

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE BORRACHAS SBR UTILIZADAS EM SOLAS DE
CALÇADOS PRETOS DE USO DA MARINHA DO BRASIL

Márcia Regina Oliveira dos Anjos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof^a. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Dra. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2007

ANJOS, MÁRCIA REGINA OLIVEIRA DOS

Avaliação de Borrachas SBR utilizadas
em solas de calçados de uso da Marinha do
Brasil [Rio de Janeiro] 2007

XV, 78 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.
Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2007)

Dissertação - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE.

1. Materiais Poliméricos
2. Borracha de estireno-butadieno
3. Envelhecimento

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À Camila, minha filhinha, meu tesourinho.

AGRADECIMENTOS

Às Professoras Marysilvia Ferreira da Costa e Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, por suas orientações precisas, paciência e apoio irrestrito na condução deste trabalho.

À Pesquisadora Magali Silveira Pinho e ao Professor Célio Albano da Costa Neto pelas sugestões apresentadas para aprimorar este estudo.

Ao meu marido João Wander Nascimento de Anunciação que, com amor e energia, ajudou-me a superar os momentos de incerteza.

Aos meus pais Edir Rosário dos Anjos e Gerson Oliveira dos Anjos, por apoiaram-me, com ternura e amor incondicional, em todos os momentos marcantes da minha vida e me darem suporte para a realização dos meus ideais.

A minha avó Eduvirgem Lins do Rosário, por sua sabedoria, vitalidade e, com a sua presença encantadora, colocar magia na minha vida.

Aos meus irmãos Cristina Maria Oliveira dos Anjos e Gerson Oliveira dos Anjos Júnior, cúmplices da minha história, que, mesmos ocupados, apoiaram-me.

Ao Vice-Almirante (IM) Marcio Menezes de Mendonça, Diretor de Abastecimento da Marinha que, direta ou indiretamente, deu o suporte necessário para esta empreitada.

Ao Capitão-de-Mar-e-Guerra (IM) Gilberto Arnosti Santos e aos Capitão-de-Fragata (IM) Luiz Cláudio Pereira, Capitão-de-Fragata (IM) Ricardo José Ribeiro, Capitão-de-Fragata (IM) Mário Jorge de Queiroz Gonçalves e Capitão-de-Fragata (IM) George Hamilton Andrade Costa, estimados ex-diretores do Depósito de Fardamento da Marinha no Rio de Janeiro (DepFMRJ), pela confiança, apoio e generosidade, que viabilizaram a realização deste projeto.

Aos Capitão-de-Fragata (IM) Luiz Carlos Frota e Capitão-de-Fragata (IM) Carlos Alexander de Meneses, pela compreensão que possibilitou a dedicação necessária para a conclusão deste trabalho.

Aos Capitão-de-Corveta (IM) Alexandre Costa Bacêlo, Capitão-de-Corveta (IM) Marcello Nogueira Canuto, Capitão-Tenente (EN) Ana Paula Santiago De Falco, Primeiro-Tenente (T) Marcos de Castro Jasmin e Primeiro-Tenente (QC-IM) Elane Mendes Nunes de Alencar, meus grandes amigos de trabalho durante toda essa jornada.

Aos meus queridos Aracy dos Santos, Elizabeth Barbosa, Maria de Fátima Félix Elias, Maria de Fátima Sales Pessoa, Glaydiston Silva dos Santos , Paulo Henrique de Almeida Vaz e Sérgio de Oliveira Moura do DepFMRJ, pelo apoio e amizade.

Ao meu amigo Fernando Rodrigues da Silva do PEMM, pelo apoio e incentivo nos momentos cruciais desta jornada.

Aos Professores Fausto Girola e Eleno Rodrigues Vieira do SENAI, pela realização de ensaios específicos nas amostras de calçados.

Aos amigos de sempre Alexandre da Silva Antunes, Ana Cristina da Silva, Andréa dos Santos Vieira, Elenir e Elizabeth Noronha de Mendonça, João Alberto Arantes do Amaral, Mônica Soares Enseñat, Roberto da Costa Lima e Rogério de Oliveira Corrêa, pela torcida.

À turma do barulho: meus sobrinhos Amanda, Ana Júlia, Pedro Henrique, Guilherme, Lorena e Louise, por colocarem leveza em minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE BORRACHAS SBR UTILIZADAS EM SOLAS DE
CALÇADOS PRETOS DE USO DA MARINHA DO BRASIL

Márcia Regina Oliveira dos Anjos

Agosto/2007

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Buscando avaliar o grau de comprometimento das propriedades físicas nas solas de sapatos pretos que poderão permanecer estocados no Depósito de Fardamento da Marinha no Rio de Janeiro por um período superior a doze meses, foram testadas amostras de solas de SBR de sapatos pretos referentes a dois lotes de mesmo fabricante, Lotes 1 e 2, sendo que as do Lote 1 com tempo de estocagem de onze meses a mais que as do Lote 2. Variações estruturais e propriedades mecânicas foram avaliadas em diferentes estágios de envelhecimento de acordo com as normas ASTM e DIN específicas para cada ensaio. Para a caracterização química foram empregadas técnicas de análise por espectrometria no infravermelho (FTIR) e, para a caracterização térmica, foram feitas análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Foram também efetuadas análises das superfícies da fratura Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados mostram que houve modificação na formulação das solas do Lote 2, com a introdução de NR na mistura, o que contribui para o melhor desempenho das propriedades mecânicas como maior resistência à tração na máxima deformação, menor progressão dos cortes iniciais após ensaio de flexionamento contínuo e maior resistência à abrasão.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COMPARATIVE EVALUATION OF SBR USUALLY EMPLOYED ON THE SOLES OF
BRAZILIAN NAVY BLACK SHOES

Márcia Regina Oliveira dos Anjos

August/2007

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Evaluation of the degree of damage and physical properties of black shoes soles that can be stored in the Depósito de Fardamento da Marinha no Rio de Janeiro for more than twelve months were tested. Two lots of SBR black shoes soles fabricated by the same manufacturer, identified as Lots 1 and 2, has been tested. Lot 1 was stored for eleven more months than Lot 2. Structural variations and mechanical properties had been evaluated at different aging times in accordance with ASTM and DIN standards. Chemical characterization was performed using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Thermal characterization was carried out by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Scanning electron microscopy (SEM) was employed to evaluate fracture surface morphology. The results indicate that rubber composition of Lot 2 was modified by addition of NR contributing for better performance in the mechanical properties as stress and strengths, as well as in the continuous bender test and the abrasion.

ÍNDICE	
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Surgimento das borrachas	4
2.2. Borracha de SBR	6
2.3. Borracha de Natural	7
2.4. Borracha de Polibutadieno	8
2.5. Vulcanização	9
2.6. Formulações elastoméricas	14
2.7. Cargas	15
2.8. Degradação	18
2.9. Misturas de elastômeros	22
2.10. Caracterização de Misturas	23
2.10.1.– Análise Termogravimétrica	26
2.10.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura	28
2.10.3 – Espectrometria no Infravermelho	30
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 – Materiais	33
3.2 – Métodos	33
3.2.1 – Envelhecimento acelerado	33
3.2.2 – Espectrometria no Infravermelho	34
3.2.3 – Análise Termogravimétrica	35
3.2.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura	35
3.2.5 – Densidade	36
3.2.6 – Inchamento	36
3.2.7 – Resistência ao desgaste por abrasão	38
3.2.8 – Resistência ao flexionamento contínuo	39
3.2.9 – Resistência à tração e ao alongamento por ruptura	41
3.2.10 – Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. Espectrometria no Infravermelho	43
4.2. Análise Termogravimétrica	45
4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura	50
4.4. Densidade	52

4.5. Inchamento	53
4.6. Resistência ao desgaste por abrasão	54
4.7. Resistência ao flexionamento contínuo	57
4.8. Resistência à tração e ao alongamento por ruptura	58
4.9.– Microscopia Eletrônica de Varredura	62
5. CONCLUSÕES	70
6 . SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho do modelo do sapato especificado pela MB.

Figura 2. Representação da reação de obtenção de SBR (PETROFLEX, 2007).

Figura 3. Tipos de ligações cruzadas formadas em borrachas (RAY, 2005).

Figura 4. Variação de propriedades em função da formação de ligações cruzadas (CHEREMISINOFF, 1987).

Figura 5. Modelo esquemático do efeito dos tipos de ligações cruzadas no inchamento por solvente em membranas de SBR (GEORGE *et al.*, 1999).

Figura 6. Efeito de diferentes cargas de negro de fumo em SBR-1500 (a) e SBR-1712 (b) (BRYDSON, 1995).

Figura 7. Curva de tensão versus deformação de formulações de SBR com cargas de VCB, BCB e NCB (PARK *et al.*, 2005).

Figura 8. (a) Formação de grupo carbonil pela oxidação de unidades de estireno. (b) Formação de grupo carbonil pela oxidação de unidades de butadieno (MOHANRAJ *et al.*, 2006).

Figura 9. Tração na ruptura de composições BR/SBR (ALCÂNTARA *et al.*, 2004).

Figura 10. Alongamento na ruptura de composições BR/SBR (ALCÂNTARA *et al.*, 2004).

Figura 11. Curvas TGA e DTG para misturas com 40% de NR e 60% de SBR (FERNANDEZ-BERRIDI *et al.*, 2006).

Figura 12. Curvas DSC de misturas de NR/SBR com teores de SBR variando de 0 a 100% de SBR e aumento de 10% deste teor a cada curva (LEE *et al.*, 2007).

Figura 13. Curvas analíticas de correlação da razão das absorvâncias (699/1375) versus o percentual de SBR em misturas de NR/SBR (a) e de SBR em misturas de SBR/BR (b).

Figura 14. Representação esquemática do aparelho de ensaio para teste de abrasão de acordo com a Norma DIN 53516.

Figura 15. Vista lateral do aparelho de ensaio para teste de abrasão de acordo com a Norma DIN 53516.

Figura 16. Representação dos três cortes iniciais feitos na sola para o ensaio de resistência ao flexionamento contínuo.

Figura 17. Máquina para a realização do ensaio de flexionamento contínuo em solas.

Figura 18. Corpos de prova para o ensaio de tração.

Figura 19. Espectro de Infravermelho da amostra de sola do Lote 1 com 31 meses de estocagem (a) e do Lote 2 com 20 meses de estocagem (b).

Figura. 20. Termograma para amostra de solado do Lote 1 com tempo de estocagem de 24 meses.

Figura. 21. Termograma para amostra de solado do Lote 1 com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

Figura 22. Termograma da amostra de solado do Lote 2 com tempo de estocagem de 13 meses.

Figura 23. Termograma da amostra de solado do Lote 2 com tempo de estocagem de 19 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

Figura 24. Curvas DSC das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 24 meses (a), com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (b); e do Lote 2 com tempo de estocagem de 13 meses (c), com tempo de estocagem de 19 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (d).

Figura 25. Resistência à abrasão dos Lotes estudados.

Figura 26.. Tração na ruptura dos Lotes estudados.

Figura 27. Alongamento na ruptura dos Lotes estudados.

Figura 28. Curvas tensão versus alongamento na ruptura das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 30 meses (a) e com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (b).

Figura 29. Curvas tensão versus alongamento na ruptura das amostras de solas do Lote 2 com tempo de estocagem de 19 meses (a) e com tempo de estocagem de 19 meses e envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (b).

Figura 30. MEV das superfícies que receberam os cortes iniciais para o ensaio de flexão das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 11 meses (a), (c); e Lote 2 no ato da entrega (b) e (d), com diversos aumentos.

Figura 31. MEV das superfícies que receberam os cortes iniciais para o ensaio de flexão das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 11 meses (a), (c); e Lote 2 no ato da entrega (b) e (d), com diversos aumentos.

Figura 32. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 37 vezes.

Figura 33. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 100 vezes.

Figura 34. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado,

respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 200 vezes.

Figura 35. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 500 vezes.

Figura 36. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 1.000 vezes.

Figura 37. Microscopias eletrônicas de varredura obtidas para as superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 3.000 vezes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de ensaios para solados de sapatos de acordo com a Norma MAR 71000/170D.

Tabela 2: Formulação empregada na confecção de botas de borracha (BHOWMICK, 1994).

Tabela 3. Variedade de cargas de negro de fumo (BHOWMICK, 1994).

Tabela 4. Ensaio realizados nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e que foram submetidas ao envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

Tabela 5. Resultados das TGA realizadas nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas.

Tabela 6. Dados DTG das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas.

Tabela 7. Resultados das Tg obtidas por DSC nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Tabela 8. Densidade das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Tabela 9. Densidade de ligações cruzadas (V) das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Tabela 10. Resultados do ensaio de resistência ao desgaste por abrasão das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Tabela 11. Resultados do ensaio do comportamento ao flexionamento contínuo das amostras de solas dos Lotes 1 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Tabela 12. Propriedades mecânicas das amostras de solas do Lote 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

1. INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de normas técnicas para calçados, a Marinha do Brasil (MB) encontra grande dificuldade em especificar um produto que além de atender às exigências para calçados de passeio e de segurança (coturnos e botas militares) apresente baixo custo. Esta necessidade advém dos escassos recursos financeiros destinados às compras e por morosos processos de licitações públicas, o que obriga a MB a adotar uma política de logística de uniformes de manutenção de estoques mínimos de calçados para pronto atendimento das suas tropas, formadas por cerca de 61.000 homens.

Como todo o efetivo masculino utiliza sapatos pretos, anualmente, a MB necessita destinar recursos da ordem de R\$ 2.800.000,00 para a aquisição de 61.000 pares, que deverão apresentar condições de serem estocados nos armazéns do Depósito de Fardamento da Marinha no Rio de Janeiro (DepFMRJ) até serem distribuídos aos usuários.

O solado é o principal item a ser considerado na qualidade de um calçado, pois deve absorver o impacto de cada passo, de modo a proteger ossos, juntas e músculos do usuário. Deve também seguir cada movimento e ainda oferecer suporte e tração. Por isso, precisa ser elaborado sob medida e atender às especificações técnicas para cada calçado (BASF, 2007).

A MB decidiu adotar as borrachas sintéticas de estireno-butadieno (SBR) para emprego nos solados de todos os calçados adquiridos pelo seu Sistema de Abastecimento (SAbM), tais como sapatos pretos e brancos, coturnos, botas de convés, sandálias de dedo e sandálias tipo “franciscana”. Este elastômero apresenta custo mais baixo (SIQUEIRA *et al.*, 2001) e melhor resistência à abrasão, ao envelhecimento e à ruptura por flexionamento contínuo durante períodos de armazenagem de até doze meses em relação aos solados de borrachas de poliuretanos (PU), que foram anteriormente adquiridos pela MB e que apresentaram baixa resistência à hidrólise quando estocados por um período superior a seis meses, degradando-se em apenas oito horas de uso (VIEGAS, 2003).

Para a aquisição de sapatos de uso nos uniformes militares, a MB desenvolveu a norma técnica MAR 71000/170D, que evoluiu para a MAR 71000/170E de 2005, a fim de estabelecer condições mínimas para recebimento e aceitação de sapatos pretos e brancos, de tamanhos 35 a 48, especificando dimensões, matérias-primas e ensaios a serem realizados nas partes componentes. Para os solados a Norma estabelece que os mesmos devem ser unissolas vulcanizadas de SBR, sem

entressola, fixadas ao cabedal (parte em couro do calçado, formada pela gáspea e pela lateral) pelo processo de colagem, de acordo com o modelo da Figura 1.

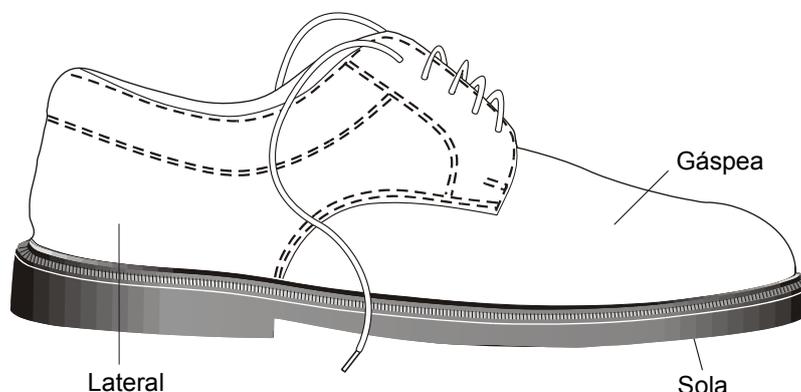


Figura 1 – Desenho do modelo do sapato especificado pela MB.

Cada lote de sapatos comprados pela MB é enviado aos laboratórios do Centro Tecnológico do Calçado do Serviço Nacional de Aprendizagem da Indústria (CTC-SENAI) para a avaliação das matérias-primas e a realização de ensaios de desempenho, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação de ensaios para solados de sapatos de acordo com a Norma MAR 71000/170D.

Ensaio	Norma	Especificações
Resistência ao desgaste por abrasão, perda de volume.	DIN 53516	Para solas fabricadas com composições elastoméricas (borrachas) vulcanizadas maciças (carga de 10N): 200mm ³ (muito bom) e 250mm ³ (máximo).
Massa específica (densidade absoluta)	ASTM D297Seção 16	De 1,1 a 1,3 g/cm ³
Comportamento ao flexionamento contínuo.	DIN 53543 item 6.23	Para materiais destinados à sola de calçados, os cortes iniciais poderão progredir, no máximo, 4,0mm após 30 000 flexões.

Porém, apesar de todos os esforços empregados na previsão de demanda, a MB depara-se, muitas vezes, com a realidade de permanecer com estoques de

calçados por mais de doze meses. No ano de 2001, a MB enfrentou sérios problemas, como a ruptura parcial ou total e o desgaste excessivo por abrasão das solas, em aproximadamente 80% dos sapatos pretos utilizados pelos aprendizes de marinheiros por um período de oito semanas, que haviam sido estocados por um período superior a doze meses nos paióis do DepFMRJ. Ocorrência esta que vêm se repetindo no ano de 2007 em cerca de 5% das solas de sapatos do Lote 2 avaliada neste estudo.

Neste trabalho, foi avaliado o comportamento das solas de borrachas de sapatos pretos estocados no DepFMRJ durante períodos de armazenagem superiores a doze meses em paióis com temperatura média de 27°C e umidade relativa de 65%. O objetivo deste estudo foi relacionar a estrutura com o grau de comprometimento das propriedades físicas de resistência à abrasão e de resistência à ruptura pelas solicitações de flexionamento contínuos nos solados, a fim de subsidiar o processo de tomada de decisão da alta administração da MB para ações de repletamento de estoques ou de exigências de ampliação dos prazos de garantia dos calçados nas futuras compras. Para isso, foram testadas amostras de solas de sapatos pretos referentes a dois lotes de mesmo fabricante, Lotes 1 e 2, sendo que as do Lote 1 com tempo de estocagem de onze meses a mais que as do Lote 2.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De forma a situar melhor o leitor e na tentativa de expor o estado da arte, neste capítulo, os tópicos principais relativos ao presente trabalho serão explorados.

Assim, serão abordados conceitos sobre os elastômeros, suas misturas e os demais constituintes empregados nas borrachas dos solados pretos da MB. Também serão apresentados os ensaios utilizados neste estudo, que seguiram métodos padronizados, para a caracterização destes solados, tais como análises térmicas, ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de absorção na região do infravermelho.

2.1. SURGIMENTO DAS BORRACHAS

A borracha natural já era conhecida pelos índios antes do descobrimento da América. Charles de la Condamine foi o primeiro a fazer um estudo científico sobre a borracha, que ele conheceu durante viagem ao Peru, em 1735. Fresnau, um engenheiro francês, fez um par de sapatos de seiva e impermeabilizou um sobretudo com material retirado das seringueiras da Guiana Francesa. John Priestley descobriu que a substância podia tirar marcas de lápis. Goodyear descobriu acidentalmente, em 1840, a vulcanização, ao adicionar enxofre à borracha, resultando em um material com melhores propriedades mecânicas. Foi esse o ponto de partida para as aplicações práticas de borracha. Em 1876, os ingleses transportaram secretamente cerca de 70 mil sementes de *Hevea brasiliensis* do Brasil e as plantaram em suas colônias no Sudeste da Ásia, derrubando o domínio brasileiro iniciado em 1866 (PLAYTEX, 2007).

Desde muito cedo, houve um grande esforço no sentido de produzir borracha sintética. Entre os diversos fatores que contribuíram para a procura de alternativas de síntese de elastômeros com boas propriedades elásticas, iniciada na Alemanha, destaca-se o preço da borracha natural, que vinha em constante crescimento desde 1902 e atingiu o seu custo mais elevado em 1910 (NUNES, 2005).

Durante a Segunda Guerra Mundial, os japoneses procuraram controlar a produção de borracha natural, assim como os aliados, e assumiram o controle de 95% do suprimento mundial do produto, mergulhando os EUA numa crise. Além das aplicações civis, a produção de borracha alimentava a maior indústria em fase de expansão da história mundial: a indústria bélica. Cada tanque Sherman continha 20 toneladas de aço e meia tonelada de borracha. Cada navio de guerra era constituído de 20 mil partes de borracha (PETROFLEX, 2007).

O surgimento da GR-S, Buna S, Hycar OS ou SBR, um copolímero de estireno e butadieno em bloco, obtido a partir do estireno e do 1,4-butadieno tendo o sódio metálico como catalisador (Figura 2) foi de grande importância para a indústria da borracha e assumiu um papel decisivo no desmontar da civilização moderna ao despertar o interesse pela descoberta de novas composições. A indústria de pneumáticos via nas pesquisas a possibilidade de não depender das plantações mundiais de borracha natural (NR). Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas. O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando no carro-chefe da indústria da borracha mundial. Apesar de suas propriedades não corresponderem às da natural, o custo e as características principais foram determinantes para que se tornasse concorrente imbatível. Apesar da borracha sintética já ser conhecida desde 1875, sua produção até a II Guerra Mundial era cara e inexpressiva (PETROFLEX, 2007).

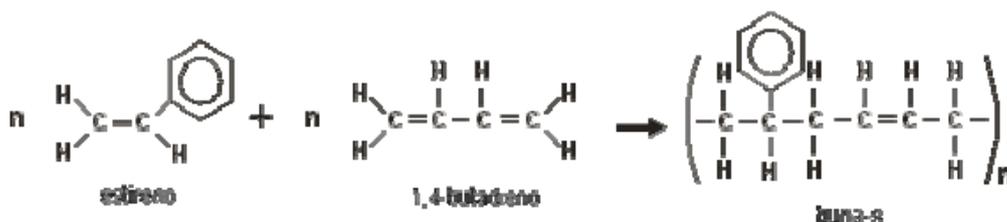


Figura 2. Representação da reação de obtenção de SBR (PETROFLEX, 2007).

O esforço americano e germânico, durante a II Guerra mundial, contribuíram para disseminar a borracha sintética nos mercados mundiais, inclusive no Brasil, que tratou de consolidar o seu parque industrial (PETROFLEX, 2007). Neste período, o crescimento da indústria petroquímica aumentou o fornecimento da matéria-prima para o desenvolvimento da indústria de monômeros e, paralelamente, da indústria de polímeros. Também houve a expansão da indústria automotiva e a conseqüente impossibilidade da borracha natural atender a tal demanda. As vantagens técnico-econômicas oferecidas pela borracha sintética em algumas aplicações foi outro ponto a se destacar no desenvolvimento dessa indústria (NUNES, 2005).

A utilização de borracha natural não vulcanizada para emprego em solas de calçados data do início dos anos 20 e, apenas uma década após, sua forma vulcanizada começou a ser usada para este fim. Em 1940, com o desenvolvimento da borracha de SBR e equipamentos próprios para sua vulcanização, foram fabricadas as primeiras solas de borracha sintética vulcanizada (TORMENTO, 2007).

2.2. BORRACHAS DE SBR

As borrachas de SBR não apresentam grande resistência ao calor em relação às borrachas saturadas, como as de copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) ou até em relação às borrachas de policloropreno e nitrílicas. Porém, pela sua razoável resistência ao envelhecimento, ótima resistência à abrasão e boas propriedades a baixas temperaturas, as borrachas de SBR são largamente empregadas na indústria de artefatos em geral, como em peças mecânicas, forros de carpetes e tapetes, em solas de calçados, adesivos e modificadores de asfalto (BRYDSON, 1995).

As borrachas de SBR, ainda hoje, juntamente com a NR ainda são as mais comercializadas mundialmente e representam cerca de 70 a 75% do mercado (PLAYTEX, 2007).

Até o ano de 1950, a produção de SBR ocorria a 50°C (chamadas “borrachas quentes”) usando-se iniciadores solúveis em água com persulfato de potássio e emulsificante, em que o aumento do peso molecular médio era controlado por agentes de transferência de cadeia. A conversão do monômero para polímero ocorria até 72%, momento em que hidroquinona era introduzida para finalizar a polimerização (BRYDSON, 1995).

Nos anos 50, surgiu a segunda geração de SBR, que era polimerizada em torno de 5°C, usando um sistema de iniciação redox (hidroperóxido de p-metila/ sulfato ferroso) e emulsificante. Estas ficaram conhecidas como as “borrachas frias” por causa dessa baixa temperatura de polimerização e apresentam propriedades superiores em relação às “borrachas quentes” (BRYDSON, 1995, MANO, 1999).

