amostra. No béquer foi colocada água destilada e três gotas de detergente. Cada amostra foi mergulhada em álcool etílico e seca com papel toalha antes da realização do ensaio [18]. Utilizou-se a equação (1) para os cálculos

$$\rho = \frac{A}{A - C + B} \quad (1)$$

onde es ρ = densidade, A la massa inicial da amostra, B la massa do conjunto amostra/suporte e C la massa do suporte [2].

Resistência à abrasão. Para esta análise utilizou-se um abrasímetro da marca *Maqtest* e a norma ASTM D5963 [19], que é baseada no deslocamento do corpo de prova em uma trajetória de $40,0 \pm 0,2$ metros, sob fricção em uma lixa de abrasividade padrão, sob força de compressão e velocidade constantes. Para os cálculos foi utilizada a equação (2)

$$R_a = \frac{\Delta m \cdot S}{\rho \cdot S_0} \quad (2)$$

onde: R_a = resistência à abrasão, Δm = diferença de massa da amostra (antes e após o ensaio), ρ = densidade da amostra e S/S_0 = valor em mg do teor da lixa utilizada para o ensaio, dividido pelo valor considerado pela literatura [1].

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectrometria de fluorescência de raios X. A Tabela 2 apresenta a composição química quantitativa das argilas bentoníticas *Vulgel* e *Cloisite*. Comparando os teores de silício e alumínio, foi possível observar que o silício está presente em quantidades significativamente maiores do que o alumínio, o que é característico nos filossilicatos, além disso, este foi mais destacado na *Cloisite*, o que pode indicar que esta argila possui característica de reforço maior. O dióxido de titânio ocorreu nas duas amostras. A porcentagem química de óxido de sódio, por sua vez, foi superior aos valores de óxido de cálcio, confirmando que as argilas são bentonitas sódicas. Esta predominância do íon sódio confere propriedades coloidais especiais, uma estrutura plena que permite absorver grandes quantidades de água intermicelar e aumentar significativamente de volume, além de possuir uma elevada capacidade de intercâmbio iônico.

A perda de massa ao fogo, em torno de 10% da massa total da bentonita *Vulgel* e da *Cloisite*, está relacionada à perda de moléculas de água de adsorção e/ou de coordenação e também, de matéria orgânica.

Tabela 2. Espectrometria de fluorescência de raios X.

Amostra	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P ₂ O ₅ %	P.F. %
Vulgel	56,58	18,27	4,64	0,88	2,81	0,20	2,35	0,51	0,06	0,09	10,26
Cloisite	58,82	20,43	4,22	0,48	2,13	0,06	3,27	0,12	0,05	0,02	10,21

Granulometria por difração de laser. Através dos resultados da análise granulométrica das bentonitas *Vulgel* e *Cloisite* (Tabela 3), observaram-se diâmetros médios das partículas acima de 2 µm, o que corresponde à fração argila.

Tabela 3. Granulometria por difração de raio laser.

Diâmetro médio	Vulgel (B)	Cloisite (C)
10% de massa acumulada (µm)	0,97	0,75
50% de massa acumulada (µm)	3,54	1,95
90% de massa acumulada (µm)	10,96	7,14
Média (µm)	4,71	3,05

Na amostra B (argila *Vulgel*) somente na faixa de 10% valor se manteve inferior a 2 µm e, para a amostra C (argila *Cloisite*) o valor do diâmetro médio para 10% de massa acumulada foi de 0,75, valor que se manteve inferior a 2 µm para 50% de massa acumulada.

Caracterização das formulações.

Reometria. Observou-se através dos dados da Tabela 4, que as amostras formuladas com *Vulgel* possuem valores de torque mínimo menor que as amostras formuladas com *Cloisite*, o que indica melhores propriedades de fluência e de processamento.

Tabela 4. Reometria das formulações preparadas.

