

FÁBIO JOSÉ ESPER

**SUBSTITUIÇÃO DO NEGRO DE FUMO EM COMPÓSITOS
E NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

FT-3894
versão corr.

SÃO PAULO
2010

OK

FÁBIO JOSÉ ESPER

**SUBSTITUIÇÃO DO NEGRO DE FUMO EM COMPÓSITOS
E NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela
Diaz

**SÃO PAULO
2010**

DEDICATÓRIA

A DEUS, por permitir que eu vivesse este momento. Será sempre meu refúgio, minha fortaleza, em quem confio.

AOS MEUS PAIS JOSÉ E MARIA, meu reconhecimento por me apontarem o melhor caminho, a melhor direção, que me ajudaram a crescer.

A MINHA FILHA VIVIAN, pela paternidade e por me fazer acreditar que a família é o bem maior na vida de um homem.

A MINHA ESPOSA JANICE, por ser a incentivadora desta jornada, que começou quando nos conhecemos nos tempos de graduação. Manteve-se ao meu lado como mulher e companheira, caminhou comigo nos momentos difíceis sempre confiando no meu potencial como pesquisador e nos desafios que ainda estão por vir. Te amo muito.

AO MEU IRMÃO ANDRÉ, pelo apoio e incentivo em todos os momentos desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador Prof. Dr. Francisco rolando Valenzuela Díaz, que confiou em mim e acreditou que esta Tese pudesse acontecer. A você minha profunda gratidão pelos ensinamentos de vida e aos científicos transmitidos, pois em muitos momentos trabalhou dobrado para que esse doutorado fosse concluído.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Hélio Wiebeck meu respeito e admiração por sua capacidade de se adaptar ao tempo sendo sempre atual em seus projetos de pesquisa.

Ao meu amigo Dr. Eng. Guillermo Ruperto Martín Cortés que me orientou em nos conhecimentos sobre argilominerais e me apoiou em publicações e congressos que participamos juntos.

Ao meu Padrinho Desembargador Dr. José Geraldo Pires Barreto Fonseca que sempre valorizou o conhecimento científico e que sempre foi referência de moral e ética.

Ao Padre Sydney José Barone que além de conselheiro espiritual é um grande amigo que me incentiva nos meus trabalhos dentro e fora da Igreja.

Aos Professores e Técnicos do LMPSol-PMT-EPUSP Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos por seu apoio e colaboração com os meus trabalhos.

RESUMO

Na procura de alternativas entre diversos materiais particulados provenientes de diversas fontes como matérias primas minerais, vegetais ou oriundas de rejeitos produzidos durante processos agroindustriais, a pesquisa que deu origem a esta tese estudou a viabilidade de substituir um insumo clássico e tradicional na indústria de borracha, que é o negro de fumo. Como é sabido, o negro de fumo é o material de carga para reforço universalmente utilizado na produção de artefatos de borracha vulcanizados. Para isso, junto à borracha também tradicional e de consumo obrigatório na produção de pneus e outras aplicações na indústria automotiva, de construção civil, leve, entre outras, foram formuladas diferentes composições utilizando como carga celulose, cinzas de casca de arroz, carvão antracitoso e argilas organofílicas. Todos esses materiais foram usados tal como recebidos ou aditivados em laboratório. Antes de serem empregados, todos eles foram caracterizados tecnologicamente através de DRX – Difração de Raios-X; ATG – Análise Termogravimétrica; MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura; e IV – Espectroscopia na região do Infravermelho. Depois de elaboradas as massas das diferentes composições e conformados os corpos de prova, todos foram avaliados por estes mesmos métodos de laboratório, além de serem estudados em suas propriedades físicas, através de ensaios de tração na ruptura, alongamento na ruptura e dureza. Obtiveram-se compósitos com cargas de celulose, cinzas de casca de arroz e carvão antracitoso e nanocompósitos esfoliados com argilas organofílicas. Em praticamente todos os casos obtiveram-se resultados excepcionais nas propriedades mecânicas avaliadas. Além disso, as respostas mecânicas dos diferentes compostos mostraram, em vários casos, melhorias nas propriedades obtidas com as cargas tradicionais de negro de fumo, e por isso justificam o seu uso. Sobretudo pela origem de alguns materiais utilizados como cargas, ainda podemos concluir que, além do ganho econômico, o ganho ambiental se faz presente, dando credibilidade para seu uso.

ABSTRACT

In the search of alternatives between diverse particulate materials proceeding from several sources such as mineral raw materials, vegetal or wastes produced during agro industrial processes, the research that led to this thesis studied the feasibility of replacing a classic and traditional ingredient in the rubber industry, which is carbon black. As it is known, the carbon-black is universally the filler material for reinforcement used in the production of vulcanized rubber goods. For that, together with the rubber, also traditional and of obligatory input in the production of tires and other goods for several applications in the automotive, civil, slight and other industries, different compositions were formulated using as alternative fillers: cellulose, rice husk ashes, anthracite's coal and organophilic clays. All those materials were used just as received or after being modified in laboratory. Before all the materials have being used, they were technologically characterized through DRX – X rays diffraction; TGA – Thermal gravimetric analysis; MEV – Scanning electronic Microscopy; and IV – Spectroscopy in the Infrared region. After having elaborated the masses of the different compositions and having them conformed, the samples were all evaluated by those same laboratory methods, and also were studied in its physical properties through its mechanical properties such as traction in the rupture, lengthening in the rupture and hardness. Composites were obtained with loads of cellulose, rice husk ash and anthracite coal, also were obtained exfoliated nanocomposites with organoclays. In practically all the cases, exceptional results in the evaluated mechanical properties were obtained. Besides, the mechanical replies of the different compositions showed in several cases improvements in the properties obtained with the traditional fillers, the carbon-black, and that justifies its use. Above all, for the origin of some of the materials used as fillers, it's possible to conclude that the environmental gain makes itself present as well as the economic, giving credibility for the use of those alternative materials in the substitution of the carbon-black.

SUMÁRIO

	Pág.	
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ANTECEDENTES	1
1.2	OBJETIVOS	4
1.3	DOS CAPÍTULOS DA PRESENTE TESE	4
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	Elastômeros	5
2.2	Borracha Natural	5
2.3.1	Cargas	15
2.3.2	Argilas organofílicas	16
2.3.3	Cinza de casca de arroz	19
2.3.4	Celulose	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Fig.	Título	Pag.
1	Unidade repetitiva da Borracha Natural (adaptado de Ophardt, 2003)	8
2	Possível estrutura supramolecular da borracha natural não vulcanizada. (Adaptada de Tanaka, Y., 2001)	9
3	Morfologia do negro-de-fumo. (Rubberpedia, 2010)	17
4	Tamanho e forma da partícula de quatro cargas comuns na indústria de borracha. Da esquerda para a direita: negro de fumo N330; sílica precipitada, carbonato de cálcio; caulim. (Rubberpedia, 2010)	18
5	Curva de difração de raios X das cinzas de casca de arroz obtida por Pouey (2006).	30
6	Amostra de borracha natural similar as utilizadas neste trabalho	31
7	Extração de látex da seringueira	31
8	Bloco de látex pronto para entrar no processamento industrial	35
9	Substâncias adicionadas à massa para produção de placas	36
10	Misturador de cilindros produzindo compostos com cargas	36
11	Prensa com aquecimento para vulcanização marca Marconi	37
12	A esquerda massas saídas do misturador prontas para vulcanizar, a direita placas vulcanizadas com argila	38
13	Reometro utilizado e corpos de prova do ensaio de reometria.	39
14	Máquina universal de ensaios EMIC	39
15	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada de borracha natural.	40
16	Curva de difração de raios-X do pó de negro de fumo	41
17	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada com 40 pcr de negro de fumo.	41
18	Curva de difração de raios-X da argila organofílica A	42
19	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr de argila organofílica A	42
20	Curva de difração de raios-X da argila organofílica D.	43
21	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr da argila organofílica D	43
22	Curva de difração de raios-X da cinza de casca de arroz comercial CCAA	44
23	Curva de DRX da placa vulcanizada com 10 pcr da cinza comercial CCAA.	44

24	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr da cinza de casca de arroz comercial CCAA	45
25	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr da cinza de casca de arroz com a adição de sal quaternário CCAB	45
26	Curva de difração de raios-X do pó de carvão antracitoso.	46
27	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr de carvão antracitoso CAA.	46
28	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr de carvão antracitoso com sal quaternário - CAB	47
29	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr de carvão antracitoso com sal quaternário CAB	47
30	Curva de difração de raios-X do pó de celulose calcinada CEA	48
31	Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr celulose calcinada CEA	48
32	Curva de difração de raios-X da celulose aditivada CEB	49
33	Curva de difração de raios - X da placa vulcanizada com 10 pcr de celulose aditivada CEB.	49
34	Curvas de análise térmicas da placa de borracha natural.	50
35	Curvas de análise térmicas da placa com 40 pcr de Negro de Fumo.	50
36	Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de cinza casca de arroz comercial - CCA10.	51
37	Curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de cinza casca de arroz comercial - CCA40.	51
38	Curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de cinza casca de arroz quaternarizada - CCAB40.	52
39	Curvas de análise térmicas da placa com 10 pcr de carvão antracitoso comercial - CAA 10.	53
40	Curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de carvão antracitoso - CAA40.	53
41	Curvas de análise térmica da placa com 10 pcr de carvão antracitoso com quaternário - CAB10.	54
42	Visualizam-se as curvas de análise térmicas da placa com 40 pcr de carvão antracitoso CAB40.	54
43	Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose calcinada CEA 10.	55

44	Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose CEB 10.	55
45	Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose aditivada - CEC 10.	56
46	Curva de IV da placa elaborada com borracha natural pura sem carga. Eixos Transmitância (x 100 %) e número de onda (cm ⁻¹) x 1000.	58
47	Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de cinza de casca de arroz comercial.	59
48	Curva de IV da placa elaborada com 40 pcr de cinza de casca de arroz comercial.	59
49	Curva de IV da placa elaborada com 40 pcr de carvão antracitoso.	59
50	Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de carvão antracitoso.	60
51	Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de carvão antracitoso aditivado.	60
52	Curva da placa elaborada com carvão antracitoso aditivado 40pcr.	60
53	Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de celulose calcinada.	61
54	Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de celulose +argila aditivada CEB.	61
55	Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de celulose aditivada CEC.	61
56	MEV da placa vulcanizada de Borracha Natural.	63
57	MEV da placa vulcanizada de Borracha Natural.	63
58	MEV da argila AOA.	64
59	Microscopia eletrônica de varredura da argila AOA.	64
60	Microscopia eletrônica de varredura da AOA.	65
61	Microscopia eletrônica de varredura da AOA.	65
62	Microscopia eletrônica de varredura da placa vulcanizada com 10 pcr de argila A.	66
63	Microscopia eletrônica de varredura da placa elaborada com 10 pcr de argila D.	66
64	MEV da placa vulcanizada com 10 pcr de cinza de casca de arroz comercial.	67
65	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr de cinza de casca de arroz.	67
66	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de cinza de casca de arroz comercial.	68
67	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de cinzas de casca de arroz..	68
68	Microscopia eletrônica da placa com 10 pcr de cinzas de arroz aditivado..	69

69	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr de cinzas de casca de arroz aditivado.	69
70	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso.	70
71	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso.	70
72	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso aditivado.	71
73	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso aditivado.	71
74	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr celulose calcinada (CEA 10).	72
75	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr celulose calcinada (CEA 10).	72
76	Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr celulose (CEB 10).	73
77	Microscopia eletrônica de varredura da placas com celulose CEB 10.	74
78	Microscopia eletrônica de varredura da placas com celulose CEC 10	75
79	Microscopia eletrônica de varredura da placas com celulose CEC 10.	75
80	Corpo de Prova elaborado com 10 pcr de argila D esticando momentos antes de romper.	76
81	Resistência à tração na ruptura da placa vulcanizada de borracha natural.	76
82	Ensaio de tração das amostras com 10 e 40 pcr de negro de fumo.	77
83	Ensaio de tração das amostras com 10 pcr de argilas A e D.	78
84	Ensaio de tração das amostras com as quatro opções de cinzas de casca de arroz.	79
85	Ensaio de tração das amostras com as quatro opções de carvão antracitoso.	79
86	Ensaio de tração das amostras com 10 pcr de CEA, CEB e CEC.	80
87	Alongamento na ruptura da placa vulcanizada de borracha natural.	81
88	Ensaio de Alongamento em corpos de prova com 10 e 40 pcr de NF.	82
89	Alongamento dos corpos de prova feitos com 10 pcr de argilas A e D.	82
90	Resultados do alongamento com as diferentes composições feitas com cinzas de cascas de arroz como carga de reforço.	83
91	Alongamento dos corpos de prova feitos com 10 e 40 pcr das opções de carvão antracitoso.	84
92	Alongamento dos corpos de prova feitos com 10 pcr das opções de celulose.	85

93	Ensaio de dureza em Borracha Natural.	85
94	Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 e 40 pcr de NF.	86
95	Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 pcr de argilas A e D.	86
96	Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 e 40 pcr das opções de cinzas e casca de arroz estudadas.	87
97	Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 e 40 pcr das opções de carvão antracitoso estudadas.	88
98	Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 pcr das opções de celulose estudadas.	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 ANTECEDENTES

A elaboração de produtos vulcanizados de borracha envolvendo substâncias nanoparticuladas de diferente natureza vem sendo objeto de estudos aprimorados por diferentes centros de pesquisa mundial nos últimos anos.

Estes produtos utilizam cargas de materiais particulados finos para lhes conferir novas propriedades além das que a borracha já possui naturalmente. Estas cargas se descrevem a seguir.

CARGA CONVENCIONAL: NEGRO DE FUMO

O negro de fumo é o carbono em dispersão muito fina, obtido por combustão incompleta de gás natural do petróleo, fazendo parte dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), material com alto potencial tóxico. É obtido pela decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos (Montenegro et al., 1998). Ele é tradicionalmente utilizado como carga de reforço junto ao poliisopreno natural (*Borracha Natural*). O negro de fumo tem propriedades que definem a maioria absoluta das suas aplicações: elevado poder de pigmentação e capacidade de, em mistura com os elastômeros, elevar substancialmente a resistência mecânica desses materiais. Devido a que apresenta essas propriedades, é muito empregado na indústria da borracha, como carga de reforço e como pigmento preto, sendo, portanto uma das matérias-primas utilizadas na fabricação de pneus, autopeças, tintas e toners (equipamentos para fotocopia de documentos e em impressoras de jato de tinta) (Ramalho, 2006).

Os produtos de borracha utilizam negro de fumo em grandes quantidades para reforçar as propriedades mecânicas de dureza e resistência à fricção do produto final e como pigmento. Todo isso se integra conseqüentemente com o fato de que Brasil possui uma indústria de borracha representada em quase todos os setores de produção da

mesma, desde os mais consumidos como os pneumáticos até a indústria de autopeças, brinquedos e outros manufaturados. (Informes Setoriais. Borracha, 2006).

CARGAS NÃO CONVENCIONAIS

Algumas cargas vêm sendo estudados com o intuito de substituir o negro de fumo produto derivado do petróleo para que ocorra uma diminuição da poluição ambiental e com o intuito, se possível, de melhorar as propriedades mecânicas e físico-químicas dos elastômeros.

Entre outros materiais estas cargas podem ser: cinzas de casca de arroz, finos de carvão antracitoso, celulose e argilas modificadas.

CINZA DE CASCAS DE ARROZ

A cinza de casca de arroz nos últimos anos tem aparecido em diversos trabalhos sobre a incorporação de rejeitos industriais e agropecuários. A posição nacional do Brasil como 9^{no} produtor mundial de arroz com aproximadamente 13,5 Mt por ano motiva o acúmulo de mais do que 0,6 Mt de cinzas por ano após a utilização das cascas como fonte de energia para produção de energia elétrica. As cinzas assim produzidas se acumulam em aterros sanitários com muito pouco aproveitamento o que afeta o entorno. Uma aplicação industrial importante contribuiria a diminuir esses acúmulos e beneficiaria a natureza e a sociedade.

CELULOSE

Muitas são as fontes de celulose, sendo que a característica principal deste material é que procede de fontes renováveis e que se utilizado de maneira controlada, seu uso além de beneficiar a sociedade pela criação de empregos, disponibiliza novos tipos de materiais para a indústria. Neste trabalho usaram-se cinzas de casca de arroz, pasta de celulose com tratamento superficial. Do nosso conhecimento não há antecedentes na literatura do uso deste material como carga de reforço em borracha natural.

CARVÃO ANTRACITOSO

A Região Sul do Brasil produz minérios de carvão antracitoso com destino entre outros, à produção de energia elétrica. Durante a extração e na moagem grandes

quantidades de finos com granulometria passando na peneira ABNT 325 (abertura 0,044 mm) se produzem. Os mesmos se aproveitam pouco hoje em dia. Uma aplicação industrial como a que se estudou neta Tese resultaria conveniente para eliminar os acúmulos destes finos. Do nosso conhecimento não há antecedentes na literatura do uso deste material como carga de reforço em borracha natural.

ARGILAS MODIFICADAS

Brasil é País rico em recursos minerais. As argilas do tipo que podem ser modificadas e transformadas em cargas de polímeros se apresentam em grandes quantidades de reservas em diferentes estados da União. Se uso contribuiria a diversidade da produção industrial da Nação.

O LMPSol-PMT-EPUSP - Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo vem efetuando pesquisas orientadas com o fim de desenvolver matérias-primas alternativas para aportar novas propriedades tecnológicas aos produtos que se elaboram baseados por meio da sua incorporação em elastômeros de poliisopreno natural, ou seja, a substituição do negro de fumo por cargas alternativas comportaria, no mínimo, as seguintes vantagens:

- 1) Diminuição da dependência de produtos derivados do petróleo
- 2) Diminuição da poluição ambiental pelo uso de derivados do petróleo, e
- 3) Introdução de aspetos econômicos vantajosos para a Indústria Nacional Brasileira e para os consumidores.

Na presente tese foram estudadas algumas alternativas de cargas não convencionais como parte integrante desses trabalhos.

1.2 OBJETIVO

Desenvolver materiais compósitos por mistura de cinzas de casca de arroz, carvão antracitoso, celulose e argilas modificadas junto a poliisopreno natural com o intuito de avaliar o seu potencial de uso para aplicações industriais como: pisos e carpetes sintéticos antiderrapantes, peças técnicas para uso industrial e automotivo substituindo os produtos elaborados com as tradicionais borrachas vulcanizadas estruturadas com negro de fumo. Pretende-se também, contribuir com o desenvolvimento de tecnologias que resultem na diminuição da contaminação ambiental e ao desenvolvimento sustentável da indústria brasileira.

1.3 DOS CAPÍTULOS DA PRESENTE TESE

O Capítulo Introdução além de oferecer os antecedentes do trabalho e os objetivos do mesmo, resume o alcance de cada um dos capítulos da Tese.

O Capítulo Revisão da Literatura estuda, discute e coloca observações dos principais trabalhos anteriores relacionados com o objeto da pesquisa. E serve de base de comparação para o desenvolvimento dos métodos de trabalho e dos resultados obtidos na pesquisa.

O Capítulo Material e Métodos descreve os materiais envolvidos na pesquisa e as propriedades dos mesmos, além dos Métodos aplicados durante a pesquisa para conseguir realizar o Plano de Trabalho da mesma.

O Capítulo Resultados e Discussão descreve e analisa todos e cada um dos resultados obtidos durante os trabalhos de Laboratório. Estabelece as comparações com o apresentado na revisão da Literatura e senta as bases para as conclusões do trabalho.

Finalmente, o Capítulo das Conclusões onde se apresentam os frutos do trabalho e os aportes a tecnologia de produção de materiais vulcanizados de borracha.

No final da Tese aparecem as Referências Bibliográficas utilizadas como base dos estudos e citadas ao longo dos trabalhos e análises.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Elastômeros

Os polímeros fazem parte de um segmento industrial importante, fundamental para a sociedade. Neste segmento temos os plásticos e os elastômeros. Entre os principais elastômeros comerciais temos:

Borracha natural

Borracha SBR (estireno butadieno)

Borracha EPDM (etileno propileno dieno)

Borracha NBR (nitrílica butadieno)

Uma referencia geral sobre estes tipos de elastômeros pode ser obtida no livro The Vanderbilt Rubber handbook de 1990.

Sendo a borracha natural o elastômero estudado nesta Tese será abordada em profundidade no próximo item.

2.2 Borracha Natural (Poliisopreno Natural)

A denominação técnica de borracha natural é **poliisopreno natural**. Por ser comum a todos e para comodidade dos leitores deste trabalho nesta Tese usaremos a denominação comum de Borracha Natural.

Da Química Geral, no campo correspondente aos ramos da Química Orgânica e a Bioquímica se encontram os polímeros. Dentre os polímeros se localizam as borrachas naturais e sintéticas.

A acepção de “látex, goma elástica”, surgida na primeira metade do século XIX, pode ter nascido do fato que os nativos da América fabricavam garrafas, botas e bolas ocas, de látex (Wiebeck et al, 2003) O espanhol *caucho* é derivado de *káucuk*, palavra indígena de uma língua original do território do Peru. Registrada pela primeira vez em 1653, *cauchuc*, passa à forma atual *caucho*, em 1738, estando, em 1744 já bastante divulgado.

O naturalista francês La Condamine, em 1736, dá cunho internacional ao vocábulo, usando *cahuchu* e *cahoutchou(c)*, origem do francês *caoutchouc*, forma adotada pelo inglês, desde 1775.

O inglês *rubber*, ‘borracha’, é uma forma elíptica de *India-rubber*, o termo “natural” é aplicado a um produto resultante do processo de coagulação do látex, substância extraída de algumas árvores tropicais e semi-tropicais das famílias euforbiácea, sapotácea, apocinácea, moráceas e compostas. Após a coagulação, forma-se um material elástico impermeável denominado borracha natural (Wiebeck et al, 2003).

O primeiro estudo científico sobre a borracha natural foi realizado por Charles de la Condamine, que a conheceu em 1735 durante uma viagem ao Peru. Neste estudo, em uma das viagens a América, conheceu o engenheiro francês Fresnau, que havia concluído que a borracha natural nada mais era do que “uma espécie de óleo resinoso condensado” (Loadman,, 2000).

Em 1770, o cientista inglês Joseph Priestley, observando o látex coagulado, chegou à conclusão de que ele servia para limpar traços de lápis. Foi a primeira utilização da borracha no mundo civilizado.

Entre outras experiências feitas, conta-se a de Charles MacIntosh, escocês que, em 1823, revestiu dois pedaços de panos com uma solução de borracha e benzina, prensou as duas peças engomadas e utilizou-as para fabricar capas impermeáveis. Chamou-se então à borracha ‘tecido metálico’. Mas, na chuva, a água entrava pelas costuras e, no tempo quente, os impermeáveis se tornavam pegajosos (Wiebeck et al, 2003).

