

**UNIVERSIDADE FEEVALE**

**JAQUELINE MICHAELSEN**

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE ANTIOZONANTES EM BORRACHA EXPANDIDA  
PARA FABRICAÇÃO DE CHINELOS**

Novo Hamburgo

2012

**JAQUELINE MICHAELSEN**

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE ANTIOZONANTES EM BORRACHA EXPANDIDA  
PARA FABRICAÇÃO DE CHINELOS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Industrial Química, Habilitação  
em Desenvolvimento de Matérias Primas,  
pela Universidade Feevale.

**Orientadora: Profª Drª Vanusca Dalosto Jahno**

Novo Hamburgo

2012

## JAQUELINE MICHAELSEN

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química, com título **Avaliação da adição de antiozonantes em borracha expandida para fabricação de chinelos**, submetido ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito necessário para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química – Habilitação em Desenvolvimento de Matérias Primas.

Avaliado por:

---

Professora Orientadora Dr<sup>a</sup> Vanusca Dalosto Jahno  
Universidade Feevale

---

Professora Dr<sup>a</sup> Viviane de Lima  
Banca Examinadora - Universidade Feevale

---

Professor Dr<sup>o</sup> Fabrício Celso  
Banca Examinadora – Universidade Feevale

---

Professor Marco Antônio da Silva  
Banca Examinadora – Consultoria Química Lavoisier

Novo Hamburgo, 31 de outubro de 2012.

Dedico este trabalho a minha mãe Norma, que sempre esteve ao meu lado, me orientando e apoiando na busca pela realização deste sonho. Muito obrigada pelo apoio ao longo desta etapa.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus que sempre renovou minhas forças para que nunca desistisse desta jornada.

Agradeço a minha família, minha mãe Norma e meu irmão Gabriel pelo apoio e compreensão nos tantos momentos que não pude estar presente. Agradeço também ao meu namorado Moisés pelo carinho e companheirismo durante os anos desta trajetória.

Também agradeço aos colegas e a gerência da empresa Joaneta pela disponibilidade e dedicação na realização deste trabalho. Agradeço ao meu consultor Prof<sup>o</sup>. Marco Antônio da Silva pelo apoio e orientação.

Um agradecimento especial a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Vanusca Dalosto Jahno. Muito obrigada por sua dedicação e disponibilidade, sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho.

Meu muito obrigado a todos vocês.

“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

## RESUMO

A comercialização de artefatos de borracha na forma expandida para a fabricação de chinelos exige algumas propriedades de relevante importância para garantir a qualidade do produto final, entre as principais está a resistência ao ozônio. Como a maioria dos elastômeros utilizados na fabricação desse tipo de artefato não possui boa resistência ao ozônio é necessário adicionar à formulação um aditivo que faça essa proteção. O objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência de alguns aditivos frequentemente comercializados com a finalidade de proteger a borracha da degradação por ozônio. Foi utilizada uma mesma composição, testando diferentes antiozonantes mantendo a mesma quantidade deles na formulação. Cada amostra foi analisada de forma comparativa com a amostra sem o aditivo antiozonante através dos testes de densidade, abrasão, envelhecimento acelerado em estufa de calor e em estufa de ozônio, infravermelho e MEV. O resultado mais significativo foi o teste de envelhecimento acelerado em estufa de ozônio, que aprovou duas amostras, 1 e 8, pois não apresentaram fendilamentos a olho nu. Através dos resultados de MEV foi possível observar pequenas microfissuras na amostra 8. Sendo assim, apenas a amostra 1 foi aprovada tecnicamente em todos os testes realizados. Além disso, a mesma amostra também apresentou um custo relativamente baixo, o que contribuiu para a aprovação total da amostra 1 como aditivo antiozonante para chinelos expandidos de borracha.

**PALAVRAS-CHAVE:** Borracha expandida, ozônio, antiozonante.

## **ABSTRACT**

The commercialization of expanded rubber products to manufacture flip flops requires some properties of relevant importance to ensure quality to the final product, among them is the ozone resistance. As most elastomers used in the manufacturing of this kind of articles do not have a good ozone resistance, the use of an additive in the formulation to give this protection is necessary. The purpose of the present study was to evaluate the efficiency of some additives from the market to protect rubber against ozone attack. During the tests the same composition was used, always testing the same amount of antiozonant additive, varying only the samples. Each sample was comparatively analyzed to the antiozonant-free sample using tests of density, abrasion, accelerated ageing in ageing oven and ozone ageing oven, infrared and scanning electron microscopy (SEM). The most significant result was the accelerated ageing test in ozone ageing oven that approves two samples, sample 1 and sample 8, which do not show cracks to the unaided eye. Through the results of the SEM it is possible to detect micro-cracks in sample 8. Therefore, only sample 1 was technically approved in all the testes performed. Furthermore, the sample also has a relatively low cost, which contributes to the approval of sample 1 as an antiozonant additive for expanded rubber flip-flops.

**Key-words:** expanded rubber, ozone, antiozonant.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Macromolécula de borracha não vulcanizada. ....	20
Figura 2: Macromolécula de borracha vulcanizada. ....	21
Figura 3: Esquema de um processo de vulcanização por enxofre. ....	25
Figura 4: Curva reométrica. ....	26
Figura 5: Decomposição dos ozonídeos. ....	31
Figura 6: Devolução de clientes com fissuras visíveis a olho nu. ....	32
Figura 7: Esquema de um misturador interno tipo <i>Banbury</i> . ....	36
Figura 8: Representação esquemática do aparelho de ensaio para teste de abrasão de acordo com a Norma DIN 53516. ....	39
Figura 9: Foto de teste de envelhecimento, Teste 1. ....	46
Figura 10: Foto do teste de envelhecimento, Teste 2. ....	47
Figura 11: Foto do teste de envelhecimento, Teste 3. ....	48
Figura 12: Foto do teste de envelhecimento, Teste 7. ....	48
Figura 13: Foto do teste de envelhecimento, Teste 8. ....	49
Figura 14: Foto do teste de envelhecimento, Teste 9. ....	50
Figura 15: Espectros dos testes 1 (azul médio), 2 (rosa), 3 (verde), 7 (rosa velho), 8 (roxo) e 9 (azul escuro). ....	51
Figura 16: Micrografia do Teste 1 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x) ....	52
Figura 17: Micrografia do teste 2 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x) ....	53
Figura 18: Micrografia do teste 3 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x) ....	53

Figura 19: Micrografia do teste 7 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x) .....	54
Figura 20: Micrografia do teste 8 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x) .....	54
Figura 21: Micrografia do teste 9 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x) .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos elastômeros.....	22
Tabela 2: Formulação utilizada .....	34
Tabela 3: Dosagens utilizadas de antiozonantes nas amostras.....	35
Tabela 4: Resultados de resistência ao ozônio.....	50

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Teste de densidade das amostras de chinelos expandidos.....	43
Gráfico 2: Teste de abrasão das amostras das chinelos expandidos. ....	44
Gráfico 3: Teste de encolhimento das amostras de chinelos expandidos.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância total atenuada
B30	Copolímero de butadieno e estireno produzido por polimerização em solução com catalisador do tipo alquil lítio
BR	Borracha de poli(butadieno)
CBS	N-ciclohexil, 2-benzotiazol, sulfenamida
cm	Centímetro
DCBS	N,N-diciclohexil, 2-benzotiazol, sulfenamida
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DOTG	di-o-toluilguanidina
DPG	1,3-difenilguanidina
HMT	Hexametilenotetramina
MBS	N-oxidietileno, 2-benzotiazol, sulfenamida
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MBTS	Dissulfeto de bis(2,2'-benzotiazol)
MBTzn	Sal de zinco de 2-mercaptobenzotiazol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mg	Miligrama
NOBS	N-oxidietileno, 2-benzotiazol, sulfenamida (MBS)
NR	Borracha natural
PEG4000	Polietilenoglicol 4000
PHR	Partes por cem de borracha
pphm	Partes por cem milhões

SeZn	Seleneto de zinco
SBR	Copolímero de estireno-butadieno
TBBS	N-terciobutil, 2-benzotiazol, sulfenamida
TETD	Dissulfeto de tetraetiltiuram
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
TMTM	Monossulfeto de tetrametiltiuram
UV	Radiação ultravioleta
ZDBC	Dibutilditiocarbamato de zinco
ZDEC	Dietilditiocarbamato de zinco
ZDMC	Dimetilditiocarbamato de zinco

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>18</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>18</b>
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
1.1 BORRACHA .....	19
1.2 FORMULAÇÕES DE COMPOSTOS DE BORRACHA .....	21
1.3 MATÉRIAS PRIMAS .....	23
1.3.1 <i>Elastômeros</i> .....	23
1.3.2 <i>Agentes de vulcanização</i> .....	25
1.3.3 <i>Aceleradores</i> .....	26
1.3.4 <i>Ativadores e retardadores</i> .....	27
1.3.5 <i>Auxiliares de processo</i> .....	28
1.3.6 <i>Cargas</i> .....	28
1.3.7 <i>Plastificantes</i> .....	29
1.3.8 <i>Pigmentos</i> .....	29
1.3.9 <i>Antidegradantes</i> .....	30
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
2.1 MATERIAIS .....	33
2.2 COMPOSIÇÃO .....	33
2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	35
2.4 CARACTERIZAÇÃO .....	37
2.4.1 <i>Densidade</i> .....	38

2.4.2 Abrasão.....	38
2.4.3 Envelhecimento.....	40
2.4.4 Infravermelho .....	41
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
3.1 DENSIDADE.....	43
3.2 ABRASÃO .....	44
3.3 ENVELHECIMENTO .....	45
3.3.1 Estufa com circulação de ar .....	45
3.3.2 Ozônio.....	46
3.4 INFRAVERMELHO.....	51
3.5 MEV.....	52
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>62</b>



## INTRODUÇÃO

A utilização do produto extraído da árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*) foi restrita até a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear, em 1839. A vulcanização confere à borracha características de elasticidade, não-pegajosidade e durabilidade tão comuns nas aplicações dos dias atuais.

A borracha não possui propriedades para ser comercializada como produto final, sendo assim necessário construir uma formulação adicionando alguns ingredientes ao elastômero. Conhecendo as propriedades desejadas no produto final é possível determinar quais produtos devem ser misturados ao composto elastomérico.

A comercialização da borracha na forma expandida, frequentemente utilizada para fabricação de chinelos, requer uma propriedade muito importante para a durabilidade da peça que é a resistência ao ozônio. Para melhorar essa propriedade é adicionado à formulação um antiozonante, que prolonga a vida do artefato protegendo-o do ataque do ozônio.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar diversos antiozonantes, dentre produtos usados frequentemente pela indústria, até produtos comercializados fora do Brasil, com a finalidade de encontrar um produto eficiente e economicamente viável, resolvendo um grave problema deste setor, pois, a maioria dos antiozonantes existentes no mercado são manchantes, ou seja, só podem ser utilizados em compostos pretos. Como a grande aplicação da borracha é na indústria automobilística, abrangendo pneus e peças técnicas, os segmentos que não podem utilizar produtos manchantes, devido à produção de artefatos coloridos, tem dificuldade para encontrar certos produtos, dentre eles os antiozonantes.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Este trabalho teve como objetivo geral estudar e avaliar as diferenças entre alguns aditivos antiozonantes em borracha expandida para a fabricação de chinelos.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Análise comparativa de proteção contra o ozônio para borracha expandida;
- Avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas antes e após a adição de antiozonantes;
- Análise da estrutura morfológica da borracha expandida antes e depois da adição de antiozonantes.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 BORRACHA

O polímero é um material de alto peso molecular que consiste na repetição de pequenas unidades chamadas meros, ligadas por ligações covalentes. A molécula inicial, o monômero, vai se unindo as outras moléculas até formar o polímero. Através do tipo de estrutura química, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente é possível dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO, 2002).

A borracha é definida como um material capaz de suportar uma grande deformação sem se romper e se recuperar de forma rápida e enérgica por diversas vezes em um intervalo específico de temperatura (NAKAJIMA, 2000; ROCHA, 2003).