	Padrão	B1 5,0 PHR	B2 10,0 PHR	C1 5,0 PHR	C2 10,0 PHR
Torque máximo dN·m	42,89	42,74	41,76	46,50	43,73
Torque mínimo dN·m	11,75	12,65	12,61	13,33	12,95
T2 (segundos)	60,66	59,66	56,00	56,66	59,33
T90 (segundos)	87,66	91,33	84,66	87,00	90,00
CRI	3,70	3,15	3,48	3,29	3,26

Verificou-se também uma diminuição nos valores de torques máximos quando se adiciona

argila *Vulgel* às formulações e, tais valores aumentam quando a argila *Cloisite* foi adicionada, indicando um possível aumento da dureza. Foi constatada também, uma pequena redução nos valores de T90 nas amostras B2.

No entanto, embora algumas alterações nos parâmetros, o valor do índice de velocidade de cura (CRI) não apresentou variação significativa, ou seja, a cinética da reação de vulcanização se manteve quando as diferentes argilas foram adicionadas às formulações.

Resiliência. A resiliência é designada através da quantidade de energia devolvida após uma deformação decorrida da aplicação de uma tensão que é medida em percentual da energia recuperada, assim fornece informações sobre o caráter elástico do material. Um material para ser perfeitamente elástico deve possuir resiliência de 100% e um perfeito absorvedor de 0%.

Tabela 5. Resiliência das formulações preparadas.

	Padrão	B1 5,0 PHR	B2 10,0 PHR	C1 5,0 PHR	C2 10,0 PHR
Resiliência (%)	33,0	35,0	39,0	39,0	38,0

Na Tabela 5 estão expostos os valores referentes à análise de resiliência, nestes não se observou variação significativa na presença da carga alternativa. Espera-se que materiais mais resilientes apresentem menor deformação permanente e redução nas medidas de $\tan \delta$ e, portanto, melhores condições de rodagem com menor resistência do material ao rolamento.

Dureza. As ligações cruzadas formadas no processo de vulcanização e o grau de dispersão das cargas estão relacionados à resistência do corpo de prova à penetração de uma ponteira metálica normatizada, caracterizada nesse ensaio.

Tabela 6. Dureza das formulações preparadas.

	Padrão	B1 5,0 PHR	B2 10,0 PHR	C1 5,0 PHR	C2 10,0 PHR
Dureza Shore A	52,0	52,0	52,0	55,0	50,0

Todas as amostras apresentaram dureza (Tabela 6) dentro da faixa especificada em norma (nominal ± 5 pontos) [2], sugerindo que a adição de cargas alternativas não interferiu na rigidez do material.

Densidade. Na fabricação de pneus materiais mais leves favorecem o deslocamento e diminuem o trabalho na locomoção.

Verifica-se na Tabela 7, que os valores de densidade das amostras com *Vulgel* e *Cloisite* estão

próximos ao valor da amostra padrão, ou seja, a adição de argilas às formulações não alterou de forma significativa a densidade do material, sendo possível produzir bandas de rodagem com peso igual às convencionais.

Tabela 7. Densidade das formulações preparadas.

	Padrão	B1 5,0 PHR	B2 10,0 PHR	C1 5,0 PHR	C2 10,0 PHR
Densidade g/cm ³	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08

Resistência à Abrasão. A resistência à abrasão esta associada ao desgaste do material durante o uso e a maior ou menor mobilidade dos segmentos do elastômero, devido às interações carga/polímero e carga/carga, podendo também indicar a ocorrência de uma rede formada por aglomerados da carga [1].

Tabela 8. Resistência à abrasão das formulações preparadas.

	Padrão	B1 5,0 PHR	B2 10,0 PHR	C1 5,0 PHR	C2 10,0 PHR
Resistência à abrasão (mm ³ /40m)	87,0	93,0	96,0	83,0	92,0

Conforme demonstrado na Tabela 8, a adição da bentonita *Vulgel* 5,0 e 10,0 PHR e a *Cloisite* 10,0 PHR não alterou o valor de resistência à abrasão, este fato pode indicar que o rendimento do material na rodagem será mantido. Já para a formulação C1 o rendimento do material foi um pouco superior, possivelmente, devido ao favorecimento do empacotamento das cadeias do elastômero, indicando uma maior durabilidade da banda de rodagem nesta formulação.