A Borracha natural é um polímero obtido da seiva (látex) da seringueira Euforbiácea, gênero *Hevea*. Para sua extração são feitos pequenos cortes superficiais no caule da árvore, através dos quais o látex é captado, Por dia, de cada árvore pode-se retirar entre 50 e 100 g de seiva. Kowalski (2006) ilustra as fases de extração e beneficiamento de borracha natural.

A borracha natural obtida do látex de certas árvores tem propriedades bem diferentes das apresentadas pelos artigos elásticos e insolúveis existentes no mercado. Mediante este processo introduz-se na borracha uma modificação estrutural que consiste na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas transformando o que era um emaranhado de moléculas, com uma configuração dobrada ou espiralada, numa rede tridimensional quimicamente ligada através de toda amostra. Como consequência, o material passa de uma condição parcialmente plástica, com elevada deformação permanente, para um estado inteiramente ou quase elástico (Wiebeck et al, 2003). De maneira geral, as substâncias com propriedades elásticas recebem o nome de elastômeros.

Os elastômeros admitem diversas classificações, segundo diferentes critérios, tais como origem (naturais, sintéticas e regenerados), natureza química (SBR,NBR etc.) e forma de apresentação (borrachas secas, látices, espumas etc.). A borracha natural, em particular, admite classificações em tipos, qualidades e quanto à região de procedência e espécie de árvores produtoras. O processo de coagulação do látex e o beneficiamento posterior da borracha produzida irão determinar o tipo e a qualidade da mesma para fins de comercialização (Wiebeck et al, 2003).

A borracha natural é constituída essencialmente de um único tipo de polímero, o cis-1,4-poliisopreno.

A estrutura química da borracha vem sendo estudada desde 1826, quando Faraday determinou a fórmula empírica do isopreno, e este composto foi, em seguida, identificado como um dos componentes principais dos produtos de pirólise da borracha. Devido a este fato, no século XIX sugeriu-se que a borracha natural fosse um polímero do isopreno (Bouchardat, 1875). Assim, a borracha natural é definida como um polímero denominado de poliisopreno. Sua unidade repetitiva é mostrada na Figura 1 a seguir.

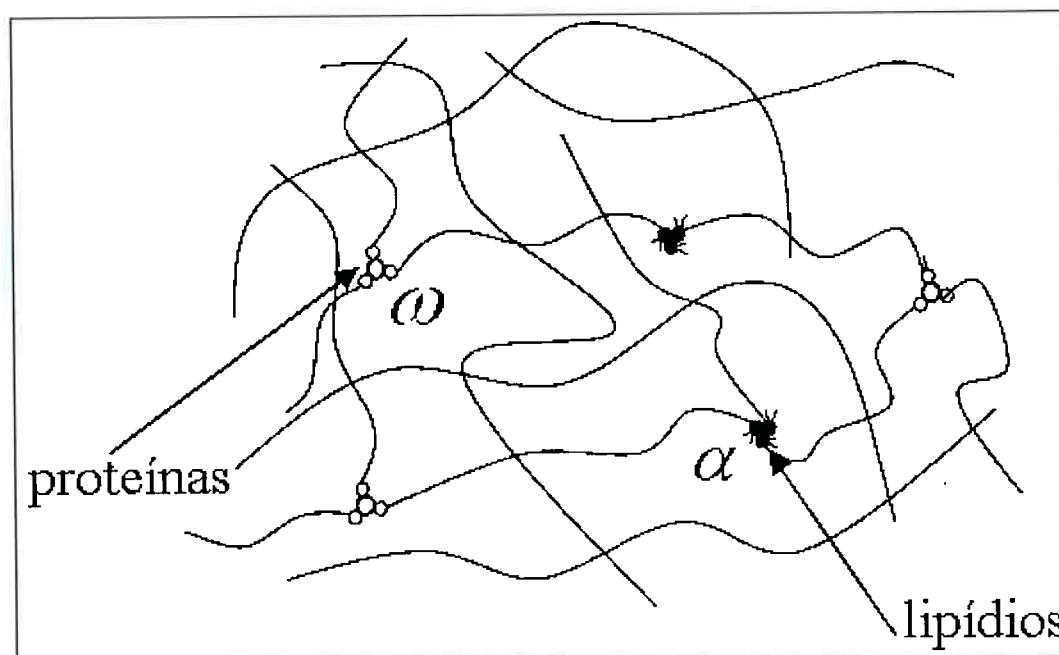


Fig. 2. Possível estrutura supramolecular da borracha natural não vulcanizada. (Adaptada de Tanaka, Y., 2001)

O uso de recursos vegetais para a produção de materiais poliméricos é uma alternativa de grande importância tecnológica por ser uma fonte renovável e de baixo custo. O beneficiamento de vegetais para a produção de polímeros naturais na forma de borracha é uma atividade que está recuperando o interesse nas indústrias químicas e de transformação de plásticos. Além disso, o Brasil é sem dúvida um dos países que possui a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes, que devem ser mais bem explorados (Baulkwill, 1989).

Das árvores produtoras de látex contam-se, do ponto de vista econômico, a seringueira, ou *Hevea brasiliensis*, o caucho (ambos da Amazônia), a maniçoba (do Ceará, do Piauí, da Bahia e do rio São Francisco) e outras. A mais importante delas é a seringueira, pertencente, como a maniçoba, à família das euforbiáceas.

Seguem abaixo algumas variações para a borracha natural:

❖ Borracha regenerada

Denomina-se borracha regenerada o produto que provem do aproveitamento, de pneus e outros artigos de borrachas desgastadas pelo uso.

As borrachas regeneradas são obtidas mediante tratamentos físicos e químicos de produtos manufaturados já usados, principalmente pneumáticos, que passam por uma autoclave com a adição de desvulcanizantes, e no final o que se obtém é uma massa com características semelhantes ao composto preparado com matérias primas de primeiro consumo, só que com metade das propriedades do composto original.

Este resultado se atribui ao fato de que o calor e a pressão não são suficientes para quebrar as ligações cruzadas polissulfídricas do vulcanizado.

❖ Borracha modificada

O termo borracha modificada aplica-se a derivados químicos ou físico-químicos da borracha, particularmente borracha natural, com mudança acentuada de certas propriedades.

Distinguem-se, neste caso, a borracha endurecida, ou ebonite, e as borrachas cloradas, cloridratada e ciclizada, estas últimas algumas vezes referidas como derivados químicos da borracha (Wiebeck et al, 2003).

❖ Borracha expandida

Com o nome de borrachas expandidas são designados os polímeros de estrutura celular obtidos mediante a ação de agentes de expansão (ar, nitrogênio, gás carbônico), sobre uma borracha sólida ou látex de borracha, ou preparadas na presença desses mesmos agentes. Nos dois primeiros casos, temos a esponja de borracha e a espuma de látex, respectivamente, ao passo que o último diz respeito às espumas poliuretanas (Wiebeck et al, 2003).

A borracha natural não vulcanizada apresenta pouca utilização.

Uma definição muito simplista para esta fase é a transformação de um estado termoplástico para um estado termofixo variável segundo o grau de vulcanização.

As propriedades de elasticidade e de insolubilidade das borrachas somente se manifestam plenamente depois que as mesmas são submetidas a esse tratamento

físico-químico (Wiebeck et al, 2003).

As borrachas, para serem convertidas em materiais úteis do ponto de vista de aplicações, precisam ser misturadas a alguns ingredientes, os quais vão lhes dar as características desejadas para, então, serem vulcanizadas (Costa et al, 2003). Entre os ingredientes encontram-se as chamadas cargas que serão detalhadas mais adiante neste mesmo capítulo.

A vulcanização é a fase mais importante no processamento da borracha, a determinação exata do método (tempo, temperatura, pressão e aceleração), deverá ser feita com muito estudo e cuidado.

O estado de vulcanização afeta as diversas propriedades físicas do artefato final de diversas maneiras, de modo que o estudo da aceleração deve ser um dos mais completos requisitos durante esta fase de processamento.

A Vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (Vulcano, Deus do fogo e do trabalho com metais), é o termo usado para descrever o processo através do qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido (Shreve, R. N. & Brink Jr., J. A, 1977 apud Costa et al, 2003)

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento do material em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-lo mais resistente quimicamente. Embora os artefatos de borracha desenvolvidos a partir das formulações de Goodyear e Hancock fossem superiores em muitos aspectos, quando comparados com a borracha não vulcanizada, eles ainda estavam longe do ideal. Grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários (Shreve, r. n. & Brink jr., j. a,

1977). Além disso, a reversão, processo pelo qual se produz uma marcante deterioração das propriedades físicas, era um problema sério na época. Os vulcanizados apresentavam coloração intensa, indesejada migração do enxofre para a superfície (afloramento) e exibiam muito pouca resistência ao envelhecimento (Costa et al, 2003).

Hoje é sabido que a rede de ligações cruzadas formada pela vulcanização sem aceleradores ou em presença de aceleradores inorgânicos (em geral óxidos metálicos tais como de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa. Além dos diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação. A vulcanização com enxofre em ausência de aceleradores é, portanto, um processo ineficaz (Shreve, R. N. & Brink Jr., J. A. 1977).

O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1900. Além de aumentarem a velocidade de vulcanização, esses aditivos trouxeram muitas outras vantagens. O uso de aceleradores permitiu o emprego de temperaturas mais baixas e tempos de cura menores. Conseqüentemente, não houve mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foi minimizada. Além disso, o nível de enxofre pode ser reduzido e, ainda assim, sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado. O resultado foi a redução do afloramento de enxofre e a maior resistência ao envelhecimento. A possibilidade de reversão também foi reduzida. Vulcanizados transparentes ou coloridos puderam ser preparados. Negro de fumo e outras cargas foram incorporados na mistura para melhorar as propriedades físicas do produto final, sem afetar drasticamente a velocidade da reação de cura. Por fim, a rede de ligações cruzadas derivada da vulcanização em presença de aceleradores orgânicos mostrou ser mais simples e com menos modificações do que a rede produzida somente com o enxofre, daí o processo ser chamado de eficiente (utilização de aceleradores primários e secundários de acordo com uma denominação da indústria) (Costa et al, 2003).

A vulcanização consiste geralmente na aplicação de calor e pressão à uma composição de borracha, a fim de dar a forma e propriedades ao produto final. Sem

dúvida é a fase mais importante da indústria de borracha.

A determinação exata do método e das condições de vulcanização (tempo, temperatura e pressão), deverá ser feita não só tendo em vista a composição empregada, mas também as dimensões do artefato a ser fabricado e sua aplicação.

O estado de vulcanização afeta as várias propriedades físicas do artefato. Vários são os métodos de efetuar a vulcanização, sendo os mais empregados:

- Vulcanização em Prensas
- Vulcanização em Vapor Direto
- Vulcanização a Ar Seco
- Vulcanização Contínua

As principais matérias primas utilizadas na vulcanização podem ser agrupadas em: Aceleradores; Enxofre; Ativadores.

Os materiais usados nas composições elastoméricas visando alcançar diferentes características finais nos produtos acabados podem ser classificados de maneira geral na listagem abaixo:

- Elastômeros ou polímeros naturais, sintéticos;
- Agentes de vulcanização enxofre, peróxidos orgânicos, doadores de enxofre e óxidos metálicos;
- Ativadores de vulcanização óxidos metálicos em sinergismo com ácido graxo;
- Aceleradores de vulcanização divididos em várias famílias de acordo com a velocidade de cura;
- Protetores contra envelhecimento (antioxidantes e antiozonantes);
- Agentes de processamento (plastificantes, amaciadores, agentes de pega);
- Resinas reforçantes;
- Cargas inertes e diluentes;
- Cargas reforçadoras;
- Materiais destinados a obter propriedades tecnológicas diversas como: abrasivos, agentes de expansão, corantes, desodorantes, anti-chama e supressores de

fumaça entre outros.

Esta listagem não é absoluta, já que vários ingredientes mudam de função de acordo com os polímeros usados pulando de uma faixa para outra, por exemplo, o óxido de zinco que é um ativador na borracha natural e SBR, é um agente de cura na vulcanização do policloropreno. De modo simples, podem-se definir abaixo as funções das matérias primas utilizadas na vulcanização.

A) Enxofre

Presente como sendo o agente de cura convencional para as borrachas naturais e sintéticas, que poderão aparecer com teores abaixo de 3,0 pcr (borrachas macias), e até 35,0 pcr em ebonites (borrachas duras).

B) Doadores de Enxofre

Usados para substituir parcial ou totalmente o enxofre, melhorando as propriedades físicas, resistência ao calor e envelhecimento dos artefatos vulcanizados.

C) Agentes secundários

Materiais derivados de Selênio e Telúrio destinados a substituir o enxofre em compostos também resistentes ao calor.

D) Peróxidos Orgânicos

São agentes de cura, capazes de realizar a ligação carbono-carbono, sem a formação de pontes com enxofre, são capazes também de fazer a ligação em polímeros que normalmente não são vulcanizados por enxofre ou materiais convencionais, cuja técnica ainda se encontra em plena evolução.

E) Ativadores

Na ativação convencional, o óxido de zinco como ativador funciona em sinergismo com ácido esteárico e por tanto é mais um sistema de ativação, no caso da vulcanização com enxofre, já que o ácido esteárico tem efeito negativo na cura com peróxido, e com policloropreno o óxido de zinco é um agente de cura em conjunto com óxido de magnésio, lembrando que, os materiais alcalinos ativam os compostos,

enquanto que os ácidos têm efeito contrário.

F) Retardadores

Materiais ácidos conforme já dito, retardam a cura dos materiais, e seu emprego é delicado. Além dos materiais convencionais como o ácido benzóico e o ácido salicílico, outros materiais mais sofisticados também são utilizados em casos especiais.

São produtos que quando adicionados a uma composição, aumentam sua resistência à pré-vulcanização (aditivos geralmente com pH mais voltado para o ácido que ajuda a retardar o processo de pré vulcanização no material estocado)sem interferir no tempo de vulcanização.

Conforme as combinações empregadas, alguns aceleradores podem funcionar como retardadores, por exemplo, o caso dos tiazóis que em composições claras de policloropreno retardam a aceleração, do mesmo modo que os tiurans (acelerador secundário doador de enxofre) retardam as composições de pretas policloropreno.

Versando esta Tese principalmente sobre o efeito de cargas, as mesmas serão tratadas no próximo item

2.3 Cargas

Entre os principais tipos de cargas comerciais tanto de enchimento como reforçantes temos:

Caulim

Carbonato de cálcio

Agalmatolito

Talco

Sílica precipitada

Negro de fumo

Uma referencia geral sobre estes tipos de carga pode ser obtida no livro The Vanderbilt rubber handbook, 1990 já citado.

Tendo sido utilizado nesta Tese um dos vários tipos de negro de fumo, o próximo item tratará sobre os mesmos.

2.3.1 Negros De Carbono

O uso de cargas é necessário e importante para a obtenção das propriedades desejadas. Uma carga, segundo a Norma ISO 1382:1996 é um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionada, em quantidades relativamente grandes, às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou econômicas”. As cargas destinam-se a melhorar as propriedades mecânicas (cargas reforçantes) e baixar o preço do composto (cargas de enchimento ou de diluição).

As escolhas de umas cargas e as suas proporções no composto dependem principalmente das propriedades exigidas ao vulcanizado. As cargas são adicionadas para proporcionar dureza, tenacidade, rigidez, resistência à abrasão, condutividade elétrica, propriedades dinâmicas, menor preço, etc. As cargas influenciam a viscosidade do composto de borracha e a contração. De uma forma geral, quanto maior for o volume de carga, maiores serão a viscosidade do composto e os problemas de produção. Os vários tipos de cargas podem ser combinados, no mesmo composto de borracha, em função das propriedades pretendidas e do preço desejado.

A quantidade máxima de uma carga que é possível incorporar num composto de borracha depende do elastômero, do tipo e quantidade de plastificante utilizado e da natureza e poder reforçante da carga.

O negro de carbono, vulgarmente conhecido por negro de fumo, é uma carga preta reforçante e, com a sílica, uma das cargas mais utilizadas.

Os variados tipos de negro de carbono que existem são materiais essencialmente constituídos por carbono elementar sob forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a 1 μ m, aglutinadas em agregados e são produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. A maioria dos negros de fumo é produzida pelo processo de fornalha.

Os negros de carbono (negros de fumo) são caracterizados por:

- a) Tamanho da partícula;
- b) Área superficial específica;

- c) Estrutura;
- d) Atividade superficial.

TAMANHO DA PARTÍCULA

Na indústria do negro de carbono (negro de fumo), designa-se a menor individualidade distinta de negro de carbono por **agregado**. Esta convenção refere, todavia, as partículas como partes constituintes do agregado.

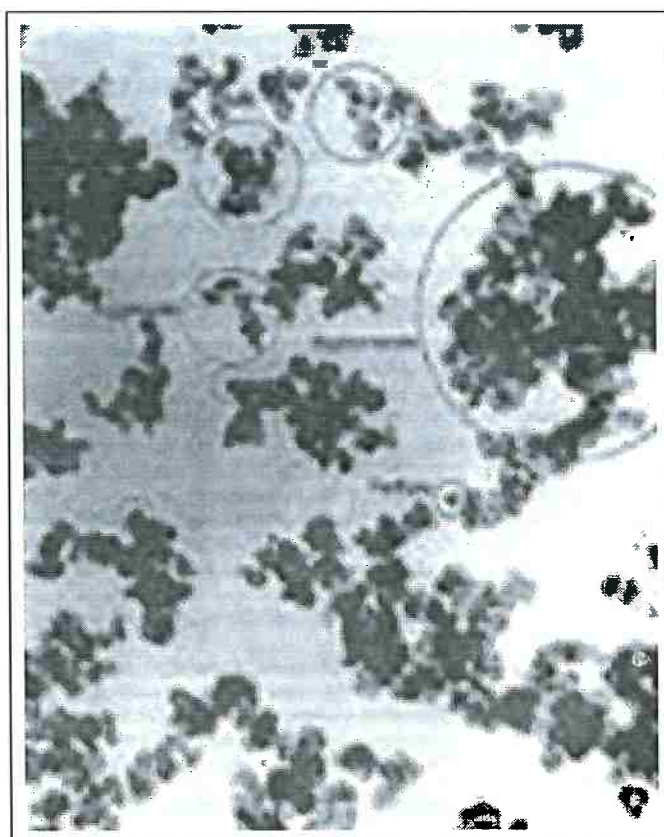


Fig. 3. Morfologia do negro-de-fumo. (Rubberpedia, 2010)

A Figura 4 seguinte mostra o tamanho e forma das partículas de quatro cargas muito utilizadas na indústria da borracha: negro de fumo N330, sílica precipitada, carbonato de cálcio e caulim.

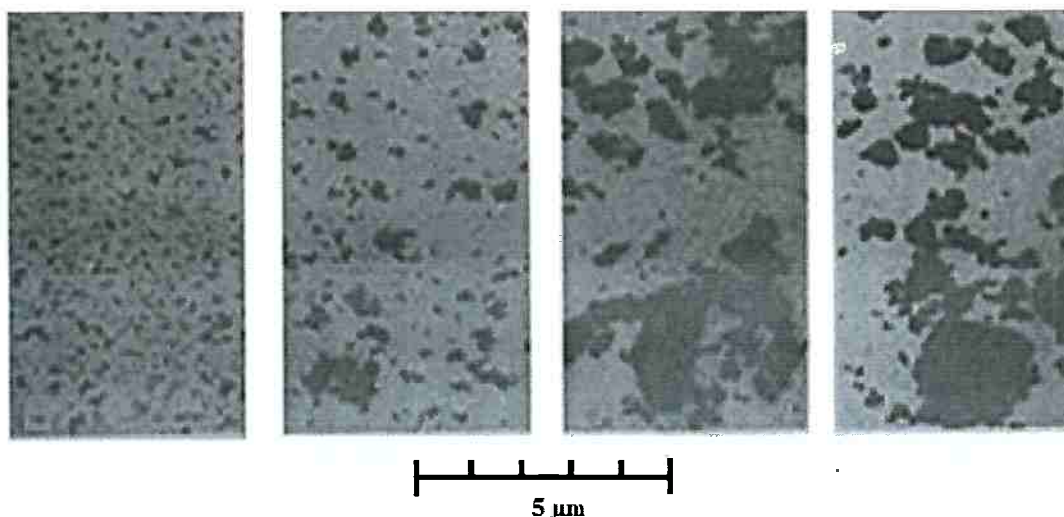


Fig. 4 Tamanho e forma da partícula de quatro cargas comuns na indústria de borracha. Da esquerda para a direita: negro de fumo N330; sílica precipitada, carbonato de cálcio; caulim. (Rubberpedia, 2010)

O poder reforçante dos negros de fumo relaciona-se com o tamanho da partícula, que é menor nos negros de fornalha 19nm para os tipos “*Super Abrasion Furnace*” (SAF), 40 nm para o “*Fast Extrusion Furnace*” (FEF), 70 nm para o “*Semi Reinforcing Furnace*” (SRF)] e maior nos negros térmicos, 320 nm para os “*Médium Thermal*” (MT).

De uma forma geral, quanto menor o tamanho da partícula, mais difícil é a processabilidade e maior o efeito reforçante

Não existe nenhum processo normalizado de determinação direta de dimensão das partículas, à exceção do microscópio eletrônico. No método indireto utilizado, determina-se o “poder de coloração” (*tinting strenght*) do negro de carbono (Norma ASTM D 3265-07). O “poder de coloração” é definido como a capacidade de reduzir a refletância duma pasta branca comparada com a de um negro de carbono de referência, sob condições definidas. É expresso como relação entre a refletância de uma pasta normalizada e a de uma pasta de amostra. O poder de coloração está inversamente relacionado com o diâmetro do agregado.

ESTRUTURA

A estrutura é uma característica associada ao número de partículas por agregado, às dimensões e forma dos agregados e à densidade das partículas entrelaçadas.

A estrutura é medida pela absorção de um líquido, dibutilftalato (DBP) ou óleo parafínico, baseado na Norma ASTM D2414-09a, segundo a qual tanto pode ser usado o DBP como o óleo parafínico, para negros de carbono da série N, de acordo com a classificação da Norma ASTM D1765 até ao ponto onde o negro de carbono, seco e quebradiço, começa a juntar-se. Neste ponto o líquido enche os vazios no interior dos agregados. Da absorção de DBP pode-se calcular o volume médio dos agregados individuais, fazendo descontos adequados para o volume de líquido entre os agregados no ponto final. Os negros de fumo com maior estrutura apresentam valores de DBP mais elevados.