A borracha é um elastômero que pode ser natural ou sintético. Entre as principais propriedades da borracha estão a resistência a elasticidade, a flexibilidade, a impermeabilidade e a alta resistência à abrasão (CANEVAROLO, 2002; ROCHA, 2003).

Após a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear em 1839, cresceu a demanda de produtos feitos com borracha natural vinda da região Amazônica do Brasil. Em 1846 o Brasil já exportava 10.000 toneladas de borracha por ano para a Europa e a América do Norte (ELASTOTEC, 2012).

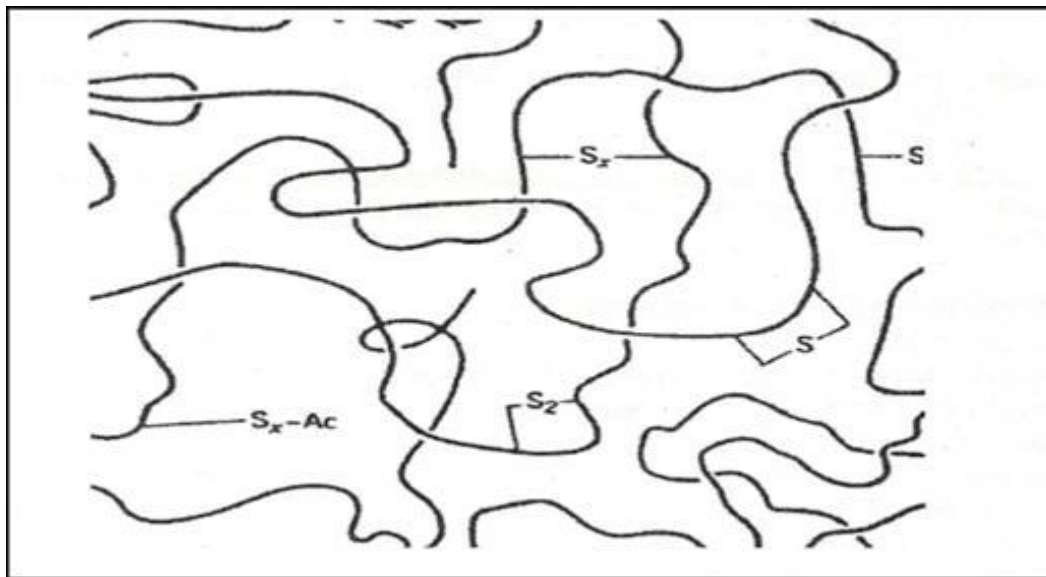
Com o passar dos anos, descobriu-se que além do enxofre, a adição de ácidos graxos, óxidos e carbonatos aceleravam o processo de vulcanização. Em 1906 George Oenslager descobriu que a anilina acelerava a vulcanização e melhorava as propriedades físicas do composto (ELASTOTEC, 2012; ITAMI, 2008).

A 2ª Guerra Mundial impulsionou o desenvolvimento de novos artefatos de borracha, proliferando uma variedade muito grande de tipos de elastômeros, classes

de aceleradores, tipos de cargas, ativadores, plastificantes, auxiliares de processo, agentes de vulcanização e de proteção. Após todas essas descobertas, na década de 50 iniciou a fabricação de artefatos de borracha em escala industrial (ITAMI, 2008).

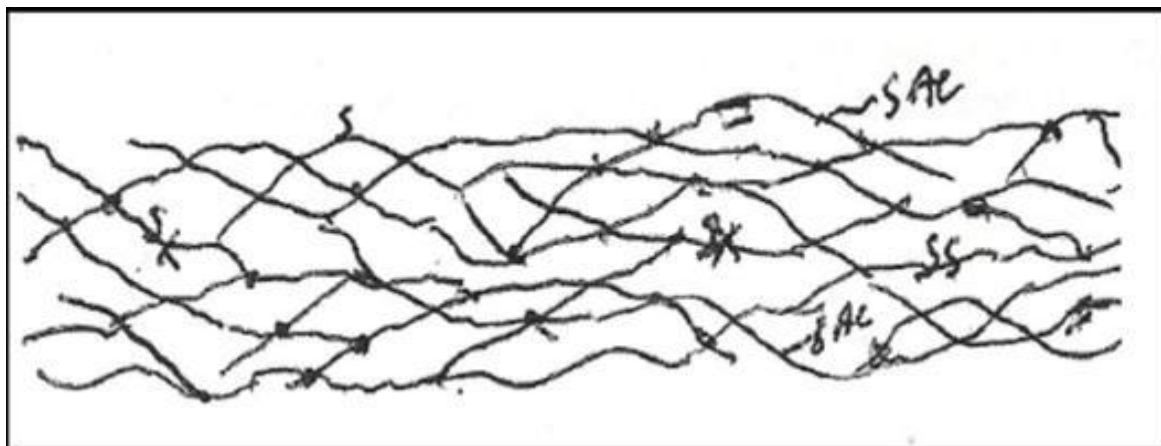
Um composto de borracha submetido à alta temperatura e sob pressão, durante um curto período de tempo, tende a passar do estado plástico e deformável para o elástico. Neste fenômeno denominado vulcanização ocorre um processo químico no qual as moléculas dos polímeros são interligadas por meio de pontes de átomos de enxofre ou ligações carbono-carbono agregando ao artefato altas propriedades físico-químicas (GARBIM, 2012; ITAMI, 2008).

As macromoléculas da borracha no estado cru não tem ponto de ligação, conforme mostra a Figura 1. Após a vulcanização alguns pontos ligam-se entre si formando uma gigante rede tridimensional, conforme mostra a Figura 2 (GARBIM, 2012).



**Figura 1: Macromolécula de borracha não vulcanizada.**

**Fonte: ITAMI, 2008.**



**Figura 2: Macromolécula de borracha vulcanizada.**

**Fonte: ITAMI, 2008.**

As borrachas que têm a estrutura totalmente saturada, ou seja, ligações simples e estáveis são pouco sensíveis às influências do meio ambiente. Já as borrachas com cadeia insaturada, que possuem ligação dupla carbono – carbono ( $C = C$ ) sofrem ataque do ozônio e de outros agentes de envelhecimento nas insaturações do elastômero, ocasionando assim a quebra ou rearranjo das cadeias poliméricas, que aparecem na superfície do artefato como fendilhamentos (GARBIM, 2012; SOUSA, 2012).

## 1.2 FORMULAÇÕES DE COMPOSTOS DE BORRACHA

Uma formulação de borracha consiste em selecionar e combinar elastômeros e aditivos para obter uma mistura homogênea que proporcione as propriedades necessárias ao produto final. Cada formulação pode conter dez ou mais ingredientes. Cada produto tem uma função específica e um impacto diferente nas propriedades, na processabilidade e no custo (ROCHA, 2003; GHELLER, 2011).

Variações nas quantidades de cada produto que compõem a formulação podem comprometer de forma irreversível o composto, por isso é extremamente importante manter o cuidado na manipulação e na pesagem desses materiais (GARBIM, 2012; LOVISON, 2001).

Para conseguir formular é necessário conhecer a aplicação do artefato. Com base na especificação técnica desejada e com algumas informações da aplicação como: contato com substâncias líquidas, temperatura de trabalho, se existe tração, compressão ou flexão, resistência à abrasão, ao ozônio e a chama, dureza, contato com alimentos e cor desejada é possível iniciar a construção da fórmula (PINHEIRO, 2012).

A Tabela 1 apresenta as propriedades características dos elastômeros mais comuns para aplicação em calçados.

**Tabela 1: Propriedades dos elastômeros.**

<b>Propriedade</b>	<b>NR</b>	<b>SBR</b>	<b>BR</b>
Densidade específica g/cm <sup>3</sup>	0,93	0,94	0,91
Resistência à abrasão	boa/excelente	excelente	superior
Resistência ao rasgamento	excelente	boa	Boa
Envelhecimento térmico a 100°C	fraco	fraco	fraco
Faixa temperatura de trabalho	90	110	90
Impermeabilidade a gases	boa	boa	Boa
Resistência a intempéries	fraca	fraca	fraca
Resistência a ozônio	fraca	fraca	fraca

**Fonte: adaptada de ROCHA, 2003.**

Na formulação de um composto de borracha a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr, partes por cem de borracha do inglês *parts for hundred of rubber*. A borracha é o primeiro ingrediente na quantidade de 100 phr, os demais produtos são calculados também em phr, mas referente à quantidade de borracha correspondente aos 100 phr (ROCHA, 2003).

Conforme ROCHA (2003) os componentes que integram uma formulação podem ser classificados como:

- elastômeros
- agentes de vulcanização
- aceleradores
- ativadores e retardadores
- auxiliares de processo
- cargas
- plastificantes
- pigmentos
- antidegradantes

### 1.3 MATÉRIAS PRIMAS

#### 1.3.1 Elastômeros

A primeira etapa é a escolha da família de elastômeros, relacionando as propriedades mais importantes da borracha com as propriedades desejadas no produto final. Entre as principais estão: propriedades químicas, limite de temperatura de trabalho, características de processamento e propriedades físico-mecânicas e dinâmicas (GARBIM, 2012; ROCHA, 2003).

Dentro de cada família de elastômero existem diversos tipos, eles são diferenciados por sua viscosidade, proporção de monômeros, estendidos em óleo, manchantes, entre outros (GARBIM, 2012).

As borrachas mais utilizadas em calçados de classificação casual são a borracha natural (NR), a borracha de poli(butadieno) (BR) e o copolímero de estireno-butadieno (SBR) (ROCHA, 2003).

A borracha natural é a única extraída da seringueira através da coagulação do látex dessas árvores, sendo constituído basicamente de unidades estruturais tipo cis-1,4-poliisopreno. Apresenta elevada massa molar e alta viscosidade, mas também costuma não ser uniforme devido a fatores climáticos, tipo de solo, classes e processos de produção, exigindo um grau maior de cuidado no controle de qualidade. A NR é a borracha mais elástica, chegando a atingir alongamento de 900% em relação ao comprimento inicial. A flexibilidade e resiliência também são características dela, porém não resiste aos derivados de petróleo, ao ozônio, à radiação solar e ao intemperismo (GRISON, 2010; ROCHA, 2003).

A borracha de poli(butadieno) é obtida através da polimerização em solução do butadieno com o uso de diversos tipos de catalisadores, entre eles: titânio, cobalto, níquel, neodímio e butil lítio. A BR é considerada a mais resiliente embora suas propriedades mecânicas não se destaquem muito. Ela não resiste à derivados de petróleo, ozônio e radiação solar (GARBIM, 2012; GRISON, 2010).

A borracha de estireno-butadieno apesar de sintética é muito semelhante à borracha natural, embora menos elástica e mais homogênea. É constituída por unidades de estireno e butadieno através do processo de polimerização em emulsão. Apresenta aproximadamente 23% de estireno e 77% de butadieno. O SBR não resiste aos derivados de petróleo, ozônio e radiação solar. Necessita a adição de cargas reforçantes para melhorar suas propriedades físico-mecânicas. É conhecido como um elastômero de uso geral, pois quase todos os produtos podem ser fabricados utilizando o SBR (GRISON, 2010; ROCHA 2003).

A fabricação de solados microporosos exige propriedades diferentes do elastômero, o copolímero de butadieno e estireno produzido por polimerização em solução com catalisador do tipo alquil lítio (conhecido como B30) contém 48% de estireno combinado, sendo que 30% estão na forma de bloco, reduz o encolhimento do artefato e confere uniformidade celular na peça (LANXESS, 2012).



### 1.3.2 Agentes de vulcanização

São substâncias que misturadas à composição da borracha promovem ligações cruzadas entre as macromoléculas. Esses agentes são os responsáveis pela transformação que ocorre na borracha mudando de plástica para elástica (GARBIM, 2012; GRISON, 2010; ROCHA, 2003).

Um dos agentes de vulcanização bastante usado é o enxofre, este consegue ligar uma macromolécula à outra formando uma rede tridimensional de macromoléculas com menos mobilidade e movimento através das ligações cruzadas que ocorrem entre dois átomos de carbono pertencentes a diferentes cadeias moleculares. Esse tipo de cura é chamado vulcanização, pois as interligações são feitas por dois ou mais átomos de enxofre (ROCHA, 2003; GRISON, 2010).

