UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS

MARCOS GONZALES FERNANDES

Obtenção de nanocompósitos de borracha natural e organoargila com
variação no processo de organofilização

São Paulo

2017

MARCOS GONZALES FERNANDES

Obtenção de nanocompósitos de borracha natural e organoargila com
variação no processo de organofilização

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

GONZALES FERNANDES, MARCOS

Obtenção de nanocompósitos de borracha natural e organoargila com variação no processo de organofilização / M. GONZALES FERNANDES -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

122 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Nanocompósitos 2. Borracha natural 3. Nanocompósitos de borracha 4. Argilas organofílicas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

GONZALES FERNANDES, MARCOS. Obtenção de nanocompósitos de borracha natural e organoargila com variação no processo de organofilização. Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.	Hélio Wiebeck	Instituição	EP-USP
Julgamento	_____	Assinatura	_____
Prof. Dr.	Francisco Rolando Valenzuela Diaz	Instituição	EP-USP
Julgamento	_____	Assinatura	_____
Prof. Dr.	Fábio José Esper	Instituição	UNIRADIAL-EXTERNO
Julgamento	_____	Assinatura	_____
Prof. Dr.	Guillermo Ruperto Martins Cortés	Instituição	UES-EXTERNO
Prof. Dr.	Leonardo Gondim de Andrade e Silva	Instituição	IPEN
Julgamento	_____	Assinatura	_____

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Oswaldo e Emília, pelo amor e dedicação.

A minha esposa Olga, pelo seu amor, paciência e compreensão ao longo dessa jornada.

As minhas filhas Daniele e Marina pela ajuda e incentivo no desenvolvimento do trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Hélio Wiebeck, pela orientação, apoio e amizade, na orientação desse trabalho.

Ao Professor Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pela ajuda e amizade no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP – pela participação no programa de capacitação profissional.

Ao curso de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos professores, profissionais e técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Ao meu amigo Gonçalo Siqueira, pela sua companhia e dedicação ao longo desses anos no desenvolvimento desse trabalho, como também em todos os aspectos da vida.

“Cada experiência é um degrau para o progresso da alma. Não fique preso ao passado. Você está, agora, diante de uma nova experiência. Dedique-se a ela de corpo e alma, devera surgir o próximo degrau de evolução.”

Masaharu Taniguchi

RESUMO

GONZALES FERNANDES, MARCOS. **Obtenção de nanocompósitos de borracha natural e organoargila com variação no processo de organofilização**. 2017. 122 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2017.

Foi preparado o nanocompósito de borracha natural/argila chocolate B modificada por sodificação via seca com variação no processo, utilizando silicato de sódio ao invés de carbonato de sódio e tratada com sal quaternário de amônio, cloreto hexadecil trimetil amônio. A argila no seu estado natural, após sodificação e após quaternização foi caracterizada pelas técnicas de microscopia estereoscópica, análise térmica, infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Outras cargas orgânicas foram adicionadas, como celulose e piaçava e comparadas com cargas tradicionais, como o negro de fumo. As placas obtidas, após vulcanização, tiveram medidas as suas propriedades mecânicas e foram analisadas por DRX e MEV. Os nanocompósitos obtidos mostraram melhoria nas suas propriedades mecânicas em comparação com as placas sem a adição de argila.

Palavras-chave: Nanocompósitos; borracha natural; nanocompósitos de borracha natural; argilas organofílicas.

ABSTRACT

GONZALES FERNANDES, MARCOS. **Making natural rubber-organoclay nanocomposites with variation in the organophilization process.** 2017. 122 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2017.

The natural rubber/clay chocolate B nanocomposite modified by dry sodification process with variation processing was prepared using sodium silicate instead of sodium carbonate and treated with quaternary ammonium salt, hexadecyl trimethyl ammonium chloride. The clay in its natural state after sodification and after quaternization was characterized by the techniques of stereoscopic microscopy, thermal analysis, infrared, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Other organic fillers were added, such as cellulose and piaçava, and compared with traditional fillers such as carbon black. The plates obtained after vulcanization had their mechanical properties measured and were analyzed by XRD and SEM. The obtained nanocomposites showed improvement in their mechanical properties in comparison with the plates without the addition of clay.

Keywords: Nanocomposites; natural rubber; Natural rubber nanocomposites; organophilic clays.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do mineral argiloso da família das esmectitas (montmorilonita).	28
Figura 2 - Representação esquemática de uma estrutura cristalina de esmectita, mostrando cátions intercalares (esferas verdes) e moléculas de H ₂ O (esferas azuis) entre camadas bidimensionais T-O-T.	31
Figura 3 - Aumento do espaçamento basal com organofilização do silicato.	32
Figura 4 - Estrutura da celulose.	32
Figura 5 - Espécie de palmeira <i>Attalea funifera</i> , em destaque suas fibras (piaçava).	33
Figura 6 - (a) O painel de sangria e o copo de coleta de látex na extremidade do corte, (b) A verdadeira sangria do painel por um seringueiro.	35
Figura 7 - Representação esquemática da curva de cura, com seus parâmetros correspondentes.	37
Figura 8 - Representação esquemática de diferentes tipos de compósitos polímero/silicato em camadas.	39
Figura 9 - Bloco de borracha natural.	40
Figura 10 - (a) Centrifuga microprocessadora da marca Quimis. (b) Rotor em movimento. (c) Frascos contendo argila com etanol.	41
Figura 11 - (a) Destilador de nitrogênio Marconi; (b) Destaque da reação do hidróxido de sódio (NaOH) 50% com a solução de argila com água destilada e de fenolftaleína no tubo de Kjeldahl.	42
Figura 12 - (a) Erlenmeyer contendo uma solução azul esverdeado da transformação com o ácido bórico com o conteúdo do tubo de Kjeldahl; (b) Erlenmeyer contendo uma solução vermelha, resultado da reação da titulação com o HCl.	43
Figura 13 - Esquema molecular da estearina (C ₁₈ - H ₃₆ - O ₂ . C ₃ - H ₈ - O ₃)	45

Figura 14 - Esquema molecular do ZnO.....	46
Figura 15 - Estrutura molecular MBTS – dissulfeto de benzotiazila.....	46
Figura 16 - Estrutura molecular TMTD (dissulfureto de tetrametiltiuram).....	47
Figura 17 - Estrutura molecular do enxofre ($H_2 S$)	48
Figura 18 - Estrutura molecular do HDTMA-Cl ($C_{19} H_{42} Cl N$)	48
Figura 19 - Sal quaternário de amônio.	49
Figura 20 - (a) Estrutura molecular do carbonato de sódio (Na_2SiO_3); (b) Estrutura molecular do silicato de sódio (Na_2CO_3).	50
Figura 21 - Diagrama de blocos de produção de argila organofílica.	50
Figura 22 - Argila CHO NAT (da mina Lages, município de Boa Vista, Paraíba).....	51
Figura 23 - Argila misturada com solução de Na_2SiO_3	51
Figura 24 - Dessecador utilizado como umidificador, câmara úmida.	52
Figura 25 – (a) Solução com água e argila no agitador antes da adição do sal quaternário.de amônio (b) Solução após adição do sal quaternário de amônio.....	53
Figura 26- Solução com sal de amônio	53
Figura 27 - Lavagem/filtragem.	54
Figura 28 - Funil de Büchner com filtro de secagem	54
Figura 29 - Viscosímetro FANN 35 A com acessórios.	55
Figura 30 - (a) Amostra retirada do filtro antes da secagem em estufa. (b) Pesagem da amostra seca depois de retirada da estufa.	56
Figura 31 - Quebra da argila em almofariz com pistilo.	56
Figura 32 - Moagem em almofariz para redução em pó da argila	57
Figura 33 - Misturador aberto de rolos duplos	57

Figura 34 - Massa de borracha de 150 g preparada previamente para sequência do processo de formação do nanocompósito	58
Figura 35 - Abertura da manta de borracha.	58
Figura 36 - Adição do óxido de zinco.	59
Figura 37 - Massa após passagem por cilindros e retirada em forma de manta.	59
Figura 38 - Disco oscilatório do reômetro e corpo de prova.	60
Figura 39 - Prensa térmica e placas vulcanizadas sem rebarba.	61
Figura 40 - Prensa e ferramenta de corte de corpos de prova.	61
Figura 41 - Máquina para ensaio universal de tração MAQTEST.....	62
Figura 42 - Gráficos demonstrando dois mecanismos propostos para intercalação (a) e exfoliação (b) da argila.	64
Figura 43 - Micrografia da argila chocolate B natural (CHO NAT), barra 0,05 mm. ..	66
Figura 44 - Micrografia da argila chocolate B sodificada (CHO SOD), barra 0,05 mm.	66
Figura 45 - Micrografia da argila chocolate B organofilizada (CHO ORG), barra 0,05 mm.....	67
Figura 46 – (a) Argila cálcica sem inchamento; (b) Argila sodificada com inchamento.	67
Figura 47 - Curvas TG para a argila não modificada (CHO NAT, linha contínua), argila rica em Na (CHO SOD, linha tracejada) e organoargila (CHO ORG, linha pontilhada).	71
Figura 48 - Espectros FTIR da argila não modificada, argila rica em Na e argila organofilizada.....	72
Figura 49 - Curvas de raios X da argila sem tratamento (CHO NAT) e suas fases de ativação (CHO SOD) e organofilizada (CHO ORG).....	73

Figura 50 – Curvas de raios X (DRX) de argila natural (a), argila sodificada (b) e argila organofilizada (c), indicando os valores dos picos em 2θ	74
Figura 51 - Curvas padrões de difração de raios X das argilas, natural, sodificada e organofilizada.....	75
Figura 52 – Curvas padrões de difração de raios X da argila organofilizada (CHO ORG), borracha natural (NR) e nanocompósito borracha natural/organoargila (NR CHO ORG).....	76
Figura 53 – Curvas dos padrões de difração de raios X das amostras de nanocompósitos de borracha natural/organoargila.....	77
Figura 54 – Curvas dos padrões de difração de raios X das amostras, 2θ , 0-90°. ...	78
Figura 55 – Micrografias de argila Chocolate B (CHO NAT) (1000X), barra 50 μm (a): argila Chocolate (CHO NAT) (10000X), barra 5 μm (b).....	79
Figura 56 - EDS da Argila Chocolate B (CHO NAT).....	79
Figura 57 - Micrografias da argila Chocolate B sodificada (CHO SOD) (1000X), barra 50 μm : argila Chocolate B sodificada (CHO SOD) (10000X) barra μm	80
Figura 58 - EDS da argila sodificada (CHO SOD)	80
Figura 59 - Micrografias da argila CHO B (CHO ORG) (500X), barra 300 μm (a): argila CHO B (CHO ORG) (40000X), barra 4 μm (b).....	81
Figura 60 - EDS da argila CHO B (CHO ORG)	81
Figura 61 - Micrografias da argila Cloisite (CLO) (500X), barra 300 μm (a): argila Cloisite (CLO) (20000X), barra 5 μm (b).	82
Figura 62 - EDS da argila Cloisite (CLO).....	82
Figura 63 - Micrografias da carga ativa de negro de fumo (NF) (500X), barra 300 μm (a): negro de fumo (NF) (100000X), barra 1 μm (b).....	84
Figura 64 - EDS da carga ativa de negro de fumo (NF)	84

Figura 65 - Micrografias de papel celulose (CEL) (500X), barra 300 µm (a): papel celulose (CEL) (20000X), barra 5 µm (b).....	85
Figura 66 - EDS das fibras de papel celulose (CEL)	85
Figura 67 - Micrografias das fibras de piaçava (PIA) (500X), barra 300 µm (a): piaçava (PIA) (20000X), barra 5 µm (b).	86
Figura 68 - EDS Piaçava (PIA).....	86
Figura 69 - Micrografias da borracha natural (NR) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural (NR) (20000X), barra 5 µm (b).	88
Figura 70 - EDS da borracha natural vulcanizada (NR).....	88
Figura 71 - Micrografias do compósito de borracha natural/negro de fumo 10 pcr (NR NF10), barra 300 µm (500X) (a): borracha natural/negro de fumo 10 pcr (NR NF10) (20000X), barra 5 µm (b).....	89
Figura 72 - EDS do compósito NR NF10.....	89
Figura 73 – Micrografias do compósito de borracha natural-negro de fumo 40 pcr (NR NF40) (1000X), barra 100 µm (a): borracha natural-negro de fumo 40 pcr (NR NF40) (10000X), barra 10 µm (b).	90
Figura 74 - EDS do composto (NR NF40).	90
Figura 75 - Micrografias da borracha natural-argila natural (NR CHO NAT) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-argila primária (NR CHO NAT) (20000X), barra 5 µm (b).	91
Figura 76 - EDS da borracha natural-argila primária (NR CHO NAT).....	91
Figura 77 - Micrografias da NR CHO10 (250 X), barra 500 µm (a): NR CHO10 (10000 X), barra 10 µm (b).....	92
Figura 78 - EDS do compósito NR CHO10.	92

Figura 79 - Micrografias da borracha natural-Argila Closite 10 pcr (NR CLO10) (500X), barra 300 µm (a) : Borracha natural-argila Closite 10 pcr (NR CLO10) (5000X), barra 30 µm (b).....	93
Figura 80 - EDS borracha natural-argila Closite 10 pcr (NR CLO10).....	93
Figura 81 - Micrografias da borracha natural-papel celulose 1 pcr (NR CEL1) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-papel celulose 1 pcr (NR CEL1) (5572X), barra µm (b).	94
Figura 82 - EDS do compósito NR CEL1	94
Figura 83 - Micrografias da borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR CEL1 CHO10 (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR CEL1 CHO10) (20000X), barra 5 µm (b).	95
Figura 84 - EDS do compósito NR CEL1 CHO10.....	95
Figura 85 - Micrografias da borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR CEL1 CLO10) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR CEL1 CLO10) (5000X), barra 30 µm (b).	96
Figura 86 - EDS do compósito NR CEL1 CLO10	96
Figura 87 - Micrografias da NR PIA1 (500 X), barra 300 µm: NR PIA1 (10000 X), barra 10 µm.	97
Figura 88 - EDS do compósito NR PIA1.....	97
Figura 89 - Micrografias da borracha natural-piaçava 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR PIA1 CHO10) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-piaçava 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR PIA1 CHO10) (20000X), barra 5 µm (b).	98
Figura 90 - EDS do compósito NR PIA1 CHO10.....	98
Figura 91 - Micrografias da borracha natural-piaçava 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR PIA1 CLO10) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-piaçava 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR PIA1 CLO10) (5000X), barra 30 µm (b).....	99

Figura 92 - EDS do compósito NR PIA1 CLO10	99
Figura 93 - Curvas de vulcanização dos compósitos de borracha natural.	100
Figura 94 - Influência das cargas sobre as curvas de vulcanização a 170 °C.	101
Figura 95 - Curvas de cura de vulcanização dos compósitos, temperatura 170 °C.	102
Figura 96 – Gráficos comparativos com nanocompósito borracha natural/argila chocolate B, tratada com carbonato de sódio (NR CHO10 CAR), a) e b); e argila chocolate B tratada com silicato de sódio (NR CHO10 SIL), c) e d)	103
Figura 97 - Gráfico $\sigma - \Delta T$ dos compósitos.....	104
Figura 98 - Gráfico $\sigma - T_{\text{máx}}$ dos compósitos.....	105
Figura 99 - Curvas tensão e deformação dos vários compósitos.	107
Figura 100 – Gráfico de curvas de tração dos compósitos	108
Figura 101 - Grupo de gráficos de resistência à tração e alongamento dos compósitos.....	109
Figura 102 - Gráfico comparativo de resistência à tração e alongamento de diferentes composições em nanocompósitos de matriz de borracha natural.....	109

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Certificado de análise, silicato de sódio alcalino.....	49
Tabela 2 - Formulação dos compostos da borracha.	60
Tabela 3 - Composição das argilas obtidas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	78
Tabela 4 - Composição das cargas, espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	83
Tabela 5 - EDS dos compósitos.....	87
Tabela 6 - Características de vulcanização de diferentes compósitos.....	101
Tabela 7 - Valores de torque, tensão e deformação das argilas com variação de tratamentos.....	104
Tabela 8 - Valores de tensão e deformação de diferentes misturas.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ca	Com agitação
CEL	Papel celulose
CEL 1	Cargas de papel picado
CHO 10	Argila modificada com silicato de sódio e organofilizada com sal cloreto hexadecil trimetil amônio
CHO NAT	Argila chocolate B
CHO ORG	Argila organofilizada
CHO SOD	Argila sodificada
CLO	Argila Cloisite
CLO 10	Argila Closite 10 pcr
CONV	Vulcanização convencional
CTA	Capacidade de troca
CTAC	Cloreto de hexadecil trimetil amônio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DPG	N, N' - difenilguanidimina
DRX	Difração de raios X
DTDM	4,4'-ditiomorfolina
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EV	Vulcanização eficiente
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier
HDTM-CI	Cloreto hexadecil trimetil amônio