Num composto de borracha os espaços vazios no interior do agregado são cheios com borracha e esta borracha oclusa é parcialmente protegida das deformações, atuando mais como carga do que como matriz.

Além do Negro de fumo outro material carbonoso foi utilizado nesta Tese. Sendo do nosso conhecimento a primeira vez que foi utilizado como carga em borracha natural. Os antracitos são carvões ricos em carbono, contendo menor quantidade de voláteis do que os carvões comuns. São negros e apresentam aspecto brilhante e metálico, alto poder energético e uso como meios filtrantes (Yuefeng 2007).

Tendo utilizado nesta Tese como cargas não convencionais argilas organofílicas, cinza de casca de arroz e celulose, as mesmas serão tratadas nos próximos itens

2.3.2 Argilas Organofílicas

O homem tem utilizado argilas desde praticamente o início da existência da humanidade; colaborando para satisfazer as suas necessidades de habitação, alimentação, comunicação, vestuário, estética, etc. (Valenzuela-Díaz, 1994)

Segundo Valenzuela-Díaz (1994), várias áreas da Ciência tem às argilas como objetivo central ou paralelo de estudo. Assim, as argilas, como constituintes dos solos, são objeto de estudo nas ciências da agricultura e na Engenharia Civil. Algumas argilas especiais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita), também chamadas Argilas Industriais, são matérias-primas para alguns segmentos das Indústrias de Processamento Químico e também são objeto de estudo da Engenharia Química, da Química e da Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Uma argila é uma rocha constituída essencialmente ou exclusivamente por argilominerais. Um mineral é um material inorgânico, de ocorrência natural, com uma composição química definida e com uma estrutura interna fixa dos átomos constituintes. Os argilominerais constituem um grupo especial de minerais. São silicatos hidratados de metais di e trivalentes com estrutura cristalina em camadas (lamelar ou fibrosa) constituída por folhas ou planos contínuos de tetraedros de SiO_4 (folhas T), ordenados em arranjo de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos (folhas O) que coordenam metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 micrometros.

Existem cerca de 40 argilominerais cristalograficamente diferentes entre si; cada um tem um nome próprio e são estudados em grupos.

A pequena dimensão dos cristais faz com que geralmente possam apenas ser observados por Microscopia Eletrônica de Transmissão e seus agregados e aglomerados por Microscopia Eletrônica de Varredura. A identificação da espécie mineralógica deve ser feita pelo uso conjugado de Difração de Raios-X, associado aos tratamentos térmicos e interação com substâncias orgânicas, além de outras técnicas associadas: ATD; MET e MEV; IV; ATG e análise química elementar, além de outros métodos óptico-eletrônicos sofisticados modernos (Souza-Santos, 1992).

As argilas mais estudadas e que vem sendo as mais utilizadas como nanocargas para nanocompósitos argila/polímeros são as bentonitas que estão compostas basicamente por argilominerais esmectíticos.

As argilas esmectíticas são argilas constituídas de um ou mais tipos de argilominerais esmectíticos (que geralmente são os que determinam em maior grau as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas) e por minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos) que, em geral, não influenciam nas suas propriedades, atuando só como inertes ou enchimento.

O Prof. Souza Santos (1992) listou as ocorrências conhecidas de argilas esmectíticas brasileiras, cita os trabalhos publicados sobre a formação geológica das mesmas e apresenta diversos dados sobre as suas propriedades e usos tecnológicos.

Os argilominerais do grupo das esmectitas (que antigamente era denominado de grupo das montmorilonitas) são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédricas, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (estrutura tipo TOT). As folhas são continuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas umas sobre as outras com maior ou menor ordem segundo o tipo de argilomineral esmectítico.

Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) do alumínio e ferro por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio, zinco, lítio e outros, isoladamente ou em combinação. A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária; deficiência essa que é equilibrada por cátions hidratados entre as camadas estruturais, principalmente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} , H_3O^+ e Fe^{3+} .

Esses cátions conferem às bentonitas, no seu estado natural, uma natureza hidrofílica. Para alguns nanocompósitos argila/polímeros no qual o polímero contém na sua estrutura grupos polares as bentonitas podem ser usadas como nanocargas nessa forma hidrofílica. Para grande parte dos polímeros é necessária a troca dos cátions interlamelares das bentonitas por cátions orgânicos contendo cadeias longas de hidrocarbonetos a fim de tornar as argilas hidrofóbicas, compatíveis com os polímeros e capazes de serem utilizadas como nanocargas.

Um grande número de compostos argilas com substâncias orgânicas tem sido pesquisados. Os de maior importância industrial atual são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectíticas sódicas (apresentando um alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio.

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas sódicas de altamente hidrofílicas a altamente hidrofóbicas. Os sais quaternários utilizados na obtenção de argilas organofílicas possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) ligados diretamente ao átomo de nitrogênio que é onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar os sais quaternários a dispersões aquosas de bentonitas sódicas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos "livres" se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral e sobre a superfície do mesmo, tornando-o organofílico. Após ser devidamente separado da água, seco e moído até granulometria apropriada, esse argilomineral poderá passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões orgânicas viscosas e tixotrópicas.

O maior uso industrial das argilas organofílicas é como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleos; estando o mercado mundial de argilas organofílicas para essa finalidade, em 1986, entre 7.000 e 9.000 t/a (2.58). No Brasil (2.50), no ano de 1989, a quantidade usada para essa finalidade foi de 3339,0 t. Os principais sais quaternários de amônio utilizados na obtenção de bentonitas organofílicas para uso em fluidos de perfuração são (2.54): cloreto de dimetil-dialquil-amônio, com radicais graxos de sebo hidrogenado; cloreto de dimetil-benzil-alquil-amônio, com radical graxo de sebo hidrogenado e metil-benzil-dialquil-amônio, com radicais de sebo hidrogenado. Em artigo da revista *Industrial Minerals* (2.59) comenta-se as vantagens dos fluidos à base de óleo, principalmente nas perfurações marinhas.

Outros usos das bentonitas organofílicas são (2.49): como agentes ligantes para areias de moldagem para fundição de metais que não usam água; como agente dispersante (emulsificante) de alcatrão em água (emulsões de alcatrão, creolina;

asfalto); como agente dispersante e estabilizante de tintas com veículo (solvente) orgânico (2.60); massas para vedação (vedantes); colas e adesivos; componentes de lápis de cera; agentes dispersantes para emulsões aquosas de monômeros e polímeros; componentes de lubrificantes para altas temperaturas (2.61) e em cosméticos.

Diversos pesquisadores têm efetuado trabalhos envolvendo a adição de argilas organofílicas a borracha natural visando obter nanocompósitos e melhorar as propriedades mecânicas dos produtos vulcanizados. Entre eles podemos citar a Bala, Arroyo, Lopez-Manchado, Almeida, Qu e Romarino.

Bala e colaboradores (2001) trocaram montmorilonita sódica de Wyoming com sal quaternário de dodecil trimetil amônio. Trabalhando com borracha natural com resistência à tração de 14MPa, após vulcanizada, obteve valores de 5MPa para borracha carregada com 1 pcr de montmorilonita sódica. De 13MPa, 19MPa, 23MPa e 25MPa para borracha carregada com 1, 2, 3 e 4 pcr, respectivamente, de argila organofílica. Os valores de alongamento na ruptura das amostras com 3 e 4 pcr (997% e 1098%) foram superiores ao da borracha natural (993%). As outras amostras apresentaram valores de alongamento na ruptura inferiores a 993%.

Arroyo e colaboradores (2003) utilizando uma montmorilonita espanhola trocada com sal quaternário trimetil octadecil amônio obtiveram nanocompositos com borracha natural vulcanizada carregada com 10 pcr de argila organofílica e com 10 e 40 pcr de negro de fumo. Para a borracha natural sem carga obtiveram valor de resistência à tração de 4,25MPa e para compósitos com 10 pcr de argila organofílica, 10 pcr de negro de fumo e com 40 pcr de negro de fumo valores de 15,0 MPa, 4,93MPa e 10,3MPa, respectivamente. A borracha sem carga e com 10 pcr de argila organofílica apresentaram alongamentos na ruptura maiores a 700% e com 10 pcr e 40 pcr de negro de fumo valores de 464% e 434%, respectivamente. A borracha natural sem carga apresentou dureza Shore A de 28,8 e com 10 pcr de argila organofílica 43,5. Com 10 e 40 pcr de negro de fumo os valores foram de 30,5 e 38,3 respectivamente.

Lopez-Manchado e colaboradores (2004) trocaram saponita sodica espanhola com sal quaternário de octadecil trimetil amonio. Trabalhando com borracha natural com resistência a tração de 8,9 MPa, após vulcanizada, obteve valor de 20,6 MPa para borracha carregada com 10pcr de argila organofílica. Os alongamentos na ruptura da borracha natural foram de 993% e da amostra com argila organofílica de 1012%. Por meio de análises de DRX constataram a obtenção de nanocompositos esfoliados.

Almeida (2006), Obteve nos trabalhos referentes a sua dissertação de mestrado nanocompósitos de borracha natural vulcanizada utilizando duas bentonitas do Estado da Paraíba transformadas em argilas organofílicas pela adição do sal quaternário de amônio hexadecil trimetil amônio (CBO e FGO) e a argila organofílica comercial Cloisite 30B. A borracha natural por ela utilizada apresentou, após vulcanização resistência à tração de 8,8MPa, alongamento na ruptura de 750% e dureza Shore A 42. A borracha natural com carga de 10 pcr de negro de fumo apresentou, após vulcanização resistência à tração de 10,5MPa, alongamento na ruptura de 625% e dureza Shore A 45. A borracha natural com carga de 10 pcr de argila organofílica CBO apresentou, após vulcanização resistência à tração de 16,8MPa, alongamento na ruptura de 650% e dureza Shore A 50. A borracha natural com carga de 10 pcr de argila organofílica FGO apresentou, após vulcanização resistência à tração de 17,6MPa, alongamento na ruptura de 650% e dureza Shore A 52. A borracha natural com carga de 10 pcr de argila organofílica Cloisite 30B apresentou, após vulcanização resistência à tração de 14,6MPa, alongamento na ruptura de 675% e dureza Shore A 47.

Arroyo e colaboradores (2007) obtiveram nanocompósitos com borracha natural utilizando argilas organofílicas Cloisite 15A e Cloisite 30B da Southern Clay, na proporção de 5 pcr. Para borracha natural vulcanizada obtiveram resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza Shore A de 9,45MPa, 889% e 27,5. Para a mesma carregada com 5 pcr de Cloisite 15A obtiveram valores de resistência, alongamento e dureza de 21,0; 888% e 39,7. Para 5 pcr de Cloisite 30B obtiveram valores de resistência, alongamento e dureza de 11,8; 916% e 30,5,7. obtiveram valores de resistência, alongamento e dureza de 21,0; 888% e 39,7. Para 5 pcr de

Cloisite 30B obtiveram valores de resistência, alongamento e dureza de 21,0; 888% e 39,7.

Qu e colaboradores (2009) trocaram montmorilonita sódica com sal quaternário de octadecil trimetil amonio. Trabalhando com borracha natural contendo 30 pcr de negro de fumo, com resistência a tensão de 12 MPa, após vulcanizada, obteve valor de resistência a tração de 25MPa para amostra com 30pcr de negro de fumo e 5 pcr de argila organofílica e valor de resistência a tração de 23MPa para amostra com 30pcr de negro de fumo e 10 pcr de argila organofílica. Eles citam a cristalização inducida como possível mecanismo do reforço proporcionado pela argila organofílica.

Romarino (2009) e colaboradores obtiveram nanocompósitos de borracha natural vulcanizada utilizando argila organofílica Dellite 67G da Laviosa Chimica Mineraria SpA (Livorno, Italia), com conteúdos de argila de 0, 4, 8, 14, 22 e 30 pcr.

Obtiveram valores de tensão de ruptura aumentando com o conteúdo de argila, variando de 2,0 MPa para 0 pcr de argila a 8MPa para 30 pcr. Eles utilizaram apenas 3 pcr de enxofre e não utilizaram aceleradores motivos que justificam o baixo valor de tensão para a borracha natural.

2.3.3 Cinza de casca de arroz

Um artigo de 2002 que condensa a importância da casca e da cinza da casca de arroz é o escrito pelo engenheiro Gilberto Wageck Amato do IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. Segundo ele na década de 1970 apareceu uma dessas palavras da moda, um neologismo de efêmera duração, a **quimurgia**, que se trata do aproveitamento, através de processos químicos, de resíduos da indústria. Baseava-se no fato do resíduo de uma atividade econômica constituir-se no insumo para outra.

A casca de arroz pode contribuir fornecendo quantidades apreciáveis de energia, estando disponível praticamente durante o ano inteiro já que o arroz em casca é a melhor maneira de armazenar o produto.

Assim o cultivo do arroz gera um insumo energético - a casca - de forma praticamente homogênea no curso do ano. Uma tonelada de arroz fornece em torno de 200 kg de casca. Ainda segundo Amato geralmente a casca se encontra a uma distância zero ou muito próxima da demanda por energia: o próprio engenho clássico ou planta industrial de parboilização. A utilização da casca tem também sido conduzida tanto para geração direta do calor quanto para geração de energia termelétrica na própria planta industrial, em interessante parceria de troca com as companhias de distribuição de eletricidade.

A indústria do arroz parboilizado é favorecida, pois está baseada em um processo hidrotérmico (água+calor), dispõe na casca gerada no beneficiamento de energia térmica suficiente para todo o processo, o ano todo.

Geralmente os aportes de casca são suficientes para assegurar o suporte para a secagem das safras do arroz.

Para o entendimento da situação global, vale a pena fazer uma breve retrospectiva da situação da energia no mundo.

Segundo Amato 500 kg de casca de arroz equivalem a 1 “barril” de petróleo. e um dos problemas principais da casca está relacionado à sua baixa densidade aparente, no entorno de 0,12 a 0,14, sendo o primeiro valor o mais utilizado para cálculos práticos. Considerando que um metro cúbico comporta tão somente 120 kg de casca, pode-se imaginar a preocupação causada no armazenamento e no transporte. A moagem da casca constitui-se numa alternativa prática comprovada.

O volume de produção anual de arroz no Brasil é de aproximadamente 13 milhões de toneladas (2002) (Tabela 1), o que equivale a aproximadamente 2,86 milhões de toneladas de casca de arroz e a aproximadamente 630.000 toneladas de cinza. Esses números expressam a importância que o emprego das cinzas em usos tais como a incorporação como cargas em polímeros podem representar em relação à melhoria do meio ambiente.

As cinzas de casca de arroz são ricas em sílica e diversos trabalhos vêm tratando do seu uso como carga de reforço em borracha natural.

Tabela 1 Disponibilidade Mundial de casca de arroz. Equivalência energética

País	Posição	Continentes	Arroz + Casca*	Casca**	Equivalência (M.B.P.E.)***
China	1	Ásia	186,7	41,1	82,2
Índia	2	Ásia	124,4	27,4	54,8
Indonésia	3	Ásia	53,1	11,7	23,4
Bangladesh	4	Ásia	37,9	8,3	16,6
Viet Nam	5	Ásia	35,5	7,8	15,6
Tailândia	6	Ásia	25,2	5,5	11,0
Myanmar	7	Ásia	23,0	5,1	10,2
Filipinas	8	Ásia	14,2	3,1	6,2
Brasil	9	América	13,4	2,9	5,8
Japão	10	Ásia	11,4	2,5	5,0

Tabela tomada de Amato, 2002.

(*) Em milhões de toneladas de peso integral grão mais a casca.

(**) Calculado em base dos dados da FAO, considerando que a casca representa 22% do arroz em casca.

(***) Considerando o Poder Calorífico Inferior (P.C.I.) da casca de 3.200 kcal/kg, chega-se à já citada equivalência de 500 kg de casca a 1 B. P. E. (Barril de Petróleo Equivalente)

Por exemplo, Costa e colaboradores tem escrito diversos trabalhos sobre a incorporação de cinza de casca de arroz em borracha natural, entre os quais podemos citar um trabalho efetuado em 2000 onde incorporou cinza de casca de arroz até 50 pcr, tendo para a borracha natural vulcanizada um valor de resistência a tração de 10,8 MPa. O maior valor, 17,2 MPa, foi obtido com incorporação de 10 pcr de cinza de casca de arroz, diminuindo até 9,5 MPa para uma incorporação de 50 pcr

2.3.4 Celulose

Nesta Tese trabalhou-se com celulose oriunda de fibras de eucalipto e se descreverá brevemente o seu processo de fabricação.

A celulose é componente de diversas fibras vegetais. Uma das mais comuns são as extraídas do eucalipto sendo utilizadas como matéria-prima na fabricação de

papel. No processo químico da produção de celulose, a madeira após picada, é dissolvida com soda diluída em água.

Metade resultará numa pasta de fibras que após um processo de peneiramento lavagem e branqueamento, resultarão numa pasta de celulose branca. A outra metade líquida, principalmente constituída da substancia que faz ligação entre as fibras e a soda, será usada como combustível em caldeiras.

Para cada 20 arvores processadas (cerca de 2 toneladas de eucalipto), produz-se aproximadamente uma tonelada de celulose.

As toras são transportadas para os picadores, onde são transformadas em pequenos cavacos, permitindo o posterior cozimento químico.

A dissolução dos cavacos da madeira é realizada geralmente por meio de um cozimento com soda líquida (conhecida como licor branco) sob alta temperatura e pressão, em um grande reator chamado digestor contínuo. Este reator funciona como uma gigantesca panela de pressão alimentada constantemente na parte superior com cavacos e soda líquida e descarregando continuamente pelo fundo a pasta já cozida de celulose (50% de madeira alimentada). Aproximadamente no meio do digestor, é extraído constantemente um licor negro constituído de material não celulósico dissolvido.

O material restante percorre por cerca de 4 horas o interior do digestor. A pasta de celulose ainda marrom é descarregada pelo fundo, para as etapas posteriores de purificação.

Terminado o cozimento, a pasta de celulose esta com uma cor marrom escura, sendo então lavada. Esta lavagem da celulose facilitará o posterior branqueamento reduzindo o consumo de alvejantes e principalmente tornando o efluente mais limpo. A depuração trata-se de um peneiramento da pasta de celulose, com a finalidade de eliminar os não cozidos de madeira, também facilitando o posterior branqueamento e a limpeza do produto final.

A coloração marrom da celulose deve-se a presença de lignina, substância de ligação entre as fibras da madeira. No início do cozimento há 25% de lignina, no final, cerca de 3%. Para se atingir este nível, perde-se cerca de 25% de celulose, assim, para cada tonelada de madeira processada, metade da madeira efetivamente se transformará em uma pasta de celulose e a outra metade será usada como combustível.

O branqueamento é um prosseguimento do cozimento, com a finalidade de retirar o pequeno e difícil percentual remanescente de lignina. No branqueamento, com a aplicação do oxigênio, soda e dióxido de cloro, em quatro ou cinco etapas de reação e lavagem, faz-se a retirada do restante desta substância e a celulose gradativamente, a cada estágio, adquire sua coloração natural, a cor branca.

Ao final do branqueamento, a celulose está bastante diluída em água, daí a necessidade de secá-la e acondicioná-la da melhor forma possível, para o possível transporte para o mercado consumidor.

A secagem é feita numa máquina muito semelhante a uma máquina de fazer papel. Basicamente, a máquina de secagem forma uma folha contínua de celulose, com cerca de 50% de umidade, esta folha é introduzida em um grande secador com ar quente e com várias camadas onde faz um percurso de 800 metros até secar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

BORRACHA NATURAL

Utilizou-se borracha natural (denominada tecnicamente como poliisopreno) do mesmo tipo da utilizada tradicionalmente pela empresa Esper e fornecida pela empresa Hevea Tec. Ltda. Foto ilustrativa deste material é mostrada na figura 5.



Fig. 5 amostra de borracha natural similar as utilizadas neste trabalho

O poliisopreno natural é coletado diretamente da seiva (látex) da Seringueira. A seringueira é árvore da família das Euforbiáceas (*Hevea brasiliensis*) de folhas compostas, flores pequenas e reunidas em amplas panículas, com fruto em uma grande cápsula com sementes ricas em óleo, cuja madeira é branca e leve, e de cujo látex se fabrica a borracha, o que é mostrado nas Figuras 6 e 7 da próxima página.

ADITIVOS

Para efetuar a vulcanização dos compósitos a borracha natural foi aditivada aplicando as formulações tradicionalmente utilizadas pela ESPER Ltda.

Aditivos para o processo foram: Enxofre nativo (S) fornecido pela empresa RCN malha 325, Óxido de Zinco grau de pureza 99,9% fornecido pela empresa BRASOXIDOS; Estearina (Ácido Esteárico) fornecida pela Companhia Paranaense de

Sabões e Glicerina. Os Aceleradores para borracha: TMTD (Dissulfeto de tetrametiltiurama) e MBT (2 – Mercaptobenzotiazol) fornecidos pela FLEXYS.

CARGAS

Descrevem-se as diferentes cargas que se adicionaram à borracha para a conformação de placas vulcanizadas e obtenção dos corpos de prova tipo gravata para os ensaios de caracterização tecnológica.



Figura 6 Extração de látex da seringueira



Figura 7 Bloco de látex pronto para entrar no processamento industrial

NEGRO DE FUMO

Foi utilizado o negro de fumo da empresa CABOT, o tipo escolhido foi o N660 ou GPF, tal escolha se deve ao fato de ser um negro de fumo de uso geral que agrega

resistências em faixa intermediária para todos os artefatos onde é aplicado. Nesta tese é identificado como NF.

ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Utilizaram-se duas amostras de argilas organofílicas brasileiras fornecidas pela ESPER. As mesmas foram denominadas A e D. Foram recebidas na forma de pó passando em mais de 99%, em massa, na peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,075 mm).

CINZAS DE CASCA DE ARROZ

Utilizaram-se duas amostras de cinzas de casca de arroz fornecidas pela ESPER. As mesmas foram denominadas CCAA e CCAB. Foram recebidas na forma de pó passando em mais de 99%, em massa, na peneira ABNT no 200 (abertura de 0,075 mm). A CCAA é proveniente de termoelétrica e a CCAB provêm da CCAA submetida a tratamento com sal quaternário de amônio.

CARVÃO ANTRACITOSO

Utilizaram-se duas amostras de carvão antracitoso fornecidas pela ESPER. As mesmas foram denominadas CAA e CAB. Foram recebidas na forma de pó passando em mais de 99%, em massa, na peneira ABNT no 200 (abertura de 0,075 mm). A CAA é um produto natural e a CAB provêm da CAA submetida a tratamento com sal quaternário de amônio.