A vulcanização aumenta a força de retração e reduz a deformação permanente após a retirada da força de deformação, aumenta a elasticidade e reduz a plasticidade. O enxofre é agente vulcanizante somente em elastômeros insaturados, na Figura 3 é possível observar um esquema da vulcanização por enxofre (ROCHA, 2003; TORMENTO, 2010).

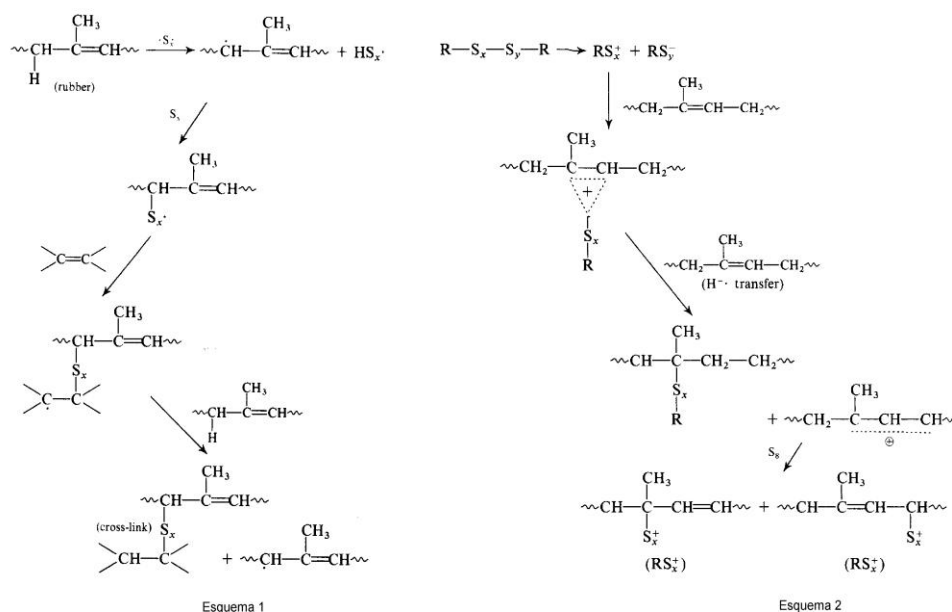


Figura 3: Esquema de um processo de vulcanização por enxofre.

Fonte: TORMENTO, 2010.

### 1.3.3 Aceleradores

Os aceleradores são produtos que, em combinação com o agente de vulcanização, reduzem o tempo de vulcanização. São usados para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório de cura, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-mecânicas (GARBIM, 2012; GRISON, 2010).

O número de alternativas disponíveis é grande e o uso de um acelerador é governado pela condição do processo utilizado, estabelecendo uma interdependência da aceleração com a processabilidade. Dentre os mais usados estão classificados como lentos: aldeído amins (HMT), médio: guanidinas (DPG, DOTG), meio-rápido: tiazóis (MBT, MBTS), rápido com ação retardada: sulfenamidas (TBBS, CBS, MBS), muito rápido: tiurans (TMTD, TETD, TMTM) e super-rápido: ditiocarbamato (ZDMC, ZDEC, ZDBC). Na Figura 4 é possível observar a diferença entre as atividades para alguns desses aceleradores em NR através de curvas reométricas (ITAMI, 2008; ROCHA, 2003).

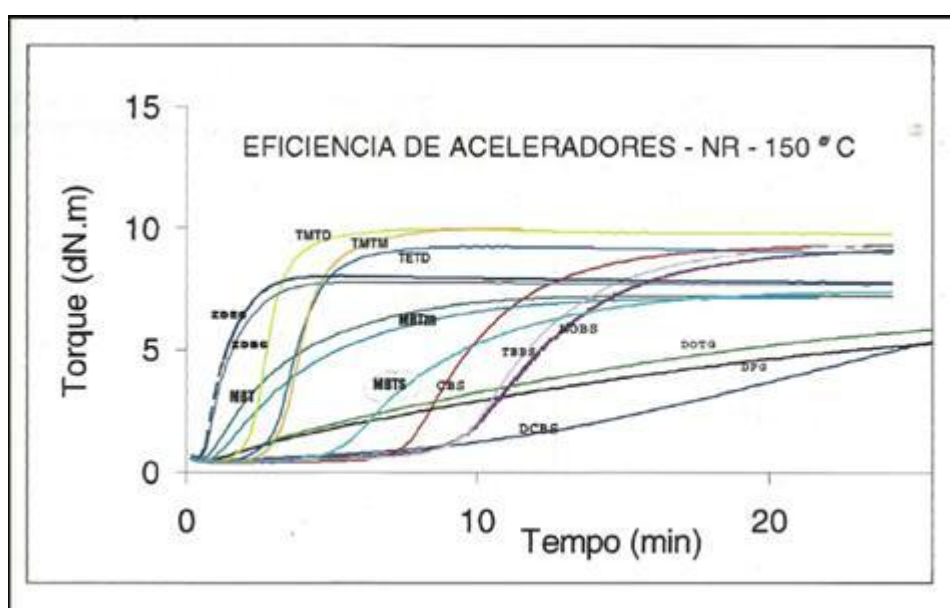


Figura 4: Curva reométrica.

Fonte: ITAMI, 2008.

Os aceleradores podem ser classificados em primários: tiazóis e sulfenamidas, e secundários: guanidinas, tiurans e ditiocarbamatos. Frequentemente se faz o uso de combinações de aceleradores primários e secundários para atingir os tempos necessários de vulcanização considerando fatores como dimensões da peça e processo de moldagem. Desta forma, é possível obter um tempo mais seguro para que o composto preencha a cavidade do molde com o acelerador primário e a finalização rápida da vulcanização utilizando o acelerador secundário (ITAMI, 2008; GARBIM, 2012).

#### **1.3.4 Ativadores e retardadores**

Os ativadores são substâncias que potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração mais efetivo. Os produtos mais usados para esta finalidade são o ácido esteárico de 0,5 a 2 phr e o óxido de zinco na quantidade de até 5 phr, que reagem entre si formando reversivelmente o estearato de zinco. Os radicais livres que se formam criam condições para que outras reações ocorram, essas reações irão promover interligações unindo macromoléculas com um ou mais átomos de enxofre. Quando são utilizadas cargas de cor branca é recomendável adicionar na formulação neutralizadores de ácidos para diminuir o tempo de vulcanização. Um dos materiais mais utilizados para esta finalidade é o PEG 4000 (polietilenoglicol), mas também é utilizado comercialmente a dietanolamina, trietanolamina e o dietilenoglicol, sendo estes usados em proporções de 2 a 5 % sobre a carga (GRISON, 2010; ROCHA, 2003).

### **1.3.5 Auxiliares de processo**

Os auxiliares de processo são componentes adicionados à formulação para facilitar o processamento do elastômero, reduzir custos e melhorar a qualidade do composto. Geralmente são utilizados em baixas quantidades para não afetar significativamente as propriedades físicas do composto. Entre as suas principais funções é possível destacar: agente desmoldante, agente de coesão, agente de escoamento, agente de pegajosidade, amolecedor, antimigrante, dispersante, estabilizador dimensional, homogeneizador, entre outros (GARBIM, 2012; ROCHA, 2003).

### **1.3.6 Cargas**

As cargas são utilizadas para reforçar as propriedades físicas, dar certas características de processamento ou diminuir custos. A escolha de uma carga e a sua proporção no composto depende principalmente das propriedades exigidas no artefato. As cargas são adicionadas para proporcionar dureza, tenacidade, rigidez, resistência à abrasão, condutividade elétrica, propriedades dinâmicas, menor custo, entre outros. A quantidade máxima que pode ser incorporada em um composto de borracha depende do elastômero, do tipo e quantidade do plastificante utilizado e da natureza e poder reforçante da carga (PINHEIRO, 2012; ROCHA, 2003).

Existem cargas reforçantes e cargas de enchimento. As cargas reforçantes têm por finalidade reforçar as propriedades dos elastômeros, as mais utilizadas são: negros-de-fumo, sílicas e alguns silicatos sintéticos. Já as cargas de enchimento têm como principal objetivo reduzir o custo do composto, porém também favorecem muito os processos de mistura, calandragem, extrusão e moldagem. As mais

utilizadas são: o carbonato de cálcio, o caulim, a barita e o talco (GARBIM, 2012; ROCHA, 2003).

### **1.3.7 Plastificantes**

Os plastificantes são utilizados para facilitar a incorporação dos outros ingredientes da formulação, para controlar a dureza do composto, diminuir o desenvolvimento de calor durante a mistura e ter ação sobre a temperatura de transição vítrea. Existem diversos tipos de plastificantes físicos, eles não agem quimicamente na borracha, mas modificam suas propriedades mecânicas. Entre os mais utilizados estão: plastificantes minerais (derivados de petróleo), ésteres e poliméricos (ROCHA, 2003; GARBIM, 2012).

### **1.3.8 Pigmentos**

Os pigmentos são agentes de cor que são incorporados ao composto para conferir cor ao mesmo. São insolúveis no meio da aplicação, possuem alto índice de refração e suas propriedades dependem da estrutura química e dos fatores físico-químicos como dispersão e cristalização. Podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos apresentam bom poder tintorial, alto brilho, boa transparência, variável solidez à luz e ao calor. Os inorgânicos apresentam opacidade, pouco brilho, boa solidez a luz e variável solidez ao calor. Os pigmentos mais usados são os óxidos de ferro nos tons amarelo, vermelho, marrom e preto na classe dos inorgânicos. Para o tom preto é utilizado o negro-de-fumo e para o branco é utilizado o dióxido de titânio na forma mineral rutilo, pois este tem maior poder de cobertura e alvura (GRISON, 2010; ROCHA, 2003).

### 1.3.9 Antidegradantes

Praticamente todos os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural ou acelerado, com a incidência de ruptura e alterações químicas nas cadeias poliméricas insaturadas. Sendo assim, deve ser incorporada a formulação agentes de proteção com o objetivo de diminuir o efeito de envelhecimento, aumentar a vida útil e melhorar as propriedades físico-químicas dos artefatos ao longo da sua vida útil (GRISON, 2010; ROCHA, 2003).

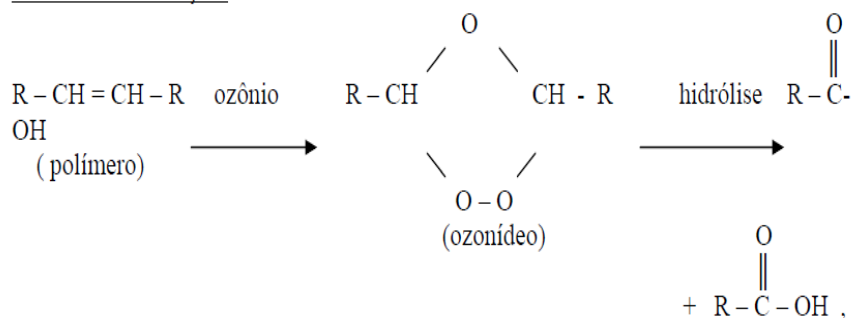
A ação da luz, oxigênio, ozônio, calor, entre outros, são os causadores da danificação prematura do artefato. Os agentes de proteção podem ser de ação química e/ou física e inibem o ataque desses degradantes. Existe uma classificação em grupos manchantes e não manchantes, que se refere a cor que o produto agrega ao artefato. Os manchantes pertencem ao grupo das aminas secundárias e são mais eficientes que os não manchantes, que pertencem ao grupo dos derivados fenólicos (GARBIM, 2012; ROCHA, 2003).

O agente antidegradante é adicionado ao composto com a finalidade de ser atacado pelos degradantes do ambiente, aumentando consideravelmente o tempo de ataque do ozônio na borracha e prolongando a vida útil do artefato. O ozônio reage com as ligações duplas da cadeia polimérica causando uma diminuição da energia de ligação e, em sequência, rompendo totalmente, causando trincas e fissuras na peça (GARBIM, 2012; TORMENTO, 2010).