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IV	Infravermelho
LDH	Camada dupla de hidróxidos
LPSS	Laboratório de materiais não metálicos Pêrsio de Souza Santos
MBTS	Dissulfeto de dibenzotiazol
Meq	Miliequivalente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
NBA	Borracha argila
NF	Negro de fumo
NPA	Polímero argila
NR	Borracha natural
pcr	Partes por cem de resina
PIA	Piaçava
PIA 1	Fibra de piaçava
PMT	Departamento de Metalurgia e de Materiais
rpm	Rotação por minuto
sa	Sem agitação
SBR	Borracha estireno butadieno
SEV	Vulcanização semi-eficiente
t_1	Tempo reométrico
t_{90}	Tempo ótimo de cura

TG	Análise termogravimétrica
$T_{m\acute{a}x}$	Torque máximo
T_{min}	Valor de torque mínimo
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
USP	Universidade de São Paulo
UV	Radiação ultravioleta
VA	Viscosidade aparente
VP	Viscosidade plástica
ΔT	Δ Torque

LISTA DE SÍMBOLOS

#	Granulometria
%	Porcentagem
°C	Graus Célsius
Å	Angstrom
Al ³⁺	Alumínio
Au	Ouro
Ca ²⁺	Cálcio
Cl	Cloro
cm ³	Centímetros cúbicos
Cu	Cobre
d (001)	Espaço interplanar
Fe ²⁺	Ferro
g	Grama
H	Hidrogênio
HCL	Ácido Clorídrico
K ⁺	Potássio
m ²	Metros quadrados
Mg ²⁺	Magnésio
mL	Mililitros
mm	Milímetro
N	Newton
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrogênio
Na ⁺	Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

NH₄⁺	Amônio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
Ø	Diâmetro
P	Fósforo
Pa	Pascal
s	Segundos
Si⁴⁺	Silício
SO₄²⁻	Sulfato
θ	Teta
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo geral	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1	Argila.....	26
3.2	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	29
3.3	Organofilização	30
3.4	Celulose	32
3.5	Piaçava	33
3.6	Negro de fumo	33
3.7	Borracha natural (NR)	34
3.8	Vulcanização.....	36
3.9	Estrutura dos nanocompósitos de borracha natural/argila	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	Elastômeros - borracha natural (NR).....	40
4.2	Argila.....	40
4.2.1	Caracterização da argila	40
4.2.2	Ensaio de Foster (inchamento)	40
4.2.3	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	41
4.3	Cargas e enchimentos	43
4.3.1	Negro de fumo	43
4.3.2	Celulose	44
4.3.3	Piaçava	44
4.4	Aditivos – (aceleradores e agentes de vulcanização)	44

4.4.1	Estearina.....	44
4.4.2	Óxido de zinco	45
4.4.3	MBTS.....	46
4.4.4	TMTD	47
4.4.5	Enxofre	47
4.5	Sal quaternário de amônio	48
4.6	Silicato de sódio	49
4.7	Organofilização	50
4.7.1	Preparação da argila	51
4.7.2	Ativação (1ª Etapa)	51
4.7.3	Quaternização (2ª ETAPA).....	52
4.7.4	Filtração	53
4.8	Determinação das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em meio aquoso.....	55
4.9	Secagem da argila organofilizada	56
4.10	Preparação do nanocompósito de borracha natural	57
4.11	Reômetro	60
4.12	Vulcanização.....	61
4.13	Corte das amostras.....	61
4.14	Ensaio de resistência à tração	62
4.15	Caracterização	62
4.15.1	Termogravimetria (TG)	62
4.15.2	Espectrometria de Absorção por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.15.3	Difração de Raios X (DRX)	63
4.15.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	65

4.15.5	Reometria.....	65
4.15.6	Ensaio de Tração.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Microscopia Estereoscópica.....	66
5.2	Ensaio de Foster (Inchamento)	67
5.3	Resultado de Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	68
5.4	Processo de Organofilização	68
5.4.1	Ativação (1ª Etapa)	68
5.4.2	Quaternário (2ª Etapa)	69
5.5	Argila Organofílica.....	69
5.6	Preparação do Nanocompósito de Borracha Natural	70
5.6.1	Processo de Intercalação de Fusão	70
5.7	Resultado do Ensaio de TG	71
5.8	Resultado do ensaio de FTIR.....	72
5.8.1	Espectroscopia na região de infravermelho.....	72
5.9	Resultados do ensaio de DRX	72
5.9.1	Argila.....	72
5.9.2	Compósitos	76
5.10	Ensaio: MEV-EDS	78
5.10.1	Argilas	78
5.10.2	CHO NAT (argila natural)	79
5.10.3	CHO SOD (argila sodificada)	80
5.10.4	CHO ORG (argila organofilizada)	81
5.10.5	CLO (argila Closite)	82
5.11	Cargas... ..	83
5.11.1	NF (negro de fumo)	84

5.11.2	CEL (papel celulose)	85
5.11.3	PIA (piaçava)	86
5.12	Compósitos	87
5.12.1	NR (borracha natural)	88
5.12.2	NR NF10 (borracha natural-negro de fumo 10)	89
5.12.3	NR NF40 (borracha natural-negro de fumo 40)	90
5.12.4	NR CHO NAT (borracha natural-argila natural)	91
5.12.5	NR CHO10 (borracha natural-organoargila 10)	92
5.12.6	NR CLO10 (borracha natural-argila Closite 10)	93
5.12.7	NR CEL1 (borracha natural-papel celulose)	94
5.12.8	NR CEL1 CHO10 (borracha natural-papel celulose 1-organoargila 10).....	95
5.12.9	NR CEL1 CLO10 (borracha natural-papel celulose 1-argila Closite 10).....	96
5.12.10	NR PIA1 (borracha natural-piaçava 1)	97
5.12.11	NR PIA1 CHO10 (borracha natural-piaçava 1-organoargila 10) .	98
5.12.12	NR PIA1 CLO10 (borracha natural-piaçava 1-argila Closite 10) .	99
5.13	Características de vulcanização dos compósitos - Curvas de cura.	100
5.14	Ensaio mecânico	105
5.14.1	Gráficos de tensão de tração	106
6	CONCLUSÃO	111
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
	APÊNDICE	121

1 INTRODUÇÃO

As cargas de reforço de partículas em escala nanométricas têm atraído pesquisadores e produtores da indústria de borracha para substituir os compósitos usados atualmente no mercado (KINGERY, BOWEN e UHLMANN, 1976). A argila como reforço da borracha natural mostra-se como uma alternativa viável quando suas galerias ocupadas por cátions metálicos como, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} os quais são facilmente trocados por sais inorgânicos de amônio, assim produzindo a argila organofílica ou organoargila, que tem melhor compatibilidade com o polímero (ARROYO, LÓPEZ-MANCHADO e HERRERO, 2003), (MURRAY, 2007).

Tradicionalmente o negro de fumo e as sílicas são utilizados pela indústria como cargas de reforço convencionais para o melhoramento das propriedades mecânicas e redução do custo dos artefatos de borracha. O negro de fumo é o aditivo químico mais utilizado pela indústria de elastômeros, e por ser derivado do petróleo, torna-se um contaminante do ambiente, além de limitar os produtos a cor preta (ARROYO, LÓPEZ-MANCHADO e HERRERO, 2003), (MADHUSOODANAN e VARGHESE, 2006), (CATALDO, 2007), (SIRQUEIRA, REIS, *et al.*, 2009). Para substituir estes materiais estão sendo desenvolvidos polímeros, por meio de preparações de misturas ou compósitos convencionais utilizando cargas inorgânicas ou naturais (RAY e BOUSMINA, 2005).

O campo da nanotecnologia tem se mostrado promissor no desenvolvimento de novos compósitos orgânicos e inorgânicos por causa da capacidade de dispersão das nanocamadas de promover melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, resistência à abrasão, inflamabilidade e barreiras de gases quando comparadas aos polímeros puros ou aos compostos tradicionais (HERNANDEZ, CARRETERO-GONZALEZ, *et al.*, 2010); (KAWASUMI, HASEGAWA, *et al.*, 1997). O termo nanocompósito se refere a todo tipo de material compósito que tem como enchimento, partículas na faixa de tamanho nanométrico, apresentando pelo menos uma dimensão (1 – 100 nm) na nanoescala, com diferentes formas, como esferas, hastes ou placas dentro das matrizes de polímeros. Pesquisadores dos laboratórios da Toyota desenvolveram nanocompósito híbridos com pequenas quantidades de “silicato em camadas” (“*layer silicates*”) e “filossilicatos”, criando assim uma forma de

aperfeiçoar as propriedades mecânicas e térmicas do produto por meio da exfoliação da argila no nylon-6 em uma escala nanométrica no final da década de 80 (OKADA, FUKUSHIMA, *et al.*, 1988), (COELHO, DE SOUZA SANTOS e SANTOS, 2007), (KAWASUMI, HASEGAWA, *et al.*, 1997), (DA PAZ, LEITE, *et al.*, 2013), (DE OLIVEIRA, ARAÚJO, *et al.*, 2017).

As argilas inorgânicas modificadas ou organofilizadas são as mais comumente utilizadas como cargas de reforço para substituir o negro de fumo, por serem constituídas de silicato em camadas, tais como, as montmorilonitas, hectoritas e saponitas (SUN, LUO e JIA, 2008). A capacidade que a argila mineral possui para intercambiar seus cátions é fundamental para o desenvolvimento do processo de interação e integração entre os polímeros e a argila mineral. Devido a sua natureza hidrofílica essas argilas não podem ser utilizadas diretamente nesse processo, devendo sofrer uma mudança em sua carga superficial negativa, conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), sendo regulada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como o Ca^{+2} e o Na^{+} que são geralmente hidratados na presença de água. Quando apresentadas na sua forma hidrofílica essas argilas são consideradas solventes ineficazes para a incorporação de compostos orgânicos, por esse motivo se torna necessário a substituição de íons metálicos (K^{+} , Ca^{+2} , Na^{+}) por cátions surfactantes, como os alquilamônio ou alquilfosfônio, tornando-as adsorventes seletivas. Esse processo de substituição é denominado organofilização (SILVA, VALENZUELA-DIAZ, *et al.*, 2007), (OLIVEIRA, CASTRO, *et al.*, 2015).

A argila organofílica é hidrofóbica e possui maior distância entre suas camadas melhorando a interação dos polímeros. Com isso é possível intercalar as longas moléculas orgânicas da borracha natural com os espaçamentos das galerias da argila, formando mono ou bicamadas, pelo processo de mistura mecânica e posterior vulcanização, produzindo assim um nanocompósito, com a capacidade de compartilhar as propriedades de ambos os elementos (LOPEZ-MANCHADO, HERRERO e ARROYO, 2004), (DE PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008). Sendo assim essa nova classe de materiais poliméricos com a incorporação de cargas inorgânicas de argila podem apresentar melhorias, tais como, nas propriedades mecânicas, módulo elástico, tração, resistência à fratura; além de

propriedades de barreira como resistência a solventes e permeabilidade; propriedades óticas e condutividade iônica (DE QUEIROZ, SOUZA, *et al.*, 2014), (CARVALHO, PAZ e ARAÚJO, 2014).

Com a necessidade de substituir as cargas de reforço utilizadas na indústria da borracha, como o negro de fumo e o caulim, esse trabalho visa utilizar as propriedades das nanoargila brasileiras com modificação do processo de organofilização, alterando a etapa de ativação dos argilominerais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho é proporcionar ao mercado uma alternativa de utilização da argila montmorilonita brasileira, por meio da utilização de nanocompósitos derivados da borracha natural e organoargila e cargas como celulose e a piaçava, pela variação do processo de organofilização com a alternativa de substituição do carbonato de sódio pelo silicato de sódio na fase de ativação desse processo.

2.2 Objetivos específicos

- Substituir o carbonato de sódio pelo silicato de sódio como alternativa de sodificação das argilas minerais cálcicas.
- Organofilizar a argila pelo método alternativo de troca do carbonato de sódio pelo silicato de sódio.
- Caracterizar a argila natural, solidificada e organofilizada.
- Produzir nanocompósitos de borracha natural e argila organofilizada com cargas de celulose, piaçava e negro de fumo.
- Estabelecer uma comparação das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos neste estudo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Argila

Os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre são o oxigênio e o silício que combinados formam a sílica, os minerais que contêm essa sílica são denominado silicatos (WICANDER e MONROE, 2009).

Entre os minerais argilosos encontram-se silicatos hidratados de alumínio (caulinita, haloisita, montmorilonita e illita) e de magnésio, ferro e alumínio (vermiculita e clorita). A argila é definida como toda partícula mineral com diâmetro inferior a 400 nm, formada por misturas de argilominerais – silicatos hidratados de alumínio com vários tipos de cátions (K, Mg, Fe, Na, Ca, NH₄, H) ou ânions (SO₄⁻, Cl⁻, P₂O₄⁻, N₂O₃), porém é difícil remontar à origem da argila, pois minerais diferentes podem levar, por alteração aos mesmos minerais argilosos (POPP, 2010).

As estruturas moleculares dos argilominerais, presentes nas esmectitas, são organizadas em folhas de tetraedros de silício e oxigênio ligados a folhas de octaedros de alumínio ou magnésio, e hidroxila e oxigênio. Devido à capacidade das esmectitas em trocar cátions, capacidade de expansão, alta área específica e um forte potencial de adsorção/absorção, como também a possibilidade de ativação quando submetida a processos que promovam melhorias de suas propriedades fazem com que ela seja usada em uma grande gama de aplicações (MOTA, CUNHA e RODRIGUES, 2015). Recentemente as argilas esmectíticas assumiram novos destaques pelo desenvolvimento de novos usos industriais visando proteger e remediar problemas ambientais (PEREIRA, SILVA, *et al.*, 2014).

A argila montmorilonita, pertencendo à família dos silicatos em camadas (alumino silicatos), tem sido frequentemente utilizada para formar compósitos com os polímeros. A montmorilonita é uma esmectítica dioctaédrica expansível pertencendo à família de filossilicatos 2:1 apresentando a forma geral da equação 1 (VAIA, ISHII e GIANNELIS, 1993)

A família das esmectitas, tais como a montmorilonita $[(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{Al}_1, 7 \text{ Mg}_0, 3)(\text{OH})_2]$, $n\text{H}_2\text{O}$ apresentam somente substituições octaédricas (Figura 1), possui a propriedade de expandir e de absorver outras substâncias. A bentonita (montmorilonita sódica) tem sua origem no intemperismo das cinzas vulcânicas. A bentonita pertence à família das esmectitas constituída essencialmente por um uma rocha de argilomineral montmorilonítico (esmectítico) e alguns minerais acessórios como, por exemplos, o quartzo, cristobalitas, mica e feldspatos formados pela desvitrificação e a subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente por cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água. Possui uma vasta aplicação no mercado, com destaque para pelotização de minério de ferro, fluidos de perfuração, tintas, cosméticos, fundição, clarificação de óleo entre outros, sendo industrializado na forma sódica (SILVA e FERREIRA, 2008), (GAMA, MENEZES, *et al.*, 2015).

No Brasil os depósitos de argila bentonitas podem ser encontrados nos Estados de São Paulo, Bahia, Piauí e principalmente na Paraíba sendo responsável por 86 % dessa argila (GAMA, MENEZES, *et al.*, 2015). Os materiais como a argila são muito versáteis, os principais fatores são por sua fina granulometria com área específica teórica da ordem de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, elevada capacidade de troca de cátions podendo reagir com uma grande diversidade de compostos químicos, o que resultam em diferentes comportamentos, além de ser economicamente viável pelo seu custo baixo e apresentar mais usos industriais que todos os tipos de argila reunida (PEREIRA, SILVA, *et al.*, 2014).

Fonte: adaptado de (POMEROL, LAGABRIELLE, *et al.*, 2013)

Figura 1 - Estrutura do mineral argiloso da família das esmectitas (montmorillonita).