Na obtenção de SBR por poliadição em solução, o monômero, juntamente com o butil-lítio (iniciador) e o heptano (solvente), é colocado em reator à temperatura de operação de 30°C, o que leva à obtenção de copolímeros com muitas ramificações e diblocos, triblocos e multiblocos pertencentes à classe dos elastômeros termoplásticos. Tanto pela polimerização em emulsão quanto a em solução são produzidas borrachas de SBR com aproximadamente 23% de estireno. Como a temperatura de transição vítrea (Tg) do poliestireno é cerca de 90°C, enquanto a Tg do polibutadieno é cerca de -100°C, a Tg do copolímero de SBR é da ordem de -50°C e, à medida que a temperatura vai decrescendo até valores próximos a Tg, o material perde suas propriedades elástoméricas (BRYDSON, 1995, BHOWMICK, 1994)

Como as NR, SBR é um polímero de hidrocarbonetos insaturados. Os compostos não vulcanizados são solúveis e os vulcanizados apresentam inchamento na presença da maioria dos solventes de hidrocarbonetos e outros líquidos em parâmetros similares aos da NR. Os dois materiais podem ser reforçados por negro de fumo e são classificadas como borrachas resistentes ao calor. As diferenças entre

SBR e NR podem ser consideradas em três aspectos, como: a regularidade das características da matéria-prima de SBR, que por ser um material sintético, sua produção permite maior controle, ao passo que, no fornecimento de NR, há variações da matéria-prima de acordo com as safras; em relação ao comportamento do processamento; e pelas propriedades de vulcanização, uma vez que a vulcanização de SBR é mais lenta e necessita de aceleradores mais fortes para manter a velocidade de cura (BRYDSON, 1995, BHOWMICK, 1994, MANO, 1999).

No Brasil, cerca de 75% da produção de borrachas de SBR sólidas são usadas na indústria automobilística para a produção de pneu (MONTENEGRO, 2007).

Devido ao alto custo da NR, a borracha de SBR tomou grande parte do seu uso ao longo de décadas, sendo hoje considerado o elastômero principal na indústria do calçado (TORMENTO, 2007). Na produção da indústria calçadista nacional, as borrachas de SBR são as mais utilizadas para solados de calçados esportivos, representam 44,8% deste mercado e 16,1% no emprego para solados de calçados masculinos. Neste último segmento, perde apenas para as borrachas de PU (VIEGAS, 2003).

2.3. BORRACHA NATURAL

O látex de borracha natural (NR) da espécie de árvore *Hevea brasiliensis*, a única com significado comercial, é uma emulsão coloidal, com 60 a 70% de água e 40 a 30% de borracha, sendo a porção elastomérica constituída principalmente do poli(1,4-cis-isopreno), com peso molecular médio de 5×10^6 . Durante a coleta, uma pequena porção de amônia é adicionada ao látex a fim de neutralizar a produção de ácidos, evitando a coagulação. Noventa por cento do látex coletado é transformado em borracha e, sob a forma de fardos, mantas ou placas, utilizada na indústria de pneumáticos, calçados e artefatos técnicos. Os 10% restantes permanecem sob a forma líquida cuja principal aplicação é na área da saúde; são utilizados na confecção de artefatos que entram em contato com a pele e outras superfícies do corpo humano: luvas cirúrgicas e de procedimento, cateteres e contraceptivos mecânicos (SIRQUEIRA, 2005).

A alta regularidade estrutural das cadeias de hidrocarbonetos insaturados das NR permite alta flexibilidade da cadeia polimérica, que pode ser evidenciada pelo baixo valor na temperatura de transição vítrea ($T_g = -73^\circ\text{C}$), e a capacidade de cristalização ao ser submetida ao processo de estiramento ou congelamento. Vários estudos apontam para o desenvolvimento de cristais com orientação preferencial de

seus eixos paralela à direção da deformação, quando a NR crua ou vulcanizada é estendida acima de 200% (BRYDSON, 1995, JUNGER, 2007, VIEIRA, 1994).

A borracha natural apresenta ótimo desempenho em relação às propriedades dinâmico-mecânicas no que se refere à tração, à abrasão e ao rasgamento, porém, o grande número de ligações duplas na cadeia polimérica, mesmo após a vulcanização é responsável pela baixa resistência ao envelhecimento, acelerada principalmente pela ação do calor, oxigênio, ozônio e luz solar. Outra limitação da NR, comum a muitos elastômeros de hidrocarbonetos, é seu baixo valor de estabilidade a alta temperatura (JUNGER, 2007).

A borracha natural é utilizada em uma ampla gama de aplicações industriais, tais como na manufatura de pneus, produtos para uso médico e paramédico, adesivos, calçados e outros. A qualidade de um produto manufaturado de borracha depende da qualidade da borracha natural crua (MORENO, 2006).

O Brasil, que já foi o principal produtor e exportador de NR no mundo, hoje, responde por cerca de 1% da produção mundial e importa aproximadamente 60% da borracha consumida para atender a demanda do mercado interno. A indústria pneumática é a maior consumidora de NR com consumo de 75% da produção mundial (MORENO, 2006).

A borracha natural foi o primeiro material a ser usado na fabricação de solas em substituição ao couro. Atualmente é usada principalmente em solados de calçados infantis (TORMENTO, 2007).

2.4. BORRACHA DE POLIBUTADIENO

Cinco tipos de estruturas isoméricas podem ser formadas pela polimerização do 1,3-butadieno: 1,2-vinila-isotático, 1,2- vinila-sindiotático, 1,2-vinila-atático, 1,4-cis e 1,4-trans. O mais importante dos isômeros do polibutadieno é o 1,4-cis que é um elastômero a temperatura ambiente e possui Tg igual a -102°C. Pode ser ainda classificado em baixo 1,4-cis, médio 1,4-cis e alto 1,4-cis, em função do teor de unidades repetitivas 1,4-cis (NUNES, 2005).

O polibutadieno alto-cis (>97% de unidades 1,4 cis) é produzido por polimerização em solução em presença de catalisadores estereoespecíficos do tipo Ziegler-Natta. Os sistemas catalíticos utilizados determinam a estrutura química e a estereoquímica dos polímeros produzidos e, conseqüentemente, as suas propriedades. As tecnologias comercialmente desenvolvidas para a produção de polibutadieno alto-cis utilizam catalisadores à base de titânio, níquel, cobalto e,

recentemente, neodímio para a obtenção de polímeros com o mais alto teor de unidades 1,4-cis (98%) (ROCHA, 2005).

Quando vulcanizado, o polibutadieno apresenta características importantes como alta resiliência, sendo a única borracha sintética cuja resiliência é maior que a da borracha natural. As borrachas de polibutadieno (BR) superam outras borrachas de aplicação universal em relação à resistência à abrasão e a flexibilidade a baixas temperaturas. O comportamento elástico das BR é consideravelmente melhor sob uma ampla gama de temperaturas em comparação com outras borrachas diênicas. BR são normalmente utilizados em misturas com NR, IR, SBR, cloropreno (CR), borracha nitrílica (NBR) e outras borrachas sintéticas. Porém, ao serem utilizadas individualmente, geralmente apresentam características ruins de processabilidade e rasgamento. As BR são usadas em misturas com borracha de SBR para melhorar a resistência à abrasão, ao envelhecimento, ao corte e à flexão (ALCANTARA *et al.*, 2004, VIEIRA, 1994).

Atualmente, das borrachas sintéticas consumidas mundialmente, o mercado utiliza cerca de 2 milhões de toneladas de BR, atrás somente de SBR. Seu maior mercado consumidor é a indústria de pneus, responsável pelo consumo de 67 a 70% da produção mundial (ROCHA, 2005).

O BR é particularmente satisfatório para aplicações nas quais é submetido a alta tensão dinâmica. Após a adição de carga reforçadora (negro de fumo) suas propriedades se situam entre as propriedades do SBR e da NR: baixa histerese, maior resistência à abrasão que a NR e processabilidade semelhante à da NR. Além do emprego na fabricação de pneus (com bom desempenho em climas frios), também é utilizado em correias transportadoras, solados para calçados, isolante para cabos, fios, brinquedos, bolas de golfe (NUNES, 2005).

2.5. VULCANIZAÇÃO

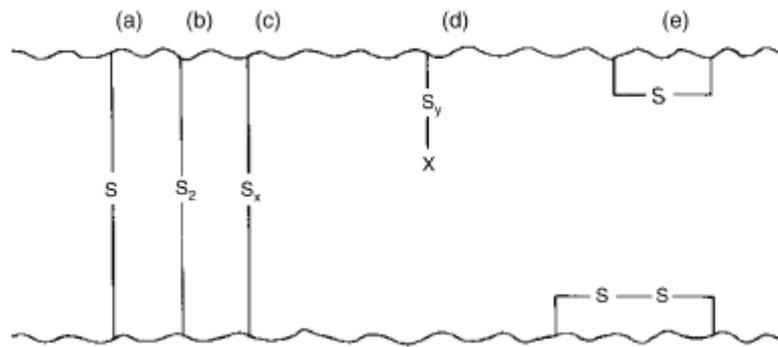
Artefatos de borracha não podem ser obtidos sem que haja a vulcanização do elastômero, uma vez que a borracha crua não apresenta resistência suficiente para as solicitações de serviço. A vulcanização é definida como uma reação intermolecular irreversível, que aumenta a força retrátil, reduz a quantidade de deformação permanente, melhora a elasticidade e diminui a plasticidade do elastômero, pela transformação das cadeias poliméricas em uma rede unificada tridimensional (BHOWMICK, 1994, VIEIRA, 1994).

O sucesso na tecnologia da borracha depende largamente da capacidade para controlar o processo de vulcanização. No caso de o processamento do artefato se dar

por extrusão, o ideal é que haja um retardamento na formação de ligações cruzadas, suficiente para possibilitar a moldagem do material, para então a vulcanização ocorrer próximo à matriz (molde) tão rápido quanto possível, principalmente por razões econômicas (ZINE, 2005).

A vulcanização de elastômeros insaturados com sistemas acelerados com enxofre é um processo químico muito complexo e envolve reações simultâneas e consecutivas. O tipo e a quantidade de ligações formadas influenciam nas propriedades dos artefatos. Os sistemas de vulcanização utilizados em elastômeros são usualmente formados por enxofre, acelerador e óxido de zinco como ativador. O enxofre elementar é convertido em uma variedade de ligações poli-sulfídicas, que são apresentadas na Figura 3, cuja distribuição depende do tipo e da quantidade do acelerador utilizado, bem como do tempo, da temperatura, da razão molar entre acelerador e enxofre e da concentração do ativador (PERES *et al.*, 2006).

Os sistemas de vulcanização podem ser classificados de acordo com os teores de enxofre e acelerador, como : Eficiente (teor de enxofre entre 0,3 a 1,0 phr e de acelerador entre 2,0 a 6,0 phr); Semi-Eficiente (teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5phr); e Convencional (teor de enxofre entre 2,0 a 3,5 phr e de acelerador entre 0,5 a 1,0 phr). O sistema eficiente induz a formação de ligações mono e di-sulfídicas que aumentam a resistência ao envelhecimento do material, pela presença de ligações de enxofre termicamente fortes, o que está associado à superior estabilidade térmica e oxidativa, reduzem o tempo de pré-vulcanização e são responsáveis por módulos menores pela incapacidade de troca, rearranjo ou ruptura que não permite aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal. Nos sistemas convencionais onde se detecta o maior percentual das ligações polissulfídicas, há redução da resistência ao envelhecimento, porém conferem ao artefato alta resistência mecânica pela capacidade destas ligações rearranjarem-se sob tensão pela quebra ou rearranjo (GEORGE *et al.*, 1999, PERES *et al.*, 2006). A Figura 3 ilustra os tipos de ligações cruzadas formadas por enxofre.



- (a) ligações monossulfídicas
- (b) ligações dissulfídicas
- (c) ligações polissulfídicas ($x > 2$)
- (d) grupos sulfídicos pendentes terminados pelo acelerador
- (e) ligações mono e dissulfídicas cíclicas

Figura 3. Tipos de ligações cruzadas formadas em borrachas (RAY, 2005).

As propriedades físicas de uma composição elastomérica vulcanizável não se desenvolvem a uma mesma razão. A Figura 4 ilustra a influência do teor de ligações cruzadas nas propriedades mecânicas de composições elastoméricas vulcanizada (CHEREMISINOFF, 1987).

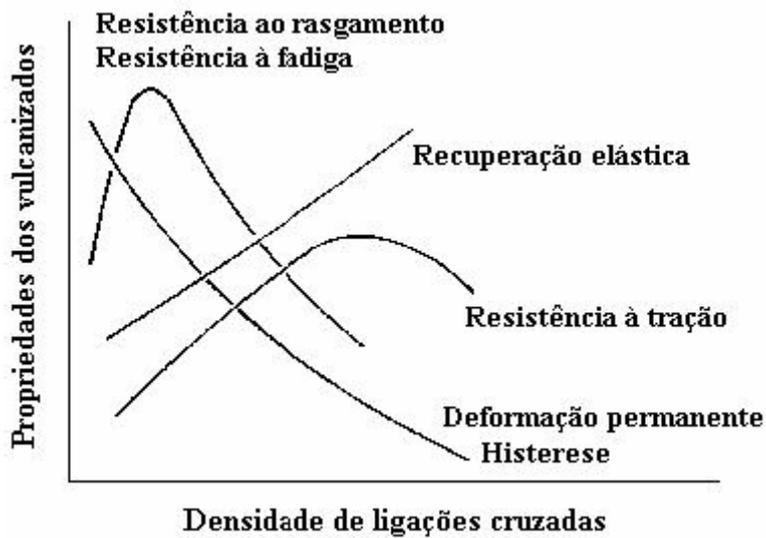


Figura 4. Variação de propriedades em função da formação de ligações cruzadas (CHEREMISINOFF, 1987).

As borrachas vulcanizadas, que são insolúveis em solventes pela presença de ligações cruzadas entre as cadeias, têm a capacidade de absorver líquidos, o que causa um aumento do seu volume, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes.

Baseado em observações experimentais, George e colaboradores (1999) propuseram um modelo esquemático, que é apresentado na Figura 5, para ilustrar o comportamento no inchamento de membranas de SBR obtidas por diferentes sistemas de vulcanização e evidenciar a dependência não só do teor, mas do tipo de ligações cruzadas no grau de inchamento. Pelo desenho da Figura 5a, é possível avaliar a dificuldade para solvente penetrar em borrachas vulcanizadas por peróxido porque o número de ligações duplas C=C por unidade de volume é muito alto. Da mesma forma, a aproximação das moléculas de solvente nas amostras com alta densidade de ligações cruzadas polissulfídicas é dificultada (Figuras 5b e 5f). Quando há misturas de ligações, a aproximação das moléculas de solvente é facilitada pelo fato destes sistemas não apresentarem densidade de ligações cruzadas muito alta (Figuras 5c e 5g). Por outro lado, as moléculas de solvente podem facilmente penetrar sistemas em que a densidade de ligações mono e dissulfídica é muito baixa (Figuras 5d e 5h).

A relação de Flory-Rehner origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento. A equação resultante (Equação 1), relaciona o inchamento com a densidade de ligações cruzadas em sistemas onde estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade durante o inchamento da amostra e foi usada para calcular a densidade de ligações cruzadas dos lotes avaliados neste estudo (SANTOS, 2000).

$$v = - [\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2] / V_0 (V_r^{1/3} + V_r/2) \quad (1)$$

Onde:

v = densidade de ligações cruzadas: nº de cadeias que participa efetivamente do retículo por unidade de volume da borracha (mol/cm³)

V_r = fração em volume da borracha na rede inchada

V_0 = volume molar do solvente (cm³/gmol)

χ = parâmetro de interação polímero-solvente

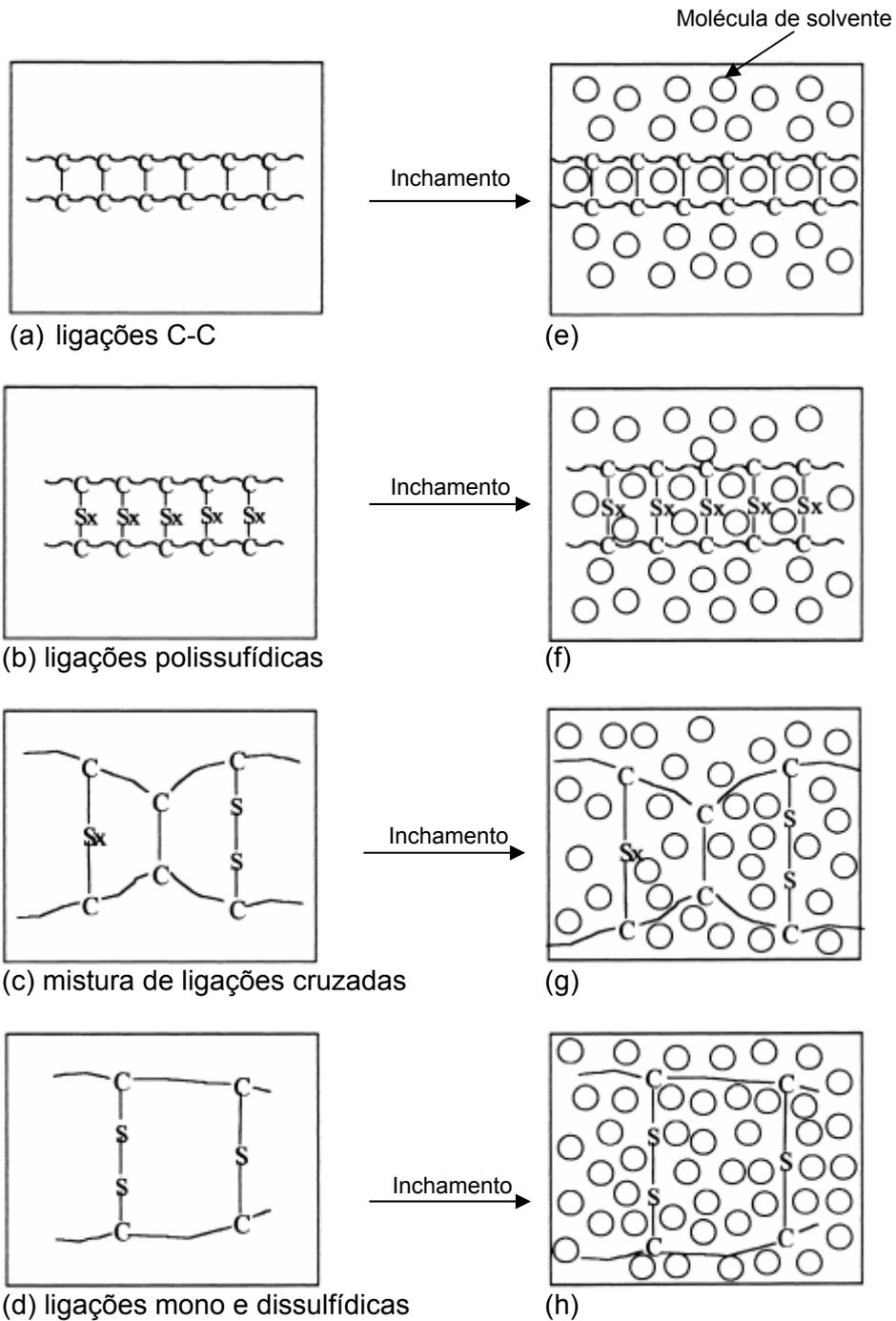


Figura 5. Modelo esquemático do efeito dos tipos de ligações cruzados no inchamento por solvente em membranas de SBR (GEORGE *et al.*, 1999).

2.6. FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS

As propriedades de um artefato elastomérico são dependentes não só da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também de outros componentes, que em conjunto são chamados de formulação. O primeiro e mais importante fator a ser considerado na elaboração de uma formulação é a determinação das condições de serviço que será submetido o material. Além dos componentes da formulação, tanto o processo de mistura desses componentes quanto o processo de conformação do artefato afetam sensivelmente as propriedades do mesmo.

No desenvolvimento de formulações para compostos elastoméricos utiliza-se um grande número de aditivos como carga, agente de cura, ativador, acelerador, retardador, auxiliar de processo, plastificante, antidegradantes ou antioxidantes, que ajudam a proteger a borracha contra os efeitos de deterioração por envelhecimento, exposição à luz solar e ozônio e outras substâncias com funções mais específicas como, por exemplo, retardantes de chama, agentes de expansão, dentre outros. Cada um desses ingredientes desempenha um papel de impacto tanto nas propriedades quanto no custo da formulação (BARLOW, 1993).

Os óleos são adicionados tanto no polímero como no composto para baixar a viscosidade e, assim, facilitar o seu processamento. Também são utilizados para controlar propriedades como a dureza, módulo e alongamento. Os óleos de processo, que podem ser aromáticos, naftênicos ou parafínicos, são usualmente mais baratos que o elastômero, o que permite a redução do custo final do composto, juntamente com a adição de cargas de reforço ou enchimento. Porém, elevados teores de óleo de processo podem vir a comprometer o desempenho do produto final (GHELLER, 2007). A fim de aumentar a segurança de processamento, os retardadores são adicionados nas composições elastoméricas. O composto mais utilizado nas borrachas insaturadas como retardador é N-ciclohexiltioftalimida. Outras substâncias ácidas muito empregadas são o ácido esteárico e o ácido salicílico (EIRICH, 1978).

A Tabela 2 apresenta uma formulação básica empregada na manufatura de botas de borracha de uso na construção civil, indústria siderúrgica e atividades agropecuárias, com o teor de cada componente expresso em phr (partes por cem de borracha – *parts for hundred of rubber*) .

Tabela 2: Formulação empregada na confecção de botas de borracha (BHOWMICK, 1994).

Componentes	Teor (phr)
SBR 1712	110,00
Borracha regenerada	40,00
Óxido de Zinco (estabilizante)	3,00
Ácido esteárico (estabilizante)	1,00
Negro de fumo (carga ativa)	50,00
Óxido de Cálcio (carga inerte)	40,00
Plastificante	30,00
MBT(accelerador)	3,00
Enxofre	2,50

2.7. CARGAS

Cargas são classificadas como inertes, quando o objetivo da sua introdução nas formulações é baixar o custo do artefato, ou reforçantes, caso também contribuam para melhorar as propriedades do polímero base. O termo reforço, em tecnologia de polímeros, significa aumento do desempenho mecânico, principalmente em resistências ao rasgamento, à tração e à abrasão. O reforço causado por cargas é mais efetivo em elastômeros não-cristalizáveis. Uma consequência prática do reforço é o aumento na vida útil do artefato final de borracha (MARTINS *et al.*, 2002).

O negro de fumo é a carga mineral mais empregada para aumentar o desempenho mecânicos de elastômeros vulcanizados e confere às borrachas de SBR vulcanizadas maior resistência à abrasão em comparação com as NR, mas geralmente diminui a resistência ao impacto e, muitas vezes, contribui para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga (OGUNNIYI, 1988).

A Figura 6 mostra o efeito do teor de várias cargas de reforço nos propriedades de resistência à tração em dois tipos de borrachas SBR, série 1500 e série 1712. As SBR-1500 e SBR-1712 são dois tipos de borrachas obtidas por polimerização por emulsão. Pode-se notar que existe uma quantidade ótima de carga para a obtenção do reforço máximo, a partir deste ponto, há uma tendência a redução deste reforço pois a quantidade de matriz polimérica para manter a carga ligada a ela vai decrescendo. O maior grau de reforço obtido para as composições com negro de fumo HAF e ISAF ocorreu em teores de aproximadamente 45 phr (Figura 4a) e 50 phr (Figura 4b) (BRYDSON, 1994). A partir deste ponto, a redução nas propriedades mecânicas é devida, provavelmente, à dificuldade crescente em se obter uma boa dispersão da carga, o que resulta na formação de aglomerados, indicando que o limite de saturação já foi ultrapassado (MARTINS *et al.*, 2002).

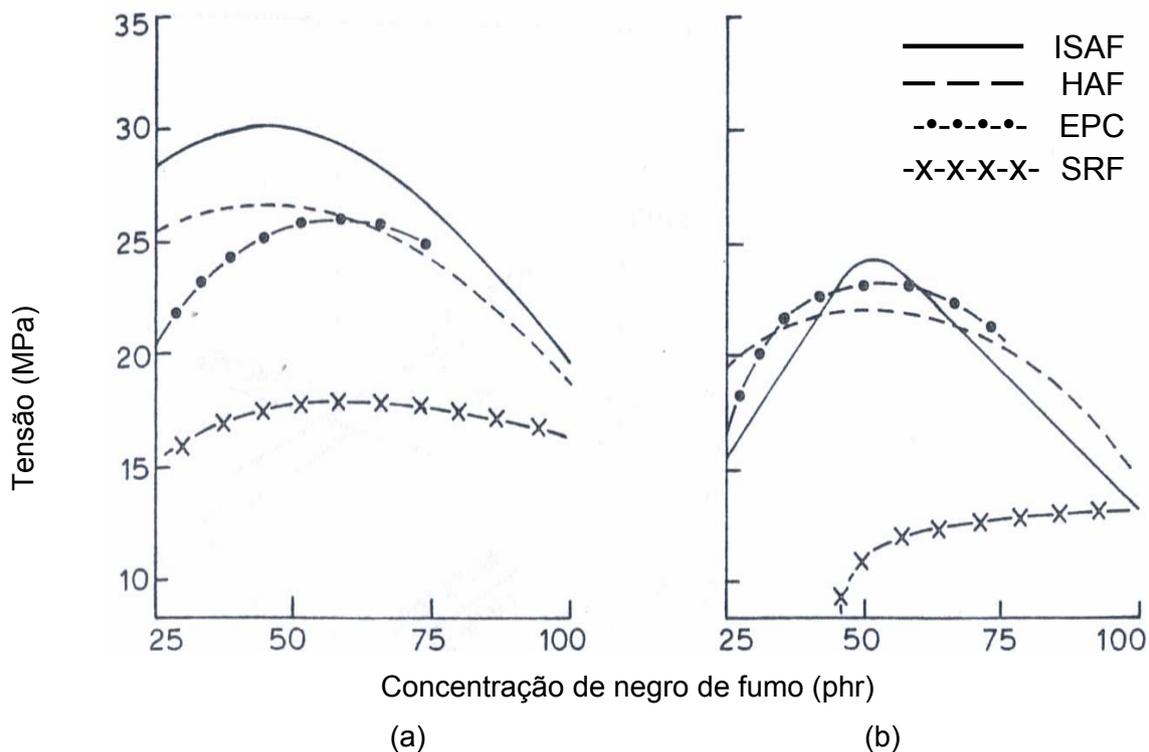


Figura 6. Efeito de diferentes cargas de negro de fumo em SBR-1500 (a) e SBR-1712 (b) (BRYDSON, 1995).