Um antidegradante que previne ou atrasa a degradação dos materiais causada pela ação do ozônio presente na atmosfera é o antiozonante. Ele se divide em antiozonantes de barreira física ou química. Os antiozonantes de barreira física, geralmente compostos por ceras, migram para a superfície do material, formando uma película de proteção que previne a reação com o ozônio. Já os antiozonantes de barreira química reagem com o ozônio. Para garantir sua efetividade é necessário que ele apresente as seguintes características: ser mais reativo ao ozônio do que o oxigênio; migrar para a superfície; deve formar um produto de alta massa molar para formar um filme contínuo e deve aumentar a força crítica necessária para a formação da trinca (TORMENTO, 2010).

O ozônio reage com as ligações duplas da cadeia polimérica formando ozonídeos. Quando o artefato sofre uma tensão os ozonídeos se decompõem, rompendo a cadeia polimérica, conforme ilustra a Figura 5. Essa decomposição é favorecida pelas altas concentrações de ozônio, temperaturas e tensões elevadas (CTB, 2012; TORMENTO, 2010).

Mecanismo de reação:



**Figura 5: Decomposição dos ozonídeos.**

**Fonte: TORMENTO, 2010.**

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi estudada a influência da adição de diferentes aditivos antiozonantes, avaliando seus mecanismos de atuação e comparando suas propriedades finais em uma única formulação de borracha expandida para a produção de chinelos.

A formulação padrão corresponde ao composto sem o aditivo de proteção antiozonante, avaliado comparativamente como a amostra 9. Essa formulação é usada diariamente no processo produtivo e é causadora de diversas reclamações de clientes devido a fissuras na superfície do artefato causadas pelo ataque do ozônio, conforme mostra a Figura 6, que já possui o antiozonante correspondente a amostra 3.



**Figura 6: Devolução de clientes com fissuras visíveis a olho nu.**

**Fonte: Do autor, 2012.**

Para realizar este estudo foram selecionados alguns produtos existentes no mercado nacional que preencham a classificação de não-manchantes. Como os artefatos são produzidos de diversas cores, os produtos manchantes não podem ser usados em sua composição, pois eles alteram a cor desejada fazendo com que o produto final tenha aparência de desbotado.



## 2.1 MATERIAIS

Para realização dos testes foram utilizados quatro diferentes tipos de antiozonantes, um deles um éter enol, que corresponde a um antiozonante químico, e os outros três à base de ceras e parafinas, que são antiozonantes físicos. Todas as amostras são de diferentes fornecedores, mas possuem a mesma finalidade, realizar a proteção estática e dinâmica contra o ataque do ozônio nos compostos de borracha.

Foram realizados 9 testes, sendo que todas as amostras foram testadas separadamente conforme a especificação do fabricante, como um dos antiozonantes físicos afirmava que a união dele com um antiozonante químico melhoraria sua performance, foi realizado um teste com duas das amostras.

Sendo assim, os testes 1, 2, 3 e 7 são respectivos de produtos diferentes, o teste 8 corresponde a união de duas amostras e o teste 9 é o composto sem nenhum aditivo antiozonante. As amostras 4, 5 e 6 não foram incluídas no trabalho por não terem atingido um resultado satisfatório nas análises prévias realizadas e também por serem produtos ainda em desenvolvimento de mercado.

## 2.2 COMPOSIÇÃO

Para realizar os testes foi produzida uma formulação padrão, frequentemente utilizada por fabricantes de chinelo expandido. A Tabela 2 apresenta essa formulação. Foi produzida uma mistura em produção, para simular as condições reais, porém sem o aditivo antiozonante.

Tabela 2: Formulação utilizada

<b>Produto</b>	<b>phr</b>
SBR	30
B30	70
Óleo	4
Silica	6
Carbonato de Cálcio	70
Estearina	1
Antioxidante	1,5
Peg 4000	0,4
Óxido de Zinco	4
Auxiliar de processo	3
Enxofre	1,9
Expansor	3,8
Acelerador MBT	0,4

Fonte: Do autor, 2012.

A mistura foi fracionada sendo retirado dela uma amostra maior para posterior adição dos agentes expansores, do enxofre e do acelerador para então realizar a divisão em seis amostras menores. Esse procedimento visa diminuir as chances de variação nos testes devido a erros de pesagem e processamento na etapa de adição dos agentes.

As dosagens utilizadas estão em conformidade com a especificação técnica de cada fornecedor, com essa informação foi possível encontrar um valor médio para que todos os testes pudessem ser realizados com a mesma quantidade de aditivo antiozonante. A Tabela 3 apresenta essas quantidades.

Tabela 3: Dosagens utilizadas de antiozonantes nas amostras

Testes	Antiozonantes	Quantidade (phr)
amostra 1	produto A	2
amostra 2	produto B	2
amostra 3	produto C	2
amostra 7	produto D	2
amostra 8	produto C + produto D	2 de cada produto
amostra 9	branco (sem antiozonantes)	0

Fonte: Do autor, 2012.

### 2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram processadas em um misturador fechado tipo *Banbury*, em escala de produção. Para produzir o composto de amostra foram seguidas as condições normais de processo, utilizando as mesmas matérias-primas e máquinas frequentemente usadas para a fabricação dos compostos de produção.

O processo de fabricação do composto utilizado para este trabalho consiste em duas etapas principais: pesagem e mistura. Na pesagem os ingredientes da formulação são pesados seguindo a formulação. Na etapa de mistura, os produtos já nas quantidades corretas são despejados dentro do misturador interno tipo *Banbury*, esse misturador consiste em dois rotores que giram no interior de uma câmara com rotação e temperaturas controladas e com um sistema de pilão que pressiona a mistura sobre os rotores. Na parte superior do misturador tem-se a rampa de carregamento e, na parte inferior, a porta de descarga, como é possível observar o esquema da Figura 7.

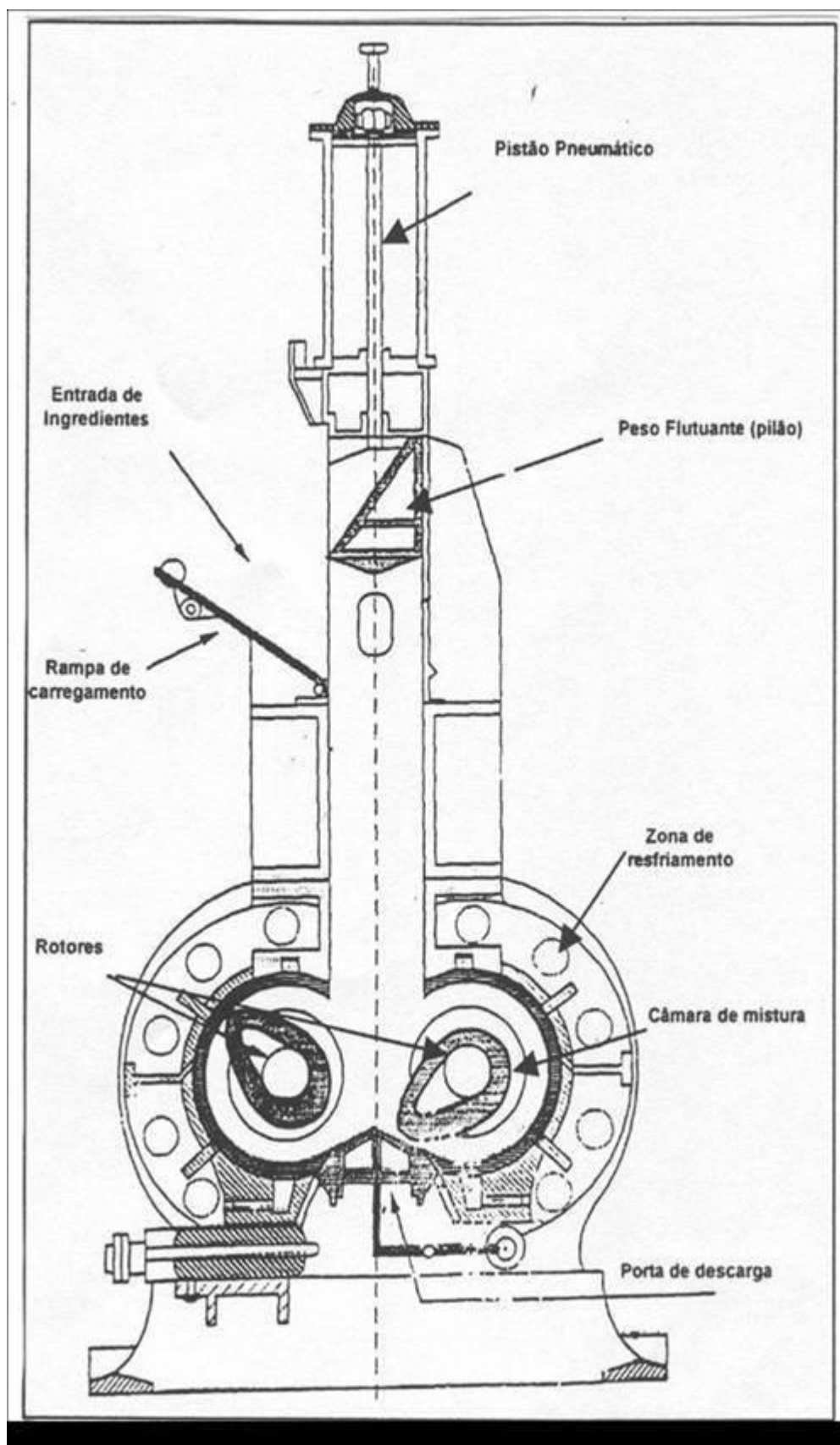


Figura 7: Esquema de um misturador interno tipo *Banbury*.

Fonte: ROCHA, 2003.

O método padrão utilizado para fazer as misturas consistiu em misturar os elastômeros por 60 segundos, após adicionar todos os pós e misturar por 90 segundos, foi adicionado o plastificante e misturado por mais 90 segundos e por fim foi feita a limpeza dos pós que se depositaram nas paredes da máquina e misturado por mais 90 segundos. Totalizando um tempo de 330 segundos de mistura somado a mais 10 segundos de cada etapa de carregamento, o tempo final por mistura é de 360 segundos.

Normalmente o aditivo antiozonante é adicionado junto com os pós, mas neste caso o composto foi produzido sem o antiozonante, sendo utilizado como a amostra em branco para fins comparativos ao efeito dos antiozonantes testados. A adição dos produtos testados foi feita em um cilindro de laboratório em escala menor.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO

Para análise das propriedades, as amostras foram submetidas a testes comuns na indústria de artefatos de borracha, principalmente na divisão de materiais expandidos.

Os testes realizados foram comparados com a amostra 9, que se refere ao composto sem antiozonante e tem por finalidade revelar se a adição do aditivo contribui para alguma melhora na resistência do artefato ao ozônio.

As análises de densidade, abrasão, e envelhecimento ao calor foram realizadas na empresa Joaneta Solados, já a análise de envelhecimento em ozônio foi realizado em um laboratório especializado em São Paulo chamado Flexlab. As análises por Infravermelho foram realizadas no Laboratório de Caracterização de materiais da Faculdade de Química na PUCRS e as micrografias foram realizadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.

### **2.4.1 Densidade**

A densidade é uma propriedade que pode ser determinada rapidamente e ser empregada para verificar alterações físicas e/ou químicas dos materiais, auxiliando no controle de processos e qualidade de produtos.

Considerada uma propriedade específica de cada material, a densidade absoluta é definida como sendo a razão entre a massa de uma amostra e o volume que ocupa.

Para realizar o ensaio de densidade foi necessário uma balança com resolução de 0,1 mg e um kit hidrostático que permitiu a pesagem do material dentro da água.

Para garantir um bom resultado no teste foi necessário realizar três medições por amostra, mas em corpos-de-prova diferentes. O teste foi realizado conforme método interno da empresa.