A estrutura da bentonita consiste de dois tipos de camadas: camada tetraédrica de sílica e camadas octaédricas de alumínio, as duas camadas tetraédricas fazendo um sanduíche de uma camada octaédrica. Estas três camadas formam uma folha de argila, onde uma substituição isomorfa de alumínio por magnésio pode ocorrer. Na superfície da argila, a carga negativa é compensada por cátions, enquanto a carga positiva nas bordas dos cristais da argila é compensada por ânions. A partícula elementar é uma plaqueta, com cerca de 1 nm de espessura, com dimensão lateral estendendo-se até cerca de 1 mm. As várias plaquetas são mantidas juntas por forças eletrostáticas e de van der Waals, mas elas podem ser dispersas em partículas submicrônicas até desenvolver uma área superficial específica de 800 m²/g. Esta capacidade, para mostrar uma área tão grande de superfície específica, é uma das causas da grande absorção de água deste material. As propriedades de impermeabilização da bentonita são de fato dadas pela absorção de água, bem como pelo inchamento da argila (SANTOS, 1975), (MEUNIER, 2005).

A argila MMT- Na⁺ é hidrofílica e incha rapidamente quando imersa em água. Pela troca do Na⁺ com os íons alquila amônia sob condições adequadas, a superfície da argila mineral pode ser convertida de hidrofílica para organofílica. O espaço entre as camadas do silicato dependem muito do comprimento da cadeia do

alquila e a relação da área da seção transversal pela área disponível por cátion. A conversão da argila inorgânica hidrofílica para a organoargila hidrofóbica também melhora as propriedades de adesão interfacial entre as fases inorgânicas e orgânicas quando é incluída uma matriz de polímero hidrofóbico (DAS, 2008), (MURRAY, 2007), (BEALL e GOSS, 2004).

Devido as suas características físicas e químicas as bentonitas apresentam diversas aplicações de uso comercial, as quais são descritas a seguir:

Propriedades adsorventes: refino e branqueamento de óleo, clarificação e purificação de vinho, sucos, solução de açúcar, purificação de água e tratamento de efluentes, produção de papel, preparação farmacêutica e terapêutica, absorvente de dejetos de animais domésticos.

Área de superfície: ação catalítica, transmissor para catalizador, transmissor para inseticidas, cargas minerais e estender superficial, nanoargilas.

Propriedades reológicas: fluidos de perfuração, tintas (base água e óleo), pulverizadores de fertilizantes, emulsões betuminosas, formulação para esmaltes cerâmicos, suporte de parede para poços, engenharia civil (construção de parede diafragma), tintas não gotejamento.

Impermeabilidade: propriedade de revestimento, propriedade de ligação: membrana impermeável, perfuração em estratos permeáveis, ligações de areias de moldagem de fundição, pelletização de concentrados de minério de ferro, pelletização de alimentos para animais.

Plasticidade: formulação de argamassas, massa de vidraceiro, adesivos, alguns corpos cerâmicos (GALIMBERTI, 2012).

3.2 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A noção de capacidade de troca catiônica (CTC) vem da ciência do solo, em que designa a capacidade do solo para reter cátions. Os cátions do solo são na sua maioria mantidos pelos minerais argilosos carregados negativamente (e partículas de matéria orgânica) por meio de forças eletrostáticas. Como mencionado

anteriormente, os cátions de compensação devem estar presentes nas camadas intermediárias de argila porque as camadas têm uma carga negativa devido à substituição isomórfica e são facilmente trocáveis por outros cátions. Por exemplo, um mecanismo muito importante para a preparação de organoargilas baseia-se na troca de cátions alcalinos puros (sódio ou cálcio) por cátions alquilamônio (ESSINGTON, 2005).

A CTC representa a quantidade total de cátions disponíveis para troca em determinado pH. É comumente expresso como meq / 100 g de argila seca (meq = miliequivalente, isto é, quantidade em milimoles dividida pela carga iônica) e pode ser calculado por diferentes métodos (BERGAYA, LAGALY e VAYER, 2006). Os valores típicos de CTC de filossilicatos 2:1 são 80-120 (meq/100 g de argila seca). Da mesma forma que a CTC dos filossilicatos, a camada dupla de hidróxido (LDH) apresenta capacidade de troca aniônica (CTA) (GALIMBERTI, 2011).

3.3 Organofilização

A organofilização das argilas tem como foco principal sua utilização em nanocompósitos poliméricos, em que diferentes métodos podem ser aplicados para modificar as argilas. Algumas técnicas de modificação conhecidas para diferentes usos industriais incluem: a troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íons-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-particular, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectitas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (DE PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

O material mais conhecido do mundo baseado em montmorilonita (MMT) é o mineral explorado em Fort Benton no estado de Wyoming (EUA), que foi descoberto por Knight em 1898 e nomeado com o nome comercial de "bentonita", que posteriormente foi disseminado pelo mundo, como uma argila bruta contendo pelo menos 50 % de esmectita e particularmente de MMT (GALIMBERTI, 2011), (GRIM e GÜVEN, 1978).

No globo terrestre são encontrados vários tipos de montmorilonita, porém as bentonitas encontradas nos EUA são um tanto atípicas na medida em que contêm Na^+ como cátions de compensação, enquanto a maioria das outras bentonitas conhecidas, como no Brasil, são saturadas por Ca^{2+} (Figura 2), o que causa propriedades reológicas muito peculiares. Normalmente, estas bentonitas Ca^{2+} são trocadas ionicamente por sais de sódio para convertê-los na sua forma sódica, isso é chamado de ativação por sódio da bentonita, sendo considerada a primeira etapa da organofilização (GALIMBERTI, 2012).

Fonte: adaptado de (BERGAYA, LAGALY e VAYER, 2006)

Figura 2 - Representação esquemática de uma estrutura cristalina de esmectita, mostrando cátions intercalares (esferas verdes) e moléculas de H_2O (esferas azuis) entre camadas bidimensionais T-O-T.

O carbonato de sódio tem sido muito empregado como agente de deslocamento nas argilas esmectíticas, devido ao Na^+ ser monovalente o que facilita a troca, pois a ligação entre esse cátion e a argila é fraca e com a introdução do sal quaternário de amônio ocorre facilmente a substituição. Essa troca é limitada pela capacidade de troca catiônica da argila, porém neste trabalho o silicato de sódio será usado como uma alternativa ao carbonato de sódio, sendo selecionado como o elemento surfactante (Figura 3) (DE PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008), (SILVA e FERREIRA, 2008).

Fonte: adaptado de (BERGAYA, LAGALY e VAYER, 2006)

Figura 3 - Aumento do espaçamento basal com organofilização do silicato.

3.4 Celulose

Um dos materiais mais comuns e abundantes na Terra é a celulose, sendo um polímero orgânico constituído por moléculas de glicose em formato de anéis (Figura 4) (HUBER, MUSSIG e CURNOW, 2012), (THAKUR e THAKUR, 2014), (AKIL, OMAR, *et al.*, 2011). Sua produção anual de biomassa representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas para a crescente demanda por produtos ambientalmente corretos e uma fonte inesgotável de matéria prima (FERMINO, 2015). A halosita ou caulim é utilizado no Brasil pela indústria de papel como carga para papel “sulfite” (CAMPOS e SANTOS, 1986).

Fonte: (EVERT e EICHHORN, 2014)

Figura 4 - Estrutura da celulose.

3.5 Piaçava

A piaçava (*Attalea funifera*) apresenta grande importância econômica e estrutural, por ser uma fonte de fibras vegetais resistentes extraídas das folhas da palmeira, é utilizada como reforço de materiais compósitos poliméricos. As fibras geralmente são células longas, afiladas e comumente ocorrem em cordões ou feixes (EVERT e EICHHORN, 2014). Como substituto da fibra inorgânica é mais atraente do ponto de vista ecológico, por ser uma fonte renovável de matéria prima.

Fonte: (Viveiro de mudas nativas, 2017)

Figura 5 - Espécie de palmeira *Attalea funifera*, em destaque suas fibras (piaçava).

3.6 Negro de fumo

A combustão incompleta de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos formam finas partículas com cerca de 10 a 300 nm, compondo agregados em forma de esferas, essas partículas de carbono finamente dividido são o que poderia ser chamado de fuligem. Negro de fumo (ou carbono de fumo) é o nome dado a essa fuligem coletada e comercializada (BRADY e SENESE, 2009), (CIESIELSKI, 1999). Esse material possui grande importância na fabricação de tintas e principalmente na de pneus de borracha, por ser uma carga que fornece resistência à tração e à ruptura além de ser um poderoso absorvente de UV, fornecendo uma medida de proteção contra a luz solar na borracha, isto é especialmente importante para

elastômeros insaturados, como borracha natural (NR) e borracha estireno butadieno (SBR) (BRADY e SENESE, 2009), (CIESIELSKI, 1999).

3.7 Borracha natural (NR)

A seringueira (*Hevea brasiliensis*) produz a principal matéria prima utilizada na produção da borracha natural, sua extração ocorre por meio de incisões realizadas na casca da árvore onde existem pequenos vasos que liberam o látex (Figura 6), que ao coagular forma a borracha. Essa espécie tem a capacidade de produzir a quantidade e a qualidade de látex exigida pelo mercado (OLIVEIRA, CASTRO, *et al.*, 2015). Essa árvore originária da região setentrional da América do Sul pode atingir 15 metros de altura, possui tronco retilíneo, com diâmetro aproximado de 30 centímetros (RIPPEL e BRAGANÇA, 2009).

A borracha natural (NR) é um polímero de poli (cis-1,4-isopreno) e apresenta qualidade superior na produção de luvas cirúrgicas, preservativos, pneus de automóveis, caminhões, aviões e materiais de alta precisão como válvulas e retentores revestimentos diversos em relação à borracha sintética (poli (butadieno-estireno) derivada do petróleo, apesar de apresentarem composição química semelhante (RIPPEL e BRAGANÇA, 2009), (CIESIELSKI, 1999)).

As propriedades únicas desse látex são formadas por um sistema complexo de partículas coloidais polidispersas suspensas em um soro. Dois tipos de partículas predominam: as de borracha e os lutóides. Destacam-se ainda os complexos de Frey-Wyssling e o soro C, que contém proteínas aniônicas e sais minerais que conferem estabilidade coloidal ao sistema, que apresentam uma alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como carboidratos, lipídios e minerais (AGUSTINI, 2013), (RIPPEL e BRAGANÇA, 2009).

Fonte: (OLIVEIRA, CASTRO, *et al.*, 2015)

Figura 6 - (a) O painel de sangria e o copo de coleta de látex na extremidade do corte, (b) A verdadeira sangria do painel por um seringueiro.

Devido às suas excelentes propriedades a NR é um componente essencial de muitos produtos utilizados em várias aplicações. Os produtos de borracha podem ser classificados em seis setores da seguinte forma:

- **Produtos pneumáticos:** Mais de 70% do consumo de NR são usados para produção de pneus, especialmente de uso pesados, como os pneus de caminhões, ônibus e aviões, e produtos para pneus e câmaras de ar para uso automotivo. A capacidade da NR para resistir a acúmulo de calor torna os pneus pesados muito mais seguro do que aqueles feitos de borracha sintética.
- **Produtos moldados:** Preparados por compressão ou injeção de composto de borracha em um molde fechado. Produtos típicos são esponjas, tapete de forração, sandálias, sapatos, goma elástica, conectores, tubos vulcanizados, abas vulcanizadas, tapetes de revestimento, anéis de vedação, rolos, para-choques, coxins para carga pesada, selos, gaxetas e rodas.
- **Produtos extrudados:** A borracha é extrudada em moldes para formar vários formatos e perfis. Exemplos de produtos extrudados são mangueiras, tubos, cabos elétricos, guarnições de refrigeradores, guarnições de janelas / portas, isoladores, rolos e borrachas (de apagar).
- **Produtos calandrados:** Os lençóis de borracha calandrados são amplamente utilizados em várias aplicações, tais como correias

transportadoras, para-choques, juntas, lonas de freio, vedações e remendos de pneus.

- **Adesivos:** Os adesivos de solução consistem numa mistura de borracha sólida e outros componentes dissolvidos num solvente. Vários sistemas adesivos são usados para produzir adesivos sensíveis à pressão. As aplicações de NR maciça são adesivos, fitas de isolamento elétrico, fitas adesivas, fitas de embalagem, fitas cirúrgicas e emplastos.
- **NR produtos à base de látex:** Os produtos podem ser classificados, com base em processo de fabricação, em produtos produzidos por imersão, revestimento e proteção, espuma e processos de extrusão.

- Produtos de imersão como luvas domésticas e médicas, bico de mamadeira, preservativos, dedais, balões e artigos esportivo.

- Produtos de revestimento e proteção utilizados para revestimentos de carpetes, adesivos, fitas adesivas, envelopes auto selantes, entre outros.

- Produtos de espuma, como almofadas de espuma, assentos de espuma, colchões de espuma e travesseiros, entre outros.

- Produtos de extrusão como fios elásticos usados em roupas íntimas e meias.

3.8 Vulcanização

Existem diferentes sistemas de vulcanização que determinam o tipo de ligação cruzada entre as cadeias poliméricas, porém o sistema mais usado na indústria são os que utilizam enxofre ou peróxido (OLIVEIRA et al., 2016).

No sistema de vulcanização por enxofre ocorrem reações complexas que levam à formação de ligações cruzadas do tipo: C-S-C (monossulfídica), C-S₂-C (dissulfídica) ou C-S_x-C (polissulfídica). A densidade e o tipo de ligações cruzadas são parâmetros muito importantes devido aos seus efeitos dominantes sobre as propriedades mecânicas do composto. O tipo de ligação formada depende do sistema de vulcanização utilizado, do tempo e da temperatura de vulcanização. Dependendo da razão acelerador/enxofre presente na formulação, os sistemas de

vulcanização podem ser classificados como convencional (CONV), eficiente (EV) e semi-eficiente (SEV). Cada um desses sistemas apresenta proporções distintas de ligações sulfídricas.

Uma curva típica de cura é mostrada na Figura 7. Três regiões são claramente observadas. A primeira região é de atraso da queima ou período de introdução, durante o qual a maior parte da reação de aceleração ocorre. O segundo período é devido a reação de cura, durante o qual a estrutura da rede é formada. No último período, a rede amadurece para reversão da sobrecura, equilíbrio ou reticulação mais lenta mas adicional, dependendo da natureza do composto. Em nosso caso, NR tendendo em dar reações de reversão de sobrecura por causa da degradação das ligações polisulfídicas.

Fonte: Adaptado de (CIESIELSKI, 1999)

Figura 7 - Representação esquemática da curva de cura, com seus parâmetros correspondentes.

Valor de torque mínimo (T_{min}): ele representa um índice da viscosidade do material e pode ser relacionado à dispersão da carga e a interação polímero-carga. Em geral, indica a extensão da mastigação.

Torque máximo (T_{max}): ele representa o nível mais alto de ligações cruzadas possíveis a uma dada temperatura de vulcanização.

Tempo ótimo de cura (t_{90}): é o tempo no qual 90 % da variação do torque (Δ Torque) (ΔT) são alcançados, equação 2. Esta é uma estimativa útil da taxa global de cura a uma dada temperatura. Como o superaquecimento do material poderia levar a processos de reversão.

$$\Delta T = T_{m\acute{a}x} - T_{min} \quad (2)$$

Tempo reométrico (t_1): (o tempo para aumentar o torque em uma unidade sobre o torque mínimo) é o tempo disponível antes do início da vulcanização.

Tempo de queima (t_{s2}) – é o tempo necessário para que o valor do torque aumente em duas unidades de força sobre o valor mínimo. Isto indica o tempo disponível antes do início da vulcanização e, fornece uma boa avaliação da queima segura do composto de borracha. Valores mais baixos de tempo de queima correlacionam-se com um aumento da probabilidade de reticulação prematura.

3.9 Estrutura dos nanocompósitos de borracha natural/argila

O quadro geral da estrutura dos nanocompósitos de borracha argila (NBA) são apresentados, discutindo em particular a distância entre as camadas das argilas e os tipos de intercalantes presentes nos espaços intermediários, de baixas massas molares ou poliméricas.