CARGAS DERIVADAS DE CELULOSE

Três amostras de derivados de polpa celulósica reciclada foram cedidas pela ESPER. Foram fornecidas na forma de pó passando na peneira em mais de 99%, em massa, na peneira ABNT nº 200 (abertura de 0,075 mm).

Foram denominados de CEA, CEB e CEC, a primeira provem de celulose calcinada e as outras duas da adição de sal quaternário de amônio e argila a fibras de celulose.

3.2 MÉTODOS

1. Difração de Raios X – DRX.

Foi utilizado difratômetro da marca Philips modelo X'PERT MPD provido de eletrodo de cobre de radiação do LMPSol. As curvas das figuras 16, 22, 25 26 e 30 foram levantadas usando-se dados do difratômetro do LCM do PMI-EPUSP.

Os dados técnicos do equipamento são:

Tubo de ânodo: Cu

Tensão [KV]: 40

Corrente [mA]: 40

Longitude de onda : 1.54060

Tempo por passo [s]: 1,000

Os ensaios foram efetuados com as cargas em forma de pó ou na forma de placas vulcanizadas

2. Análise gravimétrica e termogravimétrica diferencial DTG.

Utilizou-se equipamento marca TA Instruments, modelo: SDT Q600. As condições aplicadas foram: Gás de purga: ar Vazão: 100mL/min, Razão de aquecimento: 10°C/min, e Temperatura final: 600°C.

3. Espectrometria na Região do Infravermelho – IV.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no espectrômetro da marca Magma FTIR modelo 560 ESPS Nicolet, acoplado a um microcomputador com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , fazendo 64 varreduras, purga com ar comprimido, com acessório de transmissão. As amostras foram preparadas em pó e colocadas no porta-amostras e analisadas pelo método da reflectância difusa.

4. Microscopia eletrônica de Varredura - MEV

Utilizou-se Microscópio Eletrônico de Varredura marca PHILLIPS, modelo XL30 EDAX. As amostras foram acopladas sobre suportes de alumínio e recobertas com ouro, em câmara de vácuo, utilizando metalizador Marca Balzers Modelo SCD 050 BAL-TEC. As micrografias correspondem à superfície das placas.

CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para cada composição foram conformadas duas placas como mínimo, com dimensões aproximadas de 150mm x 150mm x 2 mm. Os nomes das composições e a participação do aditivo principal (em pcr) para cada formulação se apresentam na Tabela 2. Os aditivos não principais foram iguais em todas as composições.

Tabela 2. Composição principal das placas conformadas e nome

Nome	BN	NF	AOA	AOD	CCAA	CCAB	CAA	CAB	CEA	CEB	CEC
BN	x										
NF10		10									
NF40		40									
AOA10			10								
AOD10				10							
CCAA10					10						
CCAA40					40						
CCAB10						10					
CCAB40						40					
CAA10							10				
CAA40							40				
CAB10								10			
CAB40								40			
CEA10									10		
CEB10										10	
CEC10											10

Legenda:

NF = negro de fumo

AOA=argila aditivada A

AOD=argila aditivada D

CCA=cinza de casca de arroz

CA =carvão antracitoso

CEA =celulose A

CEB =celulose B

CEC =celulose C

A seguir se descrevem as etapas do processo de produção dos compósitos e da conformação dos corpos de prova.

MISTURA

A massa para produzir as mantas foi elaborada segundo os procedimentos da ESPER. A adição das substâncias (Fig. 8) foi efetuada em misturador de rolos (Fig. 9).

Para começar todas as substâncias foram pesadas incluindo borracha, ativadores, aceleradores, e antioxidantes. Utilizaram-se 200 g de borracha natural em todas as formulações.

O processo foi efetuado em laminador de cilindros marca MECANOPLAST modelo C250 (Fig. 9). A temperatura máxima dos rolos foi de $45 \pm 5^\circ\text{C}$. A velocidade de rotação dos rolos foi aproximadamente 17 rpm para um e 15 rpm para o outro. A diferença acontece para permitir que haja a quebra das nervuras da borracha pela relação de fricção da massa entre os rolos.

A borracha natural, após passar aproximadamente 5 minutos no processo do misturador de cilindros ocorreu a quebra das estruturas da borracha apresentando formato de manta. Começou-se então a adicionar a carga de reforço, em seguida os ativadores, depois os aceleradores e por último os antioxidantes.



Fig. 8 Substâncias adicionadas à massa para produção de placas.

MISTURAÇÃO POR LAMINAÇÃO

Os mesmos ficaram sendo processados no laminador (à temperatura de $45 \pm 5^\circ\text{C}$) por cerca de 10 min até atingirem homogeneização visual completa dos aditivos sobre a manta.

Após a adição das cargas principais foi acrescentado o resto dos aditivos como o enxofre no misturador de rolos (Fig. 9).

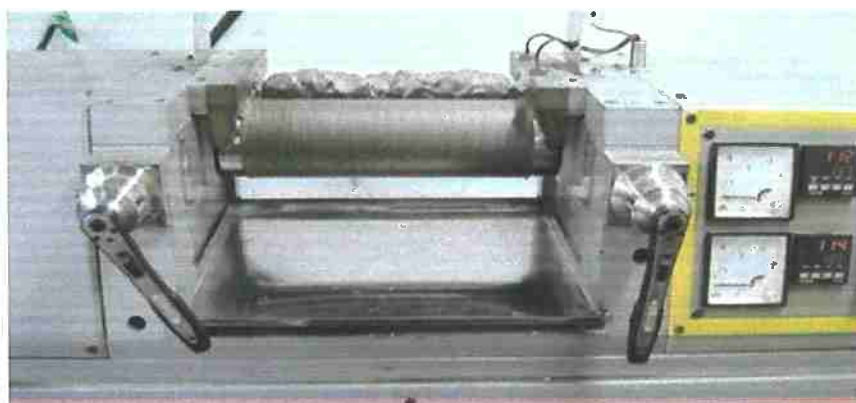


Fig. 9 Misturador de cilindros produzindo compostos com cargas

Após 2 minutos de laminação dos aditivos com a borracha, verificou-se aspecto visual homogêneo, sendo, encaminhadas para a vulcanização.

VULCANIZAÇÃO.

A vulcanização da massa foi efetuada em forma de aço sob ação de Prensa Termo-Hidráulica Marca Marconi Modelo MA098 aquecida a $160^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (Fig. 10), originando no final do processo placas de borracha vulcanizada (Fig. 11).



Fig 10 Prensa com aquecimento para vulcanização marca Marconi

Para cada compósito produzido foram obtidas quatro placas. De três destas placas foram obtidos por estampado 3 corpos de prova de cada placa, em forma de gravata (Figura 11). Esses corpos de prova foram utilizados para avaliação das propriedades mecânicas de alongamento de ruptura e tensão de ruptura segundo norma ASTM D412. A dureza Shore A foi avaliada no restante de cada placa segundo a Norma ASTM 2240.

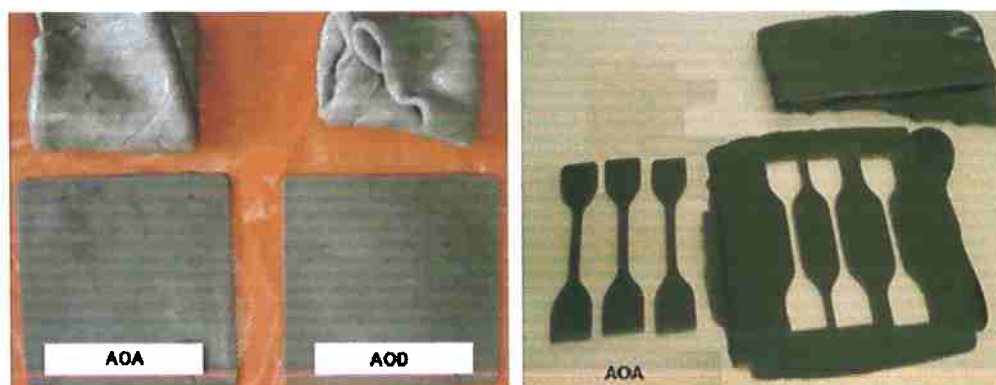


Fig. 11. A esquerda massas saídas do misturador prontas para vulcanizar, a direita placas vulcanizadas com argila

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

1. Reometria

Os elastômeros sofrem deformações durante seu processamento e se caracterizam pelas respostas elásticas e viscosas que oferecem. Estas propriedades se estudam no Reometro.

O ensaio de reometria permite conhecer o comportamento desses materiais durante o processo de transformação, possibilita identificar e solucionar problemas de processabilidade, permitindo adequar produtos a processos ao estabelecer parâmetros tão importantes como tempo e temperatura ótimos de vulcanização.

Na presente Tese foi utilizado o reômetro marca TEAMETRO, Mod. 100 (Fig. 12), seguindo os procedimentos usuais da ESPER no estudo das suas formulações.



Fig. 12. Reometro utilizado e corpos de prova do ensaio de reometria.

2. ENSAIOS MECÂNICOS: Tensão na ruptura, Alongamento e dureza.

Os ensaios mecânicos avaliam o comportamento real do material produzido ante determinados esforços físicos como a resistência ao rompimento ante um esforço de tração contínuo o qual é medido em MPa, o alongamento sofrido durante a mesma tração o que se expressa em percentuais %.

Para avaliação das propriedades mecânicas de alongamento de ruptura e tensão de ruptura foi utilizada a máquina universal de ensaios EMIC Modelo DL 3.000 (Figura 13) e os parâmetros foram estudados segundo a norma ASTM D412.

A dureza, outra das propriedades mecânicas que se estudam é o parâmetro que estabelece a resistência do material a ser penetrado ou riscado. A dureza para este caso utiliza a unidade Shore A. A mesma foi estudada no durômetro (Figura 14) e foi avaliada no material restante de cada placa segundo a Norma ASTM 2240. Não foram observadas variações acentuadas nos valores obtidos.



Fig. 13. Máquina universal de ensaios EMIC



Fig. 14. Durômetro utilizado nos ensaios mecânicos

CAPITULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Borracha natural

Na figura 15 está mostrada a curva de raios-X da placa vulcanizada da borracha natural. Observa-se um pico não agudo a 4,60 Å característico da borracha natural (Bakar, 2003) e dois picos agudos a 4,2 Å e 3,2 Å que devem corresponder a aditivos contidos na placa.

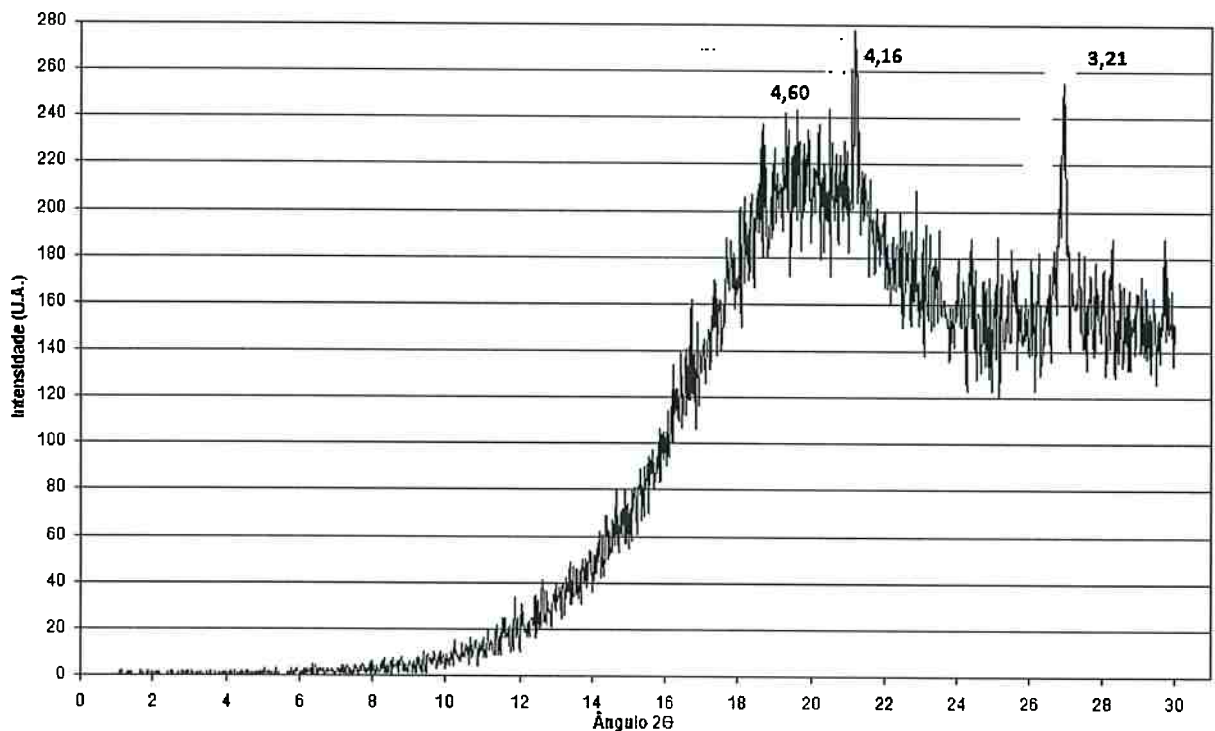


Fig 15 curva de difração de raios-X da placa vulcanizada de borracha natural. Valores dos picos em Ansgtrom.

Negro de fumo NF

A curva de difração de raios-X do negro de fumo esta mostrada na figura 16 e a da placa vulcanizada com 40 pcr de negro de fumo na figura 17.

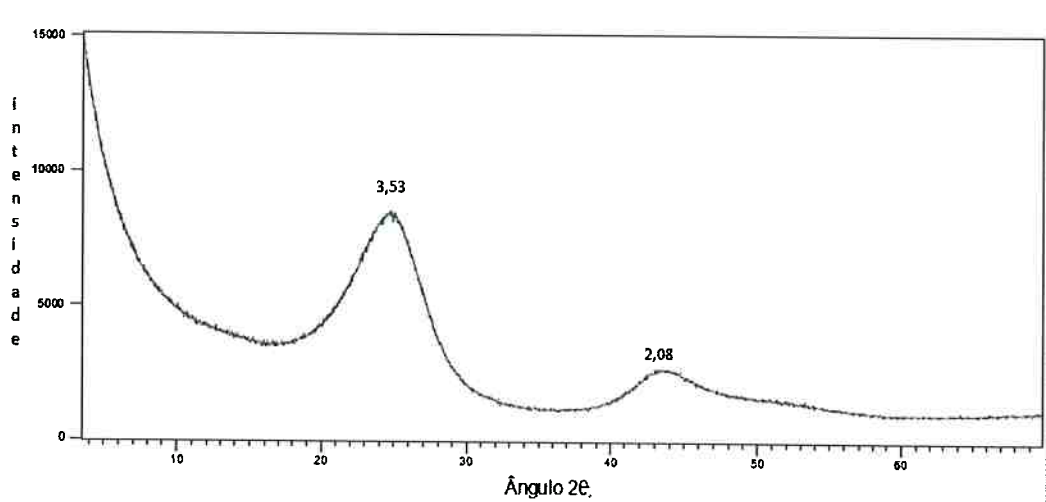


Fig 16 curva de difração de raios-X do pó de negro de fumo. Valores dos picos em Ansgtrom.

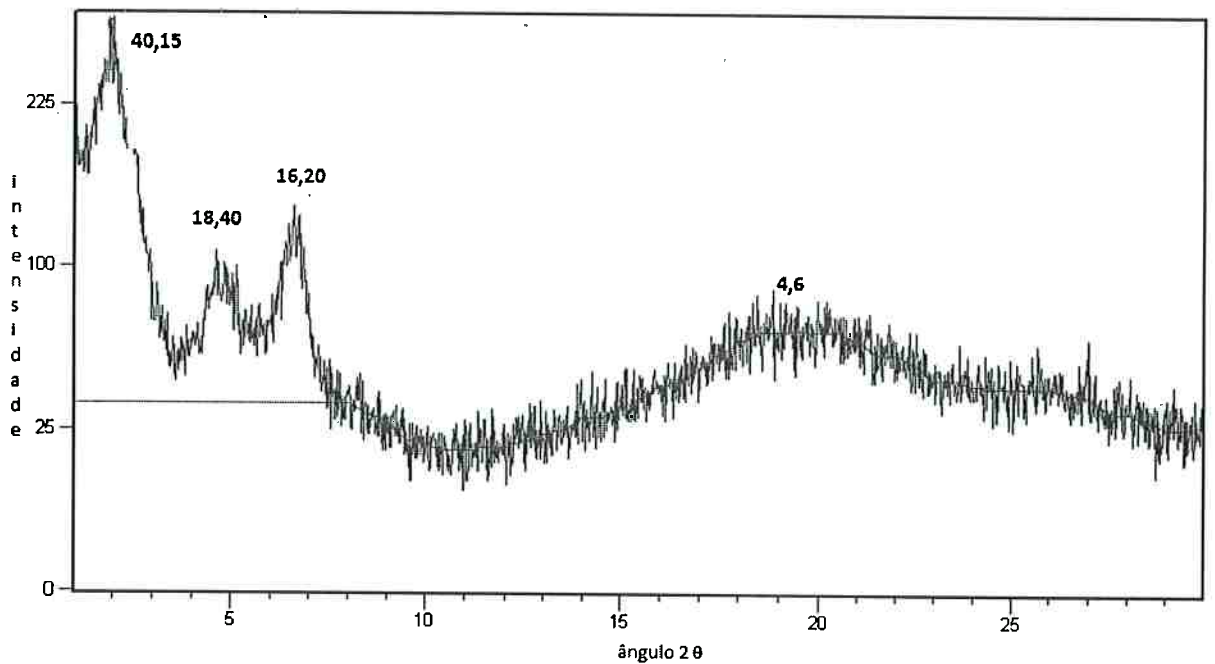


Fig 17 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada com 40 pcr de negro de fumo. Valores dos picos em Ansgtrom.

Observa-se para o negro de fumo um pico a $3,5 \text{ \AA}$ e um pico a $2,1 \text{ \AA}$; na placa não se observam esses picos, o que pode evidenciar a homogeneização da carga na placa. Aparecem 3 picos a $40,1 \text{ \AA}$, $18,4 \text{ \AA}$ e $16,2 \text{ \AA}$ (Fig. 17) que devem corresponder ao negro de fumo e que não se distinguem na figura 16 o primeiro a 40 \AA por não estar na faixa de medida do equipamento e os outros pela baixa intensidade dos mesmos comparada com a intensidade dos picos da Fig. 17.

Argila organofílica A

A curva de difração de raios-X da argila organofílica A esta mostrada na figura 18 e a da placa vulcanizada com 10 pcr da argila A na figura 19.

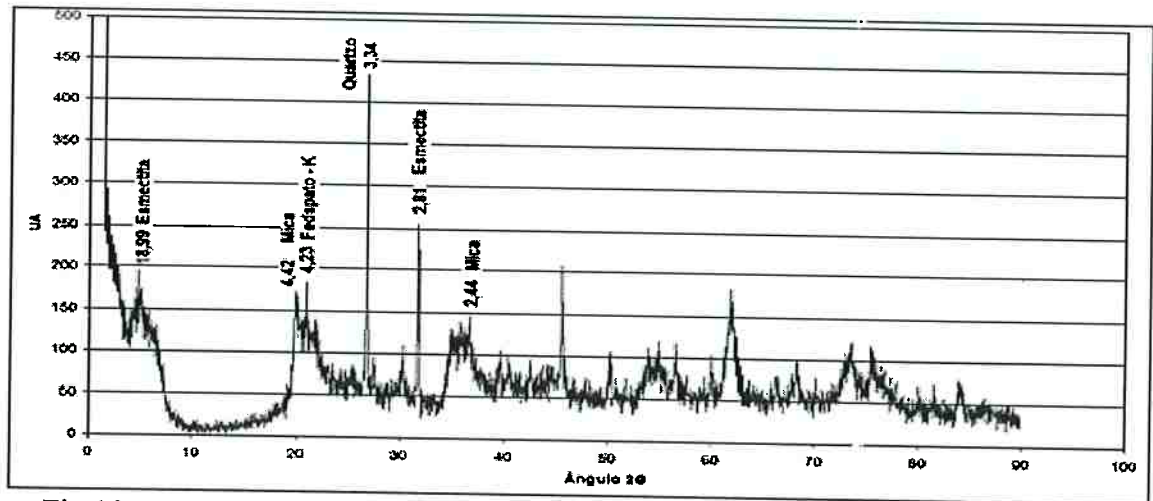


Fig 18 curva de difração de raios-X da argila organofílica A. Valores dos picos em Ansgtrom.

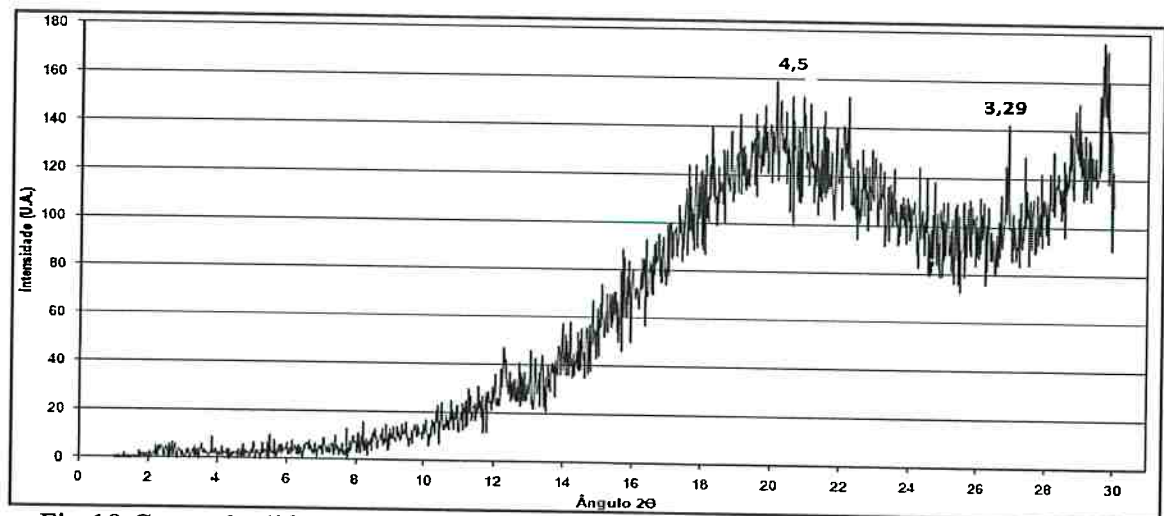


Fig 19 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr de argila organofílica A. Valores dos picos em Ansgtrom.