Os principais fatores que afetam o desempenho das cargas em elastômeros são: área superficial das partículas de carga, estrutura ou estado de agregação das partículas da carga e a natureza física e química de sua superfície. A área superficial é diretamente relacionada com o tamanho da partícula: partículas de menor tamanho apresentam maior área superficial (BHOWMICK, 1994).

Tabela 3. Variedade de cargas de negro de fumo (BHOWMICK, 1994).

Tipo de carga	Tamanho de partícula (nm)	Área superficial (m ² /g)
SAF (Superabrasion furnace)	11-19	125-155
ISAF (Intermediate abrasion furnace)	20-25	110-140
HAF (High abrasion furnace)	26-30	70-90
EPC (Easy processing channel)	26-30	95-115
SRF (Semireinforcing furnace)	61-100	17-33

O efeito do negro de fumo nas propriedades dinâmicas de elastômeros difere quantitativamente de um elastômero para outro, e depende do tipo de processamento. O efeito é função principalmente do estado da dispersão do negro de fumo, tanto em relação ao tamanho e número de aglomerados, quanto da distância de separação entre eles (MARTIN, 2002).

Para se obter boas propriedades de vulcanização, o negro de fumo deve estar suficientemente disperso na mistura polimérica. Dispersões ruins poderão causar efeitos desastrosos. Aglomerações maiores que 6 μm (macrodispersões) podem provocar defeitos que favorecem a propagação de trincas, responsáveis por diminuir a resistência à tração, à ruptura, ao rasgo e à fadiga. Já pequenos aglomerados (microdispersões) melhoram o desempenho de formulações de borrachas de SBR, por reduzirem a histerese e aumentar a resistência ao rasgo e à abrasão pelo maior grau de adesão da interface entre o elastômero e a carga (LE *et al.*, 2005).

Cargas de negro de fumo virgem, as chamadas VCR (*Virgen Carbon Black*) exibem baixa energia superficial e, muitas vezes, não são capazes de formar uma ligação de adesão forte com o polímero. Neste caso, os tratamentos superficiais são necessários para melhorar a molhabilidade das superfícies de negro de fumo, promovendo a formação de grupos hidrofílicos, que aumentam a energia superficial, fortalecendo a adesão com o polímero (CHAWLA, 1987; PARK *et al.*, 2005).

PARK *et al.* (2005) realizaram estudos do efeito, em formulações de SBR, de modificações químicas nas superfícies de cargas de negro de fumo tratadas com solução 0,1N de hidróxido de potássio, obtendo-se o chamado negro de fumo básico, BCR (*Basic Carbon Black*), e das tratadas com benzeno, obtendo-se o chamado negro de fumo apolar, NCR (*Nonpolar Carbon Black*). A Figura 7 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação para as formulações de SBR com cargas de BCR, de NCR e de VCR. Os resultados indicam que os tratamentos superficiais na carga, resultando na obtenção de BCR e NCR, melhoram a resistência à tração das formulações de SBR, porque elevam a energia superficial do negro de fumo, o que permite maior adesão deste ao polímero.

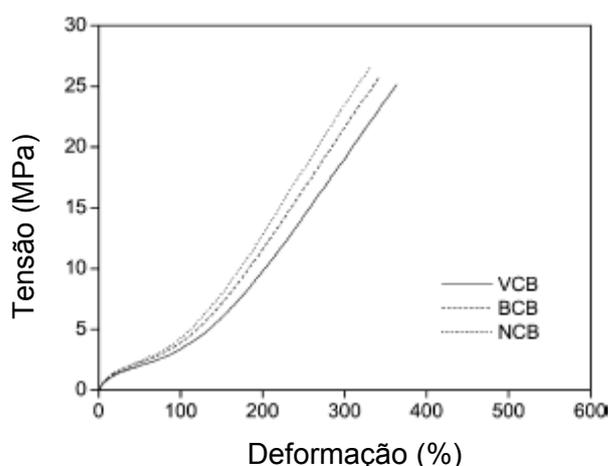


Figura 7. Curva de tensão *versus* deformação de formulações de SBR com cargas de VCB, BCB e NCB (PARK *et al.*, 2005).

O uso de negro de fumo como carga de reforço é limitado aos solados escuros, o que torna indispensável o uso de sílica e demais cargas claras para o emprego em solados para calçados esportivos e sapatos brancos como os utilizados pela MB (TORMENTO, 2006).

2.8. DEGRADAÇÃO

Envelhecimento pode ser definido como o processo degradativo produzido pela interação entre um material e um ambiente, com a alteração da estrutura deste material e de suas propriedades dimensionais, mecânicas, elétricas, químicas e/ou térmicas. Com o uso intensificado, os materiais poliméricos apresentam grande probabilidade de perda do desempenho em relação às propriedades mecânicas devido à degradação térmica, química ou mecânica (RADHAKRISHNAN *et al.*, 2006, MOHANRAJ *et al.*, 2006).

Durante o envelhecimento da composição elastomérica ocorrem mudanças das propriedades físicas e químicas, tornando-a macia e pegajosa, ou enrijecida e quebradiça, com baixa flexibilidade e pouco alongamento. O amaciamento ou endurecimento da composição dependem de fatores externos como calor, oxigênio, ozônio, luz solar, fadiga, umidade, diferentes tipos de radiação e solvente; e também de fatores internos como grau e tipo de vulcanização, acelerador, processamento e agente de proteção (MANO, 1987, RADHAKRISHNAN *et al.*, 2006).

O ozônio presente na atmosfera na concentração de 0 a 0,7 ppb (parte por bilhão) pode atacar severamente as borrachas durante o uso. A interação com o ozônio é melhor notada quando a borracha é tracionada ou tensionada em uso, o que resulta na intensificação de falhas na direção perpendicular a da tensão aplicada (RADHAKRISHNAN *et al.*, 2006).

A radiação ultravioleta é um dos fatores mais efetivos para a degradação de materiais orgânicos através de fotooxidação. A radiação ultravioleta causa modificações químicas irreversíveis que afetam as propriedades mecânicas de materiais orgânicos. Essa degradação pode tornar os materiais quebradiços com perda de resistência e mudança de cor, afetando o tempo de vida de polímeros que são expostos ao tempo (SANCHEZ *et al.*, 1999).

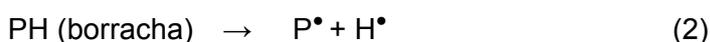
A avaliação do envelhecimento acelerado de diferentes elastômeros, sob diversas condições, pode ser obtida por ensaios mecânicos de resistência à tração, módulo, dureza, deformação permanente à compressão, abrasão e resiliência (MANO, 1987). Porém, processos acelerados por temperatura podem promover processos de degradação que não ocorrem em temperaturas mais baixas (ambiente), a difusão de

oxigênio pode ser rápida para manter a reação em elevadas temperaturas e, no resfriamento, pode haver tensões geradas por gradiente de temperatura (BORRELLY, 2002)

A maioria das composições elastoméricas deteriora durante a estocagem ou durante o uso, dependendo da quantidade de insaturações na cadeia polimérica. A degradação dos elastômeros diênicos durante a exposição a elevadas temperaturas resulta principalmente da oxidação (MANO, 1987). Especialmente no sentido de prevenir falhas catastróficas de componentes poliméricos é necessário o completo conhecimento do histórico do ambiente de aplicação do componente polimérico e seu efeito nas propriedades deste material. Um dos elementos deste histórico pode ser a degradação térmica. Outro grande interesse no estudo da degradação térmica de polímeros é a determinação do limite de temperatura de uso e a determinação dos parâmetros cinéticos. Se a taxa de degradação puder ser corretamente medida, então se torna possível prever as propriedades do material em relação a um ambiente térmico específico. A taxa de degradação máxima reportada, obtida por análise térmica (para razão de aquecimento de 10°C/min por termogravimetria) está localizada na faixa de temperatura de, aproximadamente, 375°C para NR, 445°C para SBR e 465°C para BR (JUNGER, 2007).

A degradação termooxidativa para as borrachas ocorre por dois mecanismos. O primeiro deles passa pela cisão ou despolimerização do elastômero, tornando-o mais macio e pegajoso. No outro mecanismo, a quebra das ligações duplas carbono-carbono dá origem a radicais livres que, por sua vez, podem atacar as cadeias do polímero, levando a um aumento do número de ligações cruzadas. Para este caso, o resultado é a transformação do material duro e quebradiço (VISCONTI *et al.*, 2001).

O mecanismo de reação em cadeia para a degradação oxidativa de um polímero é apresentado a seguir e envolve três etapas de acordo com algumas teorias (SCOTT, 1995). A etapa de iniciação envolve a clivagem homolítica de ligações covalentes na cadeia polimérica (PH), como exemplificado na Equação 2, com a remoção de um radical livre (H·) pela ação combinada de calor, oxigênio, fricção durante o processamento e contaminantes do polímero, o que leva a formação de uma cadeia radical livre (P·).



A propagação ocorre inicialmente pela reação do oxigênio com a cadeia radical livre P· (Equação 3), com a formação do radical peróxido (POO·) que, posteriormente,

abstrai um hidrogênio da cadeia polimérica adjacente, o que promove a formação de um hidroperóxido (POOH) e outro cadeia radical livre P[•] de acordo com a Equação 4.



As reações em cadeia se processam conforme as Equações 5 a 7.



Na maioria dos polímeros a pressões normais de oxigênio, a reação de propagação (4) é a que determina a taxa de oxidação, pelo fato de envolver a quebra de ligação carbono-hidrogênio e apresentar uma energia de ativação mais alta em comparação com a reação (3), que ocorre com maior frequência devido a mais baixa energia de ativação envolvida (VIEIRA, 1994).

MOHANRAJ e colaboradores (2006) monitoraram as reações de termodegradação de SBR por espectroscopia no infravermelho. De acordo com os autores, no tratamento térmico, a remoção de um radical livre (H[•]) gera macro radical livre nos átomos de carbono da unidade diênica, que reage com o oxigênio do ar, o que resulta a formação de grupos carbonil ou dupla ligação. As várias reações de formação de grupo carbonil envolvendo as unidades de butadieno e de estireno são apresentadas na Figura 8.

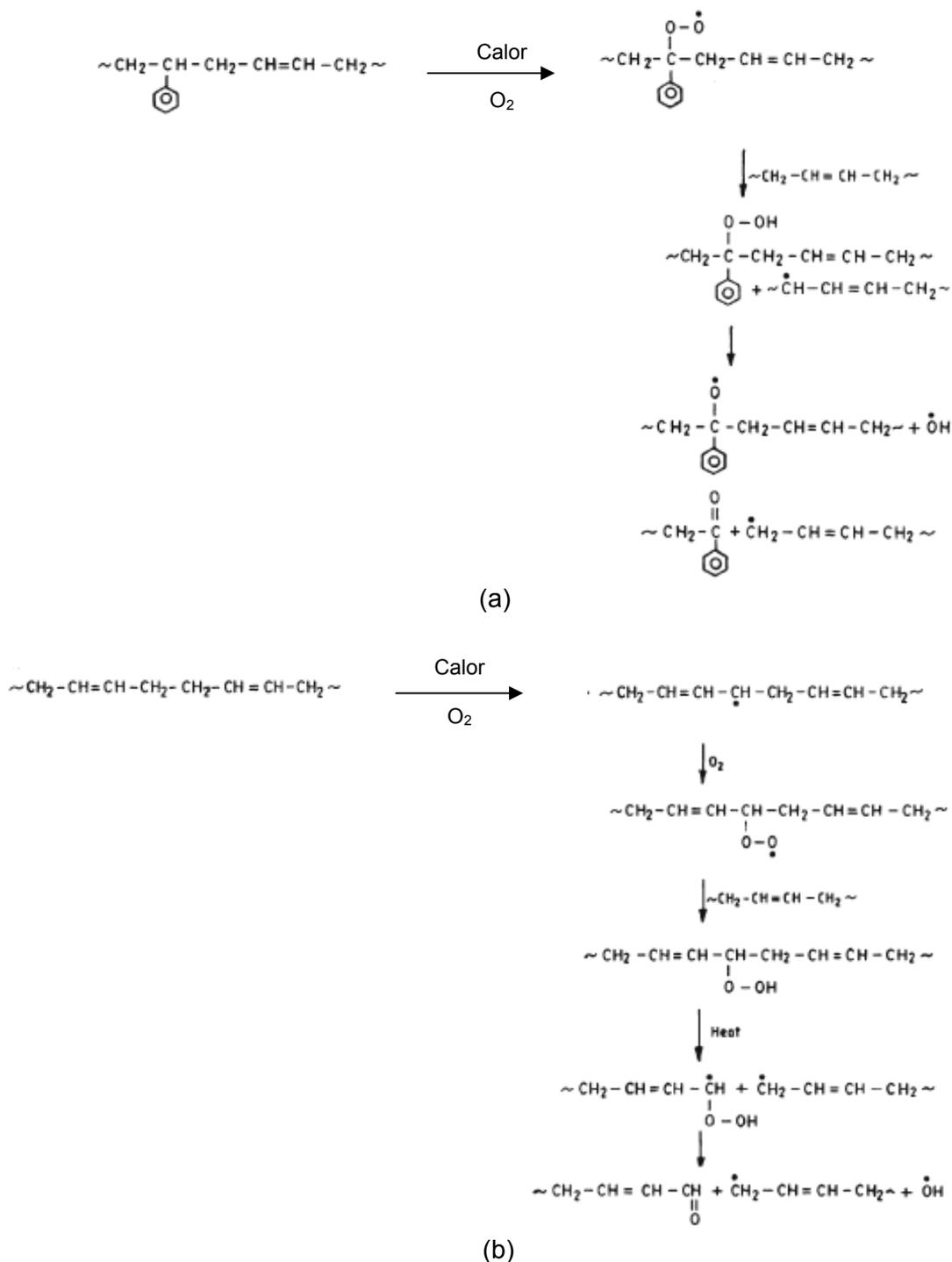


Figura 8. (a) Formação de grupo carbonil pela oxidação de unidades de estireno. (b) Formação de grupo carbonil pela oxidação de unidades de butadieno (MOHANRAJ *et al.*, 2006)

Quase todos os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural ou acelerado, com a ocorrência da ruptura e outras alterações químicas nas cadeias poliméricas, sobretudo, nos pontos de insaturação. A degradação de um polímero é uma reação em cadeia, autocatalítica, de radicais livres, radicais peróxi e

hidroperóxidos, que pode ser neutralizada pela adição de antioxidantes. As Equações 8 a 10 apresentam um mecanismo proposto de atuação de antioxidante (AH) na estabilização térmica do polímero pela reação com os radicais peróxi e os hidroperóxidos (ITAMI *et al.*, 2007).



Os antioxidantes fenólicos, ou aminas aromáticas secundárias são denominados antioxidantes primários e neutralizam os radicais livre com a formação de um subproduto que se estabiliza por ressonância. Os amínicos são muito eficientes tanto para proteger o composto durante a estocagem bem como o artefato em sua aplicação final. Estes antioxidantes bloqueiam os radicais livres e decompõem os peróxidos do tipo POOH formados. Entretanto, são manchantes e limitam-se a aplicação em compostos escuros. Os antioxidantes fenólicos não apresentam proteção tão efetiva em comparação com os amínicos, porém como não são manchantes, podem ser empregados em compostos claros (OHM, 2004).

2.9. MISTURAS DE ELASTÔMEROS

Aplicações de artefatos de borracha, muitas vezes, necessitam de um conjunto de propriedades que não podem ser fornecidas por um único elastômero, o que leva ao recurso de utilizar misturas de dois ou mais polímeros (VISCONTI *et al.*, 2001).

No desenvolvimento de uma formulação para uma borracha vulcanizada, as misturas com borrachas são empregadas para: melhorar as suas propriedades, melhorar o seu processamento e/ou reduzir custos. Para um processamento satisfatório de misturas de elastômeros, é necessário o conhecimento das condições de viscosidade, elasticidade, pressão e temperatura de processamento das misturas para a otimização de equipamentos e das condições de processamento, a fim de produzir materiais com propriedades desejadas. Além disso, outros fatores envolvidos devem ser considerados, assim como a compatibilidade dos elastômeros entre si, a morfologia das fases, a dispersão dos agentes de cura e cargas nas borrachas e os aspectos de cura. As propriedades físicas e mecânicas destas misturas também são sensíveis a pequenas variações nas quantidades de polímero utilizadas (ALCANTARA *et al.*, 2004, FINDIK *et al.*, 2004, JUNGER, 2007).

2.10. CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS ELASTOMÉRICAS

Sistemas elastoméricos são formulações altamente complexas e dependentes da aplicação final do produto. Em geral, a formulação é composta de uma base elastomérica, óleo de processamento, plastificante, cargas e outros aditivos como aceleradores, agentes de vulcanização, estabilizadores e ativadores. Como sistema heterogêneo complexo, requer procedimentos exatos para caracterização.

Os métodos mais utilizados para a caracterização das misturas de elastômeros, a fim de avaliar a composição das mesmas, são cromatografia gasosa (CG) com pirólise, espectrometria no infravermelho (IR), análise térmica e ressonância magnética nuclear (RMN) (LUCAS, 2001).

É conhecido que o uso de acoplamento de técnicas instrumentais, como análise termogravimétrica/ espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (TGA/FT-IR), CG/FT-IR e CG/espectrometria de massa (MS) tem sido útil para diversas pesquisas envolvendo caracterização de elastômeros. Porém, o uso destas metodologias envolve alto custo de equipamentos e de análise (SANCHES, 2006).

A microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), microscopia de força atômica, análise térmica para determinação da temperatura de transição vítrea, ressonância magnética nuclear e difração de raios-X são técnicas empregadas para avaliar a homogeneidade e/ ou a morfologia das fases das misturas.

A microscopia eletrônica de varredura tem sido muito empregada na avaliação da superfície de fratura de polímeros. Estas fraturas podem ser obtidas por meio de ensaios mecânicos padrão, criofraturas por quebra em nitrogênio líquido, ou por fraturas reais, ocorridas durante o uso do artefato. O uso desta técnica permite analisar fatores como tamanho, distribuição e adesão das partículas de carga na matriz polimérica, e ainda relacionar o comportamento mecânico do material com a sua estrutura.

Na caracterização de misturas poliméricas, a avaliação das borrachas vulcanizadas e carregadas com cargas de reforço, torna-se mais complexa em comparação com as análises em borrachas cruas. As propriedades mecânicas de misturas físicas poliméricas dependem de muitos fatores como: natureza e proporção dos componentes na mistura, distribuição das cargas, compatibilidade entre as borrachas, processamento, moldagem e características morfológicas (JUNGER, 2007).

O comportamento mecânico das misturas é muito sensível à concentração e distribuição das cargas, às condições de cura e à compatibilidade entre as borrachas.

Para o desenvolvimento de composições elastoméricas é importante a determinação da resistência à tração e do alongamento correspondente. (MANO, 1987).

A propriedade de resistência à tração das borrachas não é uma característica intrínseca do material, mas depende da sua natureza e do fator tempo nas condições de teste: temperatura, umidade, geometria do corpo de prova, velocidade do travessão, condições ambientais e taxa de deformação ou de carregamento. Assim, a comparação destas variáveis, entre as diferentes composições, somente pode ser feita quando o ensaio é realizado exatamente nas mesmas condições (MANO, 1987).

O método de ensaio especificado na norma ASTM D 412-87 é muito utilizado para determinar a resistência à tração na ruptura, resistência à tração no limite elástico, alongamento na ruptura e a tensão a uma determinada deformação, de corpos de prova de borracha com formas especificadas, quando eles são alongados, com uma velocidade constante do travessão, até a ruptura.

Em seus estudos, Alcântara (2004) e colaboradores avaliaram o comportamento mecânico em relação à resistência à tração e o alongamento na ruptura de misturas de SBR e BR na proporção 1:1 em peso, que foram preparadas de quatro diferentes modos de incorporação dos aditivos. No primeiro modo (M1), os aditivos, exceto os aceleradores, foram misturados inicialmente na borracha SBR e, após a homogeneização, o BR foi adicionado. Os aditivos, exceto os aceleradores, foram misturados inicialmente na borracha BR e, após a homogeneização, o SBR foi adicionado. M3 no segundo modo (M2): Para o terceiro modo (M3), as borrachas BR e SBR foram previamente misturadas e após a homogeneização, os aditivos foram acrescentados. Pelo quarto modo (M4), a cada uma das borrachas foi adicionada metade da quantidade de cada aditivo da formulação, exceto os aceleradores, que foram adicionados após homogeneização da mistura. Os resultados apresentados nas Figuras 9 e 10 mostram a superioridade da borracha isolada de SBR em comparação com a de BR. Ao avaliar as misturas dos dois elastômeros obtidas pelos diferentes métodos, observa-se que todos os valores apresentados são intermediários aos das borrachas isoladas, sendo o melhor resultado para a resistência à tração dado por M2, em que os aditivos de vulcanização são adicionados ao BR, o que provavelmente estimulou a maior vulcanização desta fase.

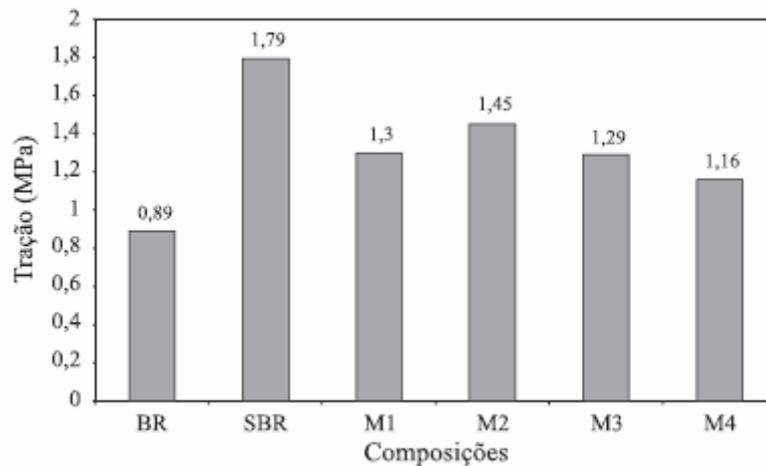


Figura 9. Tração na ruptura de composições BR/SBR (ALCÂNTARA *et al.*, 2004).

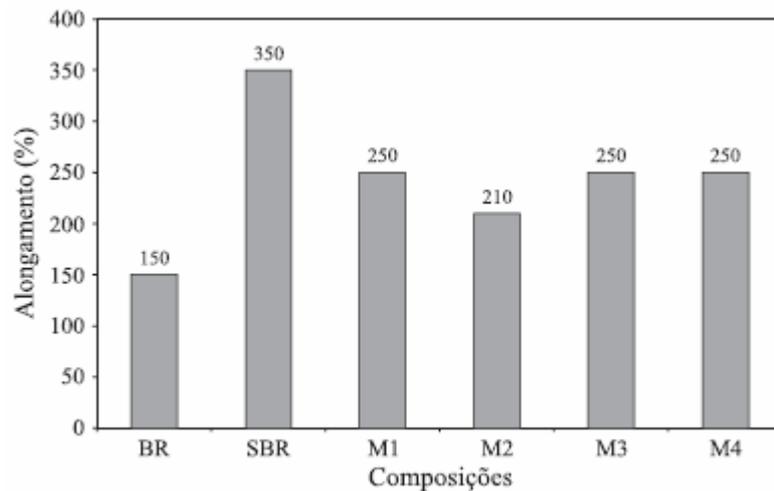


Figura 10. Alongamento na ruptura de composições BR/SBR (ALCÂNTARA *et al.*, 2004).

A resistência à abrasão é definida como a resistência da composição elastomérica ao desgaste por contato com uma superfície abrasiva móvel, sendo medida sob condições definidas de carga e velocidade. A resistência ao desgaste por abrasão é um parâmetro muito utilizado para avaliar o desempenho de solados de calçados.

A taxa de abrasão é expressa como comparação, em porcentagem, ao comportamento de uma composição-padrão (Equação 11). Seus valores não têm significado absoluto, pois dependem de muitas variáveis e devem ser encarados como valores informativos (MANO, 1987).

$$\text{Taxa de abrasão} = \frac{\text{Perda de volume ou peso de padrão}}{\text{Perda de volume ou peso da amostra}} \times 100 \quad (11)$$

As composições de borrachas são processadas para oferecer uma boa resistência à abrasão, mediante a inclusão de cargas reforçadoras, como o negro de fumo. Como já foi citado, o mercado oferece cargas de negro de fumo de diversos tamanhos de partícula. Quanto menor o tamanho da partícula da carga, maior é sua área superficial, o que eleva o desempenho abrasivo nas formulações de borracha (BHOWMICK, 1994).

A MB estabeleceu a perda de volume de 250 mm³ como desgaste por abrasão máximo tolerável nas solas dos sapatos pretos, características de calçados de passeio, baseada em dados da literatura referentes ao emprego do calçado, que pode ser classificado como: de segurança, de passeio, esportivo, de modinha ou infantil.

O ensaio mecânico de resistência ao flexionamento contínuo de solas, baseado na norma DIN 53543, também é largamente empregado para a avaliação da vida útil dos calçados ao verificar o comportamento da propagação da fratura nas solas, que receberam cortes iniciais, ensaiadas em equipamento que simula o movimento de flexão dos pés ao caminhar.

2.10.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica em que o parâmetro medido é a quantidade e a taxa de mudança no peso de um material em função da temperatura ou do tempo, em uma atmosfera controlada. É uma técnica muito utilizada para prever sua estabilidade térmica a elevadas temperaturas. O estudo sobre a cinética de degradação e previsão do tempo de vida útil pode ser realizado com procedimentos experimentais apropriados. Pela simplicidade do método de avaliação de perda de massa e rapidez, a análise termogravimétrica apresenta-se como uma técnica que pode ser empregada com sucesso na determinação da estabilidade térmica de polímeros e da degradação térmica de misturas poliméricas. Nas etapas de fabricação, principalmente no processamento, informações sobre a degradação e o modo de decomposição sob o efeito do calor são importantes, uma vez que a temperatura de início de degradação indica a temperatura máxima de fabricação (FERNANDEZ-BERRIDI *et al.*, 2006, JUNGER, 2007, MOHANRAJ *et al.*, 2006).