Este aspecto é da maior importância para nanocompósitos de polímeros argilas (NPA). De fato, é bastante relatado que a intercalação de cadeias de polímeros nos espaços intermediários está na origem das propriedades notáveis do NPA (GALIMBERTI, 2011). A intercalação das cadeias de polímeros é considerada não só para favorecer a melhoria da matriz polimérica, mas também promover a esfoliação da argila, levando ao máximo a sua dispersão. O quadro geral do NBA, que é proposto para o NPA é mostrado na Figura 8.

Fonte adaptado de (GALIMBERTI, 2011)

Figura 8 - Representação esquemática de diferentes tipos de compósitos polímero/silicato em camadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Elastômeros - borracha natural (NR)

Neste trabalho foi utilizada a borracha natural fornecida pela Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda., sob o nome comercial BN MT (viscosidade Mooney) (Figura 9), denominada como NR no decorrer do texto (ASTM D 2227-96, 2015).

Fonte do autor

Figura 9 - Bloco de borracha natural.

4.2 Argila

Foi usada a argila chocolate B (CHO NAT), marrom clara, da mina Lages, município de Boa Vista, estado da Paraíba, Brasil. A Bentonita-Ca é caracterizada por sua alta absorção de água e pobre capacidade de inchamento e por sua incapacidade de se manter em suspensão na água, fornecida por *BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A.*

4.2.1 Caracterização da argila

Foram realizados dois procedimentos para a caracterização da argila CHO NAT, descritos a seguir.

4.2.2 Ensaio de Foster (inchamento)

O teste de inchamento de Foster consiste na utilização de uma proveta de 100 mL onde foi adicionado 1 g de MMT e 50 mL do dispersante (água

desmineralizada). O sistema foi deixado em repouso por 24 h e posteriormente foi efetuada a leitura do inchamento "sem agitação" (sa). Em seguida, o sistema foi agitado mecanicamente por 10 min e colocado em repouso por 24 h e então, efetuada a leitura do inchamento "com agitação" (ca).

4.2.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A amostra de argila foi purificada e peneirada em uma peneira ABNT#200 e posteriormente pesada 5,0 g da amostra e transferido para um erlenmeyer, no qual foi adicionado 200 mL de solução 3 M de acetato de amônio (pH~7,2) e agitado com barra magnética por 12 horas.

Essa solução ficou em repouso pelo período de 24 horas, onde foi coletado o decantado e transferido para um béquer, sendo lavado com etanol absoluto para a remoção do excesso de acetato de amônio. O material decantado foi transferido para tubos de 50 mL da centrífuga arrastando com etanol absoluto, adicionando em seguida o etanol até atingir o dobro do volume da argila decantada, sendo centrifugada em uma centrífuga microprocessadora da marca Quimis modelo 0222TM100, por 15 minutos sobre velocidade de rotação de 3500 rpm (Figura 10). Esse centrifugado foi lavado por 3 vezes com etanol absoluto.

Após esse processo de lavagem a amostra foi transferida para a placa de Petri e seco por 24 horas a 60 ± 5 °C. Depois de retirado da estufa o decantado foi desaglomerado em almofariz e pistilo.

Fonte do autor

Figura 10 - (a) Centrífuga microprocessadora da marca Quimis. (b) Rotor em movimento. (c) Frascos contendo argila com etanol.

Para a determinação do CTC foi utilizado o destilador de nitrogênio Marconi (Figura 11 (a)), onde o nível de água do balão de fundo redondo foi verificado

(cobrindo a serpentina). Foram pesados 1,5 g da amostra tratada e transferidas para um tubo de Kjeldahl, o qual é acoplado no destilador de nitrogênio Marconi e acrescentado 50 mL de água destilada e 0,5 ml de fenolftaleína, posteriormente adicionando hidróxido de sódio (NaOH) 50% até obter uma solução de coloração rosa (Figura 11 (b)).

Fonte do autor

Figura 11 - (a) Destilador de nitrogênio Marconi; (b) Destaque da reação do hidróxido de sódio (NaOH) 50% com a solução de argila com água destilada e de fenolftaleína no tubo de Kjeldahl.

Em um erlenmeyer foram colocados 50 mL de ácido bórico com indicador misto, o equipamento é ligado e a água é transferida pela serpentina para o tubo de Kjeldahl e em seguida para o erlenmeyer contendo o ácido bórico quando a água do balão entrar em ebulição, à medida que o vapor é transferido à solução vai tornando-se azul esverdeado Figura 12 (a). Quanto terminado essa fase de destilação o equipamento foi desligado e o conteúdo do erlenmeyer azul esverdeado foi levado para a bureta com ácido clorídrico (HCl) 0,1 N.

A titulação foi realizada com o conteúdo do erlenmeyer tornando-se vermelha Figura 12 (b) onde o volume foi anotado.

A capacidade de troca catiônica é determinada pela equação 3:

$$CTC = \frac{F_{\text{correção HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{M_{\text{am}}} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

$F_{\text{correção HCl}}$: é o fator de correção do ácido clorídrico

V_{HCl} : é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação

M_{am} : é a massa da argila

Fonte do autor

Figura 12 - (a) Erlenmeyer contendo uma solução azul esverdeado da transformação com o ácido bórico com o conteúdo do tubo de Kjeldahl; (b) Erlenmeyer contendo uma solução vermelha, resultado da reação da titulação com o HCl.

4.3 Cargas e enchimentos

Foram utilizados materiais de enchimentos como, folhas de papel sulfite, piaçava e carga ativa de negro de fumo. As nanocargas ou material para compor o nanocompósito é a argila, que após tratamento recebe a denominação de organoargila.

4.3.1 Negro de fumo

O negro de fumo é um material de engenharia, composto principalmente de carbono elementar, obtido a partir da combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos, existente como agregados de morfologia aciniforme, que são compostos por partículas primárias esferoidais que exibem uniformidade de tamanhos de partículas primárias dentro de um determinado agregado e camadas dentro das partículas primárias (ASTM D 3053-15, 2015).

O negro de fumo foi fornecido pela Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda. e foi utilizado como carga ativa do nanocompósito (ASTM D 1765-17, 2017).

4.3.2 Celulose

A celulose utilizada nesse trabalho foi retirada de papel sulfite descartado e desfragmentado, coletado de escritório, imerso em água e agitado em misturador, foi retirado o excesso de água e sua polpa secada em estufa e passada posteriormente em peneira ABNT nº 50 (0,297 mm) (FERMINO, 2015)

4.3.3 Piaçava

As fibras naturais trituradas de piaçava foram fornecidas pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e processadas no Laboratório de materiais não metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS) seco e peneirado em peneira #200 (0,074 mm).

4.4 Aditivos – (aceleradores e agentes de vulcanização)

A adição de ativadores, estearina (ácido esteárico e glicerol) ou (triestearato de glicerina) ou ($C_{57}H_{110}O_6$) e óxido de zinco (ZnO) e aceleradores, tiazoles, dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS) com velocidade de cura moderada, tiurans, dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) com velocidade de cura rápida e enxofre (S), agente de reticulação, todos os materiais de tipo padrão comercial (DE PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

4.4.1 Estearina

O ácido esteárico (estearina) pode ser extraído de gordura animal ou vegetal. Funciona como ativador no sistema de aceleração com enxofre, quando combinado com o óxido de zinco, estes dois materiais, juntamente com o enxofre e os aceleradores, constituem o "sistema de cura" para a formulação. O óxido de zinco reage com ácido esteárico para formar estearato de zinco (em alguns casos o estearato de zinco é utilizados no lugar do óxido de zinco e do ácido esteárico), equação 4, juntamente com os aceleradores, aceleram a velocidade de reação no

qual ocorre a vulcanização com enxofre. Com o enxofre sozinho, o processo de cura pode levar horas. Com este sistema de cura, e isso pode ser reduzido em minutos.

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 13 - Esquema molecular da estearina ($\text{C}_{18} - \text{H}_{36} - \text{O}_2$, $\text{C}_3 - \text{H}_8 - \text{O}_3$)

4.4.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco é obtido por injeção de forte corrente de ar em cadinho onde o zinco está líquido (fundido). O zinco reage com o oxigênio do ar e forma o óxido, de estrutura molecular (Figura 14), em forma de um pó branco, adstringente, que funciona como ativador do sistema de vulcanização combinado com o ácido esteárico. O óxido de zinco ativo apresenta alta área superficial, que se encontra na faixa de $45 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo dosagem usual $1,5 - 2 \text{ pcr}$; enquanto que os óxidos de zinco normais possuem uma área superficial de $5 \text{ a } 9 \text{ m}^2/\text{g}$ e dosagem de $4 - 5 \text{ pcr}$.

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 14 - Esquema molecular do ZnO.

4.4.3 MBTS

Acelerador primário de uso geral, não manchante, de ação semi-rápida. É muito utilizado em produtos brancos ou com cores claras. Dosagem: 1,0 a 1,5 pcr. Podendo ser utilizado acelerador secundário do tipo ditiocarbamatos (0,2 a 0,3 pcr) ou DPG (0,4 a 0,6 pcr).

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 15 - Estrutura molecular MBTS – dissulfeto de benzotiazila

4.4.4 TMTD

Alguns aceleradores são capazes de fornecer o enxofre a partir de sua própria estrutura química, de modo que a necessidade de enxofre elementar pode ser reduzida ou eliminada na formulação. Eles são chamados doadores de enxofre, e exemplos são o dissulfureto de tetrametiltiuram (TMTD), Figura 16, e a ditiodimorfolina (DTDM). Os doadores de enxofre fornecem ligações cruzadas monossulfídica que conferem um conjunto melhorado de compressão e resistência ao calor.

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 16 - Estrutura molecular TMTD (dissulfureto de tetrametiltiuram)

4.4.5 Enxofre

O enxofre é um produto mineral encontrado em jazidas. Na destilação do petróleo um dos subprodutos é o enxofre que pode ter uma participação de 2 % a 5 % no petróleo. Após beneficiamento é um pó fino, amarelo que se constitui no principal agente de vulcanização, Figura 17.

O enxofre elementar geralmente se arranja em estrutura octogonal. Ao ser aquecido, a estrutura se fragmenta em segmentos com número variável de átomos. Quanto mais alta a temperatura, menores os segmentos. A NR vulcanizada a 145 °C apresenta interligações com dois ou mais enxofres. Com o tempo e a utilização, aumenta o número de reticulações, aumentando a dureza.

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 17 - Estrutura molecular do enxofre (H_2S)

4.5 Sal quaternário de amônio

Utilizou-se o surfactante, sal quaternário de amônio denominado de cloreto hexadecil trimetil amônio (HDTMA-Cl), Figura 18, nacional, padrão comercial, fornecedor Polytechno com o nome comercial de Sunquart CT 50 (Figura 19).

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 18 - Estrutura molecular do HDTMA-Cl ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Cl N}$)

Fonte do autor

Figura 19 - Sal quaternário de amônio.

4.6 Silicato de sódio

Em países onde não existe incidência de bentonita sódica, argila montmorilonita sódica (esmectita), a montmorilonita cálcica é tratada com carbonato de sódio (Na_2CO_3) para ter as mesmas propriedades tecnológicas da montmorilonita sódica (VALENZUELA-DÍAZ, 1994). Neste trabalho utilizou-se silicato de sódio (Na_2SiO_3) conforme Tabela 1, “via seca”, sem adição de água, como agente modificador (etapa de ativação) da argila, num processo inusitado (GONZALES-FERNANDES, ESPER, *et al.*, 2015).

Tabela 1 - Certificado de análise, silicato de sódio alcalino.

a_2O %	iO_2 %	óxidos Totais %	U midade %	A specto Físico	Vis cosidade a 25 °C (cP)	D ensidade a 25 °C (g/L)	R elação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Be a 25 °C
4,7	3,2	7,9	2,2	5 líquido Viscoso	900	1, 6	2, 3	2,2

Fonte do autor

O silicato de sódio (vidro líquido), comparado com o carbonato de sódio (barrilha), na sua estrutura molecular, Figura 20.

Fonte: Adaptado de (CHEMIDPLUS, 2017)

Figura 20 - (a) Estrutura molecular do carbonato de sódio (Na_2SiO_3); (b) Estrutura molecular do silicato de sódio (Na_2CO_3).

4.7 Organofilização

A organofilização foi composta principalmente por duas etapas, sendo a primeira chamada de ativação e a segunda de quaternização. Para iniciar essas etapas uma amostra de argila foi preparada como descrito a seguir no fluxograma mostrado na Figura 21.

Fonte do autor

Figura 21 - Diagrama de blocos de produção de argila organofílica.

4.7.1 Preparação da argila

A amostra de argila CHO NAT (Figura 22) foi seca em estufa à 60 °C por 24 h, e em seguida peneirada em peneira (ABNT#200), 0,074 mm.

Fonte do autor

Figura 22 - Argila CHO NAT (da mina Lages, município de Boa Vista, Paraíba).

4.7.2 Ativação (1ª Etapa)

Foram pesados 100 g de argila seca em um recipiente e misturados com uma espátula à solução de silicato de sódio (via seca), adicionada gradualmente com uma pipeta até homogeneizar toda a argila (Figura 23).

Fonte do autor

Figura 23 - Argila misturada com solução de Na_2SiO_3

Em seguida essa mistura de argila permaneceu por 72 horas em câmara úmida (Figura 24) (dessecador com água), e posteriormente seca em estufa a 60 °C por 24 horas.

Fonte do autor

Figura 24 - Dessecador utilizado como umidificador, câmara úmida.

4.7.3 Quaternização (2ª ETAPA)

Foram pesados 100 g da argila para filtrar e foi utilizada a proporção de 20 g de argila/1000 mL de água destilada para a realização da lavagem por filtração. Foi colocado, sob o misturador, um recipiente com capacidade 50 de vezes maior que a massa da argila a ser organofilizada, adicionado assim água destilada nesse recipiente, e ligado em velocidade baixa (200 rpm) onde foi sendo adicionado aos poucos a argila na água em agitação. Esse recipiente foi coberto com filme plástico para evitar respingos na bancada devido ao aumento da velocidade para 1500 rpm. Essa solução ficou em agitação por 30 minutos (Figura 25 (a)). Após esse tempo foi adicionado aos poucos, ainda sob agitação, a solução de sal quaternário de amônio já calculado, e coberto com filme plástico para evitar respingos, novamente a mistura permaneceu por mais 30 minutos sob agitação em velocidade alta (1500 rpm).

Depois de desligar o agitador e medir a altura da parte expandida (espuma), a mistura foi deixada em repouso por 20 minutos. Onde foi novamente medida a altura da parte expandida (espuma) (Figura 25 (b)).

Fonte do autor

Figura 25 – (a) Solução com água e argila no agitador antes da adição do sal quaternário de amônio (b) Solução após adição do sal quaternário de amônio.

A solução expandida foi transferida do béquer de 5000 mL para outros dois béqueres com capacidade de 2000 mL, onde podem ser observadas fases distintas formadas pela dispersão (Figura 26).

Fonte do autor

Figura 26- Solução com sal de amônio

4.7.4 Filtração

Em um funil de Büchner foi colocado papel filtro, de forma a não deixar pontos de fuga da argila; onde foi molhado para melhorar a aderência ao fundo do funil.

Foi adicionada água destilada para lavagem correspondente a quatro vezes a quantidade da solução com sal quaternário inicial.

A mangueira da bomba a vácuo foi conectada ao kitasato e posteriormente foi ligada, onde aos pouco foi adicionado 500 mL aproximadamente de água destilada à mistura, para ajudar na lavagem e para evitar o ressecamento do elemento filtrante (Figura 27).

Ao finalizar a etapa de lavagem, foi coletado uma amostra de 5 mL, da última água da filtração e colocada na estufa a 110 °C até a evaporação completa do liquido. Depois de verificado que não havia mais sal na amostra o processo foi finalizado (Figura 28).

Fonte do autor

Figura 27 - Lavagem/filtração.

Fonte do autor

Figura 28 - Funil de Büchner com filtro de secagem

4.8 Determinação das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em meio aquoso

Para determinação das viscosidades foi utilizado um Viscosímetro Fann modelo 35 A acompanhado do acessório copo, cone e cilindro (Figura 29). A amostra a ser analisada foi seca a 60 °C e peneirada em malha de 200 Mesh. Posteriormente colocou-se 33 g de argila adicionando-a em um Becker com 467 g (mL) de água, após a adição agitou-se por 20 minutos no Hamilton Beach.

Fonte do autor

Figura 29 - Viscosímetro FANN 35 A com acessórios.