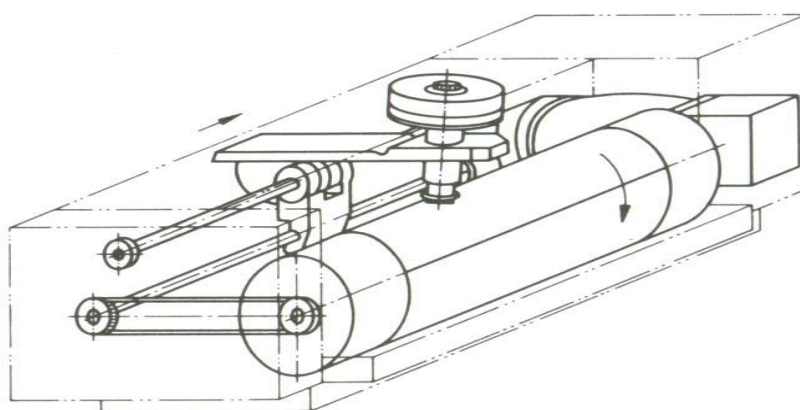
O resultado do teste de densidade é importante para realizar uma comparação com os padrões já estabelecidos e verificar se o produto está aprovado para uso, mas a sua principal função é auxiliar no cálculo de resistência a abrasão, em que é necessário informar a densidade do material.

### **2.4.2 Abrasão**

O teste de resistência à abrasão consiste em romper algumas partículas da superfície da amostra através do contato com um substrato abrasivo em função de uma fricção.

Esse método é aplicado como modo comparativo no controle de qualidade dos produtos, para especificações de compras, pesquisa e desenvolvimento de matérias-primas e formulações.

O teste foi baseado no método DIN 53516, é realizado através de um aparelho chamado abrasímetro que consiste basicamente em um cilindro giratório sobre o qual está fixada uma lixa de referência e de um suporte de corpo-de-prova que se desloca lateralmente, conforme mostra a Figura 8.



**Figura 8: Representação esquemática do aparelho de ensaio para teste de abrasão de acordo com a Norma DIN 53516.**

**Fonte: ANJOS, 2007.**

Após a determinação da densidade pelo método hidrostático, ajustou-se o peso do braço móvel a uma força equivalente a 5N. Foi necessário realizar a limpeza da lixa antes de cada teste. O corpo-de-prova teve forma cilíndrica com diâmetro de 16 mm, espessura mínima de 6 mm e peso aproximado de 1 mg.

O teste de abrasão consiste na perda de volume em  $\text{mm}^3$  do corpo-de-prova. Para realizar o cálculo de perda por abrasão utilizou-se uma fórmula que multiplica a perda de massa da amostra em mg por 200, que é a perda de massa determinada para o material de referência, e dividi-se pela multiplicação da densidade pela perda de massa média do material de referência.

### **2.4.3 Envelhecimento**

Os materiais poliméricos sofrem a ação de agentes de envelhecimento como calor, oxigênio, ozônio e fadiga durante o seu armazenamento e uso alterando suas propriedades funcionais, prejudicando seu desempenho e durabilidade. Sendo assim, é importante conhecer o ambiente em que o artefato estará inserido para conseguir aumentar a sua resistência aos fatores mais agravantes.

#### **2.4.3.1 Estufa com circulação de ar**

O envelhecimento acelerado em estufa avalia a resistência do artefato ao oxigênio e ao calor, baseado na norma ASTM D 573. O teste consiste em submeter o corpo-de-prova em uma estufa por um determinado tempo e temperatura, sem a presença de luz.

O ensaio de envelhecimento foi realizado a partir da norma interna da empresa, o procedimento consistiu em manter uma placa com dimensão padrão de um chinelo tamanho 35 em uma estufa a 70°C durante 4 horas. Após a retirada da estufa esperou-se o esfriamento da peça a temperatura ambiente durante 1 hora. Foram realizadas quatro medições na peça, uma medida em cada direção, antes e depois da estufa para após calcular o percentual de encolhimento.

Os chinelos expandidos têm como frequente índice máximo de encolhimento o valor de 3%, que alcança a expectativa média dos consumidores referente ao tempo de vida do produto em condições normais de uso.



### 2.4.3.2 Ozônio

O ataque do ozônio sobre artefatos de borracha é visível pelo aparecimento de fendas. O ozônio ataca as duplas ligações dos elastômeros, rompendo as cadeias e formando os pontos de degradação. Portanto, a resistência ao ozônio é considerada um parâmetro fundamental em aplicações onde existe a exposição do artefato tensionado à atmosfera.

Para o ensaio de resistência ao ozônio foi submetido o corpo-de-prova tensionado a uma atmosfera concentrada de ozônio. O acondicionamento foi realizado no escuro e com atmosfera isenta de ozônio.

O ensaio foi baseado na norma ASTM D 1149, que possui condições estáticas, com acondicionamento de 48 horas, na temperatura de 40°C, durante 24 horas com a concentração de ozônio de 25 pphm e um alongamento de 10%. O aparelho utilizado foi o U.V. Photometric O<sub>3</sub> Analyzer, número de série 0135, modelo SA1-722, Padrão Ozone Standard model 724 Serial Number TEI-R01 (nist traceable). Todas as amostras foram concentradas com 25±2 pphm de O<sub>3</sub>, acondicionadas por 48 horas, com o tempo de teste de 24±2 horas e 40 °C.

### 2.4.4 Infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR, no modo ATR, no intervalo de 4.000 a 650 cm<sup>-1</sup> utilizando célula de SeZn.

#### **2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

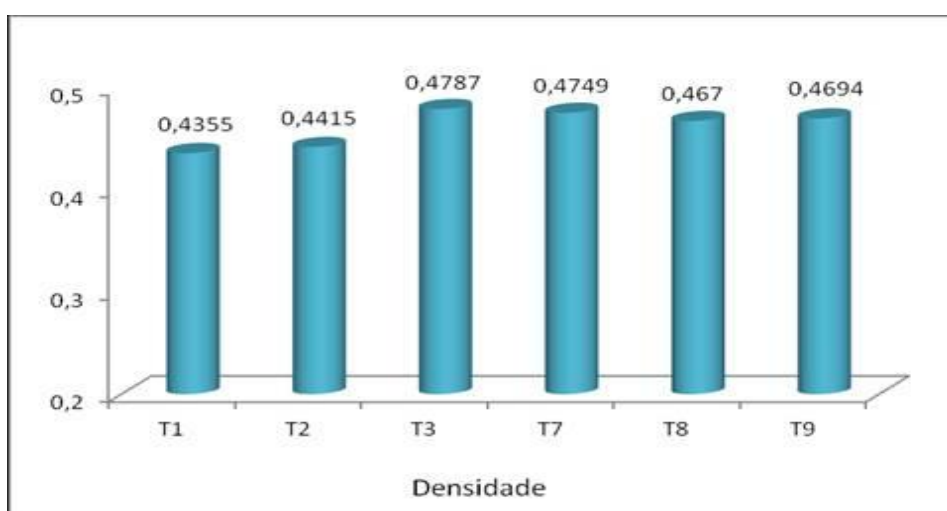
As análises morfológicas de MEV foram realizadas em equipamento JOEL, Modelo JSM-6510LV, disponível no laboratório de Estudos Avançados de Materiais da Universidade Feevale.

As amostras foram dispostas sob “*stubs*” e recobertas com uma fina camada de ouro, conforme procedimento padrão. Para a obtenção das micrografias foi aplicada um voltagem de 5 kV.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 DENSIDADE

A partir do Gráfico 1, foi possível analisar os resultados dos testes de densidade encontrados para os diferentes tipos de antiozonantes.

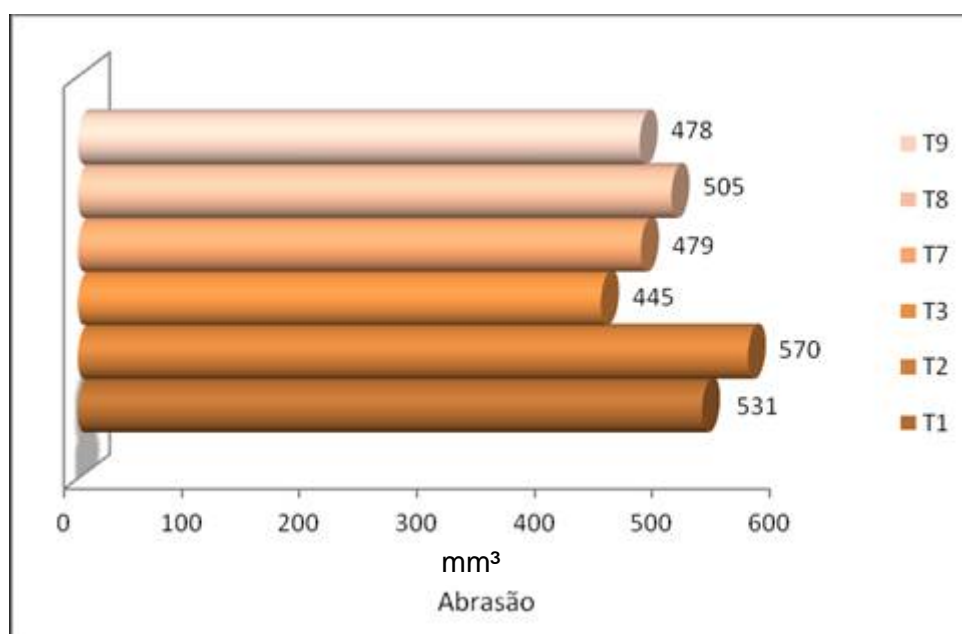


**Gráfico 1: Teste de densidade das amostras dos chinelos expandidos.**

Os resultados foram similares, conforme o esperado, pois todas as amostras derivam do mesmo composto, a pequena quantidade adicionada dos aditivos não poderia ser suficiente para alterar a densidade do material. A pequena diferença entre as amostras possivelmente é causada pela expansão dos artefatos, que nunca é completamente uniforme, quanto mais expandido for o material, menor será sua densidade. Essa diferença na densidade não causa alterações na utilização do material.

### 3.2 ABRASÃO

O teste de abrasão foi utilizado com a finalidade de medir o índice de desgaste do chinelo expandido quando é modificado o aditivo antiozonante. No Gráfico 2 é possível observar a variação entre as amostras.



**Gráfico 2: Teste de abrasão das amostras dos chinelos expandidos.**

A resistência à abrasão desejada está concentrada entre 450 e 500 mm<sup>3</sup>, dessa forma foi possível excluir o teste número 2, em que o resultado chegou a 570mm<sup>3</sup>. O teste número 1 também ultrapassou a faixa desejada, mas considerando que a amostra em branco é o teste número 9 e também que é aceitável uma variação de 12% do valor obtido, calculando o resultado do teste 9 (478 mm<sup>3</sup>) mais os 12% de tolerância, ultrapassa o valor obtido no teste 1, permanecendo todas as outras amostras como aprovadas.

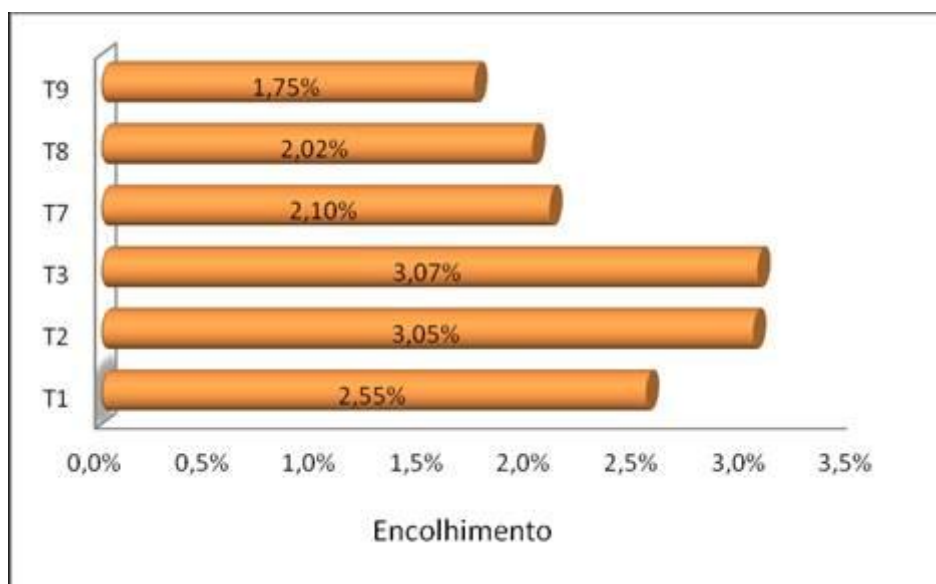
Um fato importante a relacionar com o teste de abrasão é o fator da expansão da peça, assim como ocorreu no teste de densidade. A precisão nos resultados de materiais expandidos é menor do que em materiais compactos devido à variação de crescimento do material e consequente diferença na leveza do

artefato. Sendo assim, é necessário realizar vários testes da mesma amostra para conseguir atingir uma média próxima do real, além de ter limites de tolerância maiores nos resultados.