A argila organofílica A (Fig. 18) apresentou pico d(001) a 18,9 Å o que esta entre as características das argilas organofílicas. Na placa o pico d(001) desapareceu evidenciando a obtenção de um nanocompósito desfolhado. O modo intercalado de nanocompósitos ocorre quando as macromoléculas do polímero ficam entre as camadas de silicato estando as camadas empilhadas umas sobre as outras (Almeida, 2006). O modo delaminado ou esfoliado ocorre quando as camadas lamelares estão completa e uniformemente dispersas com o polímero presente de uma forma desordenada entre as camadas, não aparecendo o pico d(001). Essa é a forma desejada pela maioria dos

pesquisadores devido ao fato que a esfoliação das camadas geralmente proporciona nanocompósitos com notáveis propriedades mecânicas e conseqüentemente muitos esforços são feitos pela comunidade científica no sentido de se obter nanocompósitos dessa natureza, ou seja, totalmente esfoliados (Almeida, 2006). Esse é o tipo de nanocompósito obtido segundo a Figura 19.

A placa (Fig. 19) apresentou pico não agudo a 4,5 Å correspondente à borracha natural e pico a 3,2 Å que deve corresponder ao aditivo presente na placa.

Argila organofílica D

A curva de difração de raios-X da argila organofílica D está mostrada na figura 20 e a da placa vulcanizada com 10 pcr da argila D na figura 21. Observe-se também que se obtiveram nanocompósitos esfoliados.

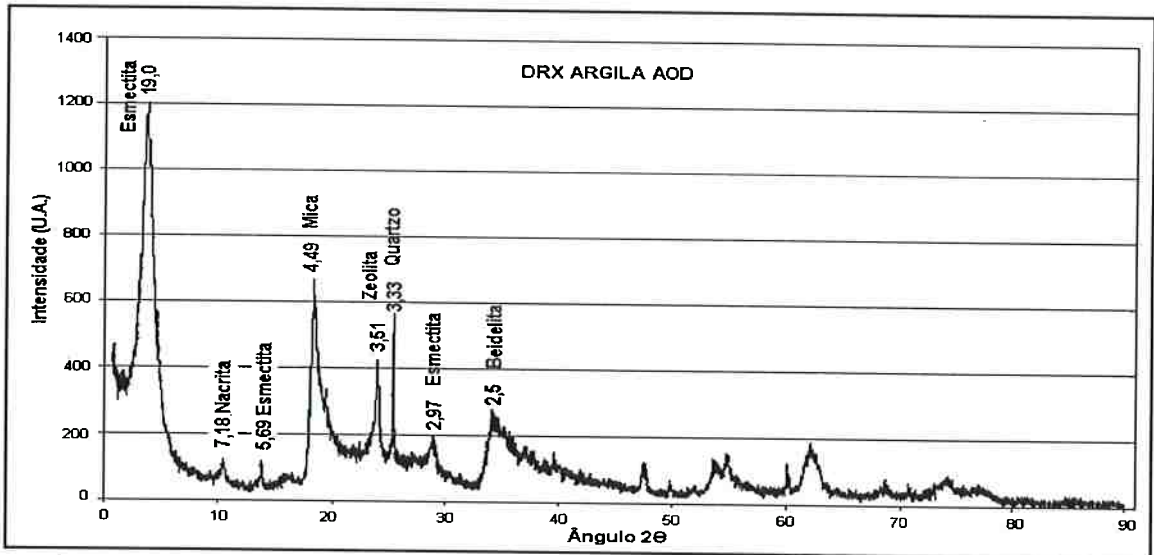


Fig 20 Curva de difração de raios-X da argila organofílica D. Valores dos picos em Ansgtrom.

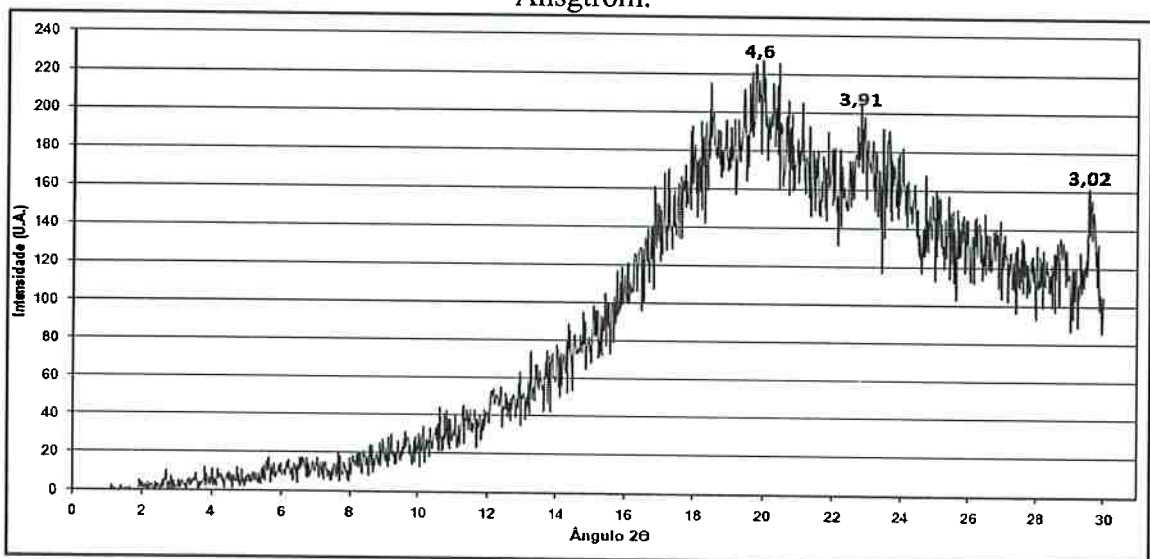


Fig 21 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr da argila organofílica D. Valores dos picos em Ansgtrom

Cinza de casca de arroz comercial CCAA

Na Fig. 22 se mostra a curva de difração de raios-X de cinza de casca de arroz e nas figuras 23 e 24 as das placas vulcanizadas com cinza de casca de arroz com 10 pcr e 40 pcr.

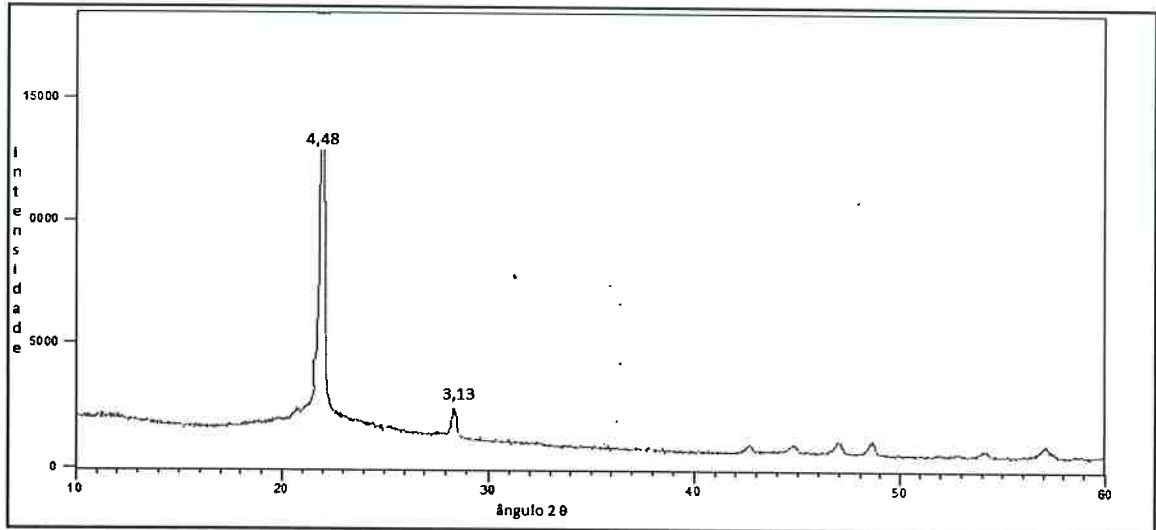


Fig 22 Curva de difração de raios-X da cinza de casca de arroz comercial CCAA. Valores dos picos em Ansgtrom.

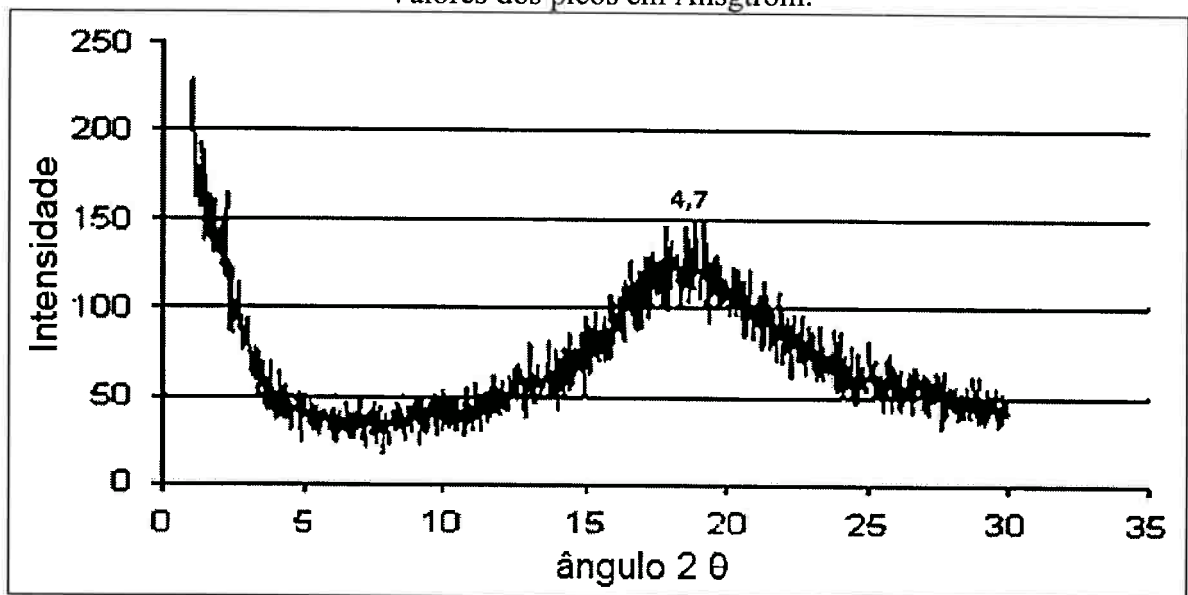


Fig. 23 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr da cinza de casca de arroz comercial CCAA. Valores dos picos em Ansgtrom.

Observa-se para a cinza de casca de arroz um pico a 4,5 Å e outro pico a 3,1 Å. Na placa com 10 pcr só se observa o pico não agudo correspondente a borracha (4,7 Å) o que denota homogeneidade da carga na placa. Na placa com 40 pcr se observam 3 picos a 40,1 Å e 13,2 Å que devem corresponder a cinza de casca de arroz e pico não agudo a 4,6 Å que deve corresponder à borracha. Na figura 23 não apareceu o primeiro pico a 40 Å por não estar na faixa de medida do equipamento e pico a 13,2 Å pela baixa

intensidade do mesmo comparada com a intensidade dos picos da Fig. 24.

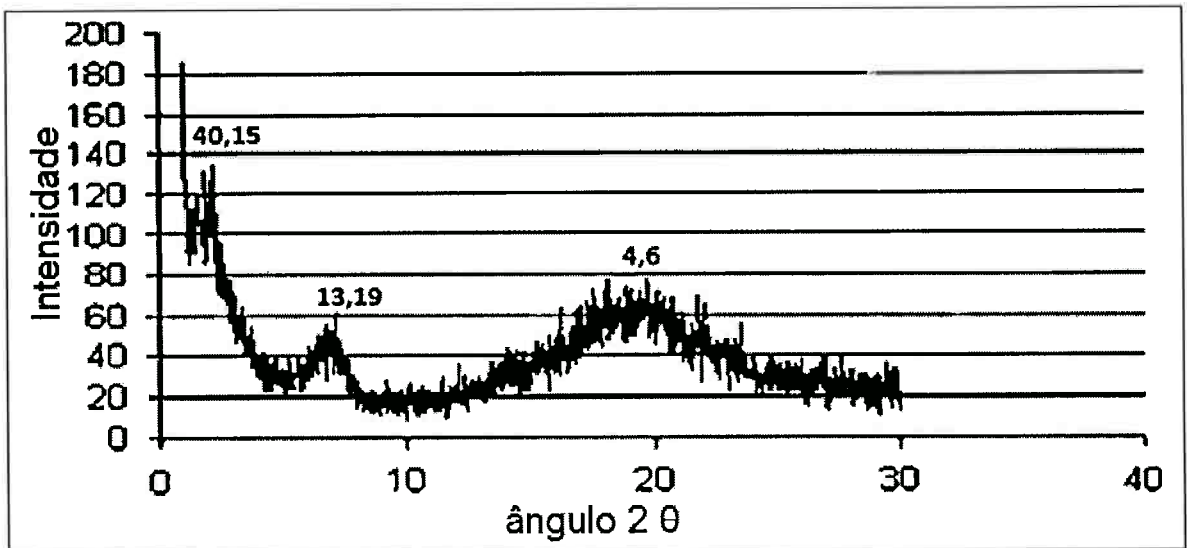


Fig. 24 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr da cinza de casca de arroz comercial CCAA. Valores dos picos em Ansgtrom.

Cinza de casca de arroz quaternarizada CCAB

Na Fig. 25 se mostra a curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr de cinza de casca de arroz quaternizada – CCAB.

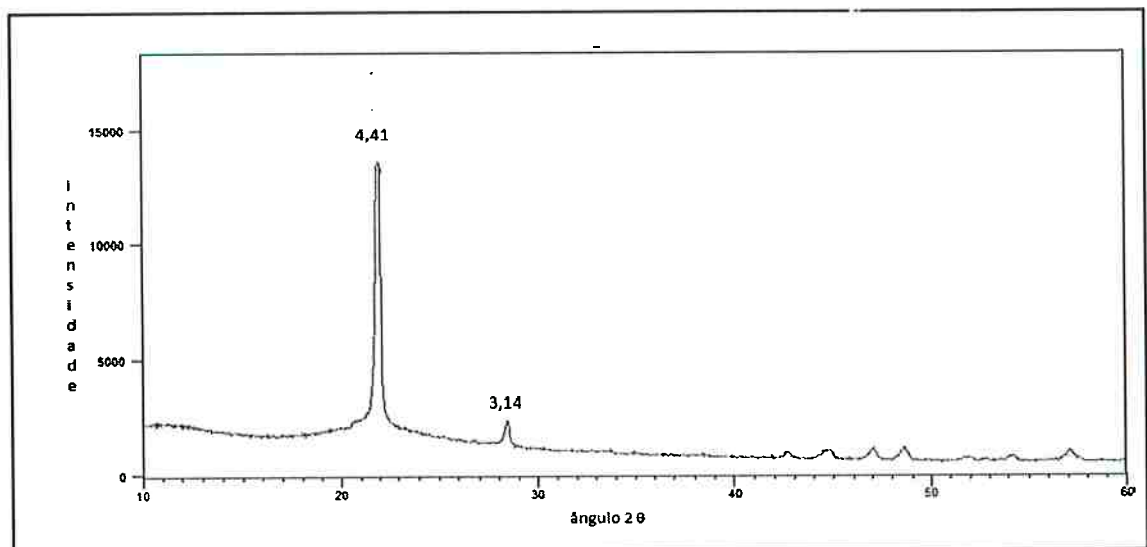


Fig. 25 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr da cinza de casca de arroz com a adição de sal quaternário CCAB. Valores dos picos em Ansgtrom.

Nesta placa com 40 pcr de CCAB, notamos um pico a 4,5 Å e 3,14 Å, correspondentes à cinza de casca de arroz (ver Figura 22) o que indica uma possível não completa homogeneização da carga na placa.

Carvão antracitoso CA

A curva de difração de raios-X do carvão antracitoso (pó) está mostrada na figura 26 e a da placa vulcanizada com 10 per carvão antracitoso na figura 27. A curva de difração de raios-X das placas com 10 per e 40 per de carvão antracitoso aditivado estão mostradas nas figuras 28 e 29.

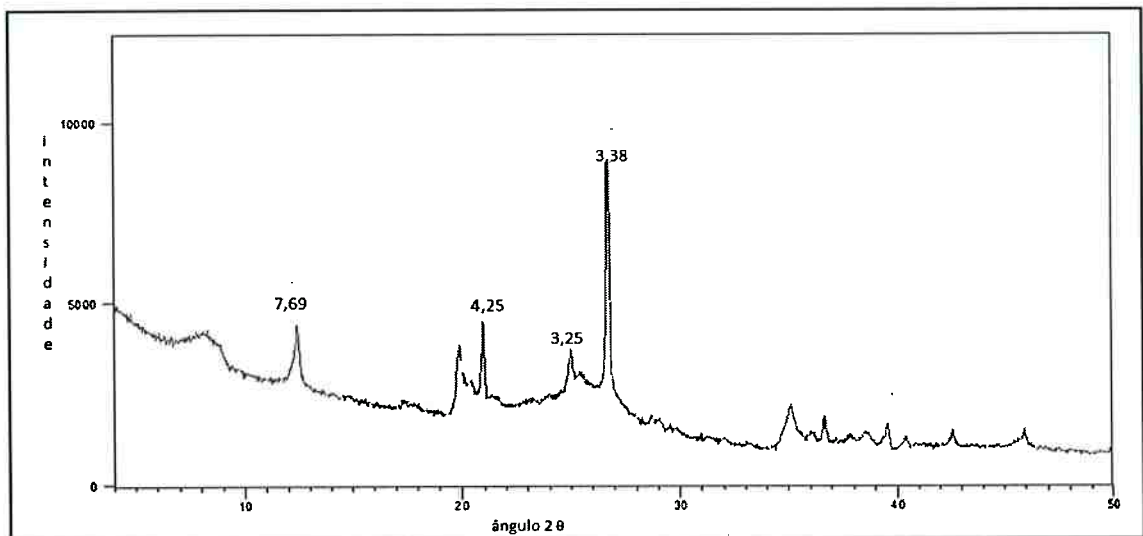


Fig 26 Curva de difração de raios-X do pó de carvão antracitoso. Valores dos picos em Ansgtrom.

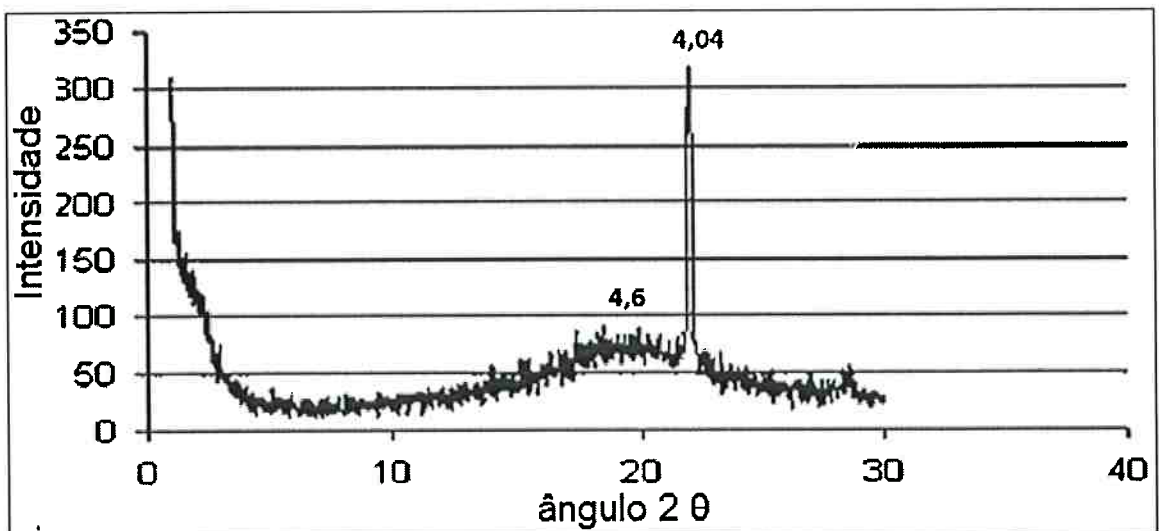


Fig. 27 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 per de carvão antracitoso CAA.

Observa-se para o carvão antracitoso um pico a 12 Å possivelmente proveniente de impureza argilosa e outros picos entre eles a 7,7 Å, 4,3Å, 3,3 Å e 3,4 Å. Na placa com 10 per de carvão antracitoso se observa somente o pico não agudo de 4,6 Å que deve corresponder a borracha natural e o pico a 4,0 Å que deve corresponder ao pico 4,2 Å do carvão antracitoso.

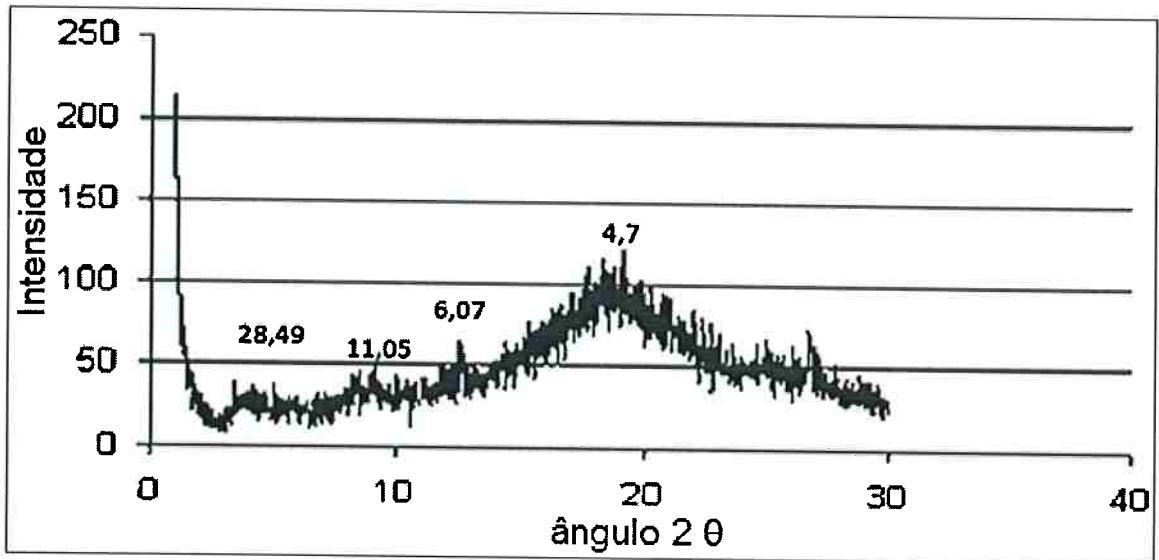


Fig. 28 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr de carvão antracitoso com sal quaternário – CAB. Valores dos picos em Ansgtrom.