A amostra foi adicionada no copo do equipamento até atingir a marca interna de aproximadamente 400 mL, o copo foi encaixado embaixo da haste do equipamento onde foi elevado até o nível da superfície da solução coincidir com a ranhura localizada na haste do equipamento, que foi ligado e procedeu-se às leituras. As viscosidades foram calculadas em viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) de acordo com as equações 4 e 5.

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (4)$$

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (5)$$

L: leitura do viscosímetro

4.9 Secagem da argila organofilizada

Após transportar a argila do filtro para o recipiente (com espátula), o mesmo foi pesado e colocado em estufa a 60 °C, por 24 h. Posteriormente o recipiente foi retirado da estufa e pesado (Figura 30).

Fonte do autor

Figura 30 - (a) Amostra retirada do filtro antes da secagem em estufa. (b) Pesagem da amostra seca depois de retirada da estufa.

A moagem foi feita com pistilo e almofariz de porcelana, as placas de argila foram quebradas antes do início da moagem (Figura 31). No processo da moagem a argila foi reduzida a pó (Figura 32).

Fonte do autor

Figura 31 - Quebra da argila em almofariz com pistilo.

Fonte do autor

Figura 32 - Moagem em almofariz para redução em pó da argila

O pó foi peneirado em peneira #200 (0,074 mm), onde as partículas retidas retornaram para a moagem até toda a amostra ser peneirada.

A argila em pó foi pesada e armazenada em saquinhos plásticos e etiquetados com seu peso para uso posterior.

4.10 Preparação do nanocompósito de borracha natural

Foi utilizado o misturador aberto de dois cilindros da marca Mercanoplast[®] Ind. e Com. LTDA mod. C 250 – 3288, com relação de transmissão de 1:1,25 (Figura 33).

Fonte do autor

Figura 33 - Misturador aberto de rolos duplos

Foram colocados 150 g de NR (Figura 34) entre a abertura do misturador de dois cilindros aberto em temperatura ambiente. Após três minutos com a movimentação dos cilindros o material formou uma camada uniforme e contínua sobre um dos rolos (Figura 35).

Fonte do autor

Figura 34 - Massa de borracha de 150 g preparada previamente para sequência do processo de formação do nanocompósito

Fonte do autor

Figura 35 - Abertura da manta de borracha.

Primeiramente foi adicionada a estearina, para melhorar a fluidez da borracha, e depois da sua incorporação, foi adicionado o óxido de zinco (Figura 36), a essa massa homogênea foi acrescentada a organoargila e os aditivos (MBTS e TMTD), juntamente com o enxofre.

Fonte do autor

Figura 36 - Adição do óxido de zinco.

A formulação dos compostos usados para o estudo é apresentada na Tabela 2. Após a mistura, o composto homogeneizado, pelas várias passagens pelos cilindros, foi cortado e retirado em forma de manta como mostrado na Figura 37. Posteriormente um pedaço de manta foi retirado para realização de análise no reômetro.

Fonte do autor

Figura 37 - Massa após passagem por cilindros e retirada em forma de manta.

Tabela 2 - Formulação dos compostos da borracha.

Material	NR	NR CHO10 NAT	NR CHO10	NR CLO10	NR NF10	NR NF40	NR CEL1	NR CEL1 CHO10	NR CEL1 CLO10	NR PIA1	NR PIA1 CHO10	NR PIA1 CLO10
Borracha natural	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearina	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
MBTS ¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD ²	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Argila		10										
Organoargila			10					10			10	
Closite				10					10			10
Negro de fumo					10	40						
Piaçava										1	1	1
Papel celulose							1	1	1			

¹ dissulfeto de dibenzotiazol² dissulfeto de tetrametiltiuram

Fonte do autor

4.11 Reômetro

Para obtenção do tempo de vulcanização é necessário saber o tempo ótimo de cura (t_{90}), que é previamente determinado por um reômetro de disco oscilante a partir de uma amostra da massa da manta (TEAMETRO) (Figura 38) (ASTM D 2884-11, 2016).

Fonte do autor

Figura 38 - Disco oscilatório do reômetro e corpo de prova.

4.12 Vulcanização

O composto foi vulcanizado na temperatura de $170 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma pressão de 20 MPa em uma prensa hidráulica com aquecimento elétrico (Figura 39) com seu respectivo tempo de cura obtido em um reômetro.

Fonte do autor

Figura 39 - Prensa térmica e placas vulcanizadas sem rebarba.

4.13 Corte das amostras

Após a vulcanização das placas os corpos de prova foram cortados com faca em prensa manual, Figura 40 (ASTM D 412-06A, 2008).

Fonte do autor

Figura 40 - Prensa e ferramenta de corte de corpos de prova.

4.14 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento de ensaio universal MAQTEST (Figura 41) conforme a norma (ASTM D 412-06A, 2008).

Fonte do autor

Figura 41 - Máquina para ensaio universal de tração MAQTEST.

4.15 Caracterização

4.15.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria mede a capacidade térmica de uma amostra continuamente com um perfil de temperatura programada. A TG é a técnica mais comumente utilizada, disponibilizando dados qualitativos e comparativos. O equipamento utilizado para esse procedimento foi o NETZSCH STA 449 F1, com atmosfera inerte de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.15.2 Espectrometria de Absorção por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia da região do infravermelho (IR) é uma técnica baseada nas vibrações de átomos em uma molécula ou em um mineral. O espectro de IR de uma

argila mineral é sensível à sua composição química, substituição isomórfica, ordem de empilhamento da camada ou modificações estruturais. Isso faz com que a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) seja a técnica singular mais informativa, não só por sua composição mineral e química do cristal, mas também pelas interações de um argilo mineral com substâncias orgânicas ou inorgânicas. A espectroscopia FTIR utiliza principalmente a região média do infravermelho ($300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), onde aparecem vibrações de estiramentos e flexão característicos dos grupos argilo minerais (PETIT e MADEJOVA, 2013).

Foi utilizado um Espectometro Nicoleti S50 FT-IR, Thermo Scientific com OMNIC Spectra Software.

4.15.3 Difração de Raios X (DRX)

As argilas são materiais cristalinos e a análise de difração de raios X (DRX) é uma técnica bastante utilizada para avaliar características da argila. No modelo Bragg de difração de raios X, que indica o espaçamento do plano com o índice d e a orientação do plano com três índices de Miller (h, k, l), é obtida uma interferência construtiva para raios X espalhados dos planos adjacentes quando o ângulo θ , entre o plano e ambos os feixes incidente e refletido. O espaçamento do plano estão relacionados com o comprimento de onda dos raios X pela equação conhecida como lei de Bragg, equação 3 (CULLITY e STOCK, 2014).

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

A partir dos valores dos ângulos θ detectados no padrão DRX, é possível determinar características da argila, tais como: distância entre camadas d_{hkl} , comprimento de correlação D_{hkl} em uma direção cristalográfica, por exemplo, no plano das camadas e na direção ortogonal às camadas e, portanto, o número de camadas empilhadas que dão origem a uma unidade cristalina (GALIMBERTI, 2012).

As cadeias de polímeros são intercaladas no espaço entre as camadas, com uma conseqüente expansão da distância entre elas. Na Figura 42 (a), a posição da

reflexão (001) muda progressivamente para valores mais baixos do ângulo 2θ , da curva preta para a vermelha para a curva azul, respectivamente da direita para a esquerda, como consequência da intercalação progressiva das cadeias poliméricas.

Fonte adaptado de GALIMBERTI, 2011.

Figura 42 - Gráficos demonstrando dois mecanismos propostos para intercalação (a) e exfoliação (b) da argila.

As cadeias de polímero intercaladas não são apenas responsáveis pela expansão da distância entre as camadas, mas também causam a separação das camadas de argila, promovendo a esfoliação final. Este primeiro mecanismo, proposto originalmente para poliestireno como polímero, é aceita para elastômero (GALIMBERTI, 2012).

A esfoliação da argila ocorre por meio de uma descamação progressiva das pilhas de argila graças à mistura por cisalhamento. Na Figura 42 (b), a reflexão (001) permanece no mesmo valor 2θ e a sua intensidade diminuiu, passando da curva preta para a vermelha para a curva azul, como consequência da esfoliação progressiva das pilhas de argila (GALIMBERTI, 2012). Utilizou-se o difratômetro Philips-Modelo X Pert MPD, $K\alpha - \lambda 1,54$.

4.15.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Foi utilizado o microscópio de varredura FEG FEI Inspect F50 e o equipamento BAL-TEC Balzer SCD 050 *Sputter Coater* para recobrimento das amostras.

4.15.5 Reometria

Curvas de vulcanização típicas podem ser obtidas por meio de um reômetro de disco oscilante. O reômetro é baseado no fato da densidade de ligações cruzadas serem proporcional á viscosidade da borracha. Esse equipamento é usado para medir o torque necessário à oscilação do disco. Como o processo ocorre a uma temperatura específica, o torque necessário para cisalhar o composto aumenta e a curva torque *versus* tempo de vulcanização pode ser gerada. Foi utilizado o equipamento TEAM-TEAMETRO, segundo a norma (ASTM D 2884-11, 2016).

4.15.6 Ensaios de Tração

Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D 412-06^a. Utilizou-se o equipamento MAQTEST.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia Estereoscópica

A microscopia estereoscópica permite observar aspectos presentes na argila, como coloração e impurezas, foram realizadas nas amostras de argila natural (CHO NAT). Na Figura 43 observou-se partículas dos elementos presentes no ensaio de EDS. Na amostra modificada com Na^+ (CHO SOD) ilustrada Figura 44, se nota uma distribuição dos grãos da argila com formação de aglomerados. Na Figura 45 é mostrada a micrografia da argila tratada com sal de amônio a qual transformou-se em argila organofilizada (CHO ORG). Observou-se o tamanho dos aglomerados de partículas uniformes.

Fonte do autor

Figura 43 - Micrografia da argila chocolate B natural (CHO NAT), barra 0,05 mm.

Fonte do autor

Figura 44 - Micrografia da argila chocolate B sodificada (CHO SOD), barra 0,05 mm.

Fonte do autor

Figura 45 - Micrografia da argila chocolate B organofilizada (CHO ORG), barra 0,05 mm.

5.2 Ensaio de Foster (Inchamento)

Valores de inchamento inferiores a 2 mL/g são considerados como "não inchamento", de 3 a 5 mL/g como inchamento "baixo", de 6 a 8 mL/g como inchamento "médio" e acima de 8 mL/g como inchamento "alto". No ensaio com argila cálcica não foi possível visualizar o inchamento como mostrado na Figura 46 (a), na argila sodificada é possível observar o inchamento superior a 10 mL/g, Figura 46 (b).

Fonte do autor

Figura 46 – (a) Argila cálcica sem inchamento; (b) Argila sodificada com inchamento.

5.3 Resultado de Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Pelo método do acetato de amônio foi obtido o valor da capacidade de troca catiônica (CTC), o resultado obtido para a CTC da amostra foi de 63,34 meq/100 g de argila. Foi encontrado na literatura que a faixa de CTC de algumas argilas minerais catiônicas 2:1 em meq/100 g, como nas montmorilonitas, de 80 – 120, sendo assim a argila com silicato ficou próximo ao limite inferior descrito na literatura, (BERGAYA, LAGALY e VAYER, 2006).

5.4 Processo de Organofilização

5.4.1 Ativação (1ª Etapa)

Cálculo da quantidade de silicato de sódio (Na_2SiO_3) alcalino necessário para fazer a troca catiônica por sódio.

$$\text{Na}_2 \quad - \quad 23 \times 2 = 46$$

$$\text{Si} \quad - \quad 28 \times 1 = 28$$

$$\text{O}_3 \quad - \quad 16 \times 3 = 48$$

$$122$$

$$1000 \text{ meq} \quad - \quad 61 \text{ g de } \text{Na}_2\text{SiO}_3$$

$$100 \text{ meq} \quad - \quad x$$

$$\frac{122}{2} = 61$$

$$X = 6,1 \text{ g de silicato de sódio}$$

Transformando para mL

$$100 \text{ g} \rightarrow 100 \text{ mL}$$

A quantidade de umidade do Na_2SiO_3 pelo certificado de análise é de 52,16 %.

$$100 \text{ mL} \quad - \quad 47,84 \text{ g de silicato}$$

$$X \quad - \quad 6,1 \text{ g}$$

$X = 12,75 \text{ mL de solução de } (\text{Na}_2\text{SiO}_3) \text{ alcalino.}$

5.4.2 Quaternário (2ª Etapa)

Cálculo do sal quaternário (cloreto hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Cl))

$\text{C}_{19} = 12 \times 19 = 228$	1000 meq	-	319,5 g de sal
	quaternário		
$\text{H}_{42} = 1 \times 42 = 42$			
$\text{N} = 14 \times 1 = 14$	100 meq	-	x
$\text{Cl} = 35,5 \times 1 = 35,5$			
319,5			

$X = 31,95 \text{ g de sal quaternário} / 100 \text{ g de argila.}$

Transformando para mL (solução a 50%)

100 mL de solução - 50 g de sal

$X = 63,9 \text{ mL de sal quaternário}$
--

5.5 Argila Organofílica

Como o argilomineral apresenta cálcio (Ca^{2+}) como cátion predominante nos espaços interlamelares, não apresenta inchamento em água. Para transformar o argilo mineral em argila organofílica, deve-se adicionar sódio (Na^+) em uma primeira etapa; a quantidade de silicato de sódio, (Na_2SiO_3), é calculada para fazer a troca de cátions necessária. Em uma segunda etapa os cátions Na^+ , presentes nas galerias são substituídos por cátions orgânicos de sal quaternário de amônio, surfactante catiônico, (HDTMA-Cl). (JACOB, KURIAN e APREN, 2007), (SILVA, VALENZUELA-DIAZ, *et al.*, 2007).

A MMT - Na^+ é hidrofílica e incha rapidamente quando imersa em água. Por meio da troca do Na^+ por íons alquil amônio sob condições propícias, a superfície da

argila mineral pode ser convertida de hidrofílica para organofílica. Os espaços entre as camadas de silicato dependem muito do comprimento da cadeia alquil e da relação da área da seção transversal pela área disponível por cátion. A conversão da argila inorgânica hidrofílica para a organoargila hidrofóbica também melhora as propriedades de adesão interfacial entre as fases orgânicas e inorgânicas quando uma matriz polimérica esta envolvida (SILVA, VALENZUELA-DIAZ, *et al.*, 2007).

5.6 Preparação do Nanocompósito de Borracha Natural

5.6.1 Processo de Intercalação de Fusão

Entre as muitas técnicas de processamento de borracha atualmente disponíveis, o método de mistura mecânica de composição de fusão (MCF) é provavelmente o mais utilizado para a preparação de nanocompósitos de borracha e argila (NBA), segundo às pesquisas de Lopez-Manchado; Herrero; Arroyo, 2004. A preparação bem sucedida de NBAs por meio da composição de fusão geralmente requer que a argila seja primeiramente modificada organicamente para reduzir sua capacidade hidrofílica e facilitar a intercalação das cadeias de borracha nas galerias das camadas da argila.

O uso do moinho de dois cilindros aberto com uma relação de transmissão de 1:1,25 causa por meio do atrito, ou pela fricção a mastigação na NR, devido a diferença entre as velocidades dos rolos, propiciando que os ingredientes sejam adicionados e misturados com o elastômero.

Devido ao fato de muitos polímeros amolecerem quando aquecidos acima da sua temperatura de transição vítrea (polímeros amorfos) ou da sua temperatura de fusão (polímeros semicristalinos), o processamento por fusão tem sido uma técnica muito valiosa para a obtenção de nanocompósitos. Este é o método mais promissor e tem grandes vantagens sobre outros métodos compatíveis com processos industriais correntes e ambientalmente amigáveis, devido à ausência de solventes.

O óxido de zinco reage com a estearina para formar o estearato de zinco, como ativadores e juntamente com os aceleradores, tiazoles e tiurans aumentam a

taxa de reticulação e com o enxofre e transferência de calor, 120-170 °C ocorre à vulcanização (GALIMBERTI, 2011).

5.7 Resultado do Ensaio de TG

A decomposição térmica expressa em termos de perda de massa em função da temperatura para a argila não modificada (CHO NAT), argila rica em Na (CHO SOD) e argila organofilizada (CHO ORG) é mostrada na Figura 47. A perda de massa da argila não modificada e da argila rica em Na foi de 13 e 9 %, respectivamente, que corresponde a água adsorvida na superfície e nas camadas internas, bem como a água resultante dos grupos estruturais OH da argila. No entanto, a decomposição da organoargila inicia-se a 120 °C uma vez que a água absorvida desapareceu devido ao caráter organofílico da argila modificada. O total da perda de massa foi em torno de 27 %.