### 3.3 ENVELHECIMENTO

#### 3.3.1 Estufa com circulação de ar

O Gráfico 3 apresenta os resultados do teste de envelhecimento com circulação de ar quente. Esse teste tem por objetivo verificar o encolhimento do artefato durante sua vida útil, quanto menor for o encolhimento do chinelo melhor.



**Gráfico 3: Teste de encolhimento das amostras dos chinelos expandidos.**

Os testes número 2 e 3 mostram um resultado de encolhimento superior aos demais, sendo necessário um ajuste na formulação para diminuir esse percentual.

Comparando todos os resultados com o teste número 9, que se refere ao composto sem antiozonante, todos os testes resultaram em um aumento no percentual de encolhimento do chinelo. Resultados entre 2 e 3% são aceitáveis mas o objetivo é buscar um valor inferior a 2%.

Todos os artefatos que tem adicionado um agente expensor para aumentar o seu tamanho tendem a encolher. Para segurar este encolhimento é necessário ajustar na formulação as quantidades de expensor e acelerador até atingir um resultado satisfatório.

### 3.3.2 Ozônio

Para verificar a eficiência dos aditivos antiozonantes foi possível acelerar o processo de envelhecimento em uma estufa de ozônio com a finalidade de reduzir o tempo de ensaio.

Na Figura 9 é possível observar a amostra do teste 1 após o envelhecimento.



Figura 9: Foto de teste de envelhecimento, Teste 1.

Analisando a imagem não foi possível visualizar fendas a olho nu, classificando o material como aprovado e dispensando o uso de lentes de aumento para a visualização das fendas devido ao fato do teste ser realizado em condições mais críticas do que o real e também ao fato das fendas corresponderem mais a um problema estético do que técnico.

Na Figura 10 é possível analisar a amostra do teste 2 após o envelhecimento.



**Figura 10: Foto do teste de envelhecimento, Teste 2.**

Nesta amostra foi possível visualizar fendas na região dos furos caracterizando o ataque do ozônio e, conseqüentemente, causando a reprovação da amostra número 2.

A Figura 11 apresenta a amostra do teste 3 após o envelhecimento.



**Figura 11: Foto do teste de envelhecimento, Teste 3.**

Na amostra 3 foi possível observar grandes fendas no corpo-de-prova, evidenciando o ataque do ozônio e reprovando o aditivo de proteção. Como base comparativa dessa formação de fendas devido ao ataque do ozônio em uma situação real, é possível comparar o resultado deste teste com as fotos de devolução de clientes, pois se tratam da utilização do mesmo agente de proteção.

A Figura 12 apresenta o resultado de envelhecimento da amostra número 7.



**Figura 12: Foto do teste de envelhecimento, Teste 7.**



Observando a imagem do teste número 7 foi possível visualizar o aparecimento de fendas causadas pelo ataque do ozônio, reprovando esse aditivo de proteção.

Na Figura 13 é possível analisar o teste 8 após o envelhecimento.



**Figura 13: Foto do teste de envelhecimento, Teste 8.**

Analisando a imagem do teste 8 foi possível observar que não houve aparecimento de fendas no corpo-de-prova, aprovando o aditivo de proteção. Essa amostra foi produzida unindo dois produtos: da amostra 3 (antiozonante físico) e da amostra 7 (antiozonante químico). Embora separadamente não tenham obtido um resultado satisfatório, a união dos dois materiais conseguiu suprir a necessidade de proteção ao ozônio.

A Figura 14 apresenta o resultado após envelhecimento da amostra 9.



**Figura 14: Foto do teste de envelhecimento, Teste 9.**

Analisando o resultado foi possível observar a presença de fendas na amostra. O teste número 9 foi preparado sem aditivo antiozonante com a finalidade de comparar um artefato sem aditivo com os outros testes que são aditivados com agentes de proteção.

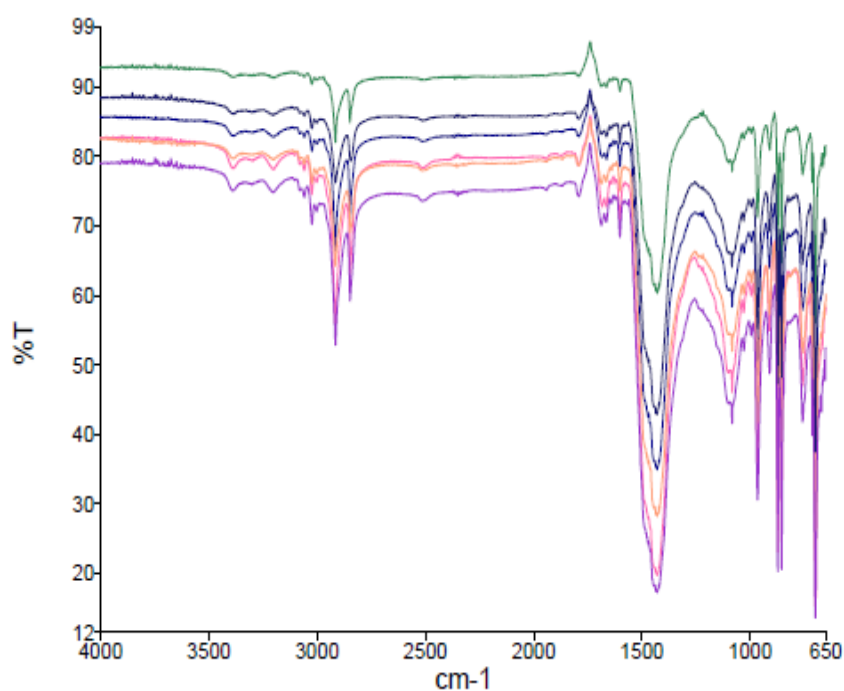
A Tabela 4: Resultados de resistência ao ozônio..

**Tabela 4: Resultados de resistência ao ozônio.**

<b>Amostra</b>	<b>Resultados</b>
1	sem trincas
2	com trincas
3	com trincas
7	com trincas
8	sem trincas
9	com trincas

### 3.4 INFRAVERMELHO

As análises de infravermelho foram realizadas com o objetivo de verificar a presença de diferentes substâncias nas amostras correspondentes a diferentes tipos de antiozonantes. A Figura 15 mostra todos os espectros sobrepostos das amostras dos testes 1, 2, 3, 7, 8 e 9.



**Figura 15: Espectros dos testes 1 (azul médio), 2 (rosa), 3 (verde), 7 (rosa velho), 8 (roxo) e 9 (azul escuro).**

Analisando os espectros foi possível observar uma diferença na transmitância de uma amostra para outra, isso se deve a dificuldade da realização de análise por infravermelho em amostras sólidas que não são diluídas.

Conforme SILVERSTEIN 2007, os compostos muito semelhantes podem resultar em espectros praticamente iguais em condições normais. Para realizar a identificação das diferenças entre os espectros é necessário expandir a escala de intensidades ou realizar os testes com amostras mais concentradas.

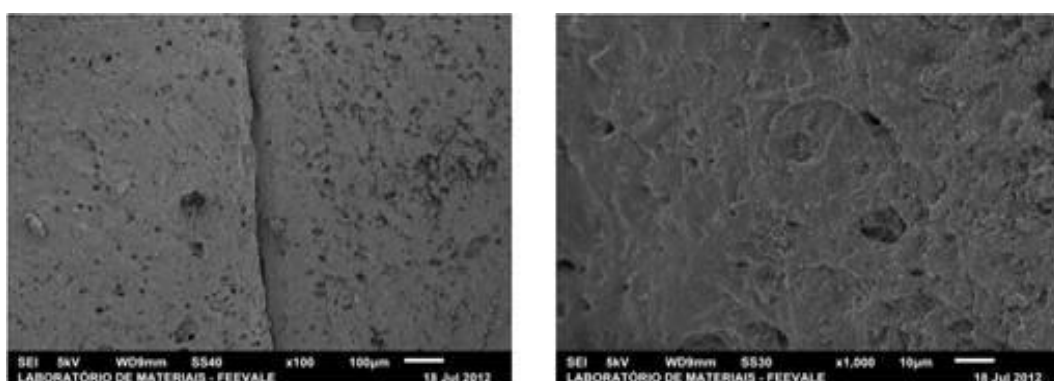
Analisando os espectros separadamente foi possível observar pequenas diferenças de intensidade nas bandas, principalmente nas bandas características de ceras a base de hidrocarbonetos que apareceram em  $2900\text{cm}^{-1}$ ,  $1450\text{-}1380\text{cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ .

A amostra teste 7 é um éter enol, nesse caso deveria aparecer uma banda em  $2800\text{cm}^{-1}$  característico do estiramento do OH. Comparando os espectros individuais que estão no anexo A, não é possível identificar diferenças entre os espectros, mesmo comparando com o espectro da amostra 9 que já mostra os picos característicos da amostra sem a adição do antiozonante.

### 3.5 MEV

As amostras envelhecidas em estufa de ozônio foram visualizadas através de MEV com a finalidade de analisar as mudanças na superfície de cada amostra após o ataque do ozônio.

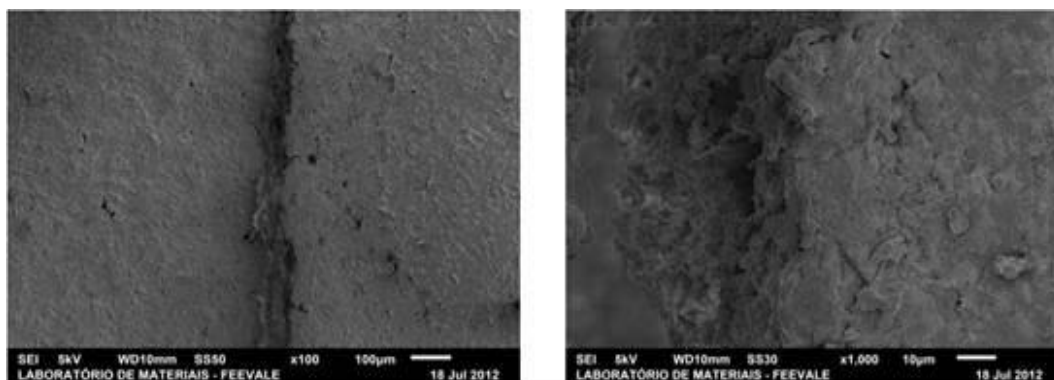
A Figura 16 mostra os resultados do teste 1, com aumento de 100 e de 1000x.



**Figura 16: Micrografia do Teste 1 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x)**

Através das micrografias foi possível observar que o corpo-de-prova não foi atacado pelo ozônio, mesmo com a superfície irregular o antiozonante conseguiu realizar a proteção da peça.

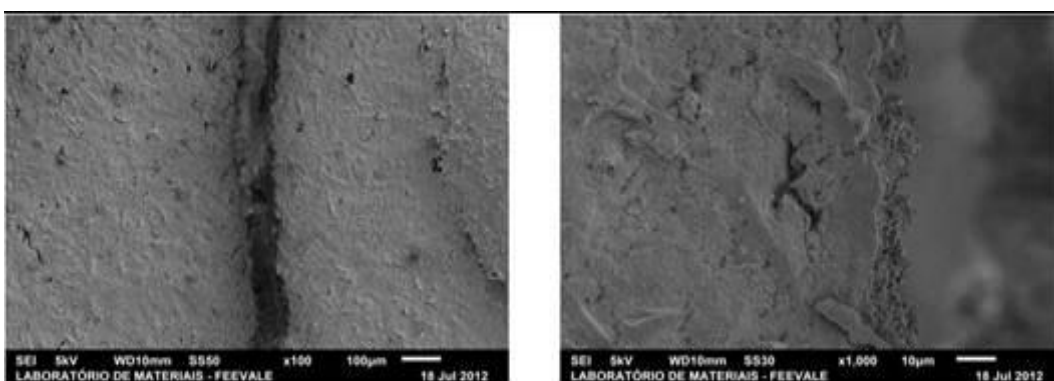
A Figura 17 apresenta as micrografias do teste 2.