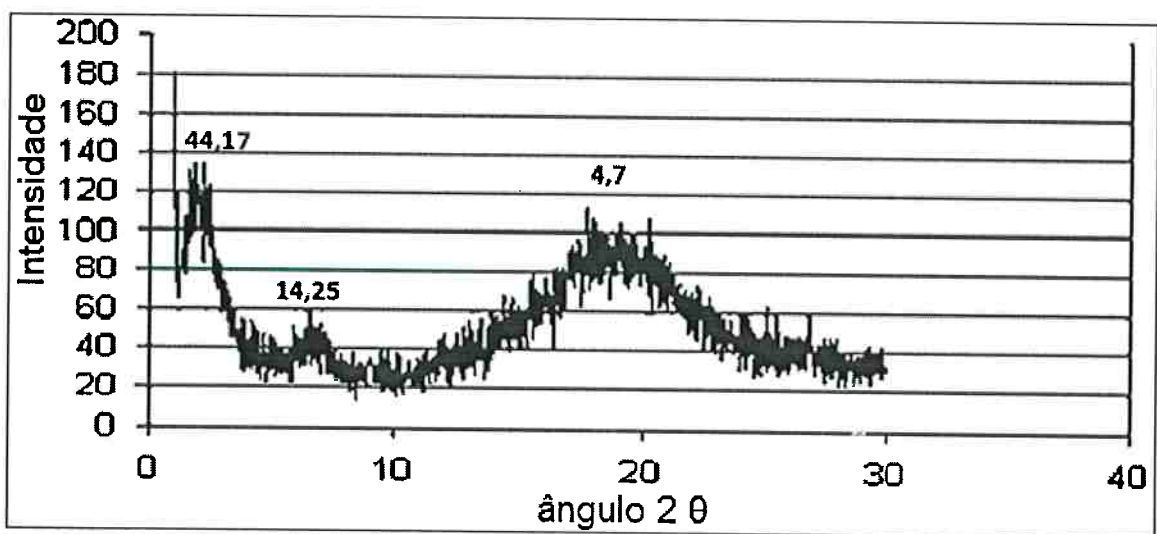


Fig. 29 Curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 40 pcr de carvão antracitoso com sal quaternário CAB. Valores dos picos em Ansgtrom.

Na placa com 10 pcr de carvão antracitoso (Figura 28) além do pico da borracha a 4,7 Å se observam picos, entre eles a 28,5 Å, 11,1 Å e 6,1 Å, que devem corresponder ao sal quaternário utilizado, possivelmente intercalado em argila componente como impureza do carvão antracitoso

Na placa com 40 pcr além do pico da borracha a 4,7 Å se observam picos a 44,2 Å e 14,2 Å que devem corresponder ao sal quaternário utilizado, isolado ou intercalado em argila

Celulose CEA

A curva de difração de raios-X da celulose calcinada esta mostrada na figura 30 e a da placa vulcanizada com 10 pcr de celulose calcinada na figura 31

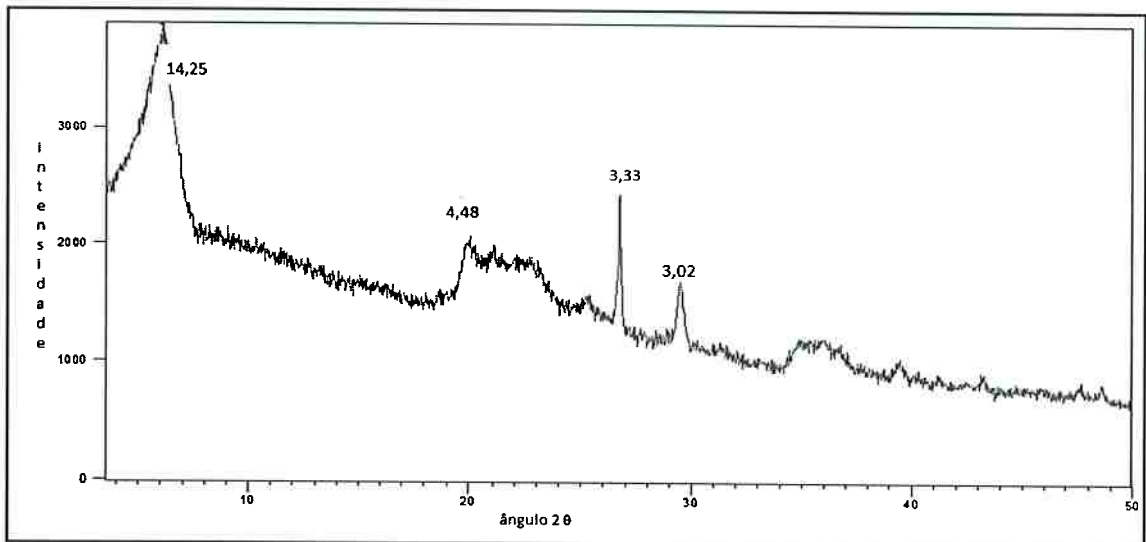


Fig. 30 curva de difração de raios-X do pó de celulose calcinada CEA. Valores dos picos em Ansgtrom.

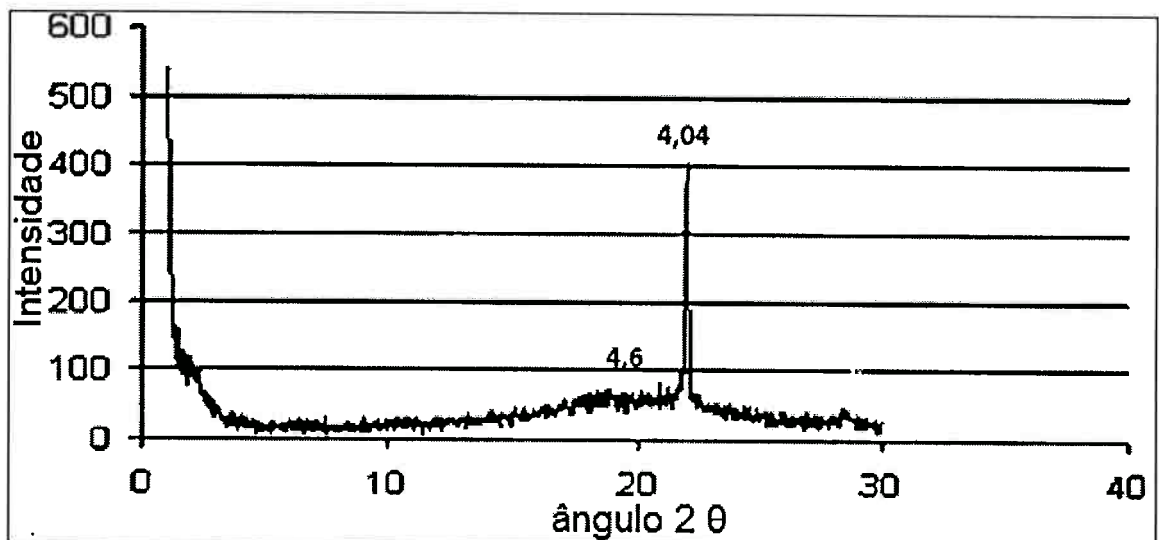


Fig. 31 curva de difração de raios-X da placa vulcanizada contendo 10 pcr celulose calcinada CEA

Observa-se para a celulose calcinada pico a 14,2 Å outros picos entre eles a 4,5Å 3,3 Å e 3,0 Å . Na placa com 10 pcr de celulose calcinada se observa somente o pico nao agudo de 4,6 Å que deve corresponder a borracha natural e pico a 4,0 Å que deve corresponder a aditivo na placa. O não aparecimento dos picos da celulose calcinada denotam homogeneidade da distribuição da carga na placa.

Celulose CEB

A curva de difração de raios-X da celulose aditivada CEB está apresentada na Figura 32 e a curva de difração de raios -X da placa vulcanizada com 10 pcr de celulose aditivada CEB se apresenta na Figura 33.

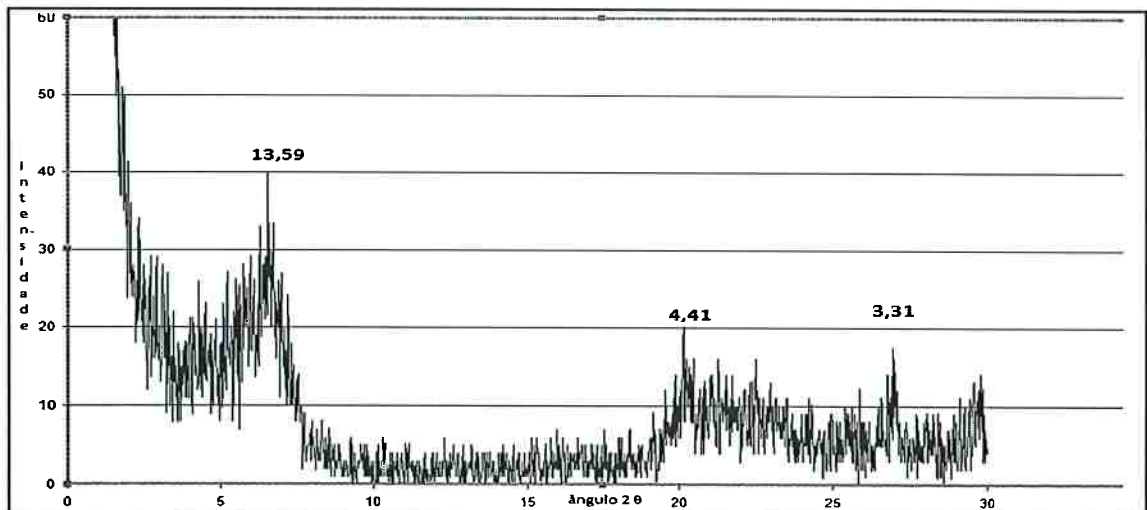


Figura 32. Curva de difração de raios-X da celulose aditivada CEB. Valores dos picos em Ansgtrom.

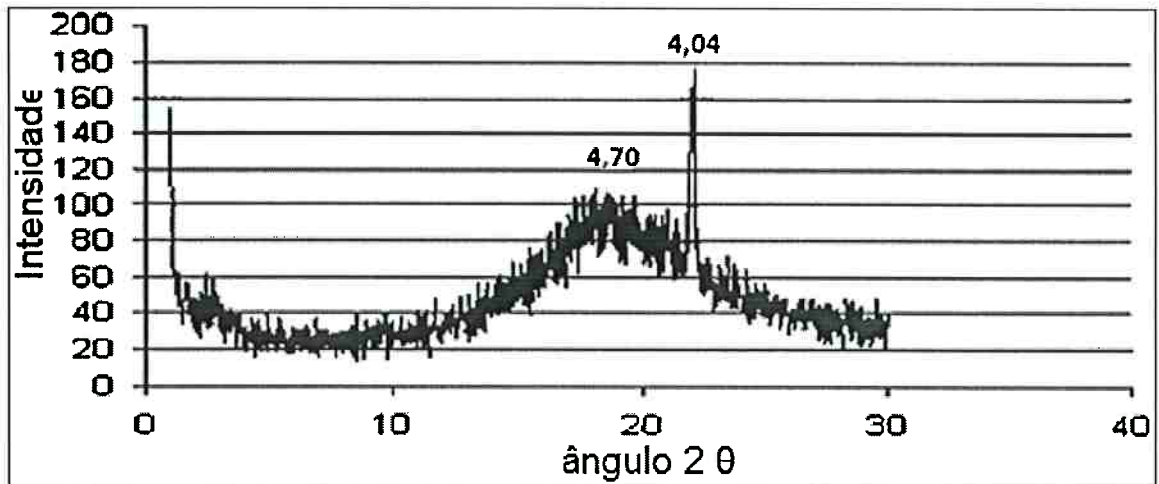


Fig. 33 Curva de difração de raios - X da placa vulcanizada com 10 pcr de celulose aditivada CEB. Valores dos picos em Ansgtrom.

A celulose aditivada CEB apresentou picos a 13,6 Å, 4,4 Å e 3,3 Å, que devem corresponder a material argiloso ou celulósico contido na amostra. Observa-se para a placa com 10 pcr de celulose CEB um pico não agudo a 4,7 Å que deve corresponder à borracha natural e um pico agudo a 4,0 Å que deve corresponder a aditivo na placa. O não aparecimento de outros picos correspondentes à carga denota homogeneidade da distribuição da carga na placa.

ANALISE TÉRMICA

Na Fig. 34 visualizam-se as curvas de análise térmicas da placa de borracha natural. Observa-se um início de perda de massa a 180 °C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320 °C. A amostra apresentou uma perda total de 95,64% da sua massa inicial.

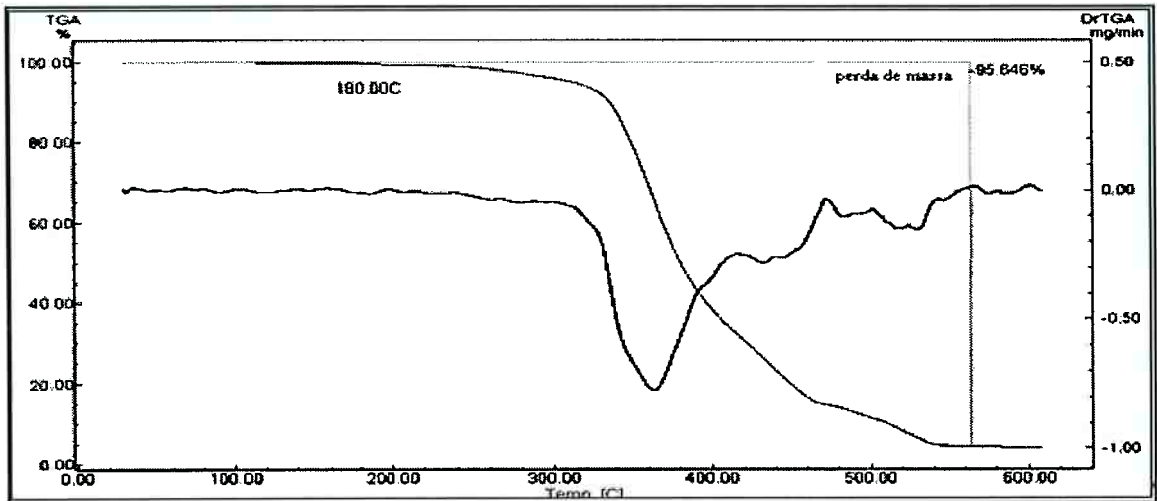


Fig. Fig. 34 Curvas de análise térmicas da placa de borracha natural.

Na Fig. 35 visualizam-se as curvas de análise térmicas da placa elaborada com 40 pcr de negro de fumo. Observa-se o início da perda de massa a 180 °C e início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 280 °C. A amostra apresentou uma perda total de massa de aproximadamente 90%.

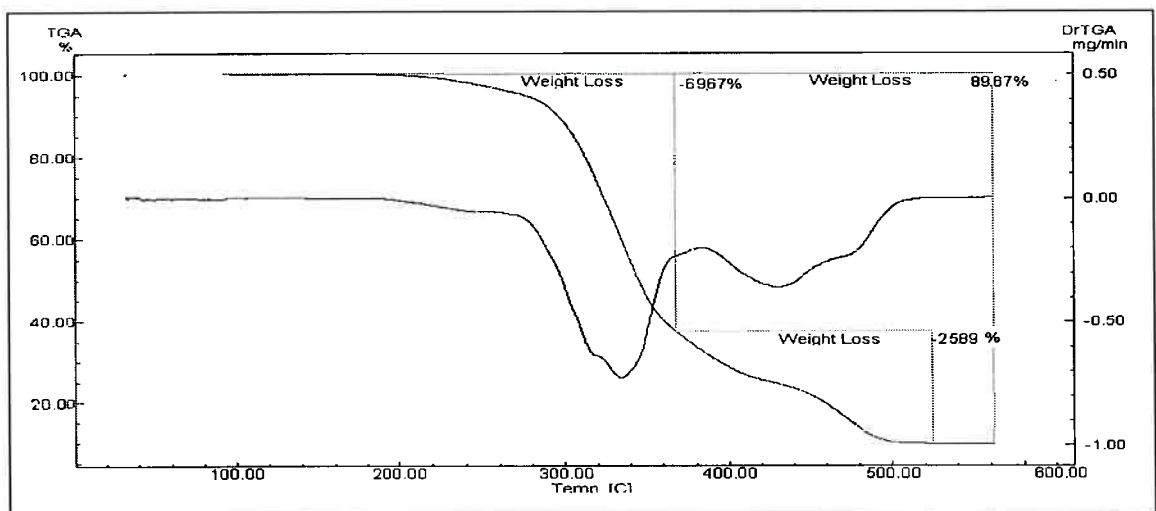


Fig 35 Curvas de análise térmicas da placa com 40 pcr de Negro de Fumo.

Na Fig. 36 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de cinza casca de arroz comercial - CCA10. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 225°C e início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 90,7% da sua massa inicial.

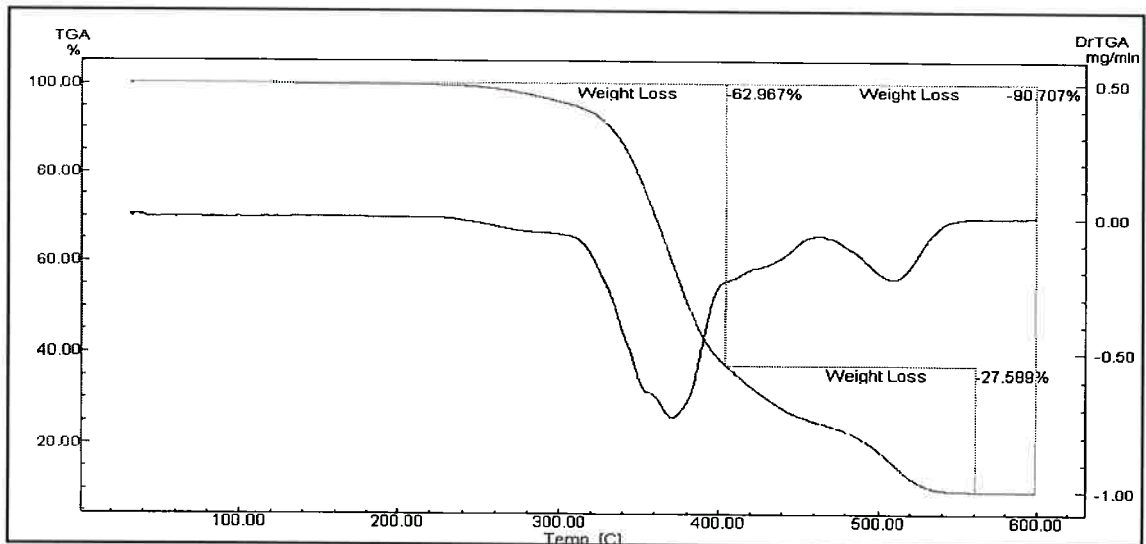


Fig. 36 Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de cinza casca de arroz comercial - CCA10.

Na Fig. 37 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de cinza casca de arroz comercial - CCA40. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 240°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 90,7% da sua massa inicial.

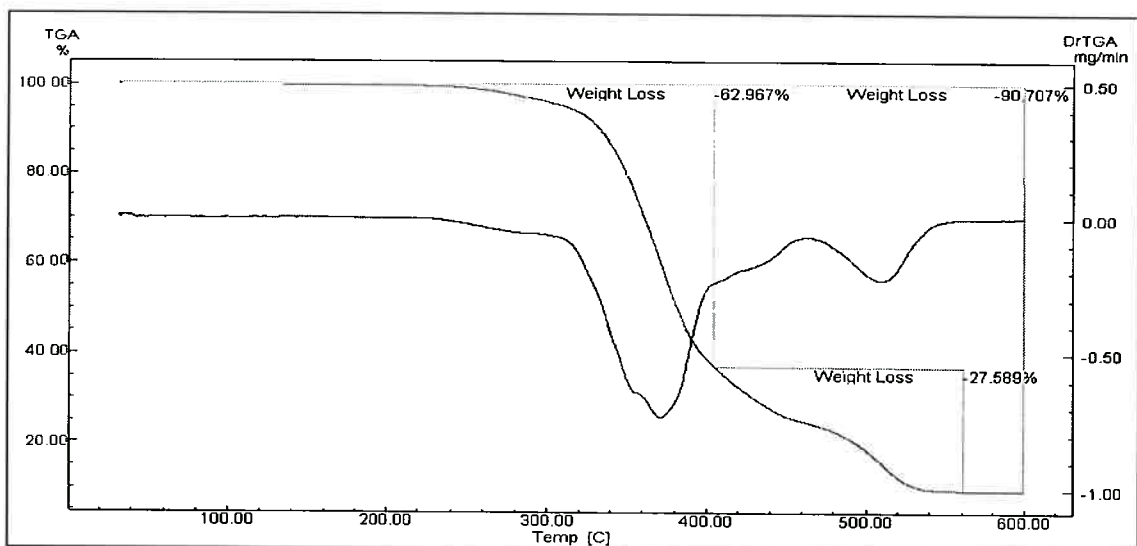


Fig. 37 Curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de cinza casca de arroz comercial - CCA40.

Na Fig. 38 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de cinza casca de arroz quaternizada- CCAB40. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 240°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C .A amostra apresentou uma perda total de 89,6% da sua massa inicial.