Figura 47 - Curvas TG para a argila não modificada (CHO NAT, linha contínua), argila rica em Na (CHO SOD, linha tracejada) e organoargila (CHO ORG, linha pontilhada).

5.8 Resultado do ensaio de FTIR

5.8.1 Espectroscopia na região de infravermelho

O espectro da Figura 48 mostra informações da composição química da carga; presença de cátions orgânicos em argilas é demonstrado no alongamento e flexão das bandas C-H, regiões de 2800-3000 e 1400-1500 cm^{-1} respectivamente, o espectro infravermelho do pico que corresponde à deformação das camadas internas pela água é da vibração de 1600-1700 cm^{-1} . A banda entre 1400-1500 cm^{-1} é atribuída ao sal amônio.

Figura 48 - Espectros FTIR da argila não modificada, argila rica em Na e argila organofilizada.

5.9 Resultados do ensaio de DRX

5.9.1 Argila

As curvas de raios X das amostras da argila sem tratamento (CHO NAT), argila com adição de sódio (CHO SOD), na primeira etapa da organofilização e a argila organofilizada (CHO ORG), são mostradas na Figura 49.

Fonte do autor

Figura 49 - Curvas de raios X da argila sem tratamento (CHO NAT) e suas fases de ativação (CHO SOD) e organofilizada (CHO ORG).

Na Figura 50 é mostrada a vista geral das curvas características de DRX com 2θ variando de 0- 90°. A composição da argila não se altera como é visto nos picos a partir de 2θ igual a 10°.

A diferença está em ângulos 2θ menores que 10°, onde ocorrem as mudanças no plano basal (0 0 1).

Fonte do autor

Figura 50 – Curvas de raios X (DRX) de argila natural (a), argila sodificada (b) e argila organofilizada (c), indicando os valores dos picos em 2θ .

Na Figura 51 são mostradas curvas padrões de difração de raios X da argila natural (CHO NAT), argila sodificada (CHO SOD) e a argila organofilizada (CHO ORG). A argila CHO NAT mostra um pico característico de difração em $2\theta = 6^\circ$, que é atribuído ao espaçamento de plaquetas intercalares (pico de difração 001) da argila natural, com um espaçamento de $14,72 \text{ \AA}$. Quando o sódio é adicionado à argila, na primeira etapa da preparação da modificação organofílica, o pico desloca-se para ângulos menores. A argila sodificada apresenta um pico em $2\theta = 5,71^\circ$, que como deduzido pela equação de Bragg corresponde a uma distância intermediária de $15,47 \text{ \AA}$. Na segunda etapa da organofilização, quando o agente intercalante é adicionado (HDTMA-Cl) o pico desloca-se ainda mais para a esquerda, assumindo um valor de $2\theta = 3,50^\circ$, correspondendo a uma distância intercalar de $25,22 \text{ \AA}$. De acordo com esses resultados, presume-se que o (HDTMA-Cl) funciona como agente intercalante eficaz, ampliando o espaço do plano basal da argila.

Figura 51 - Curvas padrões de difração de raios X das argilas, natural, sodificada e organofilizada.

Na Figura 52 é mostrado que a borracha natural (NR) pode intercalar parcialmente a argila CHO ORG, observou-se um aumento adicional no espaçamento intercalar da argila no nanocompósito, até certo ponto, é atribuído a alguma intercalação de NR nas galerias de silicato sob a força do processamento mecânico da mistura. Quando CHO ORG foi incorporada com a NR o nanocompósito NR / CHO ORG observou-se um pico em $2\theta = 2,19^\circ$, o que corresponde a uma distância entre camadas de 40,31 Å. Esse aumento advém das cadeias longas da macromolécula que foram intercaladas nas camadas intermediárias aumentadas pelo intercalante na organoargila e devido às tensões de cisalhamento que os materiais sofreram durante o processamento da composição da mistura mecânica. Vale ressaltar que existe um pico tênue de difração do nanocompósito NR / CHO ORG presente em $2\theta = 4,67^\circ$, o que significa uma distância entre camadas de 18,91 Å e que ainda há uma pequena quantidade de organoargila que não foi intercalada por NR, assim argilas intercaladas e não intercaladas coexistem nos nanocompósitos. A partir desses resultados pode-se deduzir que a modificação da argila pode levar a uma maior intercalação de NR para dentro das camadas intermediárias de argila.

Fonte do autor

Figura 52 – Curvas padrões de difração de raios X da argila organofilizada (CHO ORG), borracha natural (NR) e nanocompósito borracha natural/organoargila (NR CHO ORG).

5.9.2 Compósitos

Na Figura 53 são mostradas as curvas da borracha natural (NR) em relação aos compostos de NR e cargas ativas e orgânicas em um padrão de apresentação dos difratogramas.

Fonte do autor

Figura 53 – Curvas dos padrões de difração de raios X das amostras de nanocompósitos de borracha natural/organoargila.

As mesmas curvas padrões de DRX são apresentados na Figura 54 dispostos na forma de onda com 2θ variando de 0-90°.

Os picos característicos da matriz de borracha natural praticamente se mantém nas posições de 2θ maiores que 30°, com variações de intensidade. Os picos nas posições de 2θ menores que 30° indicam a diversidade das misturas das composições.

Figura 54 – Curvas dos padrões de difração de raios X das amostras, 2θ , 0-90°.

5.10 Ensaios: MEV-EDS

5.10.1 Argilas

As composições das argilas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição das argilas obtidas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

Composto		Elementos (% massa)										
Argilas												
		C	O	Si	Mg	Al	Zn	S	Na	Fe	Ca	Cl
CHO NAT	Argila Chocolate B		28,2	39,0	2,9	11,1			1,0	6,6	1,3	
CHO SOD	Argila Sodificada		27,2	47,6	2,0	8,3			3,4	8,5	3,0	
CHO ORG	Argila Organofilizada	28,5	36,3	30,4	0,5	2,2				2,1		
CLO	Argila Closite	34,5	30,9	22,9	2,1	9,5						

Fonte do autor

5.10.2 CHO NAT (argila natural)

Na Figura 55 são mostradas as micrografias da argila chocolate B sem tratamento, sem a etapa de ativação por Na. É possível observar uma dispersão de partículas com dimensão variando de 5-50 μm na Figura 55 (a). Na ampliação fica mais evidente a morfologia moderadamente agregada e compacta (Figura 55 (b)).

Figura 55 – Micrografias de argila Chocolate B (CHO NAT) (1000X), barra 50 μm (a): argila Chocolate (CHO NAT) (10000X), barra 5 μm (b)

Pelo resultado de espectroscopia de raios X por energia dispersiva verificou-se a presença de Ca, (Figura 56) sendo característica de uma argila cálcica com baixa concentração de C.

Figura 56 - EDS da Argila Chocolate B (CHO NAT)

5.10.3 CHO SOD (argila sodificada)

Pode-se observar que na Figura 57 (a) as dispersões dos grãos aglomerados variam de 5-50 μm de dimensão, observando a Figura 57 (b) com ampliação de 10000 X, verificou-se que os aglomerados ficaram mais distribuídos e contínuos.

Figura 57 - Micrografias da argila Chocolate B sodificada (CHO SOD) (1000X), barra 50 μm : argila Chocolate B sodificada (CHO SOD) (10000X) barra μm .

O EDX quantificou uma maior concentração de Na, (Figura 58) devido a fase de ativação da argila, ainda com baixa concentração de C.

Figura 58 - EDS da argila sodificada (CHO SOD)

5.10.4 CHO ORG (argila organofilizada)

A micrografia da Figura 59 (a) mostra uma distribuição menos aglomerada e mais dispersa, na Figura 59 (b) com a presença do elemento surfactante do sal, aparecem às formas racimifloras, “cachos de pétalas” espaçadas formando as camadas da estrutura com aspecto de “flocos de milho”.

Figura 59 - Micrografias da argila CHO B (CHO ORG) (500X), barra 300 µm (a): argila CHO B (CHO ORG) (40000X), barra 4µm (b).

No resultado do EDS aparece uma alta concentração de C e ausência do Na, (Figura 60) revelando a organofilização da argila, agora denominada argila organofílica ou organoargila.

Figura 60 - EDS da argila CHO B (CHO ORG)

5.10.5 CLO (argila Cloisite)

A micrografia da Figura 61(a) apresenta boa distribuição e dispersão da argila Cloisite 20 A (CLO), na Figura 61(b) a superfície apresenta folículos em forma de cachos em escamas.

Figura 61 - Micrografias da argila Cloisite (CLO) (500X), barra 300 µm (a): argila Cloisite (CLO) (20000X), barra 5µm (b).

No resultado do EDS aparece uma alta concentração de Si e ausência do Na, (Figura 62), argila comercial importada.

Figura 62 - EDS da argila Cloisite (CLO)

5.11 Cargas

Composições das cargas dos compósitos apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição das cargas, espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

Composto		Elementos (% massa)										
Cargas												
		C	O	Si	Mg	Al	Zn	S	Na	Fe	Ca	Cl
NF	Negro de Fumo	90,7	9,3									
CEL	Papel Celulose	62,7	35,4								1,9	
PIA	Piaçava	50,3	49,7									

Fonte do autor

As imagens de microscopia e espectroscopia de raios X a seguir são referentes às cargas utilizadas na composição dos compósitos que utilizaram o negro de fumo (NF), a fibra de papel celulose (CEL) e a fibra de piaçava (PIA) na matriz de borracha natural.

5.11.1 NF (negro de fumo)

Na Figura 63(a) é mostrada a micrografia da carga na qual se obteve a distribuição das partículas de negro de fumo com aglomerados e na Figura 63(b) a visualização dos aglomerados em forma de cachos e tamanho da partícula na ordem de 50 nm.

Figura 63 - Micrografias da carga ativa de negro de fumo (NF) (500X), barra 300 µm (a): negro de fumo (NF) (100000X), barra 1 µm (b).

No resultado do EDS aparece uma alta concentração de C, (Figura 64), carga mais usual na formulação da borracha.

Figura 64 - EDS da carga ativa de negro de fumo (NF)

5.11.2 CEL (papel celulose)

Na Figura 65(a) é mostrada a morfologia das fibras de papel com dimensões na largura e comprimento de (30x300) μm , na Figura 65(b) detalhe da superfície da fibra com partículas com composição qualitativa de C, O e Ca.

Figura 65 - Micrografias de papel celulose (CEL) (500X), barra 300 μm (a): papel celulose (CEL) (20000X), barra 5 μm (b).

No resultado do EDS aparece uma alta concentração de C, (Figura 66), carga característica de fibras longas.

Figura 66 - EDS das fibras de papel celulose (CEL)

5.11.3 PIA (piaçava)

Na Figura 67(a) observaram-se fragmentos da fibra de piaçava desfragmentada e passada em peneira com dimensões na ordem de 200 μm , na Figura 67(b) ampliação da superfície da fibra sem tratamento.

Figura 67 - Micrografias das fibras de piaçava (PIA) (500X), barra 300 μm (a): piaçava (PIA) (20000X), barra 5 μm (b).

No resultado do EDS aparece uma alta concentração de C, (Figura 68). Carga vegetal triturada a partir das folhas da palmeira.

Figura 68 - EDS Piaçava (PIA)

5.12 Compósitos

As composições dos elementos dos compósitos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - EDS dos compósitos

Composto	Elementos (% massa)										
Compósito	C	O	Si	Mg	Al	Zn	S	Na	Fe	Ca	Cl
NR	40,8	15,9	13,5	1,1	3,9	9,9	11,8		3,1		
NR CHO NAT		3,6	27,5	0,8	8,5	38,5			21,2		
NR CHO10	31,0	12,3	18,0	0,9	6,2	11,1	15,4	0,3	4,7		
NR CLO10	27,3	6,5	9,6		3,9	19,4	28,6	0,3	4,4		
NR NF10	62,6					15,9	21,6				
NR NF40	52,1					44,9		2,2			0,8
NR CEL1	39,5	13,7				19,4	25,8			1,2	0,4
NR CEL1 CHO10	42,1	19,9	13,9	1,0	4,4	2,1	8,8		8,0		
NR CEL1 CLO10	45,4	36,1				16,8		0,5			
NR PIA1	60,7	29,4				2,3	7,6				
NR PIA1 CHO10	51,7	10,5	12,0		3,6		15,5	0,0	5,7		
NR PIA1 CLO10	32,4	11,5	8,1	1,4	3,5	16,0	24,0	0,1	2,7		0,4

Fonte do autor

As superfícies de fratura dos vulcanizados de borracha natural carregados com várias cargas estão ilustrados nas figuras apresentadas a seguir, como podem ser vistas as dispersões de várias cargas na matriz de borracha natural variam conforme os tipos de cargas (RATTANASOM, PRASERTSRI e RUANGRITNUMCHAI, 2009).

A fim de aprofundar o estudo dos mecanismos de reforço da argila montmorilonita organicamente modificada, as superfícies das fraturas de tração da borracha natural (NR) sem misturas de cargas e os nanocompósitos de NR-organoargilas e cargas, com 10 pcr de argila modificada e 1 de pcr de cargas orgânicas foram examinadas por MEV.

5.12.1 NR (borracha natural)

Como mostrado na imagem de borracha natural (NR), Figura 69, existem orifícios e partículas grandes na superfície e fixadas na matriz do polímero, além do que, um grande número de pequenas partículas brancas sobre a superfície da fratura do composto. Provavelmente estes materiais constituem o sistema de cura da formulação que é composto pelos elementos C, Zn, S, Al, O e Fe.

Figura 69 - Micrografias da borracha natural (NR) (500X), barra 300 µm (a); borracha natural (NR) (20000X), barra 5 µm (b).

No resultado do EDS aparece a composição da formulação dos elementos de cura da borracha, (Figura 70).

Figura 70 - EDS da borracha natural vulcanizada (NR)

5.12.2 NR NF10 (borracha natural-negro de fumo 10)

A micrografia na Figura 71 (a) mostra a distribuição dos componentes da formulação na superfície de fratura do composto NR NF10 com 10 pcr de negro de fumo, na Figura 71 (b) é possível ver um aglomerado de componentes de vulcanização e carbono.

Figura 71 - Micrografias do compósito de borracha natural/negro de fumo 10 pcr (NR NF10), barra 300 µm (500X) (a): borracha natural/negro de fumo 10 pcr (NR NF10) (20000X), barra 5 µm (b).

No resultado do EDS aparece a composição da formulação dos elementos de cura da borracha e negro de fumo, **Zn, S e C** (Figura 72).

Figura 72 - EDS do compósito NR NF10.

5.12.3 NR NF40 (borracha natural-negro de fumo 40)

Na Figura 73 (a) é mostrada a micrografia da superfície de fratura do composto de borracha natural com 40 pcr de negro de fumo. Na Figura 73 (b) observou-se que a superfície apresentou uma distribuição de pequenas partículas uniformemente dispersas indicando uma boa mistura dos componentes

Figura 73 – Micrografias do compósito de borracha natural-negro de fumo 40 pcr (NR NF40) (1000X), barra 100 µm (a): borracha natural-negro de fumo 40 pcr (NR NF40) (10000X), barra 10 µm (b).

No resultado do EDS aparece a composição da formulação dos elementos de cura da borracha e negro de fumo, Zn, C, Na e Cl (Figura 74).

Figura 74 - EDS do composto (NR NF40).

5.12.4 NR CHO NAT (borracha natural-argila natural)

Na Figura 75 (a) a superfície da fratura apresenta uma série de partículas dispersas com alguma aglomeração, na Figura 75 (b) com uma maior ampliação fica evidente a interação da matriz com os elementos da composição.

Figura 75 - Micrografias da borracha natural-argila natural (NR CHO NAT) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-argila primária (NR CHO NAT) (20000X), barra 5 µm (b).

No resultado do EDS aparece a composição da formulação dos elementos de cura da borracha, Si, Zn, Mg, Al, O e Fe (Figura 76).

Figura 76 - EDS da borracha natural-argila primária (NR CHO NAT)

5.12.5 NR CHO10 (borracha natural-organoargila 10)

Na Figura 77(a) é mostrada a distribuição homogênea de 10 pcr de organoargila na matriz de borracha natural, na Figura 77(b) uma ampliação da região onde a organoargila apresenta uma boa adesão com a matriz.