**Figura 17: Micrografia do teste 2 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x)**

No aumento de 100x é possível observar a fissura causada pelo ataque do ozônio ao material, a micrografia com 1000x de aumento auxilia a visualização do material na fenda, evidenciando o rompimento do composto.

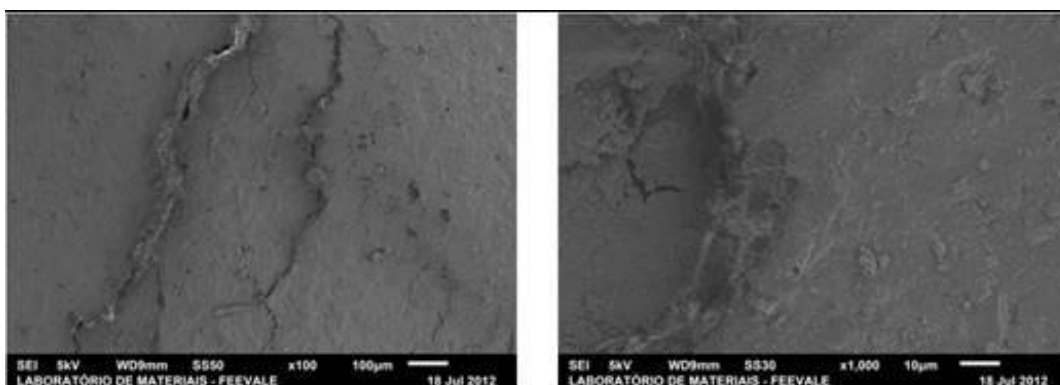
A Figura 18 mostra os resultados de MEV do teste 3.



**Figura 18: Micrografia do teste 3 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x)**

Analisando as micrografias foi possível obter um resultado semelhante ao da amostra anterior, com aumento de 100x visualiza-se a fissura causada pelo ataque do ozônio e com aumento de 1000x o rompimento do composto.

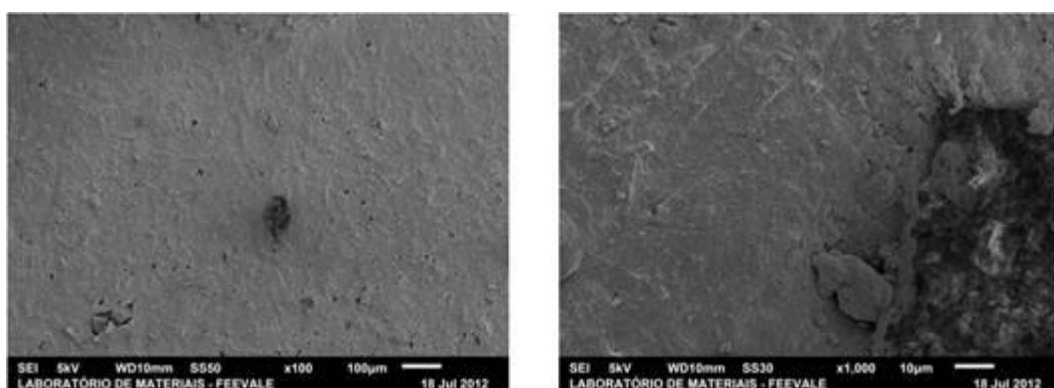
A Figura 19 evidencia os resultados obtidos no teste 7.



**Figura 19: Micrografia do teste 7 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x)**

As micrografias mostram uma superfície menos rugosa devido à utilização de um antiozonante químico, que reage com o material para realizar a proteção. O aumento de 100x mostra as fissuras causadas pelo ataque do ozônio e o aumento de 1000x evidencia o rompimento do composto.

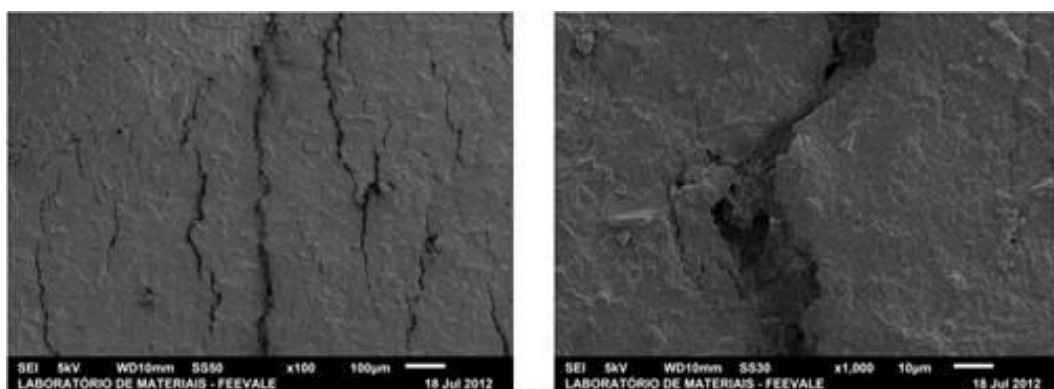
A Figura 20 mostra os resultados obtidos no teste 8.



**Figura 20: Micrografia do teste 8 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x)**

Analisando os resultados no teste 8 foi possível visualizar pequenas fissuras no aumento de 100x, que não são visíveis a olho nu. O aumento de 1000x confirma as fissuras causadas pelo rompimento das cadeias. A união de um antiozonante físico com um químico não foi suficiente para proteger o artefato da ação degradante do ozônio.

Na Figura 21 foi possível observar os resultados obtidos no teste 9.



**Figura 21: Micrografia do teste 9 após envelhecimento em estufa de ozônio. (100x e 1000x)**

Os resultados mostram a degradação do artefato que não possui aditivo antiozonante. No aumento de 100x visualizam-se várias fissuras e no aumento de 1000x foi possível observar o rompimento das cadeias do composto.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho levam a concluir que o objetivo principal do estudo, encontrar um produto antiozonante com proteção eficaz para chinelos de borracha expandida, foi alcançado. Foram evidenciadas algumas alterações nas propriedades devido à variação dos aditivos antiozonantes, apesar disso, somente o teste de resistência ao ozônio é decisivo para o resultado final.

O teste de densidade apresentou uma pequena diferença entre as amostras, essas diferenças são frequentes em produção devido à variação de expansão do material. Essa variação foi uma consequência das oscilações no processo de fabricação, principalmente relacionada com a temperatura de prensagem do material. Dessa forma, todas as amostras estariam aprovadas por não apresentarem alterações significativas na densidade.

A análise de resistência à abrasão de um chinelo está entre as principais propriedades a serem controladas, pois ela mede o nível de desgaste do artefato. Entre as amostras apenas a número 2 foi reprovada por apresentar um índice superior à média. Assim como ocorre a variação da densidade devido à expansão e abrasão, exigindo níveis mais altos de tolerância à variabilidade.

O teste de envelhecimento em estufa com calor reprovou as amostras 2 e 3 por apresentarem um encolhimento superior ao estabelecido como limite máximo. Já o teste de envelhecimento em estufa de ozônio aprovou apenas as amostras 1 e 8, pois foram as únicas que não apresentaram fendilhamento após a realização do teste.

Com o objetivo de encontrar alguma diferença entre as amostras e, dessa forma, entender a diferença de performance dos produtos foi realizada a análise por infravermelho. O resultado mostrou espectros muito parecidos, não possibilitando a diferenciação de grupos orgânicos diferentes entre as amostras.

Com ajuda das micrografias por meio do MEV foi possível observar a interação de cada amostra na superfície do material, assim como a quebra do composto, causada pelo ataque do ozônio. Além disso, foi possível observar



microfissuras na amostra 8 que não são visíveis a olho nu mas, com o passar do tempo, essas fissuras devem aumentar, resultando assim numa proteção inferior ao da amostra 1.

Considerando a questão comercial, a amostra 8 poderia ser aprovada caso seu custo fosse inferior ao da amostra 1, mesmo com resultado técnico médio as fendas não são visíveis a olho nu, justificando sua aprovação. Neste caso, a amostra 8 é composta por dois materiais, sendo que um deles não é comercializado no Brasil e o seu preço é 10 vezes superior ao produto utilizado na amostra 1, tornando o produto comercialmente inviável.

As devoluções de chinelos recebidas foram produzidas com a amostra 3, que teve sua ineficiência comprovada nos testes realizados neste trabalho. Desde março de 2012, após a realização das análises de envelhecimento em estufa de ozônio, a amostra 3 foi substituída pela amostra 1 em todos os chinelos produzidos pela empresa. Sendo assim, após meio ano de utilização não há registro de reclamações nem devoluções por fendilhamento da borracha, concluindo com um teste real a aprovação da amostra 1 como antiozonante eficaz para chinelos expandidos de borracha.

## **SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar a redução do aditivo aprovado neste trabalho com o objetivo de otimizar os custos da formulação.

- Estudar o aumento na dosagem das amostras reprovadas para atingir o resultado esperado de proteção contra o ozônio.

- Analisar novos produtos antiozonantes oferecidos no mercado, avaliando custo e eficiência dos produtos em comparação aos materiais estudados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, SP: Editora Liber, 2002. 183 p.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, SP: Artliber Editora, 2003. 448 p.

CTB. **Ciência e Tecnologia da Borracha: Agentes Antiozonantes**. Disponível em: <[www.ctb.com.pt](http://www.ctb.com.pt)> Acesso em 13/08/2012.

ELASTOTEC. **Publicações Técnicas Borracha**. Disponível em: <[www.elastotec.com.br](http://www.elastotec.com.br)> Acesso em 25/05/2012.

GARBIM, Valdemir J. **Cargas Reforçantes e Inertes**. Disponível em: <[www.cenne.com.br](http://www.cenne.com.br)> Acesso em 23/04/2012.

GHELLER, Jordão J.R.; BRITTO, Karin J. S. **Desenvolvimento de formulação de compostos**. São Leopoldo, RS: Centro Tecnológico de Polímeros Senai, 2011.

GRISON, Élyo C.; BECKER, Emilton J.; SARTORI, André F. **Borracha e seus Aditivos**. Porto Alegre, RS: Letra e Vida Suliani Editora, 2010. 205 p.

ITAMI, Schirochi. **Sistemas de Vulcanização para Elastômeros por Enxofre**. São Leopoldo, RS: 2008. 50 p.

LANXESS. **Catálogo técnico de produtos**. 2008. 10 p.

LOVISON, Viviane M. H. **Introdução ao Processo de Pesagem na Indústria da Borracha**. São Leopoldo, RS: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2001. 82 p.

LOVISON, Viviane Meyer Hammel; BRITO, Karin Janete Stein; PACHECO, Genilson de Souza. **Metrologia e Ensaio na Indústria da Borracha**. São Leopoldo, RS: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2008, Vol. Revisão. 333 p.

MANO, Eloisa B.; MENDES, Luís C.. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. São Paulo, SP: Blucher, 2000. 224 p.

NAKAJIMA, Nobuyuki. **The Science and Practice of Rubber Mixing**. Rapra, 2000. 415 p.

PINHEIRO, Mário da Silva; TEIXEIRA, Vilmar Castro; NASCIMENTO, Fabiana Adriana do; SOARES, Valmir. **Manual de Formulações de Artefatos de Borracha**. Porto Alegre, RS: Editora Evangraf, 2012. 184 p.

PRODANOV, Cleber C.; FREITAS, Ernani C. de. **Metodologia do trabalho científico**. Novo Hamburgo, RS: Editora Feevale, 2009. 288 p.

ROCHA, Edmundo Cidade da; LOVINSON, Viviane M. H.; PIEROZAN, Nilso José. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. São Leopoldo, RS: CEP Senai de Artes Gráficas, 2003. 348 p.