Esta técnica apresenta também como vantagens o uso de pequena quantidade de amostra para os ensaios, sem requerer preparo prévio, na caracterização de misturas de elastômeros. Porém dados de literatura apresentam dificuldade na identificação de blendas de SBR/BR pela semelhança no comportamento na decomposição térmica, uma vez a diferença entre as temperaturas de degradação dos dois elastômeros é menor que 20°C (LEE *et al.*, 2007).

Pela simplicidade, rapidez e a quantidade de informações que podem ser obtidas em uma única curva termogravimétrica, a TGA é uma técnica muito utilizada. Existem, no entanto, muitos métodos propostos para calcular a perda de massa e os valores reportados dependem não apenas das condições experimentais, como também do tratamento matemático aplicado aos dados (CUI, 1999, LUCAS, 2001).

A partir da primeira derivada da curva TGA pode ser obtida a curva termogravimétrica derivada (DTG). A derivada da curva de variação de massa em relação ao tempo ou temperatura é registrada em função do tempo (dm/dt) ou temperatura (dm/dT) na DTG. Uma série de picos é obtida de acordo com as etapas de perda ou ganho de massa. O ponto de máximo na curva DTG (temperatura de pico) é obtido quando a curva TGA apresenta inflexão no estágio em que a variação de massa ocorre mais rapidamente (ARAÚJO *et al.*, 2006). A curva DTG facilita a identificação de elastômeros e suas misturas pelo fato de que, mesmo se a degradação de cada componente ocorrer em uma mesma faixa de temperatura, a perda de massa de cada um, provavelmente, acontecerá em diferentes velocidades, o que resultará em diversas máximas no pico DTG e permitirá a melhor definição das etapas de decomposição ou até, muitas vezes, um perfil característico de cada elastômero (DUTRA *et al.*, 2004).

FERNANDEZ-BERRIDI *et al.* (2006) utilizaram a técnica de TGA com duas atmosferas, nitrogênio e ar, para a caracterização de misturas com 40% de NR e 60% de SBR em sua composição, com objetivo de permitir, com maior precisão e menor tempo em comparação com os métodos termogravimétricos tradicionais, a separação dos componentes como óleo, polímero, negro de fumo e cargas inertes. Pelas curvas TGA e DTG da Figura 11, pode ser observada, em atmosfera de nitrogênio, a perda de massa dos materiais de menor peso molecular (PM) entre 300 e 350°C (óleos e aditivos) correspondente a 9% do total da composição e a perda de massa nos picos DTG em 350°C e 424°C correspondentes de NR e SBR, respectivamente. Após a troca da atmosfera para ar, ocorre a reação do oxigênio com o negro de fumo evidenciada pelo pico DTG característico em 563°C. É possível observar a presença de aproximadamente 6% em peso de resíduo, que pode ser atribuído ao material reticulado e às cargas inorgânicas. Esta técnica permite a quantificação do teor de negro de fumo pelo fato de eliminar a interferência do polímero, que é degradado na atmosfera de nitrogênio (LEE *et al.*, 2007).

A escolha da realização da análise térmica por TGA/DTG para o desenvolvimento deste trabalho, deve-se ao fato de ser uma técnica rápida e precisa na avaliação do teor de cargas e dos demais componentes das solas (FERNANDEZ-

BERRIDI *et al.*, 2006) e poder, assim, verificar o efeito do envelhecimento nestas composições. A curva de DTG foi utilizada com intuito de melhorar a visualização dos eventos de degradação como também para poder associá-la ao respectivo polímero e a carga (negro de fumo).

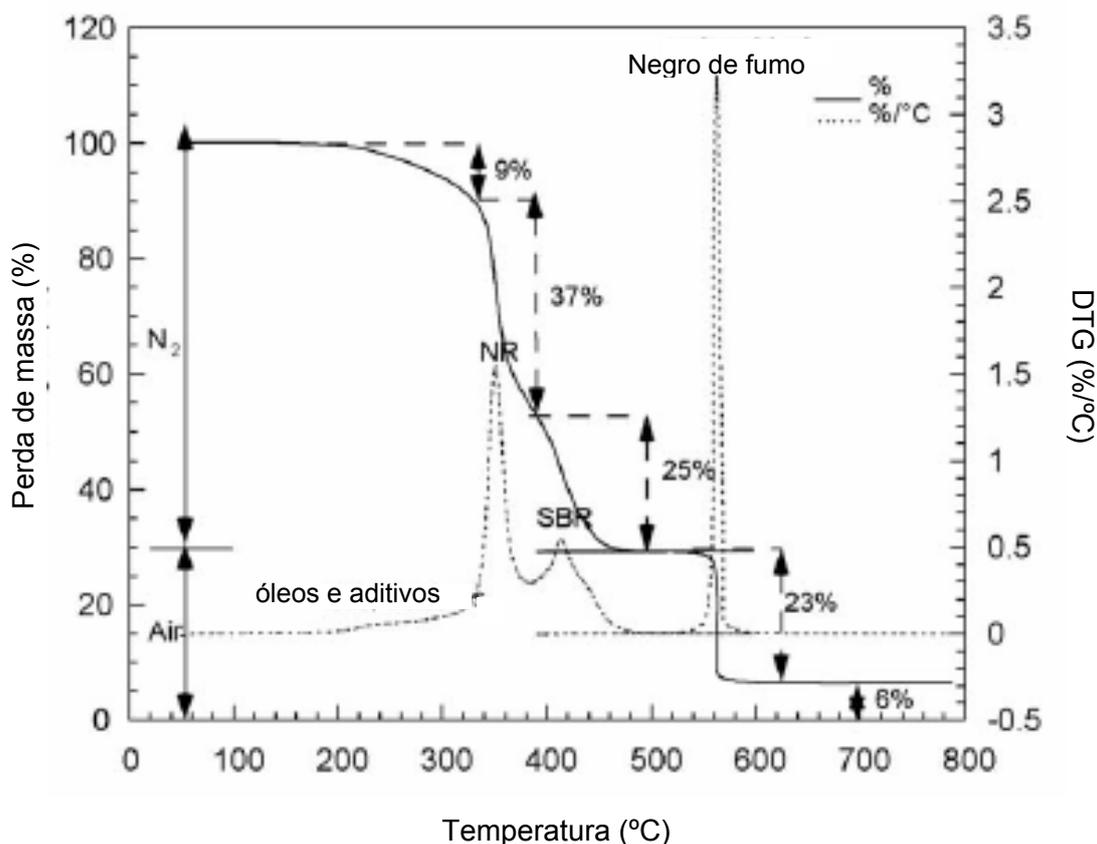


Figura 11. Curvas TGA e DTG para misturas com 40% de NR e 60% de SBR (FERNANDEZ-BERRIDI *et al.*, 2006).

2.10.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

O parâmetro medido é a variação de entalpia em função do tempo na técnica por calorimetria diferencial de varredura (DSC), fornecendo informações a respeito do fluxo de calor no compartimento da amostra em função da variação da temperatura ou do tempo (a T constante). Neste caso, o instrumento empregado é o calorímetro, e o transdutor ou sensor é uma resistência de platina (LUCAS *et al.*, 2001).

Pela técnica de DSC é possível obter informações qualitativas e quantitativas a respeito das transições dos materiais, como a temperatura de transição vítrea (T_g), de fusão, de cristalização, de cura e de decomposição. Para algumas destas transições, as curvas DSC podem fornecer não apenas a temperatura na qual a transição

ocorre(reação) e o calor total envolvido, como também informações sobre a taxa de reação cinética (JUNGER, 2006).

A análise por DSC é considerada uma técnica rápida, de precisão considerável para a determinação da Tg de elastômeros e suas misturas e pode ser empregada para a caracterização da degradação térmica e termooxidativa (DUTRA *et al*, 2004).

A temperatura de transição vítrea é um parâmetro importante para o estudo do grau de compatibilidade entre polímeros. Misturas poliméricas e copolímeros exibem mudanças na temperatura de transição vítrea e no ponto de fusão dos componentes poliméricos, o que possibilita a caracterização dos mesmos por DSC. As miscíveis são identificadas pela formação de uma única Tg, a qual é dependente da razão elastomérica. O aparecimento de duas temperaturas de transição vítrea indica miscibilidade parcial ou imiscibilidade. Porém, esta técnica é limitada no caso de sistemas mistos parcialmente miscíveis ou imiscíveis em que a diferença das Tg dos seus componentes individuais não exceda 10°C e a curva DSC só apresenta uma descontinuidade característica de apenas uma Tg (LUCAS *et al*, 2001).

A técnica de análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem apresentado bons resultados na caracterização de elastômeros e suas misturas. Lee e colaboradores (2007) avaliaram misturas binárias e ternárias de elastômeros pela técnica DSC. Ao estudarem misturas de NR e SBR, puderam constatar a presença de dois eventos térmicos característicos das Tg dos elastômeros individuais, que foi atribuída à imiscibilidade da mistura. A Figura 12 mostra as curvas DSC para as misturas de NR/SBR analisadas com diversos teores de SBR. As Tg obtidas para os elastômeros NR e SBR puros foram -66°C e -51°C, respectivamente. A partir de teores de 10% em peso de SBR foi possível notar a presença da Tg de SBR juntamente com a Tg de NR. A Tg de NR foi visível em teores a partir de 20% em peso de NR.

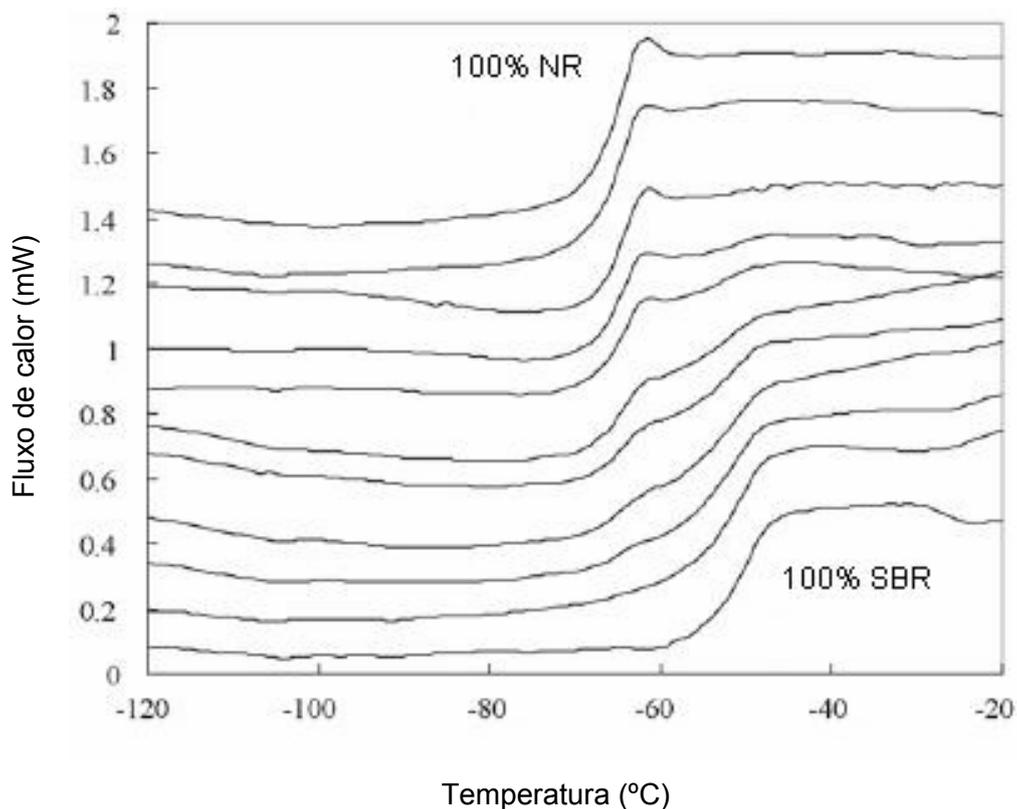


Figura 12. Curvas DSC de misturas de NR/SBR com teores de SBR variando de 0 a 100% de SBR e aumento de 10% deste teor a cada curva (LEE *et al.*, 2007).

2.10.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A energia da radiação na região do infravermelho entre 4000 e 600 cm^{-1} é absorvida pela molécula orgânica e convertida em vibração molecular. A configuração de energia de absorção obtida é chamada de espectro de infravermelho. Em sua forma usual, ele é um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) *versus* comprimento de onda ou frequência de absorção. Transmitância é a razão da força radiante transmitida por uma amostra pela força incidente na amostra. Absorbância (A) é o logaritmo na base 10 do recíproco da transmitância (Equação 12):

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (12)$$

A espectrometria de absorção na região do infravermelho é uma técnica que permite verificar, através de absorções em determinadas faixas de comprimentos de onda, a presença ou ausência de grupos funcionais que podem identificar a estrutura molecular. (SILVERSTEIN & BASOLER, 1964 apud CORREIA, 2006). Por ser uma técnica não destrutiva, precisa e rápida, é muito utilizada na identificação e

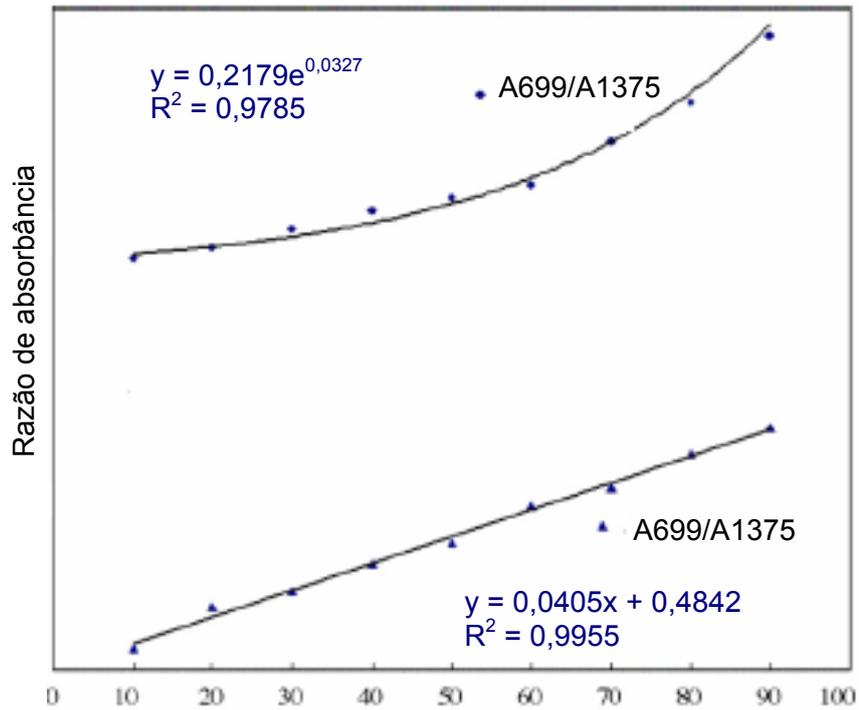
investigação das mudanças nas propriedades químicas dos materiais orgânicos e análises de misturas complexas (GUNASEKARAN *et al.*, 2007).

A espectroscopia no infravermelho (IR) dispersiva ou por transformada de Fourier (FT-IR) pode ser utilizada para a identificação inequívoca da maioria dos elastômeros e suas misturas por meio da análise dos espectros de FT-IR de seus pirolisados, bem como para sua quantificação (SANCHES *et al.*, 2006, DUTRA *et al.*, 2004).

Lee *et al.* (2007) empregaram esta técnica para avaliações quantitativas de misturas binárias dos elastômeros SBR, BR e NR. Para isso, foram construídas curvas analíticas de correlação dos percentuais conhecidos de SBR nas misturas de SBR/BR e de SBR/NR *versus* a razão da intensidade de absorbância características das vibrações de C=C dos grupos aromáticos de poliestireno e das deformações simétricas de -CH₃ presentes em SBR, BR e NR e, que foram obtidas nos picos de comprimento de onda de 699 cm⁻¹ e de 1.376 cm⁻¹, respectivamente. Os percentuais de SBR presentes nas misturas com NR (Equação 13) e com BR (Equação 14) foram calculados a partir das equações das curvas analíticas de correlação obtidas, mostradas na Figura 13.

$$\% \text{ SBR} = 0,0317^{-1}(\ln((A_{699}/A_{1375})/0,2179)) \quad (13)$$

$$\% \text{ SBR} = ((A_{699}/A_{1375})-0,4842)/0,0405 \quad (14)$$



(a) % SBR em NR/SBR, (b) % de SBR em SBR/BR

Figura 13. Curvas analíticas de correlação da razão das absorvâncias (699/1375) versus o percentual de SBR em misturas de NR/SBR (a) e de SBR em misturas de SBR/BR (b) (LEE *et al.*, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais adotados para o desenvolvimento do trabalho, bem como os materiais utilizados.

3.1. MATERIAIS

Foram utilizados corpos de prova retirados de solas de sapatos pretos de dois lotes que foram comprados pela MB e estocados nos paióis do DepFMRJ a temperatura média de 27°C, umidade relativa de 65% e cada par acondicionado em embalagem de papelão, conforme abaixo:

- . Lote 1 - estocado desde outubro do ano de 2004; e
- . Lote 2 - estocado desde setembro do ano de 2005.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. ENVELHECIMENTO ACELERADO

O envelhecimento acelerado é freqüentemente empregado para analisar as formulações poliméricas. A questão mais comum é ser capaz de determinar um fator de aceleração entre o equipamento de exposição e o ambiente que o artefato encontrará, com o objetivo de prever sua vida útil (BORRELLY, 2002).

As amostras dos solados dos Lotes 1 e 2 foram submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação de ar, a 70°C, por 168 horas, baseado na Norma DIN 53508. Este procedimento foi feito em diversos tempos de estocagem das lotes, de acordo com a Tabela 4 em função da disponibilidade para a realização dos ensaios. As amostras, antes e após o envelhecimento acelerado, foram então avaliadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade, inchamento em solvente orgânico e submetidas aos ensaios de tração e ao alongamento na ruptura, a fim de determinar os limites das propriedades dos diferentes lotes.

As condições de envelhecimento acelerado foram escolhidas com o objetivo de simular a situação do material sujeito ao envelhecimento durante a armazenagem nos paióis do DepFMRJ por período de doze meses.

Tabela 4. Ensaios realizados nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2.com diversos tempos de envelhecimento no estoque e que foram submetidas ao envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

Ensaio	Tempo de envelhecimento no estoque (meses) ao ser submetido ao envelhecimento acelerado	
	Lote 1	Lote 2
TGA , DSC, resistência à tração ao alongamento na ruptura e MEV	19	30
Densidade e inchamento	31	20
Resistência ao desgaste por abrasão e, ao flexionamento contínuo	32	21

3.2.2. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é muito empregada na caracterização de misturas poliméricas pela simplicidade, baixo custo e rapidez para realização dos ensaios (LEE *et al.*, 2007).

A análise qualitativa e quantitativa dos polímeros presentes nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 foi realizada usando um espectrômetro de Infravermelho Spectrum 1000, Perkin Elmer. Uma quantidade aproximada de 2 g de cada composto vulcanizado foi cortada em pequenos pedaços e a extração dos compostos com baixo peso molecular foi feita com acetona, de acordo com a norma ASTM D 297. A borracha extraída foi seca em estufa a 70°C por 2 h. Para a análise por FT-IR, as amostras foram pirolisadas em bico de Bunsen e o óleo obtido foi colocado sobre um cristal de KBr para se obter um filme fino, conforme metodologia adotada pelo laboratório do SENAI-CETEPO e baseada na norma ASTM D 3677-00.

Os espectros no infravermelho foram utilizados para a determinação dos grupos funcionais dos compostos presentes nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2. Para a quantificação de cada elastômero na mistura, foi utilizada uma curva analítica de correlação do percentual conhecido de SBR nas misturas de SBR/BR e de SBR/NR de elastômeros contra a razão da intensidade de absorbância dos picos em torno de 1.376 cm^{-1} e em aproximadamente 699 cm^{-1} , que são característicos das vibrações de $-\text{CH}_3$ presentes em SBR, BR e NR e das vibrações de $\text{C}=\text{C}$ dos grupos aromáticos de poliestireno, respectivamente. A curva empregada não foi disponibilizada pelo

laboratório do SENAI-CETEPO por se tratar de metodologia desenvolvida para prestação de serviços.

3.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análises termogravimétricas (TGA) podem ser usadas para avaliar a estabilidade térmica de um polímero e a degradação térmica de misturas poliméricas (LEE *et al.*, 2007).

Das amostras dos Lotes 1 e 2 envelhecidas no estoque e também submetidas ao envelhecimento acelerado, foram avaliadas as perdas de massa em função da variação de temperatura, na faixa entre 0°C a 1000°C, sob taxa de aquecimento de 20°C/min, no equipamento TGA Q500 V5.0 da marca Universal Instruments, baseado na Norma ASTM 6770-9. A análise foi iniciada em atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 50°C a 600°C, para a avaliação precisa da perda de massa de polímero e dos aditivos de vulcanização, uma vez que, até aproximadamente 550°C, ocorre a degradação térmica de todo o polímero existente (LEE *et al.*, 2007). Logo após, foi feito o resfriamento da amostra até 310°C e a troca de atmosfera para ar atmosférico, com posterior reaquecimento até 900°C, para a avaliação da perda de negro de fumo utilizado como carga de reforço. Estas condições permitiram a reação do oxigênio com o negro de fumo sem a interferência do polímero. Os ensaios foram realizados no SENAI – CETEPO.

3.2.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Além da rapidez e da disponibilidade para a realização dos ensaios, a escolha da análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o desenvolvimento deste trabalho reside no fato de que, de acordo com a literatura, esta técnica tem apresentado bons resultados na caracterização de elastômeros e suas misturas (LEE *et al.*, 2007).

A temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras dos Lotes 1 e 2 envelhecidas no estoque e também submetidas ao envelhecimento acelerado foram obtidas por meio de análises de calorimetria diferencial de varredura em um equipamento Universal Instruments, modelo DSC Q100 V7.0. As condições experimentais empregadas foram baseadas na Norma ASTM D3418-03, sob taxa de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera inerte de nitrogênio. A fim de apagar a história térmica da amostra, foi feito um tratamento térmico com aquecimento até 150°C e, posteriormente, resfriamento a -100°C. A partir da temperatura de -100°C, a amostra foi reaquecida até 150°C para a avaliação dos eventos térmicos. Os valores de T_g das solas analisadas foram determinados a meia altura do prolongamento das

linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos. Os ensaios foram realizados no SENAI – CETEPO.

3.2.5. DENSIDADE

O método empregado para a determinação da densidade das amostras dos Lotes 1 e 2 envelhecidas no estoque e também submetidas ao envelhecimento acelerado seguiu a norma ASTM D 297:1993. Por esta metodologia, três corpos de prova de dimensões 2,0 cm x 6,0 cm com 2 mm de espessura foram pesados em balança analítica, utilizando-se um dispositivo que permitiu que os mesmos ficassem suspensos no ar por fio metálico. Em seguida, os mesmos foram imersos em etanol com a ajuda de um suporte para evitar que o corpo de prova flutuasse, e o sistema foi novamente pesado. As massas medidas foram aplicadas na Equação 15.

$$\rho = \rho_{\text{etanol}} \times m_a / (m_a - m_b) \quad (15)$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g/cm³)

ρ_{etanol} = densidade do etanol na temperatura de análise (g/cm³)

m_a = massa da amostra sem fio no ar (g)

m_b = massa da amostra sem fio no líquido (g)

A análise foi feita em duplicata e o valor da densidade expresso pela média de três valores obtidos.

3.2.6. INCHAMENTO

A avaliação das redes elastoméricas de ligações cruzadas nas amostras dos Lotes 1 e 2 envelhecidas no estoque e também submetidas ao envelhecimento acelerado foi feita pela técnica do inchamento por solventes orgânicos com base na norma ASTM D471-98E1. O tolueno foi empregado como solvente, devido à sua afinidade aos elastômeros.

Os corpos de prova foram pesados e imersos em tolueno, permanecendo à temperatura ambiente e ao abrigo de luz por 24 horas.

O método universalmente adotado para a determinação da densidade de ligações cruzadas (n) em redes poliméricas simples ou interpenetrantes baseia-se na

teoria de Flory-Rehner e usa dados de inchamento em solventes A Equação 10 relaciona o inchamento com a densidade de ligações cruzadas em sistemas onde estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade durante o inchamento da amostra (SANTOS, 2000).

Após a determinação das massas das espécimes inchadas, as amostras foram secas e pesadas novamente. Os dados foram então introduzidos na Equação 16.

$$v = - [\ln(1 - Vr) + Vr + \chi Vr^2] / V_0 (Vr^{1/3} + Vr/2) \quad (16)$$

Onde:

v = densidade de ligações cruzadas: nº de cadeias que participa efetivamente do retículo por unidade de volume da borracha (mol/cm^3)

Vr = fração em volume da borracha na rede inchada

V_0 = volume molar do solvente (cm^3/gmol)

χ = parâmetro de interação polímero-solvente

O volume molar do solvente e os parâmetros de interação polímero-solvente, assim como a densidade do solvente utilizada no cálculo de densidade de ligações cruzadas, foram extraídos da literatura e estão listados abaixo:

$V_0 = 106,2 \text{ cm}^3/\text{g.mol}$ (SHEEHAN, 1996)

$\chi = 0,378$ (MARZOCCA, 2007)

$\rho_{\text{tolueno}} = 0,8669$ (25°C) (LIDE, 1995)

O cálculo da fração em volume da borracha na rede inchada (Vr) deve ser feito calculando-se, primeiramente, os seguintes valores:

$M1$ = massa da amostra antes do inchamento

$M2$ = massa da amostra após o inchamento

$M3$ = massa da amostra seca após o inchamento

$V1$ = volume do solvente retido = $(M2-M3) / \rho_{\text{tolueno}}$

$V2$ = volume da amostra usada = $M1 / \rho_{\text{amostra}}$

$V3$ = volume da carga na amostra = massa da carga na amostra/densidade da carga

$V4$ = volume da borracha pura = $(V2-V3)$

$V5$ = volume da borracha inchada = $(V4+V1)$

Vr = fração em volume da borracha na rede inchada = $(V4/V5)$

A densidade das amostras foi determinada de acordo com o item 3.2.5.