Figura 77 - Micrografias da NR CHO10 (250 X), barra 500 µm (a): NR CHO10 (10000 X), barra 10 µm (b).

Essa interação da organoargila com a matriz apresentou um dos melhores resultados de melhoria a resistência à tração. O fator chave para a melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos polímero/silicatos em camadas foi à interação entre as partículas da nanoargila e a matriz polimérica. Assim, a resistência à tração da NR foi melhorada pela incorporação da organoargila que está de acordo com a literatura (LI, PAN, *et al.*, 2013). Resultado EDS, Figura 78.

Figura 78 - EDS do compósito NR CHO10.

5.12.6 NR CLO10 (borracha natural-argila Closite 10)

Na Figura 79(a) observou-se a distribuição homogênea e uniformidade das dimensões da argila na matriz. Na Figura 79(b) observou-se boa adesão e incorporação com a matriz. A composição da mistura foi de 10 pcr de argila Closite na matriz de borracha natural (NR).

Figura 79 - Micrografias da borracha natural-Argila Closite 10 pcr (NR CLO10) (500X), barra 300 µm (a) : Borracha natural-argila Closite 10 pcr (NR CLO10) (5000X), barra 30 µm (b)

Essa proporção se mostrou a melhor relação carga/matriz para as argilas, na Figura 80 a composição é descrita pela região do EDS.

Figura 80 - EDS borracha natural-argila Closite 10 pcr (NR CLO10)

5.12.7 NR CEL1 (borracha natural-papel celulose)

Na Figura 81(a) é mostrada a distribuição das fibras de papel celulose com baixa incidência por área na proporção de 1 pcr, na Figura 81(b) detalhe da incorporação da fibra na matriz com baixa adesão, indicando que esse tipo de carga não apresentou um resultado satisfatório na melhoria das propriedades mecânicas.

Figura 81 - Micrografias da borracha natural-papel celulose 1 pcr (NR CEL1) (500X), barra 300 µm (a); borracha natural-papel celulose 1 pcr (NR CEL1) (5572X), barra µm (b).

Na Figura 82 são mostrados os constituintes da mistura do compósito.

Figura 82 - EDS do compósito NR CEL1

5.12.8 NR CEL1 CHO10 (borracha natural-papel celulose 1-organoargila 10)

Na Figura 83 (a) é visto um aglomerado de fibras de papel celulose na superfície e demais partículas dispersas de argila e elementos de formulação de cura. Na Figura 83 (b) é mostrada a baixa adesão da fibra ou outra partícula com a matriz.

Figura 83 - Micrografias da borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR CEL1 CHO10) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR CEL1 CHO10) (20000X), barra 5 µm (b).

Na Figura 84 são mostrados os constituintes da mistura do compósito como indica a descrição do EDS da região.

Figura 84 - EDS do compósito NR CEL1 CHO10

5.12.9 NR CEL1 CLO10 (borracha natural-papel celulose 1-argila Closite 10)

Na Figura 85 (a) é mostrada a micrografia da superfície de fratura do compósito, onde elementos de cura e fibras de piaçava aparecem dispersos, na Figura 85 (b) aparecem vazios e baixa adesão da fibra com a matriz.

Figura 85 - Micrografias da borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR CEL1 CLO10) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-papel celulose 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR CEL1 CLO10) (5000X), barra 30 µm (b).

Na Figura 86 é mostrada a composição da região, análise por EDS.

Figura 86 - EDS do compósito NR CEL1 CLO10

5.12.10 NR PIA1 (borracha natural-piaçava 1)

Na Figura 87 (a) a superfície apresenta uma dispersão de partículas com um aglomerado concentrado e na Figura 87 (b) esse aglomerado é ampliado mostrando vazios e falta de adesão com a matriz.

Figura 87 - Micrografias da NR PIA1 (500 X), barra 300 µm: NR PIA1 (10000 X), barra 10 µm.

Na Figura 88 são mostrados os constituintes da região analisada do compósito com piaçava.

Figura 88 - EDS do compósito NR PIA1.

5.12.11 NR PIA1 CHO10 (borracha natural-piaçava 1-organoargila 10)

Na Figura 89 (a) a composição de borracha natural, 10 pcr de argila e 1 pcr de piaçava aparecem dispersas na superfície da amostra fraturada. Na Figura 89 (b) é mostrada a fibra fraturada e parcial adesão com a matriz.

Figura 89 - Micrografias da borracha natural-piaçava 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR PIA1 CHO10) (500X), barra 300 µm (a); borracha natural-piaçava 1 pcr-argila organofilizada 10 pcr (NR PIA1 CHO10) (20000X), barra 5 µm (b).

Na Figura 90 o resultado da análise por EDS dos elementos constituintes da região são mostrados.

Figura 90 - EDS do compósito NR PIA1 CHO10

5.12.12 NR PIA1 CLO10 (borracha natural-piaçava 1-argila Closite 10)

Na Figura 91 (a) a superfície apresenta boa dispersão dos constituintes da mistura, na Figura 91 (b) é apresentado uma região onde uma fibra de celulose possui baixa adesão com a matriz do elastômero.

Figura 91 - Micrografias da borracha natural-piaçava 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR PIA1 CLO10) (500X), barra 300 µm (a): borracha natural-piaçava 1 pcr-argila Closite 10 pcr (NR PIA1 CLO10) (5000X), barra 30 µm (b).

Na Figura 92 são mostrados os elementos que compõem a mistura da NR PIA1 CLO10.

Figura 92 - EDS do compósito NR PIA1 CLO10

5.13 Características de vulcanização dos compósitos - Curvas de cura.

As curvas de cura das doze amostras dos compósitos de borracha natural foram comparadas com o tempo de vulcanização e torque requerido em função dos componentes utilizados na formulação dos compósitos. O torque máximo ($T_{\text{máx}}$) é representado em destaque na Figura 93.

Fonte do autor

Figura 93 - Curvas de vulcanização dos compósitos de borracha natural.

As características de cura, expressas em termos de tempo de indução (t_i), tempo ótimo de cura (t_{90}), e valores de torque (ΔT), medidos como a diferença entre o torque máximo e mínimo ($\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{min}}$), estão resumidos na Tabela 6.

Pode-se observar que a NR CHO NAT diminui ligeiramente a indução e o tempo ótimo de cura da NR. No entanto, quando a organoargila foi adicionada ao elastômero (NR CHO10) houve uma redução brusca em relação a borracha natural (NR).

Tabela 6 - Características de vulcanização de diferentes compósitos.

Amostra	Composto	t_1 (min)	t_2 (min)	t_{90} (min)	T_1 Torque em t_1 (dN.m)	T_{min} Torque mínimo (dN.m)	$T_{máx}$ Torque máximo (dN.m)	ΔT Δ Torque (dN.m)
1	NR	1,5	1,6	2,2	5,0	3,8	13,3	9,5
3	NR CHO10 NAT	1,3	1,4	1,5	5,2	4,1	12,5	8,5
2	NR CHO10	1,0	1,1	1,4	6,0	4,9	14,6	9,7
4	NR CLO10	1,2	1,4	2,0	6,7	5,5	15,3	9,7
5	NR NF10	1,3	1,5	2,2	7,3	6,2	19,8	13,6
6	NR NF40	1,0	1,1	1,4	10,4	9,3	26,6	17,3
7	NR CEL1	1,5	2,1	2,3	10,5	9,4	19,7	10,3
8	NR CEL1 CHO10	1,2	1,3	2,0	14,6	13,4	23,4	9,9
9	NR CEL1 CLO10	1,0	1,1	1,4	11,1	9,9	20,0	10,1
10	NR PIA1	1,5	1,6	2,2	10,3	9,2	18,8	9,6
11	NR PIA1 CHO10	1,0	1,1	1,4	14,2	13,1	22,7	9,6
12	NR PIA1 CLO10	0,6	1,1	1,4	24,0	22,8	31,7	8,9

Fonte do autor

A partir destes resultados, pode-se supor que o organoargila se comporta como um agente de vulcanização eficaz para a NR, dando origem a um aumento significativo na taxa de vulcanização do elastômero (Figura 94).

Fonte do autor

Figura 94 - Influência das cargas sobre as curvas de vulcanização a 170 °C.

No entanto, é de interesse que o nanocompósito de organoargila dê origem a um grande aumento no valor do torque em relação a borracha natural (NR)

Supondo que o valor de torque esteja relacionado ao número de reticulação, pode-se deduzir que a organoargila certamente aumenta a densidade de reticulação da NR.

Esses resultados são atribuídos à intercalação do HDTMA-Cl entre as galerias de silicatos, aumentando assim a distância intercalar, o que facilita a incorporação e confinamento de cadeias da NR nas galerias de silicatos.

Na Figura 95 são mostradas as curvas de cura que foram divididas em quatro grupos para facilitar a visualização, como referência foi estabelecida a NR e a NR CHO10 para comparar com a NR CHO NAT (Figura 95 (a)); NR CEL1 CHO10 (Figura 95 (b)); NR NF10/40 (Figura 95 (c)) e NR PIA1 CHO10 (Figura 95 (d)).

Fonte do autor

Figura 95 - Curvas de cura de vulcanização dos compósitos, temperatura 170 °C.

Os gráficos da Figura 96 compararam os parâmetros de torque e resistência à tração nos dois processos para obtenção de nanocompósitos de matriz de borracha, seguindo duas etapas distintas nas fases de ativação via Na_2CaO_3 Figuras 96(a) e 96(b) e via Na_2SiO_3 Figuras 96(c) e 96(d).

Figura 96 – Gráficos comparativos com nanocompósito borracha natural/argila chocolate B, tratada com carbonato de sódio (NR CHO10 CAR), a) e b); e argila chocolate B tratada com silicato de sódio (NR CHO10 SIL), c) e d)

A argila chocolate B tratada com silicato de sódio na fase de ativação apresentou uma variação nos resultados quando comparados com a mesma argila tratada com carbonato de sódio. Os valores de torque, tensão e deformação são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de torque, tensão e deformação das argilas com variação de tratamentos

Amostra	Composto	T _{min} Torque mínimo (dN.m)	T _{máx} Torque máximo (dN.m)	ΔT Δ Torque (dN.m)	Tensão σ (MPa)	Deformação ϵ (%)
1	NR	3,8	13,3	9,5	16,8	566,3
2	NR CHO CAR	3,1	12,7	9,6	13,1	577,9
3	NR CHO SIL	4,9	14,6	9,7	19,9	514,7

Fonte do autor

Na Figura 97 é mostrada a relação entre tensão de resistência à tração e variação de torque nos valores reométricos e na Figura 98 os mesmos valores de tensão de resistência à tração comparados com o torque máximo nos valores reométricos.

Fonte do autor

Figura 97 - Gráfico σ - ΔT dos compósitos.

Fonte do autor

Figura 98 - Gráfico σ - $T_{\max}$ dos compósitos.

5.14 Ensaios mecânicos

A quantidade definida de amostras no estudo procurou relacionar as características de uma argila comercial, Cloisite 20 Å®, denominada como CLO10, com uma argila modificada com silicato de sódio (variação no processo de ativação da argila) e organofilizada com sal cloreto hexadecil trimetil amônio, denominada CHO10, e cargas de papel picado e fibra de piaçava, denominadas respectivamente, CEL1 e PIA1. A totalidade dos elementos, seguindo uma denominação que consta na Tabela 7, foi adicionada a uma matriz de borracha natural, denominada NR, formando os vários nanocompósitos de borracha – argila – fibra orgânica, foco deste estudo. Os resultados das alterações nos comportamentos físico/mecânicos foram comparados com compostos tradicionais da indústria de borracha que utilizam negro de fumo como principal carga de reforço.

Tabela 8 - Valores de tensão e deformação de diferentes misturas

Amostra	Composto	Tensão σ (MPa)	Deformação ε (%)
1	NR	16,8	566,3
3	NR CHO10 NAT	16,2	610,6
2	NR CHO10	19,9	514,7
4	NR CLO10	20,6	404,1
5	NR NF10	20,9	641,8
6	NR NF40	21,1	366,7
7	NR CEL1	16,4	513,7
8	NR CEL1 CHO10	17,9	496,7
9	NR CEL1 CLO10	18,7	394,4
10	NR PIA1	18,2	552,6
11	NR PIA1 CHO10	20,1	504,3
12	NR PIA1 CLO10	22,3	457,4

Fonte do autor

NR	Borracha Natural
CHO10 NAT	Argila Chocolate B Natural
CHO10	Argila Chocolate B Organofilizada 10 pcr
CLO10	Argila Closite 10 pcr
NF10	Negro de Fumo 10 pcr
NF40	Negro de Fumo 40 pcr
CEL1	Papel Celulose 1 pcr
PIA	Piaçava 1 pcr

5.14.1 Gráficos de tensão de tração

As curvas de tensão de tração-deformação das doze amostras dos compostos de borracha natural foram comparadas em função dos componentes utilizados nas formulações dos compósitos. A tração máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e a deformação estão mostradas em destaque na Figura 99.

Fonte do autor

Figura 99 - Curvas tensão e deformação dos vários compósitos.

No gráfico da Figura 100 a curva de tração deformação do compósito NR CHO10 NAT ficou com o menor valor de resistência a tração e o maior valor em porcentagem de deformação, valores muito próximos da borracha natural (NR).

Figura 100 – Gráfico de curvas de tração dos compósitos

Na Figura 101 os gráficos de tração-deformação foram divididos em quatro grupos para facilitar a visualização. Como referência foi estabelecida a curva NR para comparar com as curvas NR CHO NAT e NR CHO10 (Figura 101 (a)); NR CEL1 e NR CEL1 CHO10 (Figura 101 (b)); NR NF10 e NR NF40 (Figura 101 (c)) e NR PIA1 e NR PIA1 CHO10 (Figura 101 (d)).

No gráfico da Figura 101 (a) o melhor valor de tensão corresponde ao compósito que utilizou a argila organofilizada, devido a forte interação e confinamento das cadeias do elastômero dentro dos espaços intercalares da organoargila. No gráfico da Figura 101 (b) os valores de resistência à tração ficaram maiores nos compósitos com a incorporação da fibra de papel celulose e com a organoargila, na Figura 101 (c) as cargas com o negro de fumo melhoraram os valores de tração com redução nos valores de deformação. Na Figura 101 (d) a incorporação da fibra de piaçava e piaçava com organoargila melhoraram os valores de resistência à tração e reduziram a deformação, apresentando valores melhores que os da fibra de papel celulose e papel celulose com nanoargila.

Fonte do autor

Figura 101 - Grupo de gráficos de resistência à tração e alongamento dos compósitos.

Na Figura 102 é mostrado o gráfico de barras de resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos.

Fonte do autor

Figura 102 - Gráfico comparativo de resistência à tração e alongamento de diferentes composições em nanocompósitos de matriz de borracha natural.

Compara o desempenho da argila modificada organicamente e não modificada interagindo com as cargas orgânicas e a matriz de elastômero.

6 CONCLUSÃO

A substituição do Na_2CO_3 pelo Na_2SiO_3 na etapa de ativação por via seca da argila, no processo de organofilização, mostrou ser uma alternativa de sucesso bastante significativa. Pode-se dizer que o compósito, NR CHO10 SIL melhorou 54 % no valor de resistência a tração no nanocompósito, em relação ao NR CHO10 CAR.

Pequenas quantidades de nanocargas resultaram em mudanças positivas significantes nas propriedades mecânicas dos compósitos de matriz de borracha natural vulcanizada. Como as distâncias entre as camadas aumentaram na argila organofilizada, as cadeias de polímeros puderam penetrar mais facilmente nas intercamadas da argila, o qual resulta na formação de uma estrutura intercalada. Os nanocompósitos obtidos apresentaram melhorias em suas propriedades mecânicas em comparação com amostras com as argila sem tratamento.

As fibras de piaçava sempre melhoraram a resistência à tração, o alongamento foi um pouco reduzido.

As fibras celulósicas reduziram a propriedade de tração, sendo melhorada com a adição de nanoargila.