Diante dos resultados apresentados, a preparação e a caracterização das composições elastoméricas aditivadas com as bentonitas *Vulgel* ou *Cloisite* foi possível, podendo ser uma alternativa para a substituição do negro de fumo nas formulações.

CONCLUSÃO

A adição de 5,0 PHR da bentonita *Vulgel* ou *Cloisite*, em substituição do negro de fumo no preparo de formulações elastoméricas para a banda de rodagem destinada à fabricação de pneus, já foi suficiente para manter as propriedades originais do composto, podendo chegar a 10,0 PHR sem alterações significativas. Por tratar-se de uma carga com menor preço, no caso da argila de marca *Vulgel*, será possível produzir bandas de rodagem com desempenho físico-mecânico semelhante à banda original e com menor custo. Para finalização deste trabalho ainda será necessário avaliar as propriedades mecânicas e de rasgo das composições, além de verificar a eficiência das condições de

rolamento do material, através da análise dinâmico–mecânica (DMA), obtendo o valor de *tan delta*, na frequência de 2 e 10 Hz e temperaturas de 0 e 60°C.

Agradecimentos. Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaMaPo), a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, a Universidade Federal do Paraná e a Empresa Tecnologia em Polímeros.

REFERÊNCIAS

- [1] Braum M “Melhoria na interação polímero–carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada. Dissertação de Mestrado”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2006
- [2] Lovison V, Brito K, Pacheco G “Metodologia e ensaios básicos na indústria de borrachas”. 2ª edição, São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2008
- [3] Mohan T, Kuriakoseb J, Kanny K, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 264 (2011)
- [4] Rattanasom N, Prasertsri S, Ruangritnumchai T, *Polym. Test.*, **28**, 6 (2009)
- [5] Rattanasom N, Saowaparkc T, Deeprasertkula C, *Polym. Test.*, **26**, 369 (2007)
- [6] Kim W, Paik H, Bae J, Kim W, *Appl. Polym. Symp.*, **122**, 1766 (2011)
- [7] Rattanasom N, Prasertsri S, *Polym. Test.*, **31** 645 (2012)
- [8] Rattanasom N, Prasertsri S, *Polym. Test.*, **28**, 270 (2009)
- [9] Hrachová J, Komadel P, Johec–Mošková D, Krajci J, Janigová I, Slouf M, Chodák I, *Appl. Polym. Sci.*, **127**, 3447 (2013)
- [10] Rezende C, Bragança F, Doi T, Lee L, Galembeck F, Boué F, *Polymer*, **51**, 3644 (2010)
- [11] Mano EB, Mendes LC “Introdução a Polímeros”, São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda. 1999
- [12] Gomes M “Negro de Carbono”. Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>
Acesso em: 11 de maio de 2014
- [13] Silva A, Pereira K, Santana L, Influência da argila organofílica nas propriedades mecânicas em nanocompósitos preparados a partir de borracha natural – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006.
- [14] ASTM D 2084. Standard test methods for rubber property: vulcanization using oscillating cure meter. West Conshohocken: ASTM, 2007.
- [15] ASTM D 2632 “Standard Test Method for Rubber Property: resilience by vertical rebound”. West Conshohocken: ASTM, 2008
- [16] ASTM D 2240 “Standard test methods for rubber property: durometer hardness”. West Conshohocken, ASTM, 2002
- [17] ASTM D 297 “Standard test methods for rubber products: chemical analysis”. West Conshohocken: ASTM, 2006
- [18] Tecnologia de transformação dos elastômeros. SENAI–CETEPO, 2003
- [19] ASTM D 5963 “Test method for rubber property: abrasion resistance (Rotary Drum Abrader)”. West Conshohocken: ASTM, 2004