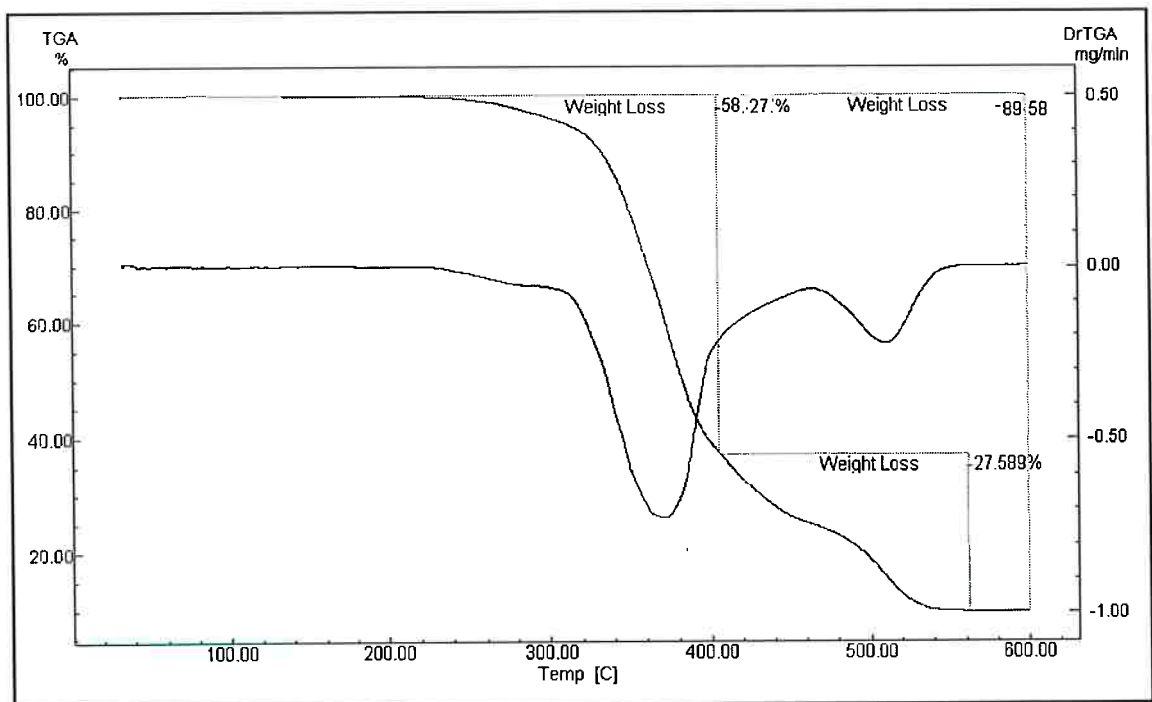


Fig. 38 Curvas de análise térmicas das placas com 40 pcr de cinza casca de arroz quaternizada - CCAB40

Na Fig. 39 visualizam-se as curvas de análise térmicas da placa com 10 pcr de carvão antracitoso comercial - CAA 10. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 225°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 92,4% da sua massa inicial.

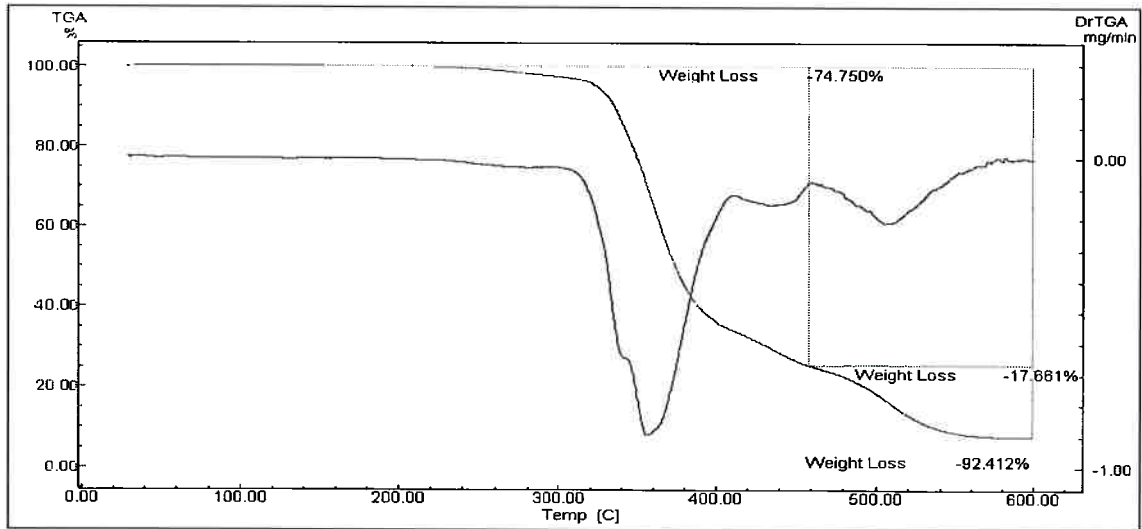


Fig. 39 Curvas de análise térmicas da placa com 10 per de carvão antracitoso comercial - CAA 10.

Na Fig. 40 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 40 per de carvão antracitoso - CAA40. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 240°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 80,0% da sua massa inicial.

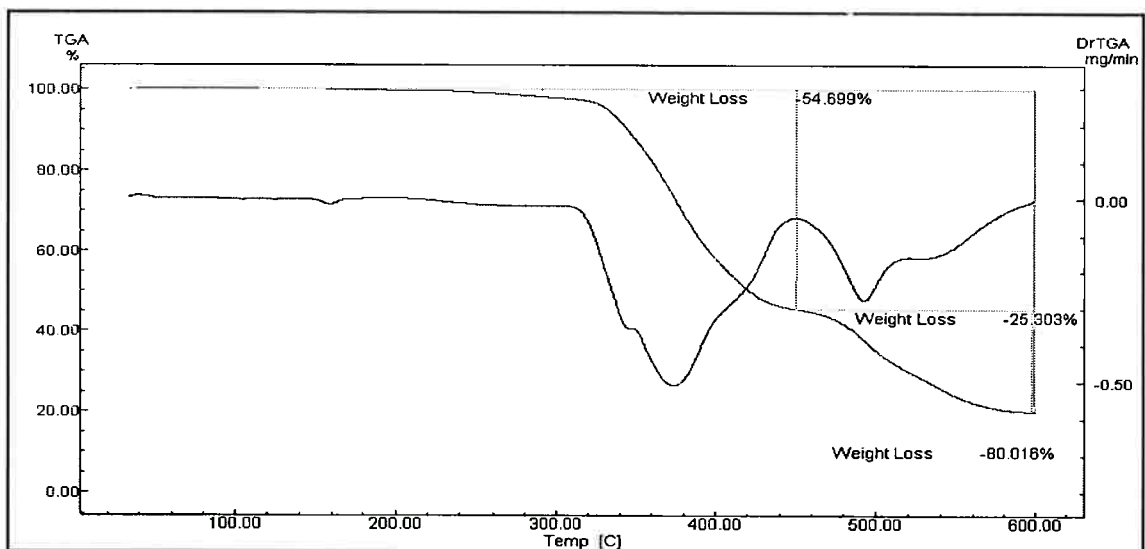


Fig. 40 Curvas de análise térmicas das placas com 40 per de carvão antracitoso - CAA40.

Na Fig. 41 visualizam-se as curvas de análise térmica da placa com 10 per de carvão antracitoso com quaternário - CAB10. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 225°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 80,0% da sua massa inicial.

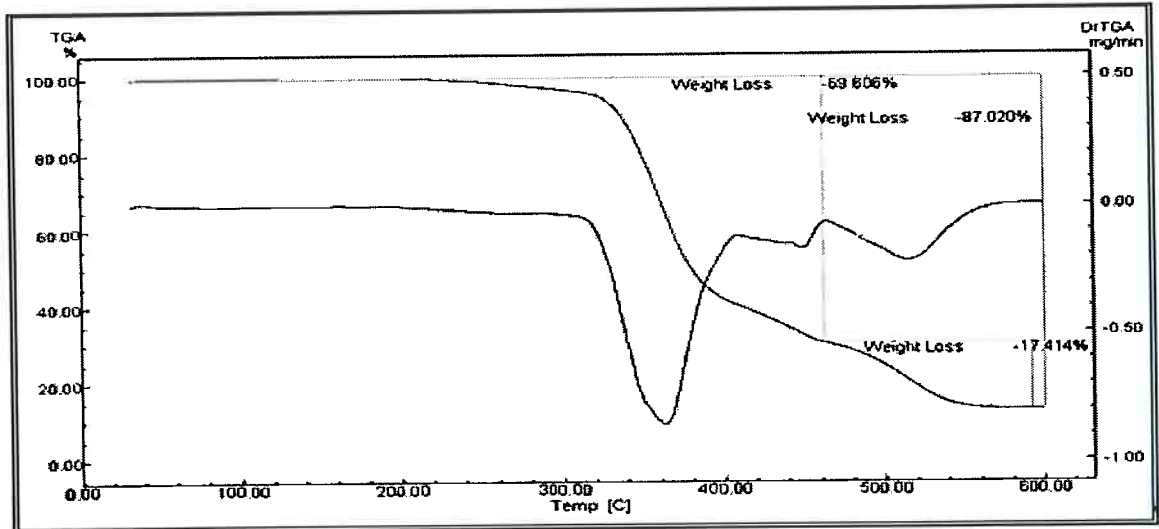


Fig. 41 Curvas de análise térmica da placa com 10 pcr de carvão antracitoso com quaternário - CAB10.

Na Fig. 42 visualizam-se as curvas de análise térmicas da placa com 40 pcr de carvão antracitoso CAB40. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 210°C e o início do aumento significativo da velocidade de perda de massa a aproximadamente 320°C . A amostra apresentou uma perda total de 82,7% da sua massa inicial.

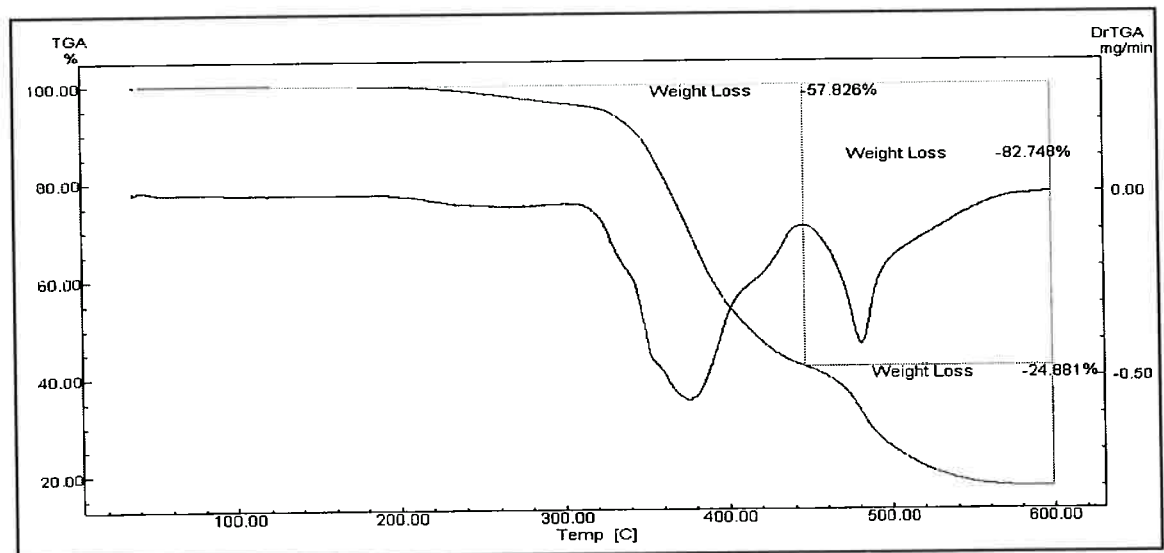


Fig. 42 visualizam-se as curvas de análise térmicas da placa com 40 pcr de carvão antracitoso CAB40.

Na Fig. 43 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose calcinada CEA 10. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 240°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 90,7% da sua massa inicial.

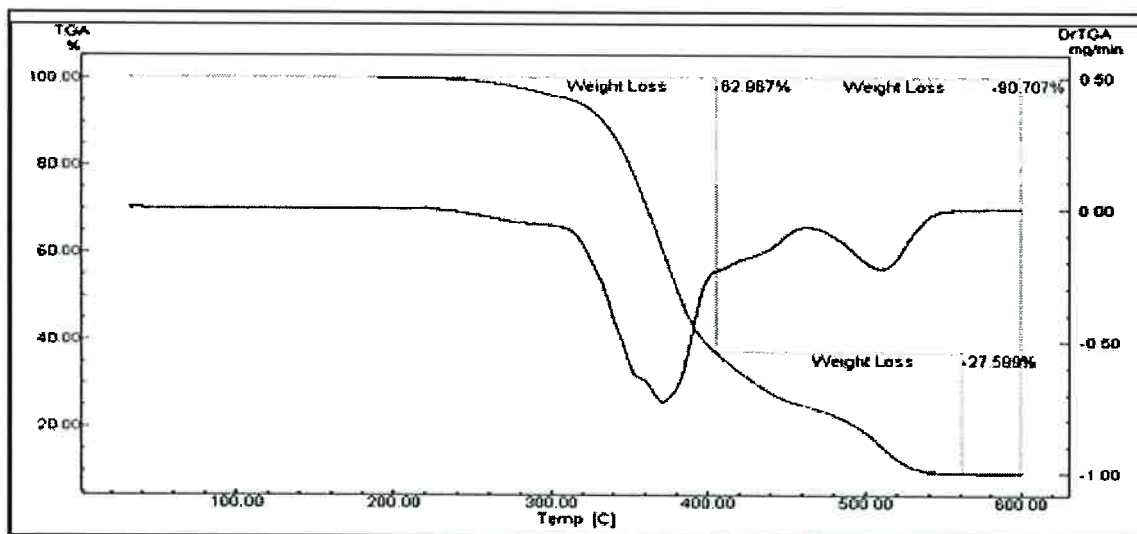


Fig. 43 Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose calcinada CEA 10.

Na Fig. 44 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose CEB 10. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 240°C e o início do aumento significativo da perda de massa a aproximadamente 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 87,7% da sua massa inicial.

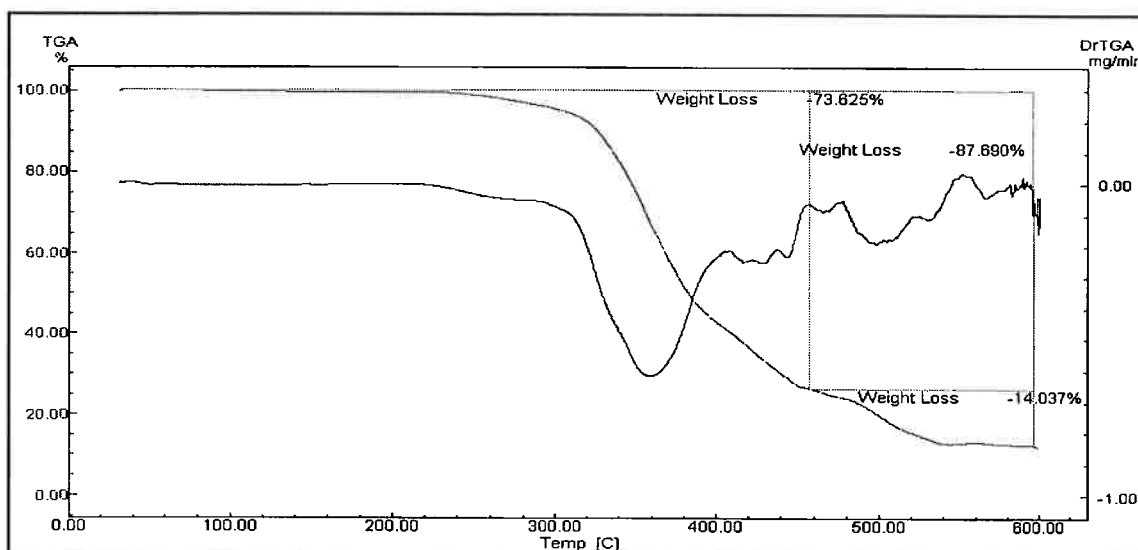


Fig. 44 Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose CEB 10.

Na Fig. 45 visualizam-se as curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose aditivada - CEC 10. Observa-se um início de perda de massa a aproximadamente 230°C e o aumento significativo da perda de massa a 320°C. A amostra apresentou uma perda total de 87,7% da sua massa inicial.

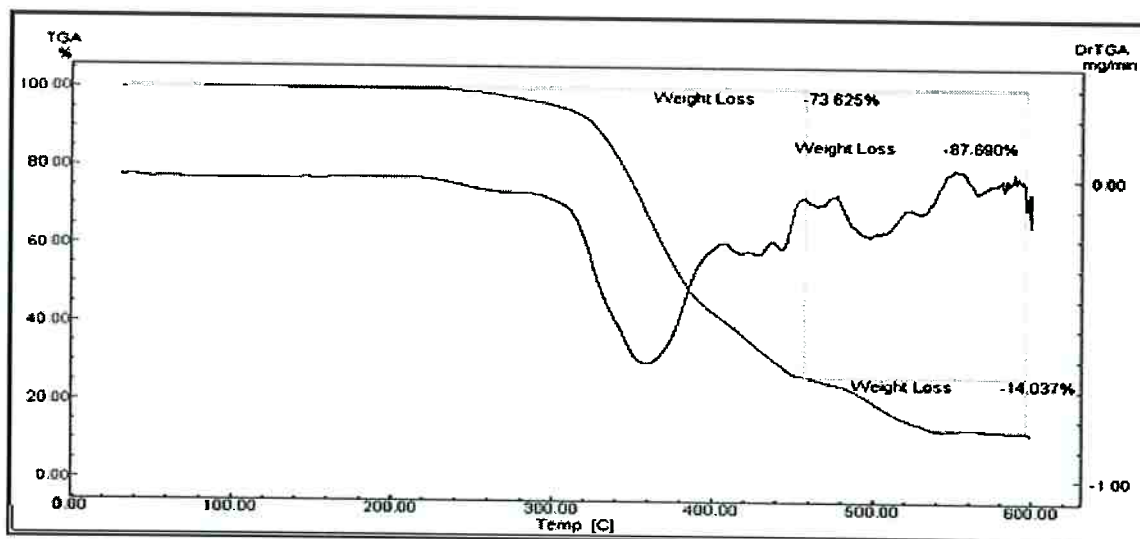


Fig. 45 Curvas de análise térmicas das placas com 10 pcr de celulose aditivada - CEC 10.

Na Tabela 3 estão apresentadas as temperaturas de início de perda de massa para as placas vulcanizadas.

Tabela 3 Temperaturas de início de perda de massa das placas vulcanizadas.

MATERIAL	INICIO DA PERDA EM GRAUS °C
Borracha natural	180
Negro de fumo	180
Cinza de casca de arroz comercial 10pcr	225
Cinza de casca de arroz comercial 40pcr	240
Cinza de casca de arroz quaternizada 40 pcr	240
Carvão antracitoso comercial 10pcr	225
Carvão antracitoso comercial 40pcr	240
Carvão antracitoso aditivado 10pcr	225
Carvão antracitoso aditivado CAB 40 pcr	210
Celulose calcinada CEA 10pcr	240
Celulose aditivada CEB 10pcr	240
Celulose aditivada CEC 10 pcr	230

Observa-se na Tabela 3 que todas as placas apresentam temperatura de início de degradação térmica superior aos das placas de borracha natural e da placa com 40 pcr de negro de fumo; entendemos neste trabalho como o início da degradação térmica a temperatura de início de perda de massa. A placa CAB 40 (carvão antracitoso

quaternizado 40 pcr) apresentou temperatura de início de degradação térmica 17 % superior as das placas de negro de fumo e de borracha natural.

As placas CCAA 10 (cinza casca de arroz comercial 10pcr), CAA 10 (carvão antracitoso 10 pcr) e CAB 10 (carvão antracitoso quaternizado 10pcr) apresentaram temperatura de início de degradação térmica 25 % superior às das placas de negro de fumo e de borracha natural.

A placa CEC 10 (celulose aditivada C 10pcr) apresentou temperatura de início de degradação térmica 28 % superior às das placas de negro de fumo e de borracha natural.

As placas CCAA 40 (cinza de casca de arroz comercial 40 pcr), CCAB 40 (cinza de casca de arroz quaternizado 40 pcr), CAA 40 (carvão antracitoso 40 pcr), CEA 10 (celulose calcinada 10 pcr) e CEB (celulose aditivada B 10 pcr) apresentaram temperatura de início de degradação térmica 33 % superior as das placas de negro de fumo e de borracha natural.

Obtiveram-se assim ganhos substanciais, variando de 17% a 33%, com relação à temperatura de início de degradação das placas com borracha natural sem carga e de borracha natural com negro de fumo. Esse fato, o aumento da temperatura de degradação térmica com a temperatura, com relação aos materiais sem carga, é comum nos nanocompósitos polímero/argila, sendo atribuída, entre outros fatores, às interações polímeros/superfície argilosa e à grande área específica dos minerais argilosos.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A figura 46 apresenta os resultados de espectroscopia na região do infravermelho da placa de borracha natural sem carga.

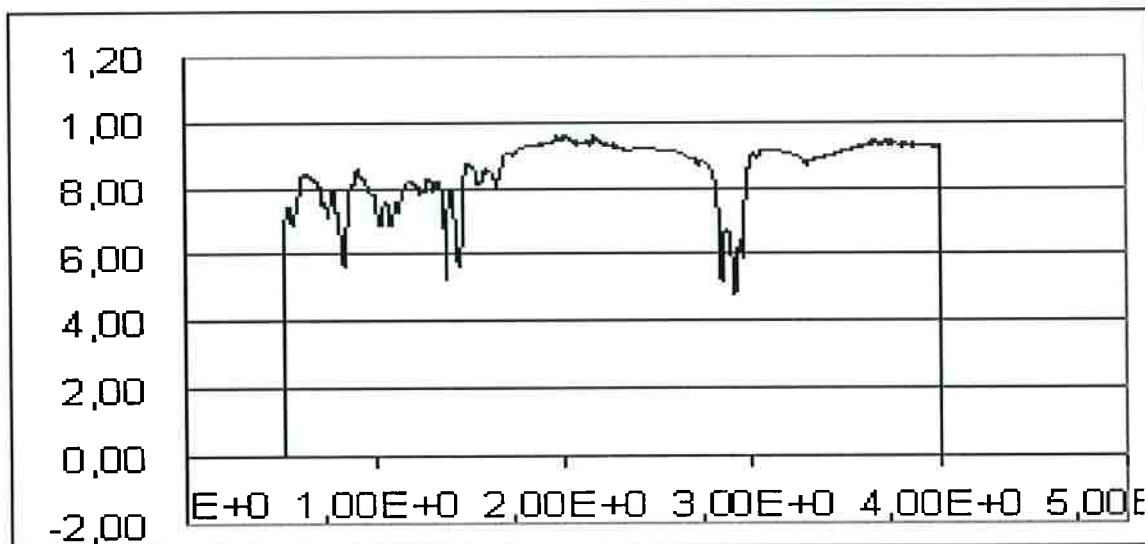


Fig. 46 Curva de IV da placa elaborada com borracha natural pura sem carga. Eixos Transmittância (x 100 %) e número de onda (cm^{-1}) x 1000.

Nas Figuras 47 a 54 estão apresentadas as curvas IV das placas vulcanizadas com cinza de casca de arroz comercial 10 e 40 pcr; carvão antracitoso 10 e 40 pcr, carvão antracitoso aditivado (10 e 40 pcr); celulose calcinada 10 pcr e celulosas aditivadas, CEB e CEC 10pcr. Nas figuras os eixos y correspondem à transmittância (x 100 %) e os eixos x aos números de onda (cm^{-1}) x 1000.