Na comparação direta da argila com a nanoargila, no exemplo, NR CHO10 NAT com NR CHO10 a nanoargila melhorou 25 % a resistência à tração do nanocompósito, o que comprova que houve uma mudança bastante significativa na interação de forças de adesão entre as superfícies dos materiais integrantes dos nanocompósitos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a dispersão das cargas no nanocompósito por Microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Obter um produto para aplicação na indústria.
- Variar o processo de mistura dos componentes.
- Reduzir o número de cargas, definir uma carga única.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKIL, H. M. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review. **Materials and Design**, 32, 2011. 4107-4121.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos polímero/Argila e tendências para o Futuro. **Polímeros - Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.
- ARAUJO, E. M. et al. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon-6. Parte 1: Comportamento mecânico. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, 16, n. 1, 2006. 38-45.
- ARROYO, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, 44, 2003. 2447-2453.
- ASTM D 1765-17. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Standard Classification System for Carbon Black Used in Rubber Products. **ASTM D 1765-17**, West Conshohocken, 2017. 4.
- ASTM D 2227-96. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Standard Specification for Natural Rubber (NR) Technical Grades. **ASTM D 2227-96**, West Conshohocken, 2015. 2.
- ASTM D 2884-11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. **ASTM D 2084-11**, West Conshohocken, 2016. 12.
- ASTM D 3053-15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Standard Terminology Relating Carbon Black. **ASTM D 3053-15**, West Conshohocken, 2015. 4.
- ASTM D 412-06A. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomer-Tension. **ASTM D 412-06a**, West Conshohocken, 2008. 14.
- AVALOS, F. et al. Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. **European Polymer Journal**, 2008.
- BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, 52, 2006. 264-268.
- BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 179-186, 2004.
- BEALL, G. W.; POWELL, C. E. **Fundamentals of Polymer-Clay Nanocomposites**. New York: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0-521-87643-8.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J.-F. Clays and clay minerals. In: _____ **Rubber- Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications**. First. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. Cap. 1. ISBN 978-0--470-56210-9.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: ELSEVIER, 2006.

BRADY, J. E.; SENESE, F. **Química: A matéria e suas transformações**. 5. ed. [S.l.]: LTC, v. 1, 2009. ISBN 978-85-216-1720-4.

BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. **Chemistry of Materials**, 7, n. 9, September 1995. 1597 -1600.

CAMPOS, T. W.; SANTOS, H. S. Estudos de caulins brasileiros por microscopia eletrônica de transmissão. **Cerâmica**, v. 32, n. 203, p. 355-360, 1986.

CARRETERO-GONZALEZ, J. et al. Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network. **European Polymer Journal**, 44, 2008. 3493-3500.

CARVALHO, T. C.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M. Avaliação do efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 98-105, 2014. ISSN 1809-8797.

CATALDO, F. Preparation and properties of nanostructured rubber composites with montmorillonite. **Macromol. Symp.**, Weinheim, 2007. 67-77.

CHEMIDPLUS. **TOXNET**, 2017. Disponível em: <<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/structure3D/viewer/112-02-7>>. Acesso em: 21 jun 2017.

CHENG, Q. et al. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: ATTAF, B. **Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology**. [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 21, p. 547-564. ISBN 978-953-307-235-7.

CIESIELSKI, A. **An introduction to rubber technology**. [S.l.]: Rapra technology limited, 1999.

CIESIELSKI, A. **An introduction to rubber technology**. [S.l.]: Rapra technology limited, 1999. ISBN 1-85957-150-6.

COELHO, A. C. V.; DE SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Third. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2014. ISBN 1-292-04054-8.

DA COSTA, H. M. et al. Rice Husk Ash Filled Natural Rubber. I. Overall Rate Constant Determination for the Vulcanization Process from Rheometric Data. **Journal of Applied Polymer Science**, 87, 2003. 1194-1203.

DA PAZ, R. A. et al. Propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica nacional. **Polímeros**, v. 23, p. 682-689, 2013.

DAS, B. M. **Advanced Soil Mechanics**. NY: Taylor & Francis, 2008. ISBN 0-203-93584-5.

DE OLIVEIRA, S. V. et al. Polyethylene/bentonite clay nanocomposite with flame retardant properties. **Polímeros- Ciência e Tecnologia**, 2017. ISSN 0104-1428.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, n. 54, 2008. 213-226.

DE QUEIROZ, D. D. et al. Influência das Condições de Mistura e dos Teores de Acetato de Vinila e de Argila nas Propriedades de Nanocompósitos de EVA/Montmorilonita Organofílica. **Polímeros- Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 5, p. 579-586, 2014.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Taylor & Francis e-Library. ed. [S.l.]: CRC Press, 2005. ISBN 0-8493-1258-2.

EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Raven Biologia Vegetal**. Tradução de Ana Claudia M. Vieira. 8. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014. ISBN 978-85-277-2362-6.

FERMINO, D. M. Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósito híbrido de polipropileno com adição de argila e celulose proveniente de papel descartado. In: _____ **Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**. São Paulo: [s.n.], 2015. p. 112.

FERREIRA, H. S. et al. Analysis of the influence of the purification treatment on the swelling behavior in non-aqueous media of organophilic clays. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, jan-mar 2008.

FORNARI, CELSO I.; FORNARI JUNIOR, CELSO C. M. Avaliação da força de cisalhamento de fibras longas de piaçava em poliéster insaturado. **Revista Unisinos**, jan-jun 2013. ISSN 1808-7310. Disponível em: <http://revistas.unisinos.br/index.php/estudos_tecnologicos/issue/view/402>. Acesso em: 31 maio 2017.

FREIRE, W. A. et al. **ARGILAS ORGANOFILICAS OBTIDAS A PARTIR DE SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO**. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica- Proceedings of the 47th Annual Meeting of the Brazilian Ceramic Society. João Pessoa: [s.n.]. 2003.

GALIMBERTI, M. (Ed.). **Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications**. First. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011. ISBN 978-0-470-56210-9.

GALIMBERTI, M. Rubber Clay Nanocomposites. In: BOCZKOWSKA, A. **Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications**. [S.l.]: InTech, 2012. Cap. 4, p. 412. ISBN 978-953-51-0739-2.

GALIMBERTI, M. et al. Formation of clay intercalates with organic bilayers in hydrocarbon polymers. **Polymers Advanced Technologies**, 20, 2009. 135-142.

GAMA, A. J. A. et al. Avaliação da caracterização mineralógica de diversos depósitos de argilas esmectíticas do estado da Paraíba utilizando análise estatística de variância. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, p. 45-49, 2015. ISSN 1809-8797.

GAO, F. Clay/polymer composites: the story. **Materials today**, November 2004.

GONZALES-FERNANDES, M. et al. Preparation and Characterization of Natural Rubber/Organophilic Clay Nanocomposites. In: CARPENTER, J. S., et al. **Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. Cap. 16. ISBN doi: 10.1002/9781119093404.

GONZALES-FERNANDES, M. et al. Improvement of Mechanical Properties in Natural Rubber with Organic Fillers. In: IKHMAYIES, S. J., et al. **Characterization of Minerals, Metals, and materials 2016**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016. Cap. 78. ISBN doi: 10.1002/9781119263722.

GRIM, R. E.; GÜVEN, N. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, v. 24, 1978. ISBN 0-444-41613.

GÜRSSES, A. **Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 13: 978-981-4613-02-6.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, 2010.

HASHIM, A. (Ed.). **Advances in Nanocomposite Technology**. [S.l.]: InTech, 2011. 386 p. ISBN 978-953-307-347-7.

HERNANDEZ, M. et al. Molecular dynamics of natural rubber/layered silicate nanocomposites-As studied by dielectric relaxation spectroscopy. **Macromolecules**, 2010. 643-651.

HRACHOVÁ, J.; KOMADEL, P.; CHODÁK, I. Effect of montmorillonite modification on mechanical properties of vulcanized natural rubber composites. **Journal of Materials Science**, 2008. 2012-2017.

HUBER, T. et al. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1171-1186, 2012.

HUBER, T.; MUSSIG, J.; CURNOW, O. A critical review of all-cellulose composites. **Jornal of Materials Science**, 47, 2012. 1171-1186.

JACOB, A.; KURIAN, P.; APREN, A. S. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber-Layered Clay Nanocomposites. **International Journal of Polmeric Materials**, 2007. 593-604.

JAMES E. MARK; BURAK ERMAN; FREDERICK R. EIRICH. **The science and technology of rubber**. Terceira edição. ed. [S.l.]: ELSEVIER, 2005.

KAWASUMI, M. et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. **Macromolecules**, n. 30, 1997. 6333-6338.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1976.

KINGERY, W.D.; BOWEN, HARVEY KENT; UHLMANN, DONALD ROBERT. **Introduction to ceramics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1976.

LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, Amsterdam, 22, 1986. 43-51.

LAGALY, G.; BENEKE, K. Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds. **Colloid & Polymer Science**, 269, n. 12, December 1991. 1198-1211.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

LI, P. et al. Characterization of high-performance exfoliated natural rubber/organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 109, 2008. 3831-3838.

LI, Y. et al. Preparation and properties of organically modified montmorillonite/nitrile rubber nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science**, 52, n. Parte B, 2013. 561-573.

LÓPEZ-MANCHADO, M. A. et al. Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 89, 2003. 1-15.

LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B.; ARROYO, M. Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. **Polymer International**, 2003. 1070-1077.

LOPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B.; ARROYO, M. Organoclay-natural rubber nanocomposites syntetized by mechanical and solution mixing methods. **Polymer International**, 2004. 1766-1772.

MADHUSOODANAN, K. N.; VARGHESE, S. Technological and processing properties of natural rubber layered silicate-nanocomposites by melt intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, 102, 2006. 2537-2543.

MARK, JAMES E.; ERMAN, BURAK; EIRICH, FREDERICK R.. **Science and Tecnology of Rubber**. 3ª. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2005. ISBN 0-12-464786-3.

MEUNIER, A. **Clays**. Tradução de Nathalie Fradin. [S.l.]: Springer, 2005. ISBN 3-540-21667-7.

MITTAL, V. (Ed.). **Optimization of Polymer Nanocomposite Properties**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. ISBN 978-3-527-32521-4.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. **ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ADSORÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} PELA ARGILA CHOCOLATE B (NATURAL E MODIFICADA) AVALIANDO OS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO INICIAL E pH EM SISTEMA DE BANHO FINITO**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBREQ 2014 [Blücher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2]. São Paulo: Blücher. 2015. p. 7330-7337.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy**: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. 1ª. ed. Amsterdam: ELSEVIER, 2007. 189 p. ISBN 13: 978-0-444-51701-2.

OKADA, A. et al. **Composite material and process for manufacturing same**. 4739007, 14 abr. 1988.

OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science and Engineering**, v. C3, p. 109-115, 1995.

OKAMOTO, J. Polymer/Clay Nanocomposites. In: NALWA, H. S. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. [S.l.]: American Scientific Publishers, v. 8, 2004. p. 791–843. ISBN 1-58883-064-0.

OLIVEIRA, A. D. D. et al. Influence of nanoclay modification on the mechanical, thermo-mechanical and morphological properties of polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene blend-based nanocomposites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, 25, n. 2, Mar./Apr. 2015. 219-228.

PEREIRA, I. D. S. et al. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, 60, 2014. 223-230.

PETIT, S.; MADEJOVA, J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Series: Developments in Clay Science - Handbook of Clay Science**. 2ª. ed. [S.l.]: ELSEVIER, v. 5, 2013. Cap. 2.7, p. 212-231. ISBN 9780080993645.

POMEROL, C. et al. **Princípios de Geologia - Técnicas Modelos e Teorias**. 14. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

POPP, J. H. **Geologia Geral**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

RATTANASOM, N.; PRASERTSRI, S.; RUANGRITNUMCHAI, T. Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. **Polymer Testing**, 28, fevereiro 2009. 8-12.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 962–1079, 2005.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Natural rubber and nanocomposites with clay, 32, n. 3, 2009. 818-826.

RODRIGUES, A. W. et al. Development of polypropilene/Brazilian Bentonite Clay Nanocomposites: I Treatment of Clay and the Influence of the Compactibilizers on the Mechanical Properties. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219 -227, 2007.

RUIZ-HITZKY, E. CLAY MINERAL– AND ORGANOCLAY–POLYMER NANOCOMPOSITE. In: RUIZ-HITZKY, E.; MEERBEEK, A. V. **Handbook of Clay Science**. [S.l.]: Elsevier, 2006. Cap. 10.3.

SANTOS, P. D. S. **Tecnologia das argilas, aplicadas às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher- Editora da Universidade de São Paulo, v. 2 - Aplicações, 1975.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., v. 1, 1989.

SHARIF, J.; YUNUS, W. M. Z. W.; DAHLAN, K. Z. H. M. Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. **Polymer Testing**, 2005. 211-217.

SILVA, A. A. et al. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica**, v. 53, p. 417-422, 2007. ISSN 0366-6913.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.3, 2008. ISSN 1809-8797.

SIRQUEIRA, A. S. et al. Nitrigreen the ecological rubber. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 10-13, 2009. ISSN 1678-5160.

SUN, Y.; LUO, Y.; JIA, D. Preparation and properties of natural rubber nanocomposites with solid-state organomodified montmorillonite. **Journal of Applied Polymer Science**, 107, 2008. 2786-2792.

TEH, P. L. et al. On the potential of organoclay with respect to conventional fillers (Carbon Black, Silica) for epoxidized natural rubber compatibilized natural rubber vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, 94, 2004. 2438-2445.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, 109, 2014. 102-117.

THOMAS, S. et al. (Eds.). **Natural Rubber Materials**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, v. 2: Composites and Nanocomposites, 2014. ISBN 978-1-84973-631-2.

THOMAS, S. et al. (Eds.). **Natural Rubber Materials**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, v. 1: Blends and IPNs, 2014. ISBN 978-1-84973-610-7.

THOMAS, S.; STEPHEN, R. (Eds.). **Rubber Nanocomposites: preparation, properties, and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2010. ISBN 978-0-470-82345-3.

THOMAS, S.; STEPHEN, R. (Eds.). **Rubber Nanocomposites-Preparation, properties, and applications**. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2010. ISBN 978-0-470-82345-3.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Crewe: Rapra Technology Limited, v. I, 2004. ISBN 1-85957-437-8.

VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. **Chemistry of Materials**, 5, 1993. 1694-1696.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, 6, n. 7, 1994. 1017-1022.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. **Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**, São Paulo, p. 256, 1994.

VARGHESE, S.; KARGER-KOCSIS, J. Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin. **Journal of Applied Polymer Science**, 91, 2004. 813-819.

VAZQUEZ, A. et al. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. **Applied Clay Science**, 2008. 24-36.

VIVEIRO de mudas nativas. **Viveiro de mudas**, 2017. Disponível em: <<http://www.viveirodemudas.com/mudas-palmeiras.html>>. Acesso em: 21 jun 2017.

WICANDER, R.; MONROE, J. S. **Fundamentos de Geologia**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

APÊNDICE

Publicações relacionadas a este estudo

- **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**

09 a 13 de novembro de 2014, Cuiabá – MT - BR

PREPARAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFILICAS EM MATRIZ DE ELASTÔMERO

GONZALES-FERNANDES, M., ESPER, F. J., MARTÍN-CORTÉS, G. R., VALENZUELA-DIAZ, F. R., WIEBECK, H.

- **144th Annual Meeting & Exhibition**

March 15-19, 2015 – Walt Disney World – Orlando, Florida, USA

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL RUBBER/ORGANOPHILIC CLAY NANOCOMPOSITES

GONZALES-FERNANDES, M., ESPER, F. J., SILVA-VALENZUELA, M. G., MARTÍN-CORTÉS, G. R., VALENZUELA-DIAZ, F. R. ¹, WIEBECK, H.

- **59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**

17 a 20 de maio 2015, Barra dos Coqueiros - SE.

ESTUDO COMPARATIVO DE CARGAS EM MATRIZ DE ELASTÔMERO.

GONZALES-FERNANDES, M.; BASTOS ANDRADE, C. G.; ESPER, F. J.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; WIEBECK, H.

- **13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**

18 a 22 de outubro de 2015, Natal – RN.

MELHORIA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM BORRACHA NATURAL COM CARGAS ORGANICAS.

MARCOS G. FERNANDES, CHRISTIANO G. B. ANDRADE, FÁBIO J. ESPER, FRANCISCO R. V. DIAZ, HÉLIO WIEBECK.

- **145th Annual Meeting & Exhibition**

February 14 – 18, 2016 – Downtown – Nashville, Tennessee

IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES IN NATURAL RUBBER WITH FILLERS ORGANICS

MARCOS FERNANDES, CHRISTIANO ANDRADE, FÁBIO ESPER, FRANCISCO DIAZ, HÉLIO WIEBECK.