SILVA, Marcelo. **Problemas Diários na Manufatura de Artefatos de Borracha**. Disponível em: <[www.borrachaatual.com.br](http://www.borrachaatual.com.br)>. Acesso em 19/04/2012.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. 490 p.

SOUSA, Melissa P. Sá C.. **Ceras Protetoras Contra o Envelhecimento da Borracha**. Disponível em: <[www.borrachaatual.com.br](http://www.borrachaatual.com.br)> Acesso em 25/05/2012.

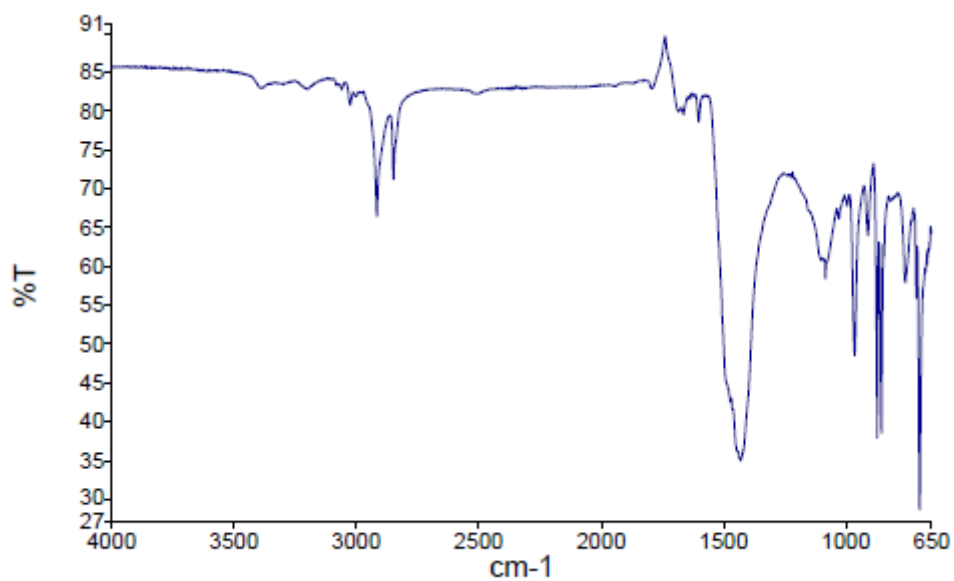
TORMENTO, Luis Antônio. **Elastômeros para calçados**. Disponível em: <[www.borrachaatual.com.br](http://www.borrachaatual.com.br)> Acesso em 19/04/2012.

—**Introdução aos artefatos de borracha**. Disponível em: <[www.cenne.com.br](http://www.cenne.com.br)> Acesso em 23/04/2012.

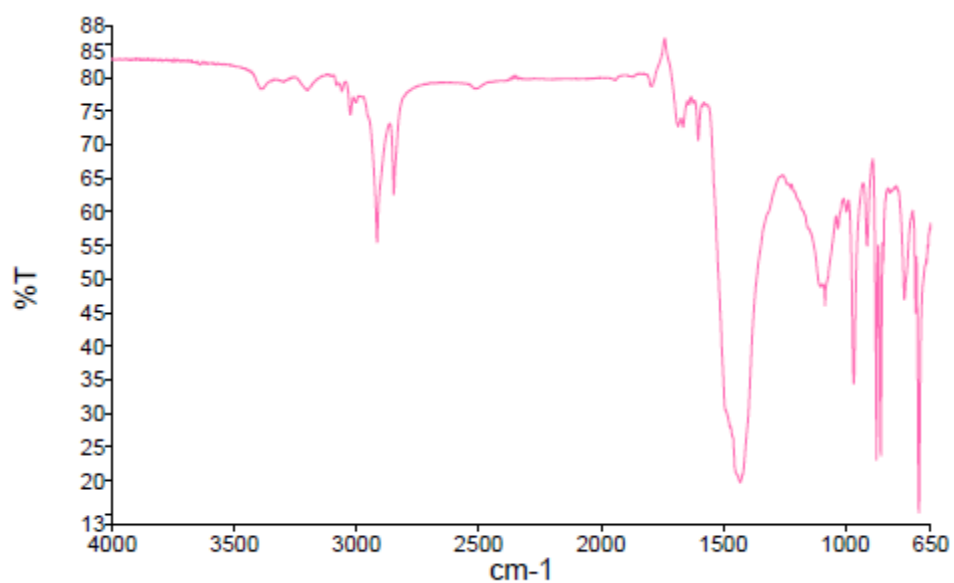
—**Vulcanização Teoria e Métodos**. Disponível em: <[www.cenne.com.br](http://www.cenne.com.br)> Acesso em 23/04/2012.

## ANEXOS

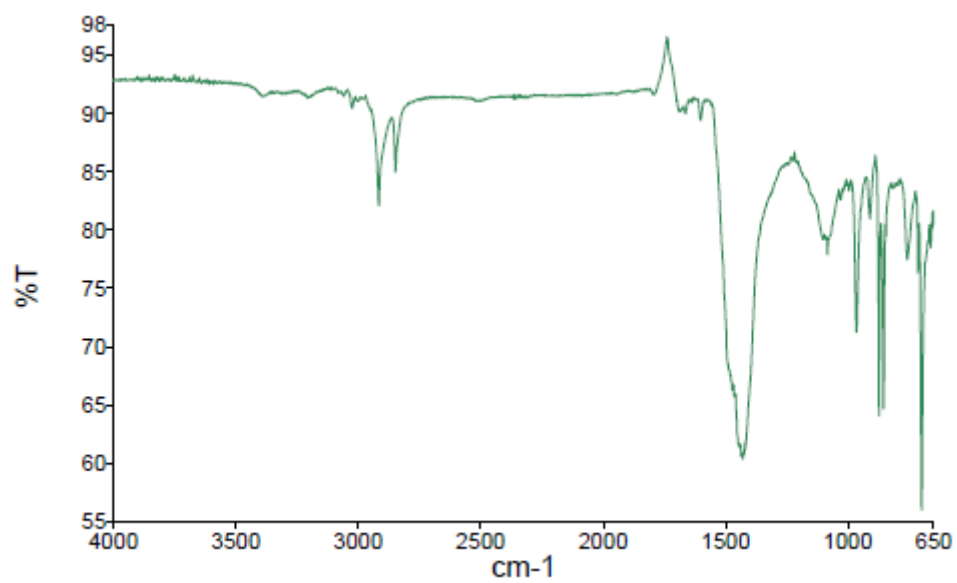
ANEXO A – Representação gráfica dos espectros de infravermelhos dos testes 1, 2, 3, 7,8 e 9.



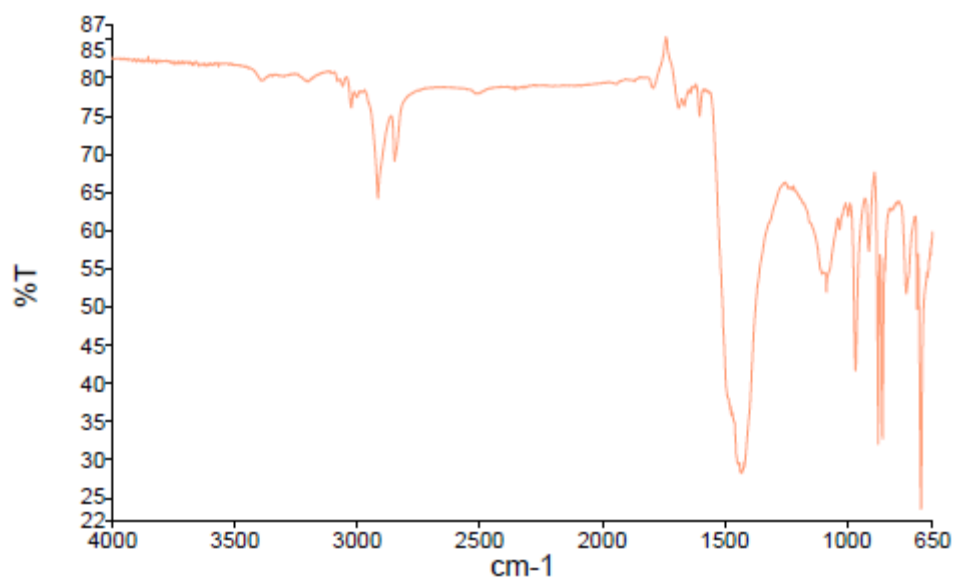
Teste 1



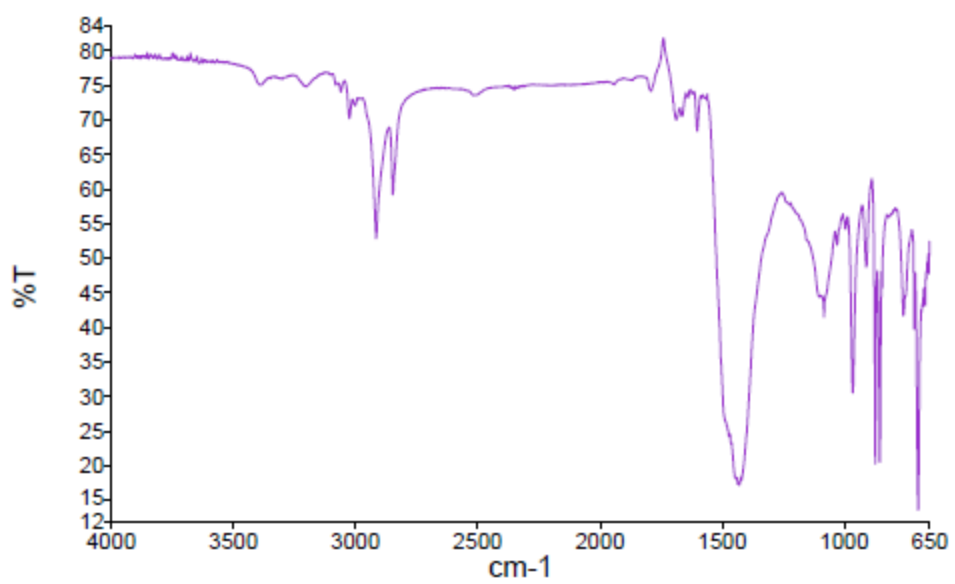
Teste 2



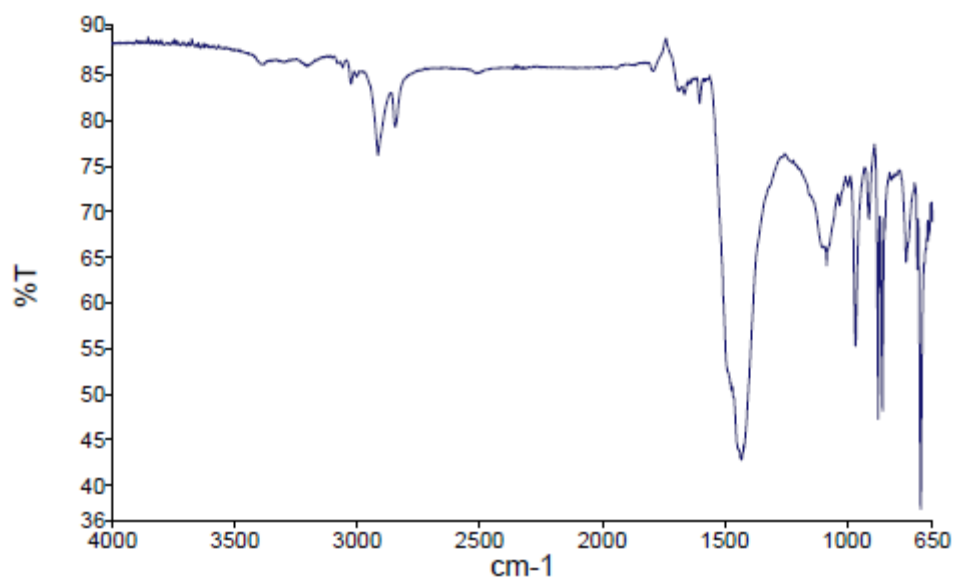
Teste 3



Teste 7



Teste 8



Teste 9