A determinação de V_r foi feita em triplicata e o resultado dado pela média entre estes valores.

3.2.7. RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR ABRASÃO

A resistência ao desgaste por abrasão é definida pela capacidade do material em resistir à remoção de material da superfície pela ação de forças de fricção (CHO, 2000). É um parâmetro muito utilizado na avaliação de desempenho de solas com o objetivo de estimar a vida útil das mesmas.

No CTC-SENAI, foram realizados os ensaios de resistência ao desgaste por abrasão nas amostras dos Lotes 1 e 2 envelhecidas no estoque e também submetidas ao envelhecimento acelerado. O procedimento de ensaio estabelecido na Norma DIN 53516:1987 é indicado para a avaliação da abrasão (desgaste abrasivo) de elastômeros contra o desgaste por fricção. Esta metodologia é apropriada para ensaios comparativos, para a avaliação da uniformidade de determinados produtos e para especificações.

O aparelho de ensaio compõe-se, basicamente, de um cilindro giratório, sobre o qual está presa uma lixa de teste, e de um suporte móvel lateral para o corpo-de-prova, conforme representado nas Figuras 14 e 15.

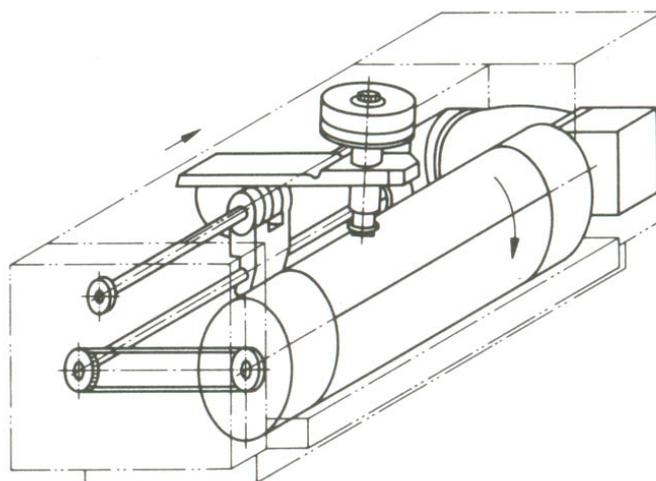


Figura 14. Representação esquemática do aparelho de ensaio para teste de abrasão de acordo com a Norma DIN 53516.

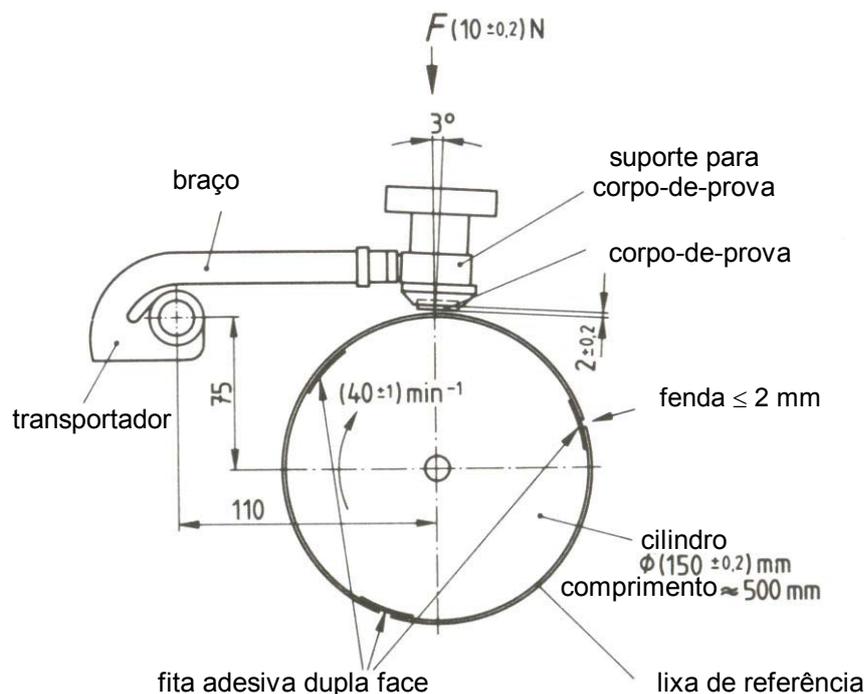


Figura 15. Vista lateral do aparelho de ensaio para teste de abrasão de acordo com a Norma DIN 53516.

Para cada lote avaliado, foram testados seis corpos de prova em forma cilíndrica com aproximadamente 16 mm de diâmetro e 6 mm de espessura retirados das solas. Cada corpo de prova foi pesado e, sob força de compressão de 10N e velocidade constante, submetidos ao ataque da lixa de referência fixada sobre o cilindro rotativo em um determinado caminho de fricção de 40 metros. Após esta operação de ensaio, o corpo de prova foi pesado novamente para medir a quantidade de massa perdida. A perda de massa dos corpos de prova avaliados foi convertida em perda de volume com o auxílio da densidade determinada pelo método hidrostático. Os resultados foram expressos em mm^3 de material perdido. Seis corpos de prova foram testados para cada lote avaliado.

3.2.8. RESISTÊNCIA AO FLEXIONAMENTO CONTÍNUO

No CTC-SENAI, foram realizados os ensaios de resistência ao flexionamento contínuo nas solas do Lote 1, na ocasião da compra, após estocagem a 27°C e umidade relativa do ar de 65% por 11 meses e 28 meses e após envelhecimento acelerado. As solas do Lote 2 foram testadas na ocasião da compra, após estocagem a 25°C e umidade relativa do ar de 65% por 19 meses e 28 meses e após envelhecimento acelerado.

O procedimento de ensaio é baseado na norma DIN 53543:1997. Previamente, três cortes com profundidade equivalente à espessura da sola na região da planta (8 mm) e de 2 mm de comprimento cada, sendo um no centro e dois na laterais (internas e externas), foram feitos nas solas a serem testadas, com o auxílio de uma lâmina de 2,03 a 2,04 mm de largura, denominada perfurador padrão de sola, conforme apresentado na Figura 16. As solas então foram submetidas até 30.000 flexões em máquina de flexão específica da marca De Mattia (Figura 17), que procura simular o movimento de flexão realizado pelo usuário ao caminhar. A cada 10.000 flexões, o ciclo foi interrompido, a fim de avaliar a propagação destes cortes iniciais.

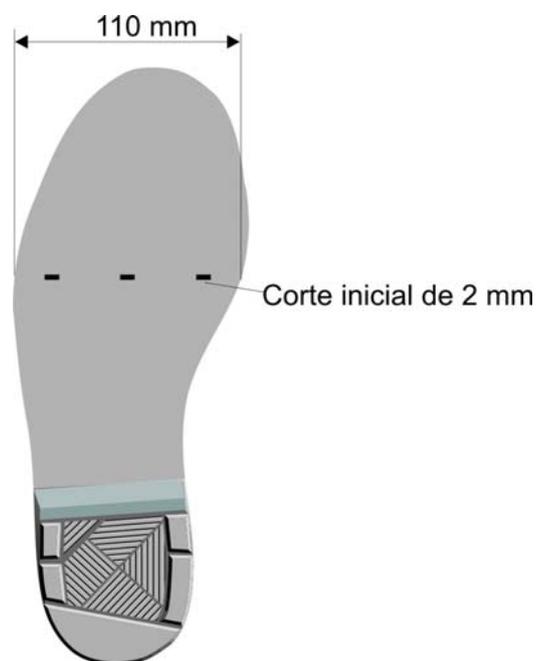


Figura 16. Representação dos três cortes iniciais feitos na sola para o ensaio de resistência ao flexionamento contínuo.



Figura 17. Máquina para a realização do ensaio de flexionamento contínuo em solas.

3.2.9. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E AO ALONGAMENTO NA RUPTURA

Foram efetuados, no Laboratório de Polímeros do PEMM, os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura de acordo com a norma ASTM D 412 8, Os testes foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio de Tração Instron modelo 5567, utilizando-se corpos de prova Tipo C e com velocidade de carregamento de 500 mm/min. Os corpos de prova do tipo alteres foram condicionados por 24 horas a 25°C, antes de serem testados, e as propriedades mecânicas medidas ao longo da direção do salto ao bico do sapato, na região que é flexionada ao realizar a ação de caminhar.

Devido à irregularidade na sua geometria, cada sola de sapato permitiu a retirada de apenas um corpo de prova tipo alteres, mostrados na Figura 18, que muitas vezes, apresentavam-se danificados para serem testados. Pela limitação da quantidade de amostras disponíveis e seu custo elevado, apenas a avaliação das amostras do Lote 1 submetidas ao envelhecimento acelerado foi realizada com cinco corpos de prova. Quatro corpos de prova, referentes ao Lote 1 antes do envelhecimento acelerado, foram ensaiados. Os ensaios nas amostras do Lote 2, antes e após envelhecimento acelerado, foram realizadas com três corpos de prova.



Figura 18. Corpos de prova para o ensaio de tração.

3.2.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies das amostras de solas dos Lotes 1 e 2, que foram submetidas aos ensaios de flexão, e as superfícies de fratura das amostras de solas de ambos os lotes submetidas ao ensaio de tração, foram observadas num microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM6460-LV, com voltagem de aceleração de 20 kV (Laboratório de Microscopia Eletrônica – PEMM – UFRJ). Estas superfícies foram previamente recobertas com ouro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos nas análises térmicas, físicas e mecânicas realizadas nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2.

4.1. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho (IR) pode ser utilizada para a identificação inequívoca da maioria dos elastômeros e suas misturas pela análise dos espectros de seus pirolisados. As intensidades das bandas estão relacionadas à proporção de cada componente nas misturas, como esperado pela Lei de Lambert-Beer. Assim, a partir da elaboração de uma curva analítica da razão conhecida dos elastômeros pela razão das absorvâncias dos seus picos característicos selecionados, é possível quantificar o teor de cada elastômero presente nas misturas (DUTRA *et al.*, 2004).

Como a composição exata das borrachas empregadas nas solas dos sapatos dos Lotes 1 e 2 avaliados não era conhecida, inicialmente, neste trabalho, fez-se uso desta técnica para a caracterização dos elastômeros utilizados na fabricação destes lotes. Os espectros de infravermelho do produto pirolisado das amostras de solas dos Lote 1 e 2 são apresentados na Figura 19.

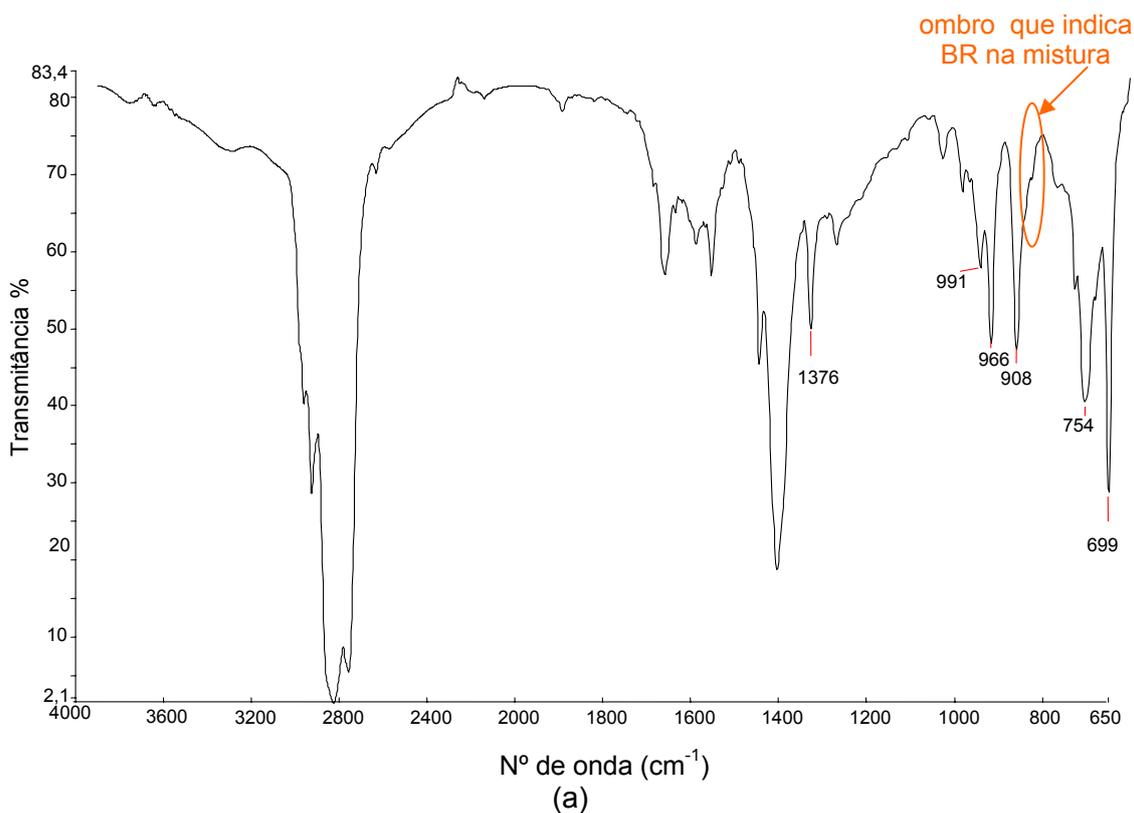
A Figura 19(a) mostra o espectro de infravermelho do produto pirolisado da amostra de sola do Lote 1 com tempo de estocagem de 31 meses. Baseado nos trabalhos de FERNÁNDEZ-BERRIDI e colaboradores (2006), as bandas de absorção em 754 e 699 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de =C-H e C=C dos grupos aromáticos de poliestireno, respectivamente; as bandas de absorção em 991 e 908 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de =C-H dos grupos vinílicos de butadieno; a banda de absorção em 966 cm^{-1} é atribuída ao grupo trans -CH=CH- de butadieno. Nos estudos de SANCHES *et al.* (2006), destaca-se a dificuldade de identificar BR em misturas contendo SBR pela análise do espectro do pirolisado analisado sob forma de um óleo viscoso, uma vez que ocorre a sobreposição das absorvâncias de ambos os elastômeros, pelo fato de serem muito similares. Foi observado certo perfil no infravermelho que indica a presença de BR na mistura – a presença de um ombro em 908 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 19(b) corresponde ao produto pirolisado da amostra de sola do Lote 2 com tempo de estocagem de 20 meses. As bandas de absorção em 756 e 699 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de =C-H e C=CH dos grupos aromáticos de poliestireno, respectivamente; as bandas de absorção em 990 e 909 cm^{-1} são atribuídas às deformações de =C-H dos grupos vinílicos de butadieno; a banda de absorção em 966 cm^{-1} é atribuída ao grupo trans –

CH=CH- de butadieno. A banda de absorção em 887cm^{-1} é atribuída ao grupo vinilideno (ωCH_2) de NR (DUTRA *et al.*, 2004).

Com base nas análises qualitativas, a determinação quantitativa determinou que apenas os elastômeros SBR e BR estavam presentes nas amostras do Lote 1 e que, nas amostras do Lote 2, havia a presença dos elastômeros NR e SBR.

Para o cálculo do teor real de cada elastômero na mistura, foram utilizadas duas curvas analíticas de correlação do percentual conhecido de SBR nas misturas de SBR/BR e de SBR/NR contra a razão da intensidade de bandas de absorção em torno de 1.376 cm^{-1} (Lotes 1 e 2) e em aproximadamente 699 cm^{-1} (Lotes 1 e 2), que foram obtidas pelo laboratório do SENAI-CETEPO. Os resultados obtidos, com desvio da metodologia de 5%, indicaram uma proporção de 75% de SBR e 25% de BR na amostra de sola do Lote 1 e, para a amostra de sola do Lote 2, 72% de NR e 28% de SBR.



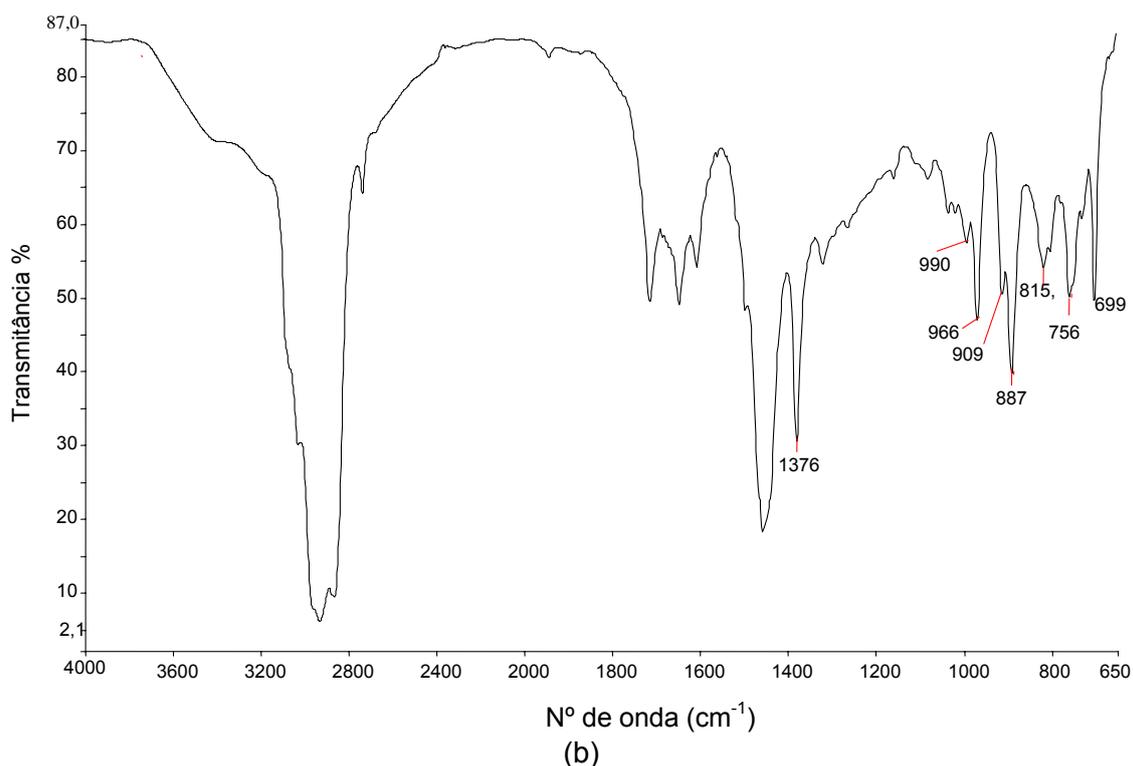


Figura 19. Espectro de Infravermelho da amostra de sola do Lote 1 com 31 meses de estocagem (a) e do Lote 2 com 20 meses de estocagem (b).

4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica muito empregada para medir a estabilidade térmica de polímeros e a degradação térmica de misturas poliméricas devido à simplicidade do método que mede a perda de massa em função da temperatura ou do tempo (LEE *et al.*, 2007), com rapidez e pouca necessidade de manipulação das amostras em comparação com outros métodos convencionais de caracterização (FERNÁNDEZ- BERRIDI, 2006).

A curva de perda de massa permite calcular o teor relativo dos componentes orgânicos, incluindo os voláteis, os elastômeros e o negro de fumo, e os inorgânicos, como as cargas e as cinzas. A curva termogravimétrica derivada (DTG) facilita a identificação de elastômeros e suas misturas. Isto se deve ao fato de que a degradação dos componentes separadamente pode até ocorrer em uma mesma faixa de temperatura, porém, provavelmente, a perda de massa acontecerá em diferentes velocidades, o que origina várias máximas no pico DTG e, assim, possibilita uma avaliação das etapas de decomposição (DUTRA *et al.*, 2004).

Para as avaliações das amostras dos Lotes 1 e 2 por TGA, foram utilizadas duas atmosferas. Sob atmosfera de nitrogênio, a perda de massa foi medida na faixa

de temperatura de 50°C a 600°C, o que possibilitou medir o teor de polímeros e de compostos com baixo peso molecular (PM). Após o resfriamento a 310°C, a atmosfera foi trocada para ar atmosférico e reaquecida até 900°C para a avaliação do teor de cargas presentes. Como a degradação térmica de todo o polímero existente se processa até aproximadamente 550°C, este método possibilita a avaliação do teor de negro de fumo, pelo simples fato de que reação deste com o oxigênio ocorre sem a presença do interferente polimérico, previamente eliminado em atmosfera de nitrogênio (LEE *et al.*, 2007, FERNADEZ, 2006).

As curvas TGA e DTG das amostras dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h são apresentados nas Figuras 20 a 23. Pelos resultados obtidos para as perdas de massa observados nas Figuras e listados na Tabela 5, em atmosfera de nitrogênio, o primeiro estágio de perda de massa foi atribuído aos materiais com menor PM como óleos, plastificantes, antioxidantes, aceleradores, auxiliares de processo e ácido esteárico em concordância com os trabalhos realizados por CUI e colaboradores (1999) e LEE *et al.* (2007). Nas amostras avaliadas do Lote 1, pode ser constatada a redução no teor de material com menor PM a medida que houve o aumento no tempo de envelhecimento de 18,4% para 13,2% quando a amostra foi envelhecida de 24 meses para 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas. O mesmo comportamento foi observado nas amostras do Lote 2 em que o teor de voláteis reduziu de 11,1% para 8,7%, para as amostras com tempo de estocagem de 13 meses e com tempo de estocagem de 19 meses e após serem submetidas ao envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas, respectivamente.

Posteriormente à perda de massa atribuída aos produtos com menor PM e ainda sob atmosfera de nitrogênio, foi constatada a perda de massa atribuída aos elastômeros presentes nas amostras dos lotes avaliados (Figuras 20 a 23 e Tabela 5), sendo observado uma maior concentração de material polimérico presente nas amostras do Lote 2 em comparação com as do Lote 1. Nas amostras do Lote 1, foi observado que a degradação dos elastômeros foi iniciada nas temperaturas aproximadas de 363°C e de 362°C para a amostra com tempo de estocagem de 24 meses e para a amostra com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas, respectivamente. Apesar da pequena diferença entre estas temperaturas, pode ser observada uma redução na estabilidade térmica do material com maior tempo de envelhecimento e submetido ao envelhecimento acelerado, que supostamente pode ser atribuída ao processo oxidativo das insaturações do elastômero, com o aumento do teor de resíduo de 4,4% para 6,3%.

A partir das curvas de DTG obtidas para as amostras do Lote 1 (Figuras 20 e 21), foram coletados os valores das temperaturas dos máximos dos picos correspondentes à eliminação dos elastômeros, mostrados na Tabela 5. Foi possível observar a presença de um ombro nas curvas DTG em aproximadamente 325°C, que pode ser atribuída à despolimerização dos segmentos polibutadiênicos do SBR e BR, originando predominantemente butadieno e vinilciclohexano. Para cada amostra avaliada, um único pico de DTG pode ser observado para a degradação dos elastômeros, em 469°C (Figura 20) e em 471°C (Figura 21), atribuído à mistura de elastômeros SBR e BR. Este único pico resulta da degradação simultânea do estireno e do butadieno, razão pela qual a identificação de BR em presença de SBR é dificultada por esta técnica (DUTRA *et al.*, 2004). Em seus estudos, LEE *et al.* (2007) também apontam a dificuldade de se caracterizar BR em misturas com SBR por TGA pelo fato de que a diferença das temperaturas dos picos de degradação de ambos os elastômeros era inferior a 20°C.

As curvas de DTG obtidas para as amostras do Lote 2 são mostradas nas Figuras 22 e 23. Pode ser observado dois picos de DTG em cada amostra avaliada, também listados na Tabela 6. Os picos de degradação em 392 °C (Figura 22) e 391 °C (Figura 23) foram atribuídos à presença de NR (FERNÁNDEZ- BERRIDI *et al.*, 2006); e os picos de degradação em aproximadamente 460°C (Figuras 18 e 19) foram atribuídos à presença de SBR. A degradação de NR presente foi iniciada nas temperaturas aproximadas de 340°C e de 332°C para a amostra com tempo de estocagem de 13 meses e para a amostra com tempo de estocagem de 19 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas, respectivamente. Esta redução na estabilidade térmica do material com maior tempo de envelhecimento e submetido ao envelhecimento acelerado pode ser atribuída à suscetibilidade da NR em sofrer degradação termo-oxidativa devido ao aquecimento prolongado, o que normalmente ocorre via cisão ou despolimerização do elastômero (JUNGER, 2007). Em comparação com as amostras do Lote 1, nota-se que a estabilidade térmica do SBR nas amostras do Lote 2 foi reduzida (temperatura no pico DTG de aproximadamente 461°C), que pode ser atribuída ao fato dos radicais produzidos na degradação da NR presente na mistura terem favorecido a iniciação da degradação do SBR (DUTRA *et al.*, 2004)..

A caracterização do teor de cargas foi realizada em atmosfera oxidativa (Ar) para todas as amostras e os resultados também são apresentados na Tabela 5. É possível verificar que houve uma maior concentração de cargas totais com o aumento dos tempos de envelhecimento nas amostras de solas de ambos os lotes, que foi atribuída, em parte, ao envelhecimento do material.

Tabela 5. Resultados das TGA realizadas nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Perda de massa (%)			
		Atmosfera de N ₂		Atmosfera de Ar	
		materiais voláteis como óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo e ácido esteárico	material orgânico, principalmente o polimérico	Material degradado sob atmosfera oxidativa, principalmente negro de fumo	Material inorgânico como óxidos metálicos e cargas inorgânicas (resíduos)
Lote 1	24	18,4	52,2	25,0	4,4
Lote 1	30 (acelerado)	13,2	55,6	24,8	6,4
Lote 2	13	11,1	61,0	22,7	5,2
Lote 2	19 (acelerado)	8,7	63,3	23,0	5,0

Tabela 6. Dados de DTG das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 horas.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Temperatura inicial da degradação polimérica (°C)	Temperatura no Pico DTG (°C)		
			NR	SBR	Negro de Fumo
Lote 1	24	363	---	469	659
Lote 1	30 (acelerado)	362	---	471	639
Lote 2	13	340	392	461	631
Lote 2	19 (acelerado)	332	391	460	625

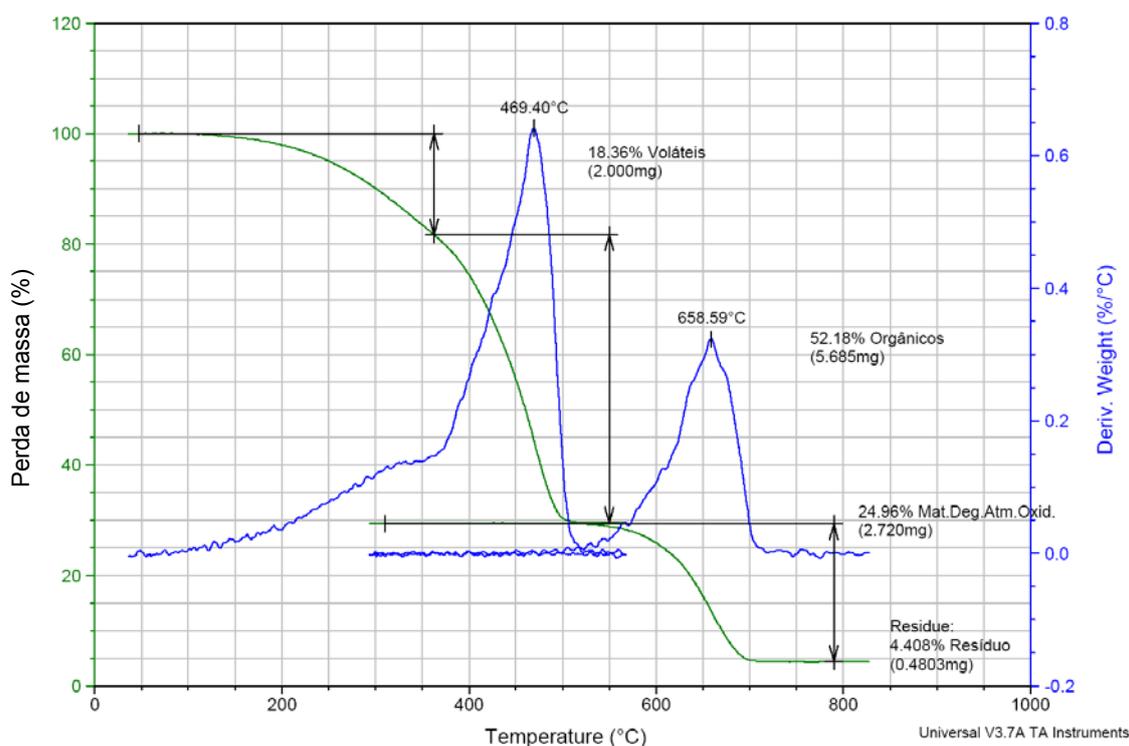


Figura. 20. Termograma para amostra de solado do Lote 1 com tempo de estocagem de 24 meses.

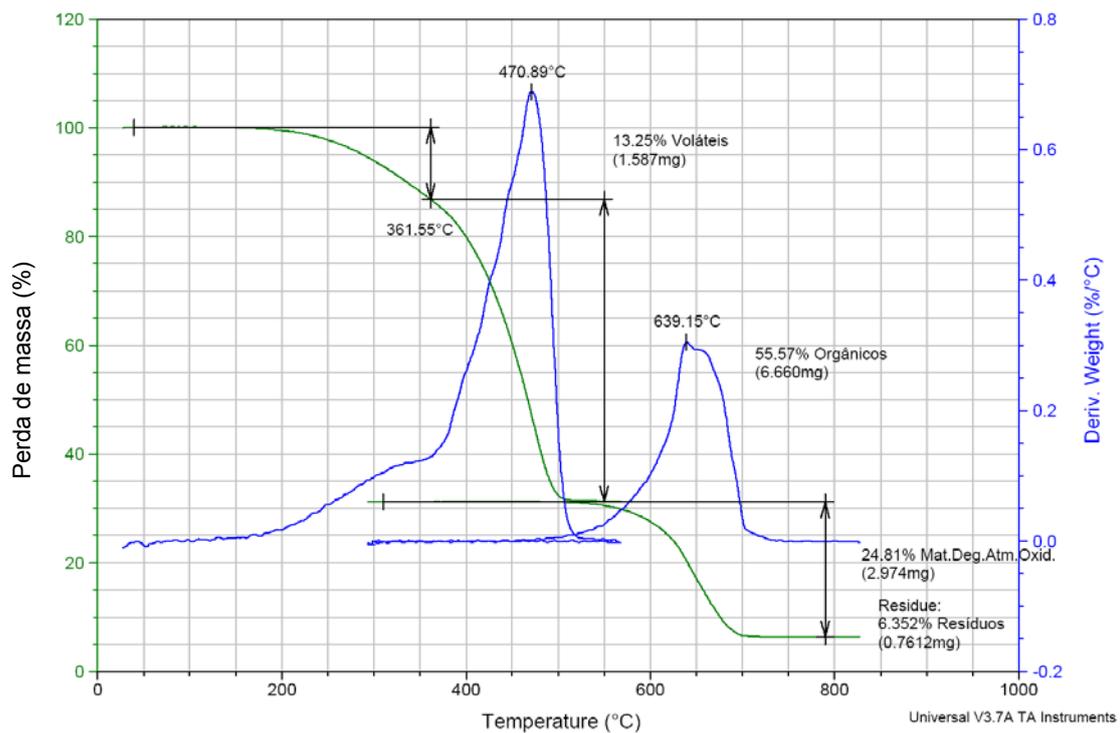


Figura. 21. Termograma para amostra de solado do Lote 1 com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

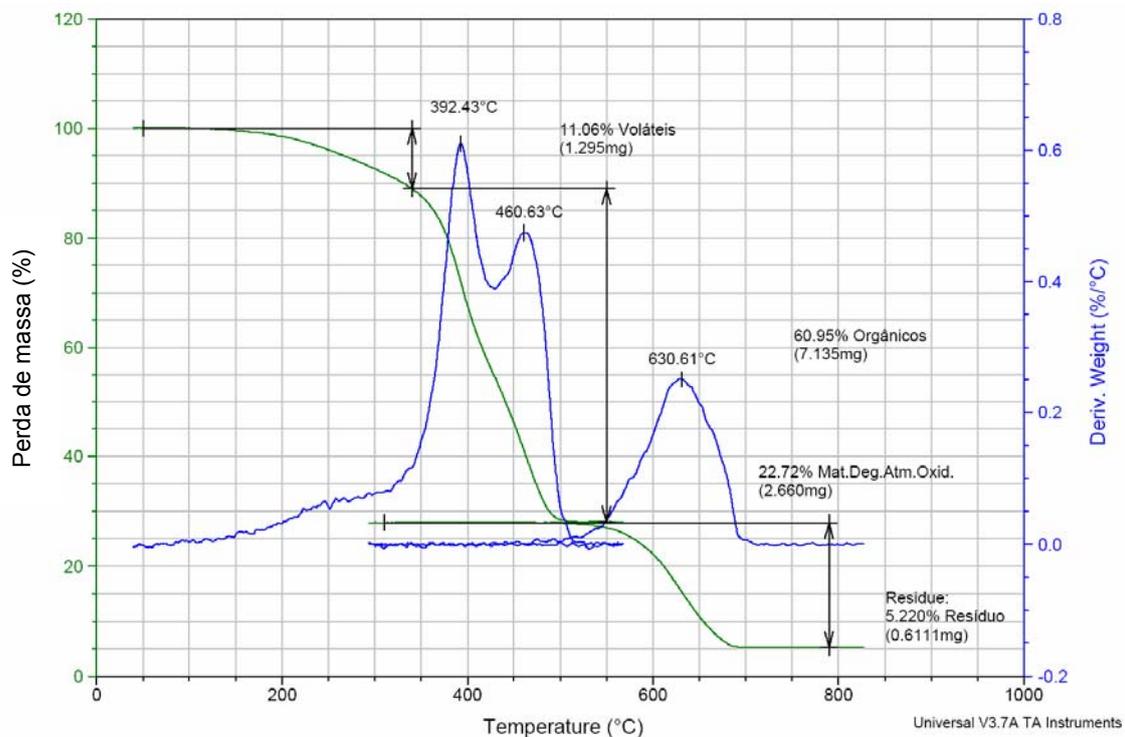


Figura 22. Termograma da amostra de solado do Lote 2 com tempo de estocagem de 13 meses.

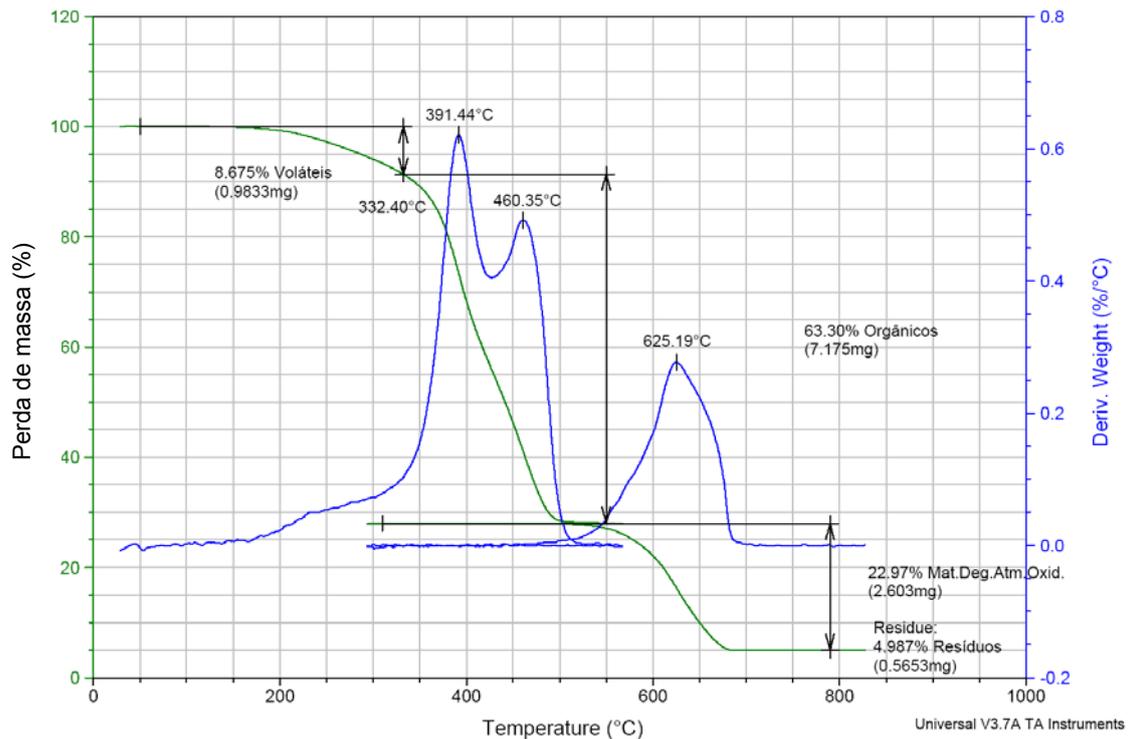


Figura 23. Termograma da amostra de solado do Lote 2 com tempo de estocagem de 19 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos da cadeia polimérica estão como que congelados, sendo capazes de vibrar nessas posições fixas, mas com poucas chances de rearranjos nas posições. Com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da amplitude das vibrações, o que possibilita a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Quanto mais flexível a cadeia polimérica, mais baixa a temperatura na qual isto irá ocorrer (ANTONIA *et al.*, 2007).

A técnica de DSC é muito empregada na caracterização de misturas poliméricas e copolímeros em que o parâmetro avaliado é a T_g . Misturas miscíveis são identificadas pela formação de uma única T_g , a qual é dependente da razão elastomérica. O aparecimento de duas temperaturas de transição vítrea indica miscibilidade parcial ou imiscibilidade (LUCAS *et al.*, 2001).

Pelas curvas DSC, foram observados eventos térmicos no aquecimento das amostras analisadas, característicos das T_g , que são apresentados na Tabela 7 e na Figura 24. Os dados obtidos mostram o aumento da T_g em função do aumento dos tempos de estocagem de cada amostra analisada.

Ao comparar os resultados das T_g das amostras do Lote 1, pode-se notar o aumento da T_g nas amostras com maior tempo de estocagem e submetidas ao

envelhecimento acelerado, o que indica perda da mobilidade das cadeias poliméricas presentes. As amostras de solas do Lote 2 reagiram da mesma maneira. Este é um comportamento esperado, uma vez que, com o envelhecimento, há perda da concentração de plastificantes, como constatado pelos ensaios de TGA das amostras, e a oxidação nos pontos de insaturação na cadeia polimérica, tornando o material gradativamente mais rígido. O aumento da Tg nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado também pode ser atribuído à formação de ligações de estruturas cíclicas de enxofre na cadeia principal do polímero. Estas estruturas cíclicas tendem a diminuir a mobilidade segmental da cadeia do polímero e aumentar o valor de Tg, e são provenientes da quebra de ligações cruzadas polissulfídicas, que são as mais sensíveis à influência de calor (SCURACCHIO *et al.*, 2006)

Um dos mecanismos propostos para a degradação termooxidativa de borrachas é baseado na formação de radicais livres originados das ligações duplas carbono-carbono que, por sua vez, podem atacar as cadeias do polímero, levando a um aumento do número de ligações cruzadas. Para este caso, o resultado é a transformação do material flexível em duro e quebradiço (VISCONTI *et al.*, 2001).

Apesar de se tratar de misturas binárias de elastômeros, todas as amostras de solas dos lotes avaliados apresentaram apenas um valor para Tg, que indica, a princípio, a miscibilidade das mesmas. No entanto, como já mencionado, LUCAS (2001) e colaboradores reportaram a dificuldade de se caracterizar sistemas mistos parcialmente miscíveis ou imiscíveis por esta técnica quando a diferença das Tg dos seus componentes individuais é inferior a 10°C, o que permite a visualização de apenas uma descontinuidade na curva DSC e pode levar ao entendimento de miscibilidade do sistema devido à única Tg (LUCAS *et al.*, 2001).

Tabela 7. Resultados das Tg obtidas por DSC nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de estocagem e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Temperatura de Transição Vítrea (Tg)
Lote 1	24	-52°C
Lote 1	30 (acelerado)	-45°C
Lote 2	13	-64°C
Lote 2	19 (acelerado)	-59°C

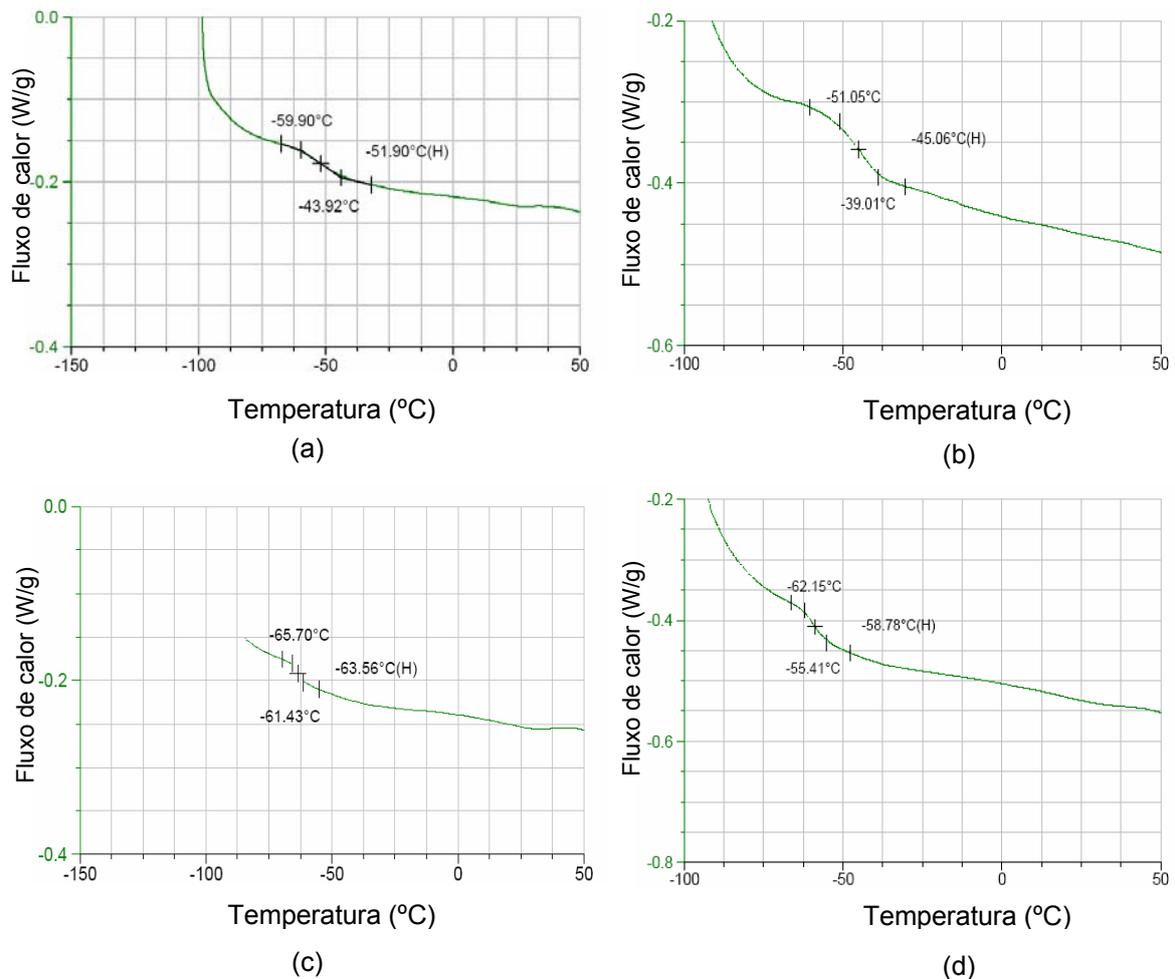


Figura 24. Curvas DSC das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 24 meses (a), com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (b); e do Lote 2 com tempo de estocagem de 13 meses (c), com tempo de estocagem de 19 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (d).

4.4. DENSIDADE

O baixo peso dos calçados é muito importante, mesmo para calçados de altas solicitações como os de caminhada e de segurança (TORMENTO, 2007). Assim, para não afetar o conforto do usuário, a MB especifica que a densidade das solas dos sapatos não deve ultrapassar o valor de 1,3 g/cm³.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 8, as amostras avaliadas do Lote 2 apresentaram densidades semelhantes, o que mostra que o efeito do envelhecimento não exerceu influência significativa sobre esta propriedade. Pode ser observado um pequeno aumento da densidade do material das solas do Lote 1 após o tempo de estocagem de 11 meses em comparação com o testado no ato da entrega. O processo de envelhecimento pode favorecer a formação

das ligações cruzadas, que afetaria o volume livre da região amorfa e contribuiria também para o aumento da densidade.

Tabela 8. Densidade das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão
Lote 1	ato da entrega	1,063*	0,017
Lote 1	11	1,148*	0,012
Lote 1	31	1,136	0,002
Lote 1	31 (acelerado)	1,139*	0,001
Lote 2	ato da entrega	1,097*	0,001
Lote 2	20	1,097*	0
Lote 2	20 (acelerado)	1,098*	0,001

(*) resultado médio

4.5. INCHAMENTO

As borrachas vulcanizadas são insolúveis em solventes porque a presença de ligações cruzadas entre as cadeias impede que as suas moléculas sejam rodeadas pelo solvente. Porém, todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos em maior ou menor grau, o que causa um aumento do seu volume, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes. O inchamento no equilíbrio por solvente orgânico é um dos métodos mais simples para caracterizar a estrutura reticulada dos elastômeros. Por este método é possível determinar a fração volumétrica de borracha na rede inchada (V_r), que está relacionada com a densidade de ligações cruzadas, por meio da equação de Flory e Rehner (equação 16) (ZINE, 2005, MARZORCCA, 2007).

Por esta técnica, o valor de V_r depende do poder de inchamento do solvente e da densidade de ligações cruzadas do material e será maior quanto menor for o poder de inchamento do solvente. Para um mesmo solvente, o maior valor de V_r significa uma maior densidade de ligações cruzadas, o que resulta em um menor inchamento (GEORGE *et al.*, 1999, RAY, 2006,).

Os resultados médios das avaliações da fração em volume da borracha na rede inchada (V_r) e da densidade de ligações cruzadas (ν) das amostras do Lote 1 e 2, com o uso de tolueno com solvente, após diferentes tempos de envelhecimento durante a estocagem no Paiol da MB a 27°C e umidade relativa de 65% e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h são apresentados na Tabela 9.

Foi observado que as amostras de sola do Lote 1 com 31 meses de estocagem incharam mais que as submetidas ao envelhecimento acelerado. Este resultado

poderia ser atribuído à formação de ligações cruzadas favorecida pelo processo de envelhecimento. A perda acentuada do alongamento na ruptura com o envelhecimento acelerado nestas amostras que será avaliada adiante no item 4.8, deve-se, provavelmente, à restrição ao movimento das cadeias moleculares causada pelo maior densidade de ligações cruzadas.

Os resultados levam a avaliações do efeito do envelhecimento acelerado em estufa observado em relação à degradação das ligações cruzadas das amostras de sola do Lote 2. Para estas amostras, com envelhecimento acelerado em estufa foi observado maior inchamento, que pode ser atribuído à degradação das ligações cruzadas, evidenciada pela queda da propriedade mecânica de tração, que será visto posteriormente no item 4.8.

A influência das ligações cruzadas nas propriedades físicas da borracha depende não apenas da quantidade como também do tipo de ligação formada. Desta forma, um estudo do tipo de ligação cruzada se faz necessário para um completo entendimento da relação entre a densidade de ligações cruzadas e as propriedades do sistema.

Tabela 9. Densidade de ligações cruzadas (ν) das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	V_r	Desvio Padrão	$V (10^{-3})$ (mol/cm ³)
Lote 1	31	0,6389	0,0175	1,798
Lote 1	31 (acelerado)	0,7013	0,0160	2,440
Lote 2	20	0,5613	0,0266	1,223
Lote 2	20 (acelerado)	0,5603	0,0239	1,216

(*) resultado médio

4.6. RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR ABRASÃO

De acordo com os parâmetros estabelecidos na Norma MAR 71000/170E da MB, com uma carga de 10 N sobre os corpos de prova durante o ensaio, o valor da perda de volume por desgaste por abrasão deverá ser de, no máximo, 250 mm³. Caso este valor não ultrapasse 200 mm³, o desempenho é classificado como muito bom para solados fabricados com borrachas vulcanizadas com densidade de 1,1 a 1,3 g/cm³.

Os resultados médios das avaliações da perda de volume por desgaste por abrasão das amostras do Lote 1 e 2 no ato da entrega, após diferentes tempos de

envelhecimento durante a estocagem no Paio da MB a 27°C e umidade relativa de 65% e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h são apresentados na Tabela 10 e na Figura 25.

Na avaliação das amostras do Lote 1, pode-se observar melhora no desempenho desta propriedade em todas as solas com tempo de estocagem em comparação com o resultado médio obtido no ato da entrega, uma vez que houve a redução da perda de volume por abrasão. Com o envelhecimento, ocorre o aumento na concentração de cargas, muitas vezes, pela perda de massa de materiais voláteis, o que pode acarretar melhora na resistência à abrasão (RADHAKRISHNAN *et al.*, 2006).

No entanto, as amostras de solado do Lote 1 avaliadas com 11 meses de estocagem apresentaram o melhor desempenho. Isto pode significar que, no ato da entrega, as solas do Lote 1 apresentavam um estado de subvulcanização, que comprometeu esta propriedade mecânica e pode explicar o menor índice obtido em relação a todas as avaliações realizadas nos lotes deste estudo. Nestes 11 meses no estoque após sua entrega, provavelmente, a reação de cura nas solas do Lote 1 continuou a se processar e permitiu o aumento do número de ligações cruzadas com a vulcanização mais efetiva.

Nas amostras do Lote 2 foi constatado que as solas avaliadas no ato da entrega apresentaram resultado médio superior para a perda de volume por abrasão em relação às solas envelhecidas no estoque. O comportamento esperado seria a melhora desta propriedade com o envelhecimento, como foi observado nos resultados das avaliações dos solados do Lote 2 com tempo de estocagem de 21 meses em comparação com os solados de mesmo tempo de estocagem e submetidos ao envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h. A queda da resistência à abrasão após envelhecimento das solas do Lote 2 no estoque pode estar associada à degradação da fase NR na mistura, uma vez que esta é mais suscetível à oxidação.

Apesar de não terem sido realizadas análises no ato da entrega para caracterizar a concentração de cargas, de material polimérico e de voláteis nas amostras do Lote 1 e 2, ao comparar os resultados das TGA destes Lotes já envelhecido no estoque, com TGA dos mesmos após envelhecimento acelerado em estufa a 70°C por 168 h, pode-se verificar uma perda significativa de voláteis e aumento na concentração de resíduos e do material elastomérico.

Ao comparar os resultados das amostras, com tempo de estocagem de 21 meses, antes e após envelhecimento acelerado, o resultado médio superior obtido para as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa a 70°C por 168 h é atribuído à maior concentração de cargas totais resultante da perda dos voláteis,

que foi evidenciada pelos resultados das curvas TGA. O mesmo comportamento é observado nas amostras do Lote 1 com tempo de estocagem de 32 meses.

Ao confrontar os resultados médios das avaliações da perda de volume por desgaste por abrasão dos Lotes 1 e 2 realizadas no ato da entrega de cada Lote, o comportamento esperado seria o melhor desempenho em relação a esta propriedade das amostras do Lote 1 em função da presença de BR na mistura, mas, como já citado, o estado de subvulcanização destas amostras pode ter comprometido esta propriedade mecânica.

Tabela 10. Resultados do ensaio de resistência ao desgaste por abrasão das amostras de solas dos Lotes 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Nomenclatura	Perda de volume por abrasão (mm ³)							Desvio Padrão
			164	169	184	166	181	195	176*	
Lote 1	ato da entrega	1a	164	169	184	166	181	195	176*	12
Lote 1	11	1b	117	116	120	116	113	114	116*	2
Lote 1	32	1c	188	169	174	154	150	170	168*	14
Lote 1	32 (acelerado)	1d	152	152	153	146	132	153	148*	8
Lote 2	ato da entrega	2a	124	129	121	122	125	126	125*	3
Lote 2	21	2b	133	145	134	146	203	201	160*	33
Lote 2	21 (acelerado)	2c	152	140	141	135	148	140	143*	6

(*) resultado médio

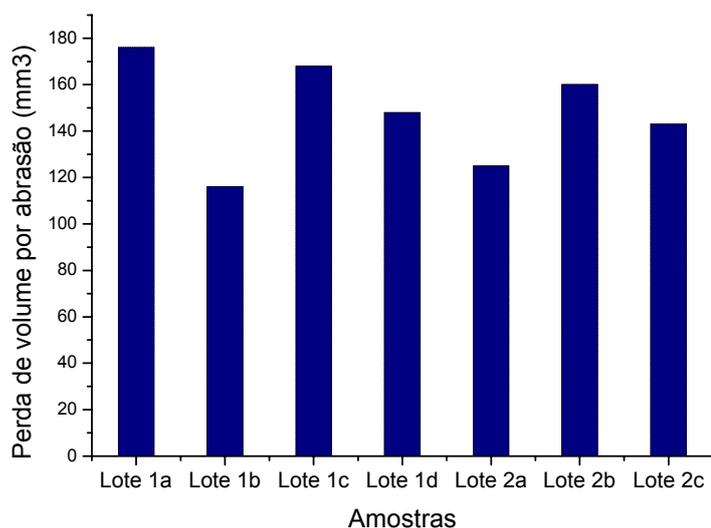


Figura 25. Resistência à abrasão dos Lotes estudados.

4.7. COMPORTAMENTO AO FLEXIONAMENTO CONTÍNUO

Os resultados das avaliações da progressão dos cortes iniciais de 2 mm nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 avaliados no ato da entrega e após diversos estágios de envelhecimento são apresentados na Tabela 11.

Na avaliação das amostras do Lote 1, pode-se observar que as solas não envelhecidas (no ato da entrega) apresentaram melhor desempenho em comparação com as solas com tempo de estocagem. Ao comparar os resultados obtidos para as amostras envelhecidas do Lote 1, foi observada uma melhora dessa propriedade para as amostras com maior tempo de estocagem, 32 meses, e ainda submetidas ao envelhecimento acelerado. Como as ligações polissulfídicas podem rearranjar-se sob tensão, através de quebra dessas ligações fracas ou simples rearranjo, aliviando a tensão aplicada e, com isso, gerando alta resistência mecânica, o melhor desempenho obtido nos ensaios realizados nas amostras que sofreram envelhecimento acelerado pode ser atribuído à formação de ligações cruzadas (GEORGE *et al.*, 1999, PERES *et al.*, 2006).

Nas amostras do Lote 2, foi constatado que as amostras de solas avaliadas no ato da entrega apresentaram resultados inferiores para a resistência ao flexionamento contínuo em relação às amostras envelhecidas no estoque. O comportamento esperado seria o desta propriedade com o envelhecimento, como foi observado nos resultados das avaliações das solas do Lote 2 com tempo de estocagem de 21 meses em comparação com os solados de mesmos tempo de estocagem e submetidos ao envelhecimento acelerado.

Ao confrontar os resultados, após 30.000 flexões, das progressões dos cortes iniciais de 2 mm de comprimento feitos nas amostras de solas dos Lotes 1 e 2 avaliadas, nota-se uma melhoria no desempenho geral das amostras do Lote 2, que pode ser atribuída à modificação da composição com a presença de NR, devida a sua maior elasticidade em relação ao SBR e também ao BR.

Tabela 11. Resultados do ensaio do comportamento ao flexionamento contínuo das amostras de solas dos Lotes 1 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168h.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Progressão (mm)					
		Até 10.000 flexões		Até 20.000 flexões		Até 30.000 flexões	
		Pé direito	Pé esquerdo	Pé direito	Pé esquerdo	Pé direito	Pé esquerdo
Lote 1	ato da entrega	10,0	2,0	84,0	4,1	110,0 (quebra total do solado)	4,7
Lote 1	11	110,0 (quebra total do solado)	56	---	110,0 (quebra total do solado)	---	---
Lote 1	32	110,0 (quebra total do solado)	26	---	110,0 (quebra total do solado)	---	---
Lote 1	32 (acelerado)	2,4	4,1	5,5	7,5	8,3	11,0
Lote 2	ato da entrega	1,8	1,6	6,6	2,3	8,8	110,0 (quebra total do solado)
Lote 2	21	1,0	35,0	2,1	56,0	3,4	110,0 (quebra total do solado)
Lote 2	21 (acelerado)	sem progressão	sem progressão	sem progressão	2,5	1,0	4,8

4.8. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO NA RUPTURA

As propriedades mecânicas não são apenas funções da densidade de ligações cruzadas, mas também podem ser afetadas pela quantidade de carga, pelo tipo de ligação cruzada e de polímero (CORAN apud MENEZES, 2002).

As amostras de solas dos Lotes 1 e 2 foram submetidas ao teste de resistência à tração, que foi avaliado pela carga aplicada ao material por unidade de área no momento da ruptura e os resultados são apresentados na Tabela 12 e nas Figuras 26 a 29. A grande dispersão nos resultados, principalmente nas amostras do Lote 2, deve-se à grande irregularidade dos corpos de prova, como explicado no item 3.2.9.

Nas amostras do Lote 1, pode-se observar que o decréscimo do resultado médio da resistência à tensão na ruptura de 7,5 MPa para 6,5 MPa, respectivamente, para as amostras com tempo de estocagem de 30 meses e com o mesmo tempo de estocagem e ainda submetidas ao envelhecimento acelerado. O resultado médio encontrado para o alongamento na ruptura das amostras também foi reduzido com o

envelhecimento acelerado e passou de 282,5% para 222,1%. A queda da resistência à tração e alongamento na ruptura após envelhecimento acelerado das solas do Lote 1 pode ser associada a perda de plastificante ao processo termoxidativo do elastômero, evidenciado pelo aumento do teor de resíduos de 4% para 6%, constatado pelos resultados de TGA. Pelo ensaio de inchamento, o maior aumento de volume observado nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado pode ser associado a maior densidade de ligações cruzadas mono e dissulfídicas que são difíceis de troca, rearranjo ou ruptura para permite aliviar a tensão sem quebra da cadeia principal (PERES *et al.*, 2006), formadas pela ação do calor durante prolongado tempo de exposição (168 h).

Em relação às amostras do Lote 2, foram obtidos os resultados médios de 9,2 MPa para a resistência à tensão na ruptura e de 410,2% para o alongamento na ruptura das amostras com tempo de estocagem de 19 meses e, para as amostra com mesmo tempo de estocagem e submetidas ao envelhecimento acelerado, a resistência à tensão na ruptura encontrada foi 8,5 MPa e 359,8% para o alongamento na ruptura. A avaliação da densidade de ligações cruzadas realizada pelo ensaio de inchamento indica que praticamente não houve redução no teor de ligações cruzadas nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado.

As misturas com borracha são freqüentemente usadas para se conseguir o balanço das propriedades desejadas. As borrachas de SBR têm maior desempenho em comparação com as BR, com relação a resistência à tração. Nas misturas dos dois elastômeros os valores desta propriedade são intermediários e dependentes da proporção de cada um deles na mistura (ALCANTARA *et al.*, 2004). A borracha natural (NR) apresenta excelente resistência à tração, mesmo na ausência de cargas reforçadoras como o negro de fumo, por causa de sua característica de ser cristalizável sob tração (VISCONTI *et al.*, 2001)

Ao comparar os resultados de resistência à tração e ao alongamento na ruptura das amostras do Lote 1 em relação ao Lote2, nota-se que as amostras do Lote 2 apresentaram melhor desempenho, que pode ser atribuído à presença de NR na sua composição, uma vez que esta borrcha quando submetida .

Nem sempre a composição com melhor resistência à tração apresenta também melhor resistência ao rasgamento, pois estas propriedades são função da quantidade ótima de carga, a qual não é necessariamente a mesma para as diferentes propriedades (SIQUEIRA, 2001). A dispersão destas cargas na matriz polimérica deverá ser observada e, neste trabalho, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 12. Propriedades mecânicas das amostras de solas do Lote 1 e 2 com diversos tempos de envelhecimento no estoque e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h.

Amostra	Tempo de envelhecimento (meses)	Tensão na ruptura* (MPa)	Desvio Padrão	Alongamento na ruptura* (%)	Desvio Padrão
Lote 1	30	7,5	1,3	282,5	27,1
Lote 1	30 (acelerado)	6,5	1,1	222,1	24,4
Lote 2	19	9,2	1,3	410,2	83,3
Lote 2	19 (acelerado)	8,5	1,0	359,8	59,9

(*) resultado médio

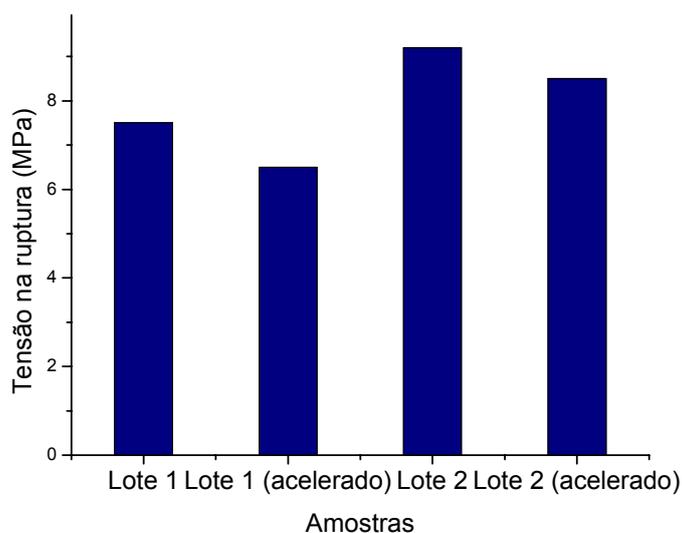


Figura 26. Tensão na ruptura dos Lotes estudados.

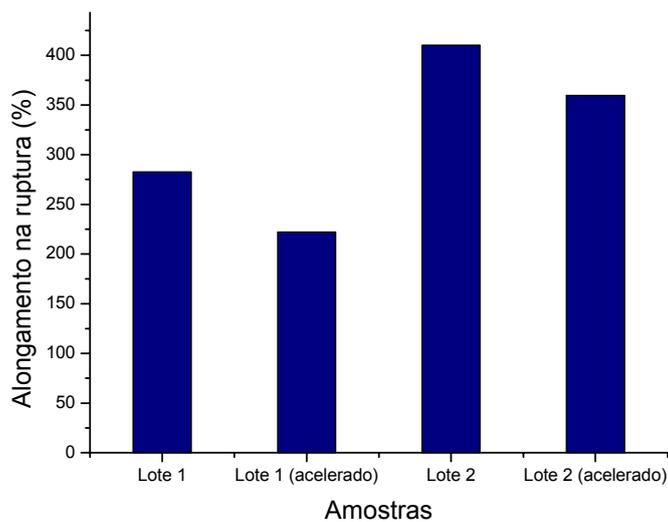


Figura 27. Alongamento na ruptura dos Lotes estudados.

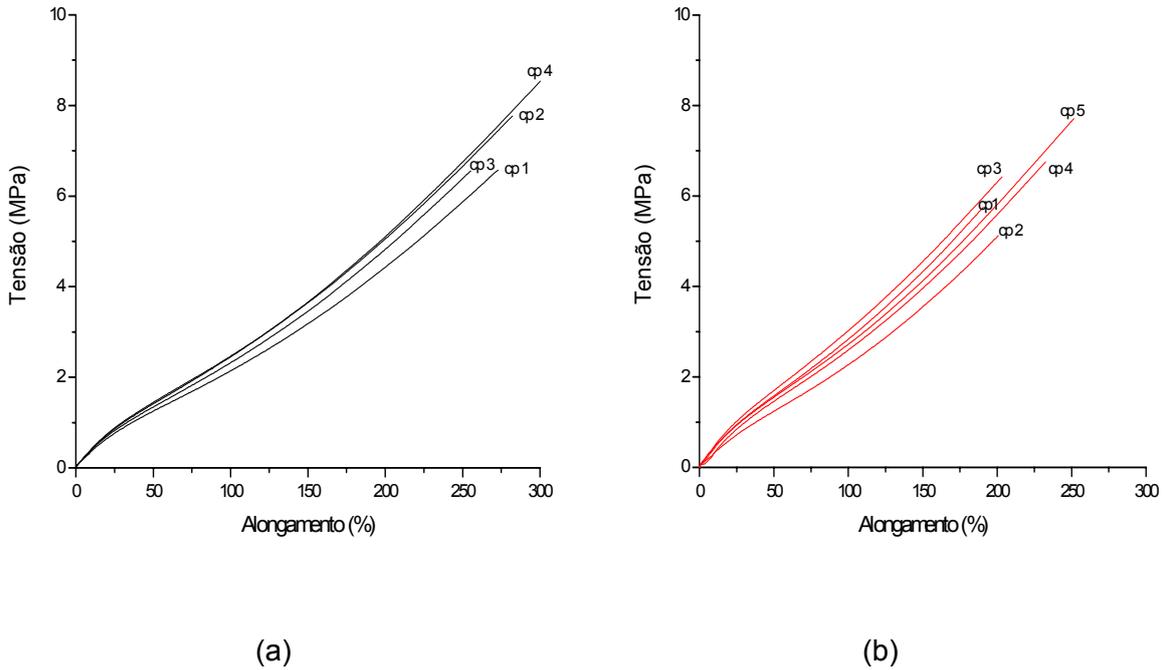


Figura 28. Curvas tensão versus alongamento na ruptura das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 30 meses (a) e com tempo de estocagem de 30 meses e após envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (b).

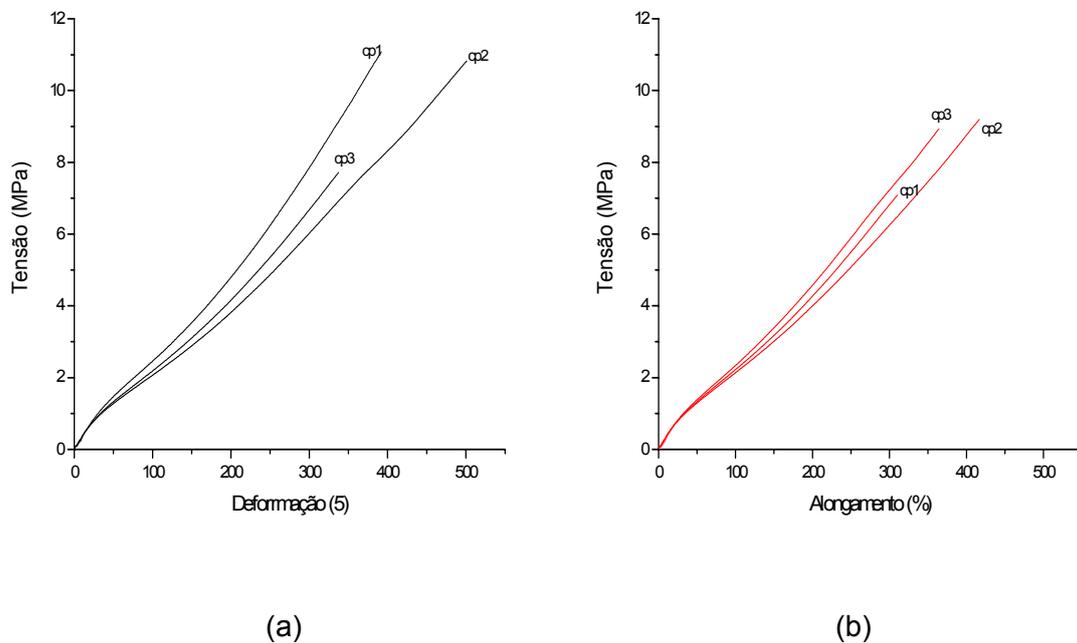


Figura 29. Curvas tensão versus alongamento na ruptura das amostras de solas do Lote 2 com tempo de estocagem de 19 meses (a) e com tempo de estocagem de 19 meses e envelhecimento acelerado a 70°C por 168 h (b).

4.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido amplamente usada para estudar, entre muitos aspectos, a superfície de fratura de polímeros. Estas fraturas podem ser obtidas por meio de ensaios mecânicos padrão, ou por fraturas reais, ocorridas durante o uso do artefato. A técnica é utilizada para analisar fatores como tamanho, distribuição e adesão das partículas de carga na matriz polimérica, e ainda relacionar o comportamento mecânico do material com a sua estrutura (ZINE, 2005).

O envelhecimento acelerado determina a estabilidade das composições elastoméricas aos efeitos da oxidação. Não existe uma correlação exata entre a taxa de deteriorização obtida e a vida útil do artefato quando em serviço, uma vez que depende das condições de exposição ao calor, luz e ar. Os resultados devem ser considerados como elemento de comparação entre as diferentes composições ensaiadas (VIEIRA, 1994).

A Figura 30 mostra as micrografias de MEV das superfícies que receberam os cortes iniciais para o ensaio de flexão das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 11 meses e lote 2 no ato da entrega, respectivamente. Pode ser observado que as ambas as amostras apresentam aspecto semelhante – uma morfologia compacta e a presença de pequenas partículas dispersas na superfície.

A análise com maiores aumentos feitos em MEV (Figura 31) permitiu detectar a existência de um maior número destas pequenas partículas distribuídas na matriz das amostras de solas do Lote 1 em comparação com as amostras de solas do lote 2, resultante, provavelmente, de uma homogeneização deficiente de aditivos de vulcanização (VISCONTI *et al.*, 2001). Estas partículas podem funcionar como concentrados de tensão, reduzindo a resistência mecânica do material, evidenciada pelos resultados do ensaio de flexionamento contínuo, em que ocorreu, após 10.000 e 20.000 flexões, quebra total das solas do pé direito e do pé esquerdo, respectivamente.

As Figuras 32-37 apresentam as superfícies de fratura das amostras de solas submetidas ao ensaio de resistência à tração, antes e após envelhecimento acelerado.

Nas Figuras 32 a 34, observa-se que a topografia das superfícies de fratura varia de um aspecto liso nas amostras dos Lotes 1 e 2 antes do envelhecimento acelerado, de natureza borrachosa, para uma aparência rugosa nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado. O aumento na rugosidade superficial e no número de partículas indica que o processo de propagação da fratura está ocorrendo com menor dissipação de energia (JUNGER, 2007).

Pela Figura 35, é possível constatar que as amostras de solas dos lotes 1 e 2 submetidas ao envelhecimento acelerado apresentaram superfícies de fratura mais planas e com presença de trincas, o que caracteriza uma fratura do tipo frágil.

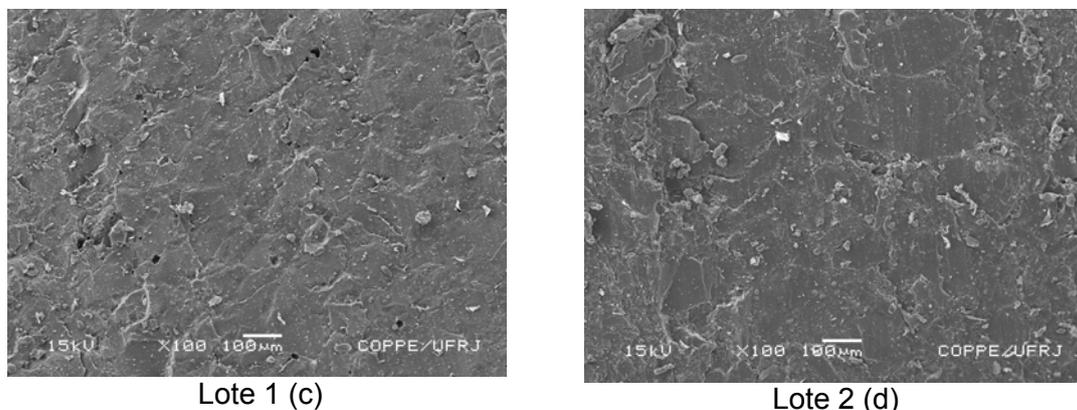


Figura 30. MEV das superfícies que receberam os cortes iniciais para o ensaio de flexão das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 11 meses (a), (c); e Lote 2 no ato da entrega (b) e (d), com diversos aumentos.

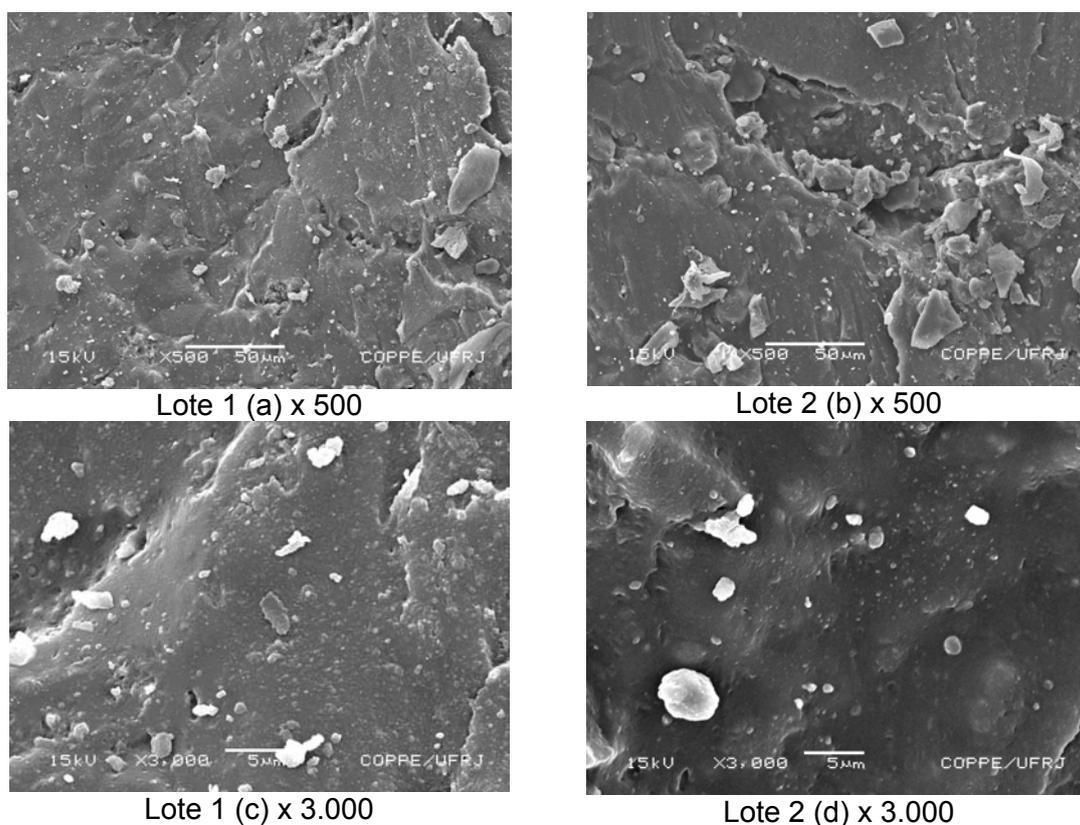
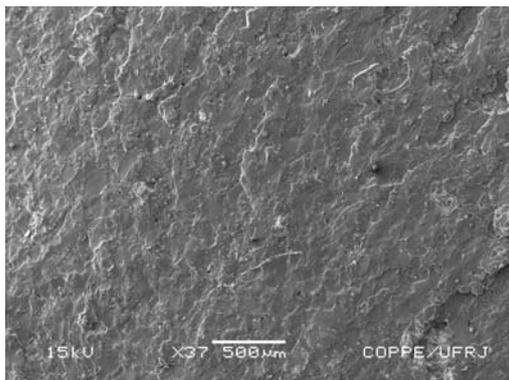
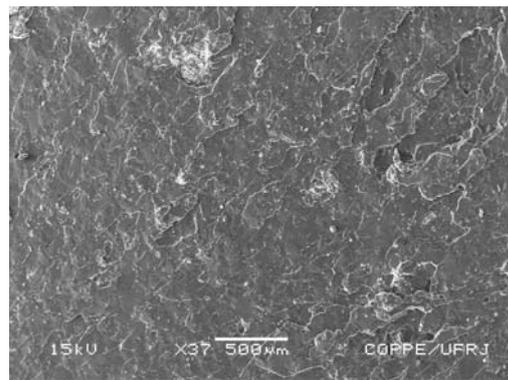


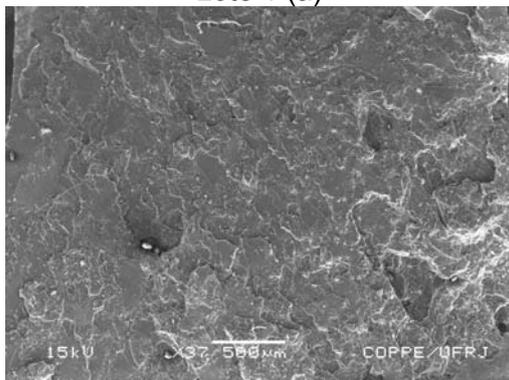
Figura 31. MEV das superfícies que receberam os cortes iniciais para o ensaio de flexão das amostras de solas do Lote 1 com tempo de estocagem de 11 meses (a), (c); e Lote 2 no ato da entrega (b) e (d), com diversos aumentos.



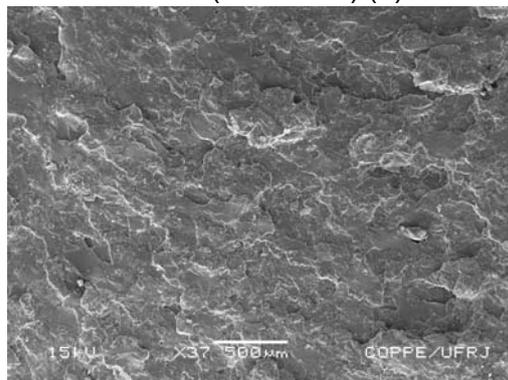
Lote 1 (a)



Lote 1 (acelerado) (b)

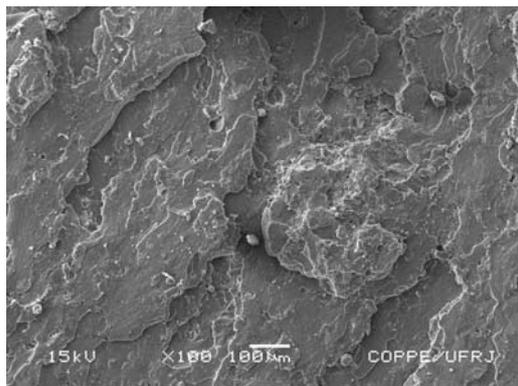


Lote 2 (c)

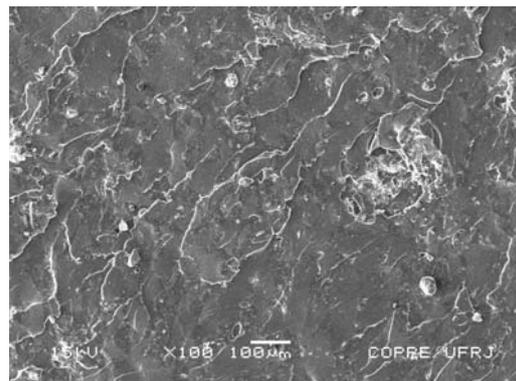


Lote 2 (acelerado) (d)

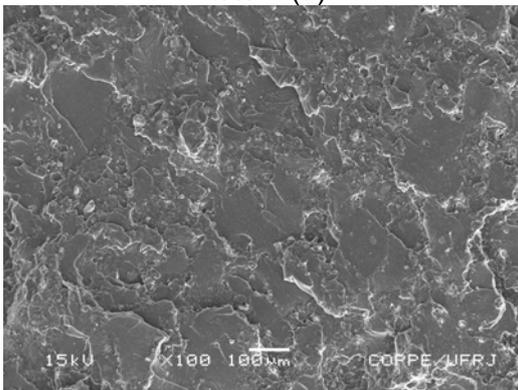
Figura 32. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 37 vezes.



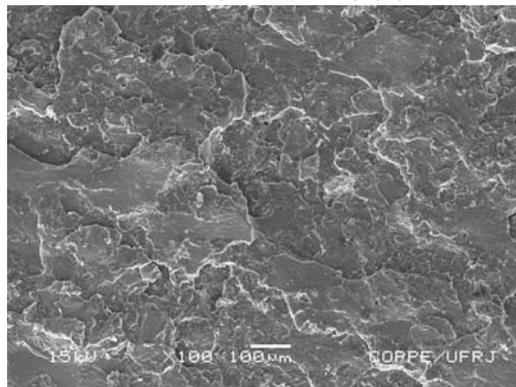
Lote 1 (a)



Lote 1 (acelerado) (b)

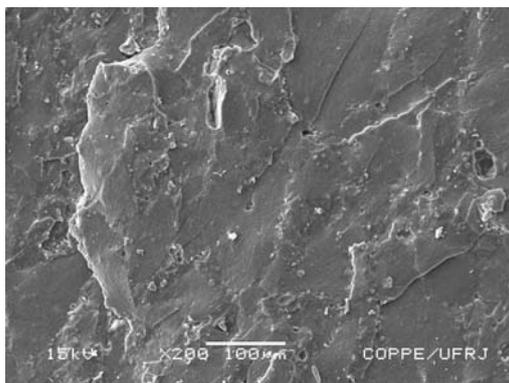


Lote 2 (c)

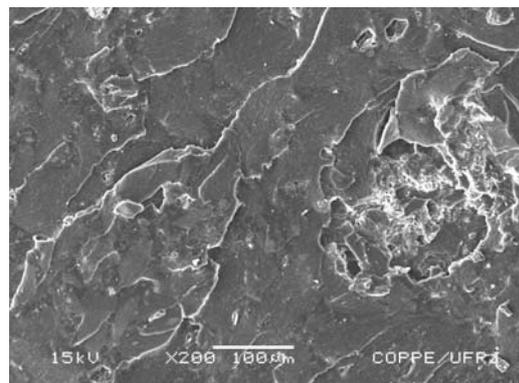


Lote 2 (acelerado) (d)

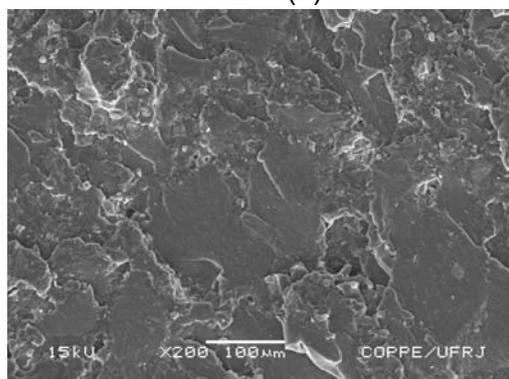
Figura 33. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 100 vezes.



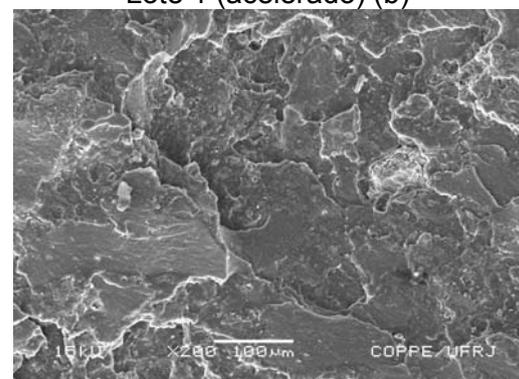
Lote 1 (a)



Lote 1 (acelerado) (b)

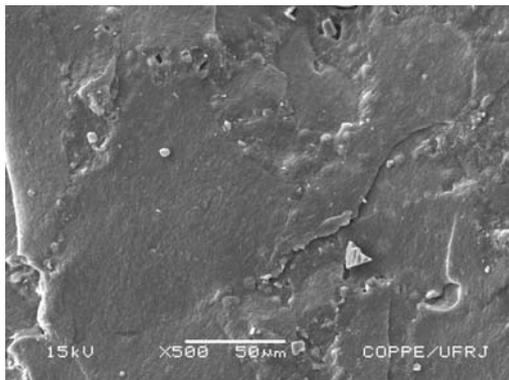


Lote 2 (c)

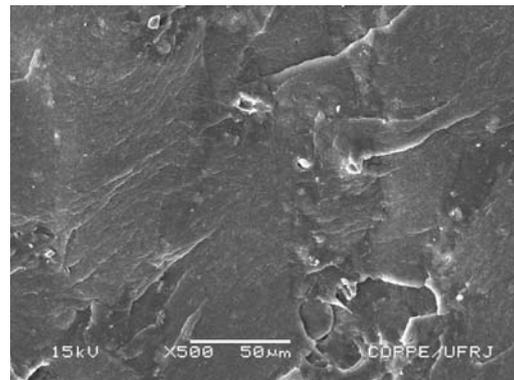


Lote 2 (acelerado) (d)

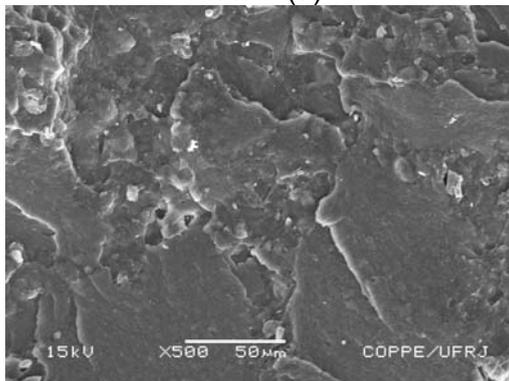
Figura 34. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 200 vezes.



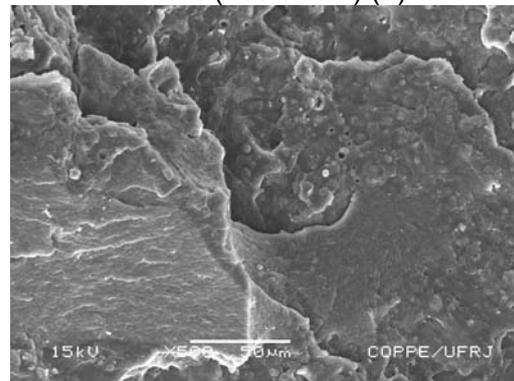
Lote 1 (a)



Lote 1 (acelerado) (b)

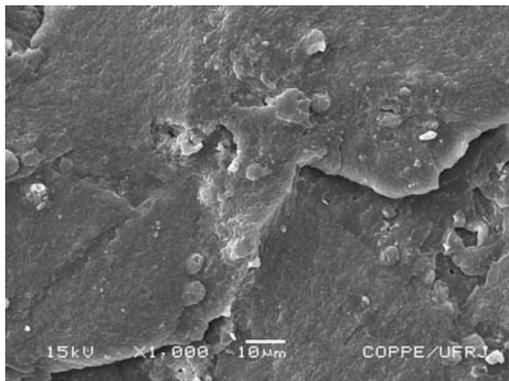


Lote 2 (c)

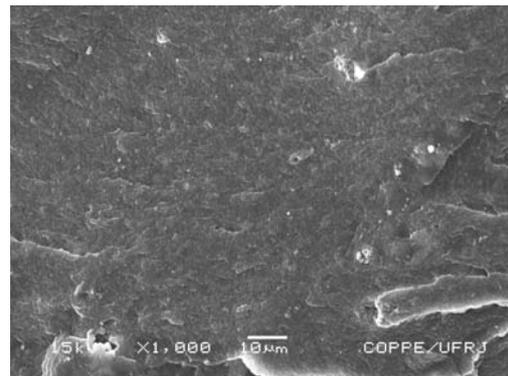


Lote 2 (acelerado) (d)

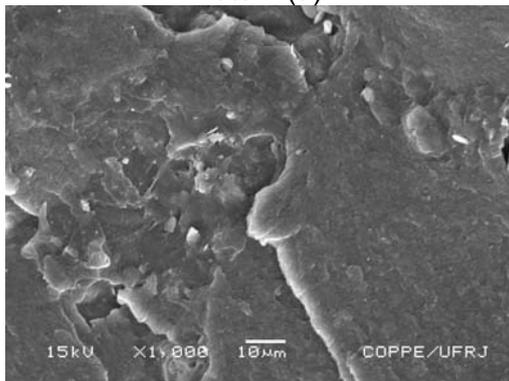
Figura 35. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 500 vezes.



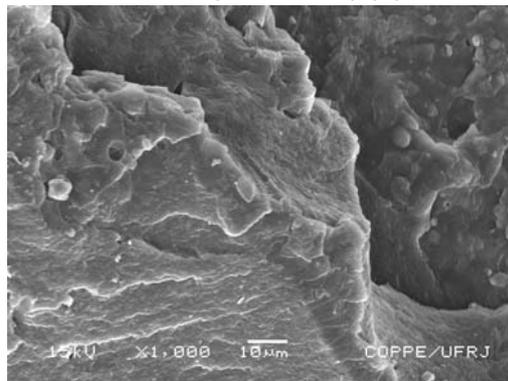
Lote 1 (a)



Lote 1 (acelerado) (b)

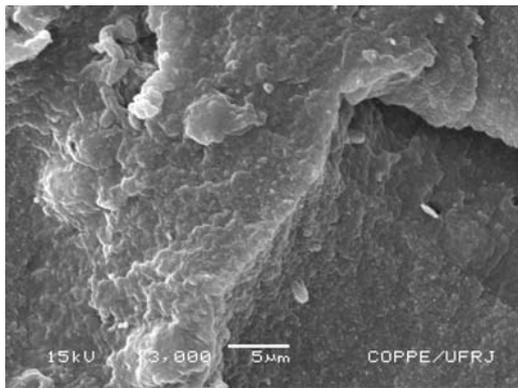


Lote 2 (c)

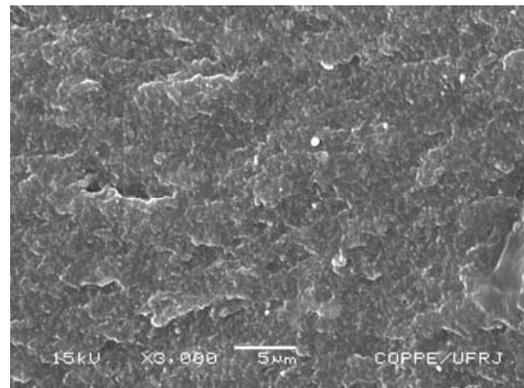


Lote 2 (acelerado) (d)

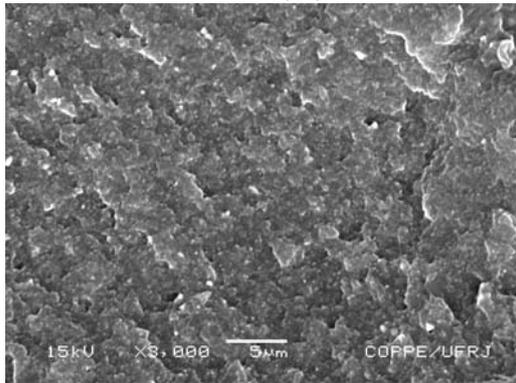
Figura 36. MEV das superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 1.000 vezes.



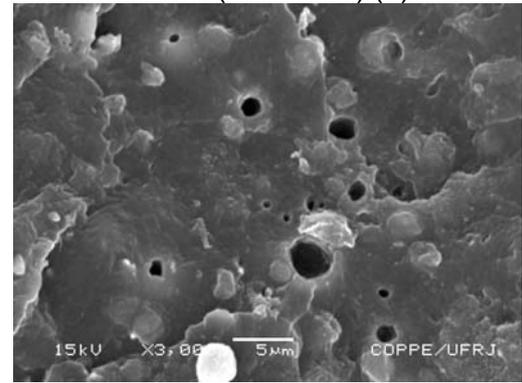
Lote 1 (a)



Lote 1 (acelerado) (b)



Lote 2 (c)



Lote 2 (acelerado) (d)

Figura 37. Microscopias eletrônicas de varredura obtidas para as superfícies de fratura das amostras de solas do lote 1 após 30 meses de estocagem (a) e (b), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, e lote 2 após 19 meses de estocagem (c) e (d), antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente, aumento de 3.000 vezes.

5. CONCLUSÕES

- As análises por FT-IR permitiram identificar, nas composições das borrachas empregadas nas solas do Lote 1 e 2, a presença de BR e NR, respectivamente.
- Houve aumento significativo da temperatura de transição vítrea (T_g) para ambos os Lotes, atribuído ao envelhecimento, possivelmente devido à oxidação nos pontos de insaturação na cadeia polimérica.
- Pelas avaliações por TGA, nas amostras do Lote 1, foi possível constatar a perda o teor de produtos de baixo peso molecular e a aumento na concentração de resíduos com o envelhecimento do material.
- Os ensaios de tração mostraram queda nas propriedades mecânicas das solas dos Lotes 1 e 2 com o envelhecimento acelerado. A maior rugosidade nas superfícies da fratura das solas dos Lotes mais envelhecidos constatadas pelas micrografias, indica que o processo de propagação da fratura ocorreu com menor dissipação de energia, nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado. Estes resultados apontam para a grande suscetibilidade das solas de ambos os Lotes, ainda mais pronunciada nas solas do Lote 1, à deterioração caso permanecem por mais tempo estocados nos paióis do DepFMRJ. Conseqüentemente, no intuito de minimizar este problema, há a necessidade de proceder a distribuição imediata destes sapatos. Cabe ressaltar que há necessidade da MB reavaliar a política de estoque adotada de manter calçados armazenados por um período de doze meses. É preciso também estudar alterações nos processos de compras, a fim de permitir que os fornecedores façam entregas parceladas em função das necessidades semestrais de abastecimento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Envelhecimento acelerado das amostras no ato da entrega por tempos mais longos (superiores à 168 horas), com posterior avaliação de degradação e propriedades mecânicas, a temperaturas mais altas que 70°C;
- Avaliar as solas de SBR dos coturnos do estoque do DepFMRJ;
- Realizar análises por Cromatografia por Exclusão de Tamanho para avaliar a variação da massa molecular do material das solas em função de seu envelhecimento;
- Verificar o comportamento das amostras das solas antes e após envelhecimento acelerado por testes de dureza;
- Complementar a análise com testes de fadiga para medir o comportamento dos materiais dos sistemas poliméricos das solas com a aplicação de forças periódicas;
- Realizar análise termodinâmico-mecânica para evidenciar o emprego de BR no Lote 1 pelo estudo da temperatura de transição vítrea característica do mesmo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, A.F., NUNES, R.C., VISCONTE, L.L.Y., 2004, “Misturas BR/SBR: propriedades mecânicas em função do modo de preparo”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 4, pp. 279-282.

ANTONIA, A.C.D., MARTINS, M.A., MORENO, R.M.B. et al., 2006 “Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, pp. 239-245.

ASTM D 297: *Standard test methods for rubber products: chemical analysis*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2000.

ASTM D 3677-00: *Standard test methods for rubber: identification by infrared spectrophotometry*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1995.

ASTM D 3418-03: *Standard Test Method for Transition Temperature for Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM D 471-98: *Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids*. American Society for Testing and Materials, 1998.

ASTM D 412-98a: *Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers - tension*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2002.

ASTM D 6370: *Standard test methods for rubber: compositional analysis by thermogravimetry TGA*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1999.

BARLOW, F.W., 1993, *Rubber Compounding: principles, material and techniques*, New York , Marcel Dekker.

BASF, Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/Empresas/Basf.htm#solados> (2007).

BHOWMICK, A.K., HALL, M.M., 1994, *Rubber Products Manufacturing” Technology*, New York, Marcel Dekker.

BORRELY, D.F., 2002, *Estudo comparativo de degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto*. Tese de M.Sc., Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil.

BRYDSON, J.A., 1995, *Rubber material and their compounds.*, London - New York, Elsevier Applied Science.

CABALLERO, J.A., CONESA, J.A., MARTÍN-GULLÓN, I. et al., 2005, “Kinetic study of pyrolysis of neoprene”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, pp. 231-237.

CHAUDHARI, C.V., BHARDWAJ, Y.K., PATIL, N.D. et al., 2005, “Radiation-induced vulcanisation of natural rubber latex in presence of styrene-butadiene rubber latex”, *Radiation Physics and Chemistry*. v. 72 , pp. 613-618.

CHAWLA, K. K., 1987, *Composite materials – science and engineering*, New York, Springer – Verlag.

CHEREMISINOFF, N.P., 1987, *Polymer Mixing and Extrusion Technology*, New York, Marcel Dekker.

CORREIA, D. Z., 2006, *Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo*. Teses de D.Sc., Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CUI, H., Yang, J., Liu, Z., 1999, “Thermogravimetric analysis of two Chinese used tired”, *Thermochimica Acta*, v. 333, pp. 173-175.

DIN 53508: Envelhecimento acelerado de borracha. Deutsches Intitut für Normung, Alemanha, 2000.

DIN 53516: Resistência ao desgaste por abrasão de solas, perda de volume. Deutsches Intitut für Normung, Alemanha, 1987.

DIN 53543: Comportamento ao flexionamento contínuo de solas. Deutsches Intitut für Normung, Alemanha, 1979.

DUTRA R.C.L., DINIZ, M.F., RIBEIRO, A.P., 2004, “Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 5, pp. 334-338.

FERNÁNDEZ- BERRIDI, M.J., GONZÁLEZ, N., MUGICA, A., et al., 2006, “Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR”, *Thermochimica Acta*, v. 444, pp. 65-70.

FINDIK, F., YILMAZ, R., KÖKSAL, T., 2004, “Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers”, *Materials and Design*, v. 25, pp. 269–276.

GEORGE, S.C., KNORGEN, M., THOMASA, S., 1999, “Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 163, pp. 1-17.

GUNASEKARAN, S., NATARAJAN, R. K., KALA, A., 2007, “FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A*.

ITAMI, S., SCHMITT, M. KUNIVOSCHI, V. et al. “Matéria Técnica: Antioxidantes”: Disponível em <http://www.borrachaatual.com.br> (2007).

JUNGER, D.F.C., 2007, *Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos*. Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LE, H.H., ILISCH, S., RADUSH, H.J., 2005, *Online electrical conductivity – A method for monitoring and characterizing the mixing process of carbon black filled rubber compounds*, Institute of Materials Science and Polymer Engeneering Martin Luther University.

LEE, Y.S., LEE, W., CHO, S. et al., 2007, “Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: a model study on NR/SBR/BR system”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, pp. 85-94.

LIDE, D.R., 1995, *Handbook of chemistry and physics*. 76 th, v. 15.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, 2001, *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

MANO, E. B., 1987, “Série Macromoléculas”, *IMA-Publicações*, v.1, pp. 16-30.

MANO, E. B., MENDES, L. C., 1999, *Introdução à Polímeros*, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda.

MANO, E.B., 2000, *Polímeros como materiais de engenharia*, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda.

MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTI, L. L.Y., 2002, “Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 3, pp. 147-1525.

MARZOCCA, A.J., 2007, “Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 2682–2689.

MOHANRAJ, G.T., VIKRAM, T., SHANMUGHARAJ, A.M. et al., 2006, “Kinetics of thermal degradation and thermo-oxidative degradation of conductive styrene-butadiene rubber-carbon black composites”, *Journal of Materials Science*, v. 42, pp. 4777-4789.

MONTENEGRO, R.S.P.; PAN, S.S.K. Panorama do setor de borrachas. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/borrach2.pdf> (2007).

MORENO, R.M.B., MATTOSO, L.H.C., 2006, “Monitoramento e avaliação da borracha natural crua utilizando a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, pp. 235-238.

NUNES, D.S.S., MELLO, I.L., 2005, “Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, pp. 296-305.

OHM, B., 2004, "Antioxidants improve heat resistance of polymers", *Rubber & Plastic*, pp. 16-20.

PARK, J.W., OH, S.C., LEE, H.P. et al., 2000, "A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method", *Polymer Degradation and Stability*, v. 67, pp. 535-540.

PARK, S., SEO, M., NAH, C., 2005, "Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 291, pp. 229–235.

PERES, A.C.C., LOPES, L.M.A., Visconti, L.L.Y. et al., 2006, "Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n° 1, pp. 61-65.

PETROFLEX, Disponível em http://www.petroflex.com.br/perfil_borracha.htm (2007).

PLAYTEX, Disponível em: http://www.cadi.com.br/News_detalhes.asp?codigo=56 (2007).

RADHAKRISHNAN, C.K., ALEX, R., UNNIKRISHNAN, G., 2006, "Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends", *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 902-910.

RAY, S., RAY, S.K., 2006, "Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked rubber membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 270, pp. 132–145.

ROCHA, T.C.J., SOARES, B.G., COUTINHO, F.M.B. et al., 2005, "Efeito de Doadores de Elétrons na Polimerização de Butadieno com Catalisadores à Base de Neodímio", *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, pp. 39-45.

SALGUEIROA, W., SOMOZAAA, A. MARZOCCAB, A.J., et al., 2007, "Evolution of the crosslink structure in the elastomers NR and SBR", *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, pp. 142–145.

SANCHES, N.B., DINIZ, M.F., REIS, T.B. et al., 2006, "Avaliação do uso de técnicas PIR-G/FT-IR para caracterização de elastômeros", *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, pp. 211-216.

SANCHES, N.B., DINIZ, M.F., REIS, T.B. et al., 2006, "Avaliação do uso de técnicas PIR-G/FT-IR para caracterização de elastômeros", *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, pp. 211-216.

SANCHEZ, E.M.S., FERREIRA, M.M.C., FELISBERTI, M.I., 1999, "Avaliação do uso de técnicas PIR-G/FT-IR para caracterização de elastômeros", *Polímeros Ciência e Tecnologia*, pp. 116-122.

SCOTT, G., 1995, "Initiation processes in polymer degradation", *Polymer Degradation and Stability*, v. 48, pp. 315-324.

SHEEHAN, C.J., BISIO, A.L., 1966, "Polymer/solvent interaction parameters". *Rubber Chemistry and Technology*, v. 39, n.1, pp. 150-191.

SIQUEIRA, B.G., VISCONTI, L.L.Y., NUNES, R.C.R., 2001, "Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/ negro de fumo/ hidróxido de alumínio", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, nº 2, pp. 89-93.

SIRQUEIRA, S., 2005, *Estudo de Propriedades Mecânicas e Reológicas de Misturas de Borracha Natural e EPDM: Efeito da Compatibilização*. Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TEDESCO, A., PIEROZAN, N. J., SANTIN, C. K., "Matéria Técnica: Contribuição do TGA para análise quantitativa em compostos de NR/SBR": Disponível em: <http://www.borrachaatual.com.br> (2007).

TORMENTO, L. C., V., "Matéria Técnica: Elastômeros para calçados". Disponível em: <http://www.borrachaatual.com.br> (2007).

VIEGAS, C., "Elastômeros", *Plásticos em Revista*, pp. 52-64, agosto 2003.

VIEIRA, A., 1994, *Compósitos elastoméricos de borracha natural e polibutadieno com carga celulósica*. Tese de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VISCONTI, L.L.Y., MARTINS, A. F., NUNES, R.C.R., 2001, "Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, nº 2, pp. 76-81.

WILLIAMS, P.T., BESLER, S., 1995, "Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components", *Fuel*, v. 74, n. 9, pp. 1277-1283.

ZINE, C.L.G., 2005, *Borracha natural (NR) e elastômero de butadieno-estireno (SBR) em misturas elastoméricas: modos de preparação e propriedades*. Tese de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.