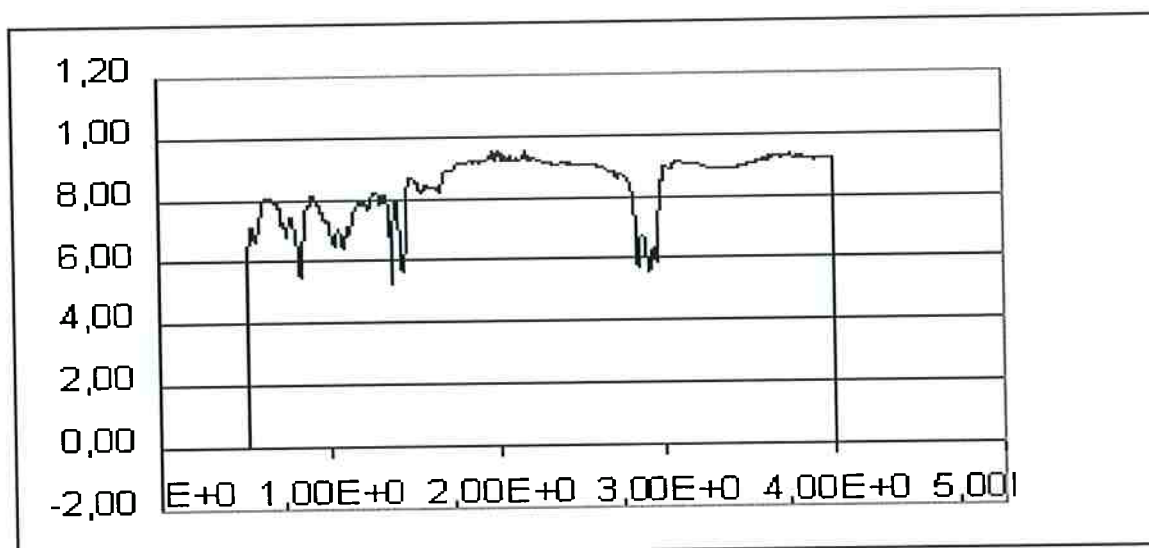


Fig. 47. Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de cinza de casca de arroz comercial.

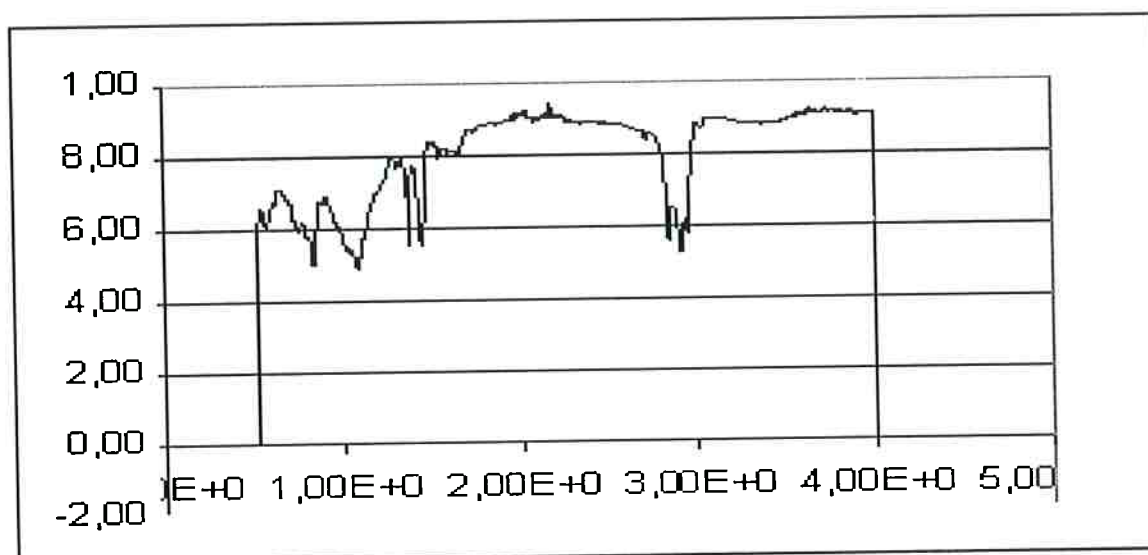


Fig. 48. Curva de IV da placa elaborada com 40 pcr de cinza de casca de arroz comercial.

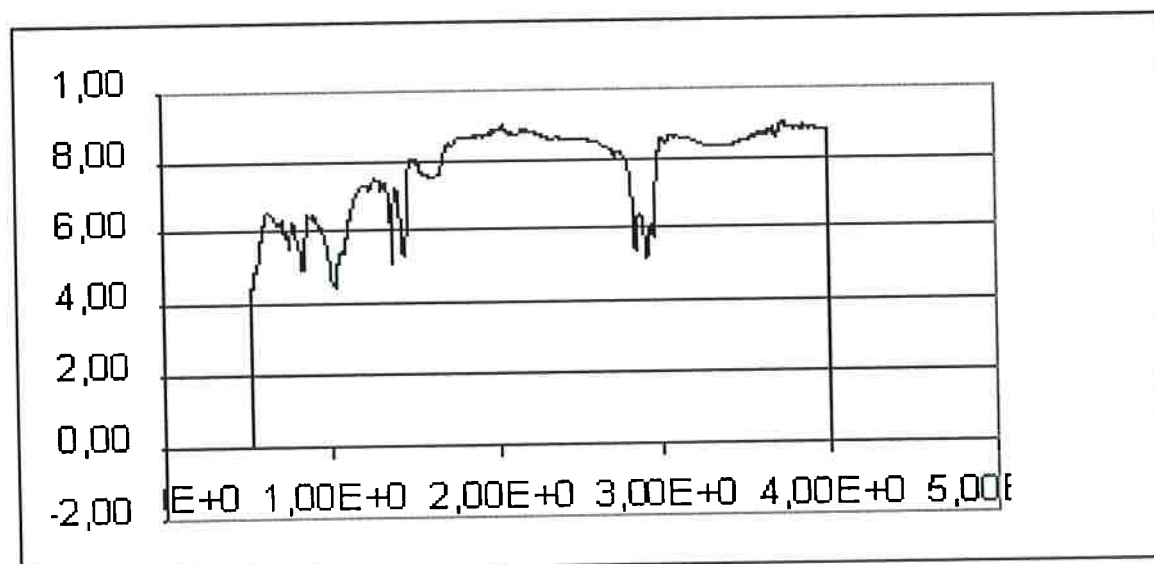


Fig. 49. Curva de IV da placa elaborada com 40 pcr de carvão antracitoso.

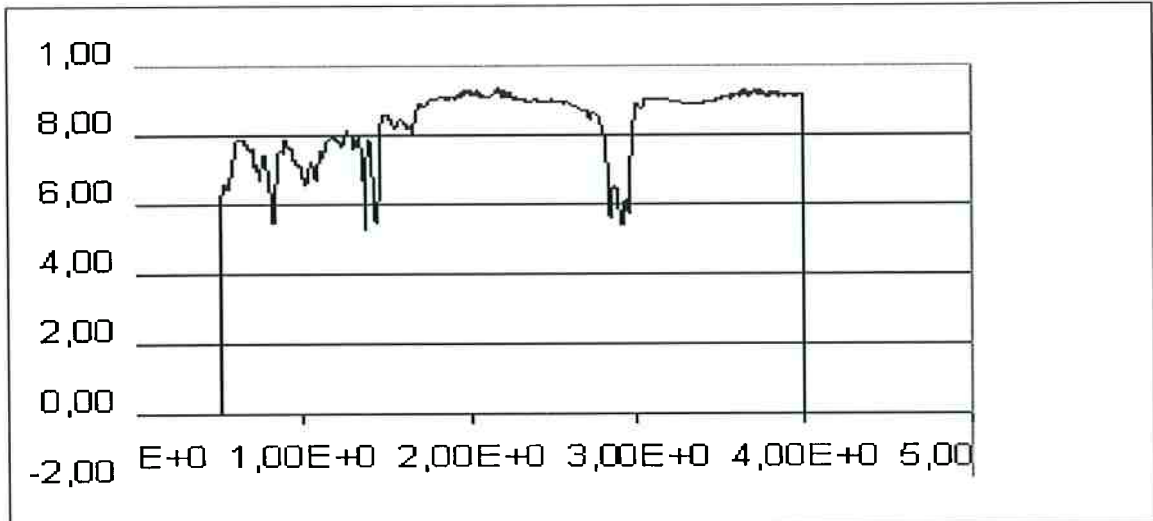


Fig. 50. Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de carvão antracitoso

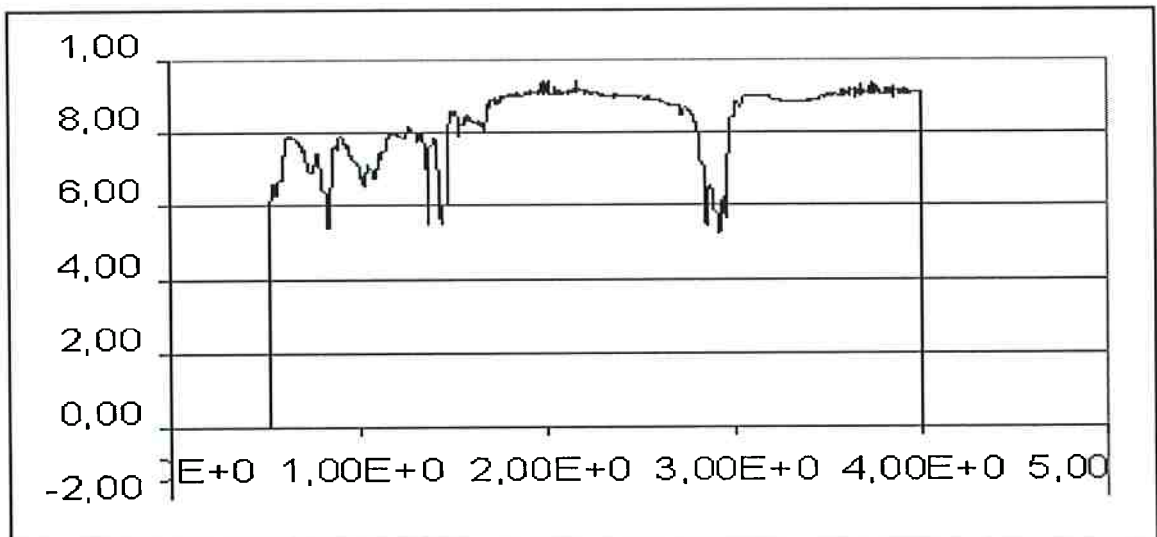


Fig. 51 Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de carvão antracitoso aditivado.

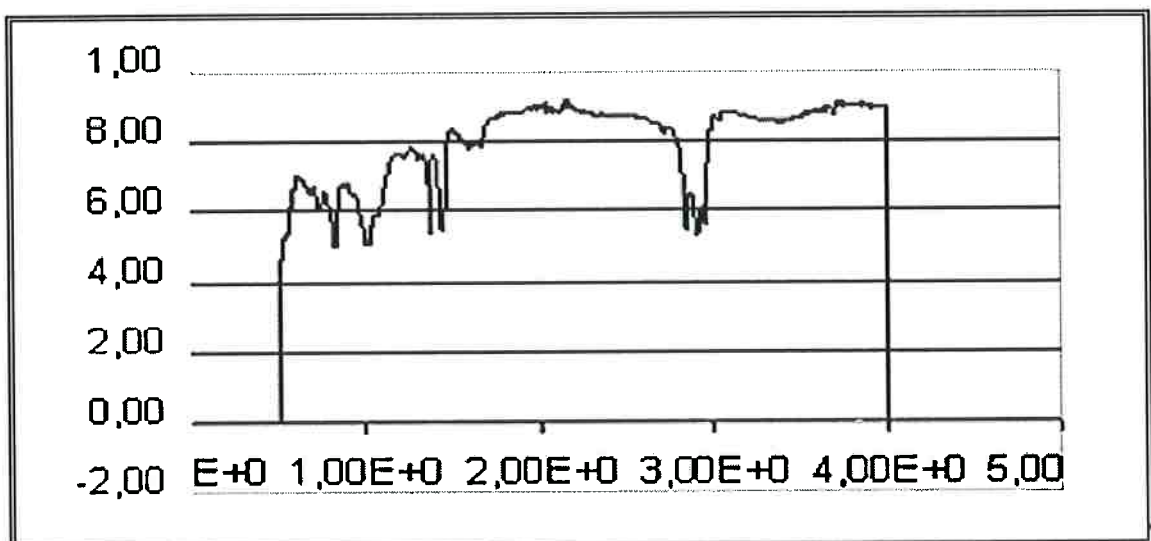


Fig. 52 Curva da placa elaborada com carvão antracitoso aditivado 40pcr.

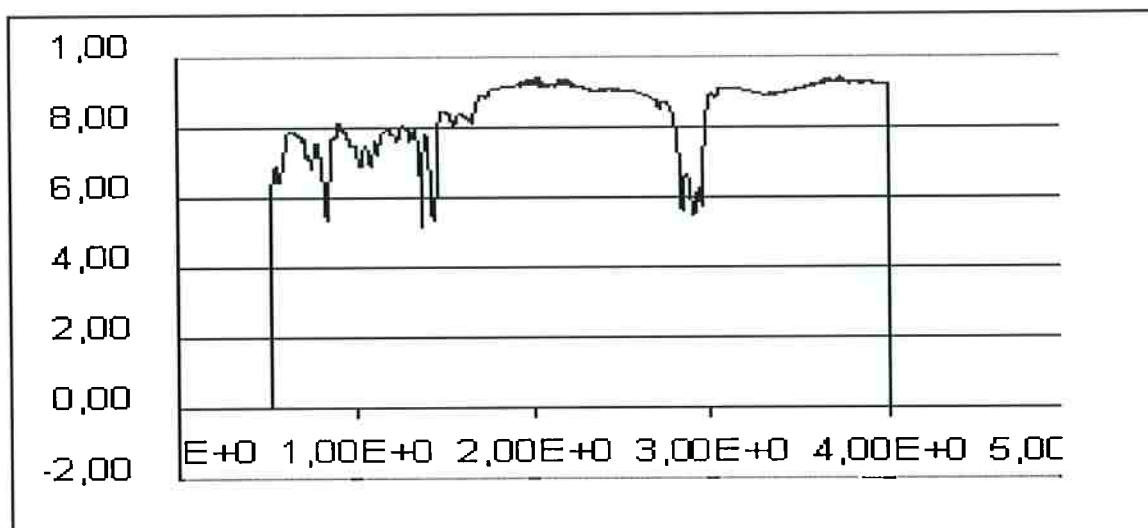


Fig. 53 Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de celulose calcinada.

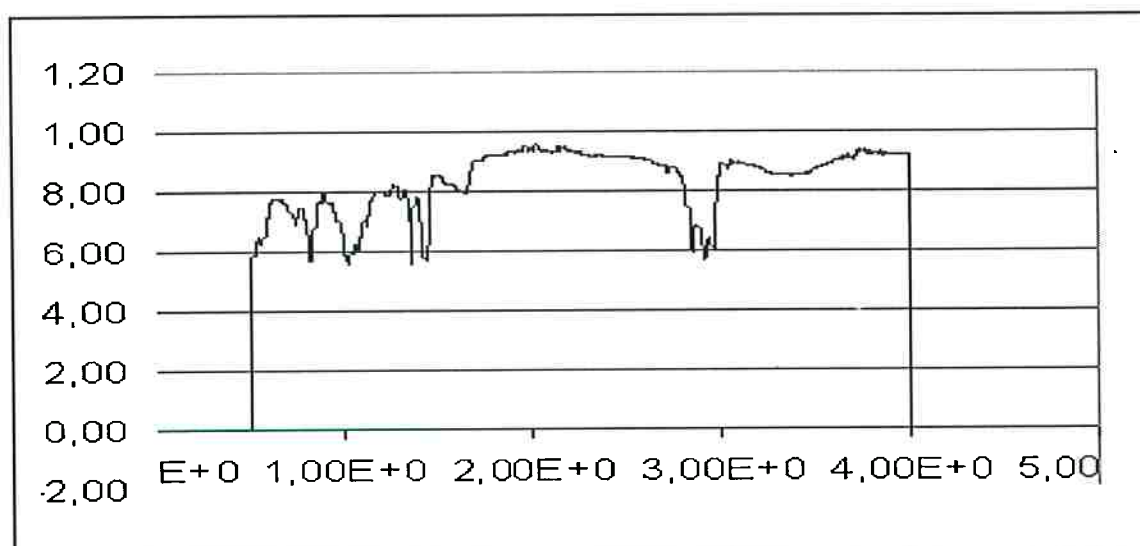


Fig. 54. Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de celulose + argila aditivada CEB.

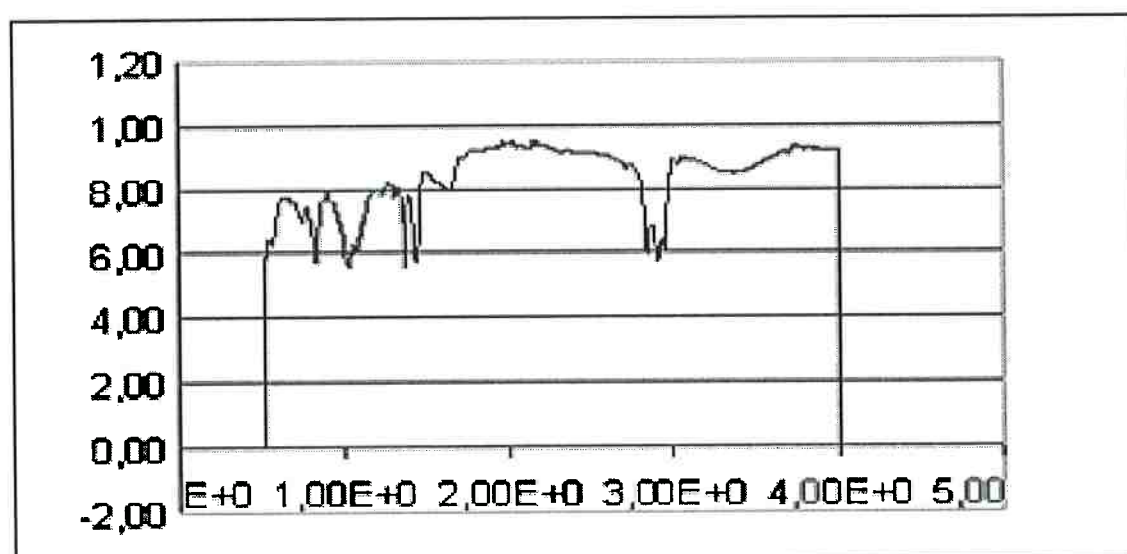


Fig. 55. Curva de IV da placa elaborada com 10 pcr de celulose aditivada CEC.

As principais linhas de absorção da borracha natural estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Principais linhas de absorção na região do infravermelho da borracha natural.

ATRIBUIÇÕES	BN
Estiramento angular C = C – H ⁽²ⁿ²⁾	835
Estiramento angular do CH ₂ ⁽²³⁾	1450
Estiramento angular simétrica do CH ₃ ⁽²³⁾	1375
Estiramento axial simétrico da ligação C = C ⁽²³⁾	1664
Estiramento axial assimétrica da C – H no CH ⁽²³⁾	2962
Estiramento axial simétrico da ligação = C –H ⁽²³⁾	3035

Como comentário resumo de todos os gráficos de espectrometria na região do infravermelho é possível dizer que em geral há grande semelhança entre as curvas obtidas de todas as amostras analisadas, observando-se basicamente os picos correspondentes à borracha natural. O mesmo se deve aos seguintes fatores:

- a) Preponderância da quantidade da borracha natural no composto
- b) As bandas de absorções das ligações dos produtos (cinza de casca de arroz, carvão antracitoso, celulose e argila e aditivos) estão em regiões bastante próximas das ligações apresentadas pela borracha natural, o que as tornam imperceptíveis, apenas competindo com as mesmas.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A micrografia da placa vulcanizada de borracha natural esta apresentada na Figura 56.



Fig. 56 MEV da placa vulcanizada de Borracha Natural

Observa-se na micrografia da Fig. 56, tomada com aumento de 2000x, a presença de alguns fragmentos de aditivos isolados na placa vulcanizada de borracha natural; os quais não se distribuíram de forma homogênea dada a diminuição do atrito provocada pela ausência de cargas. Observa-se também a presença de poros, provocados, possivelmente pela falta de material. Na micrografia da placa vulcanizada de borracha natural da Fig 57., tomada com aumento de 10000x, numa região sem fragmentos de aditivos, observam-se poros e uma possível estrutura lamelar.



Fig 57 MEV da placa vulcanizada de Borracha Natural.

Nas micrografias das Fig. 58 e 59 se mostram partículas da argila organofílica AOA.



Fig. 58. MEV da argila AOA.

Na Fig. 58 se observam aglomerados com diâmetros de até, aproximadamente, 58 µm. Na Fig. 59, com maior aumento, se observa que os aglomerados cristalinos estão compostos por cristalitos com diâmetros entre aproximadamente 0,8 e 2,0 µm. Observa-se a estrutura lamelar dos argilominerais.

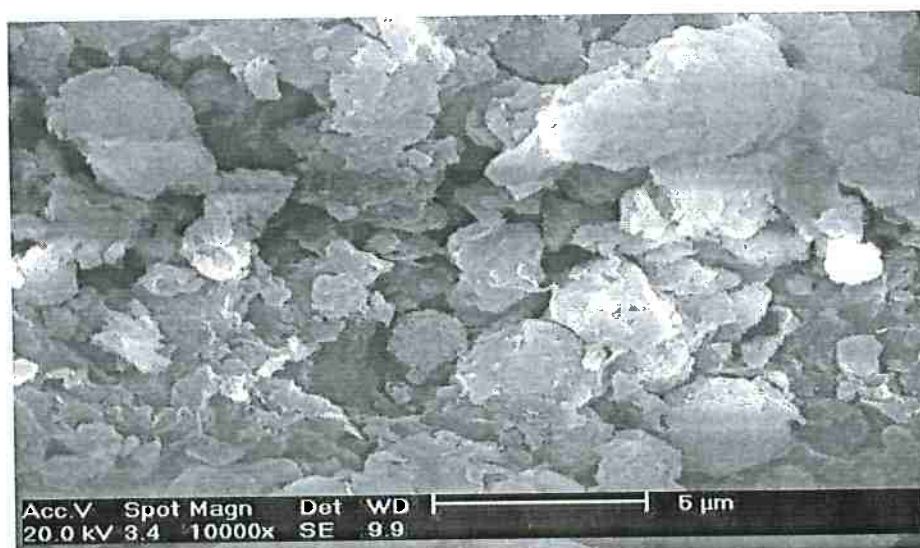


Fig. 59. Microscopia eletrônica de varredura da argila AOA.

O aspecto lamelar das partículas é confirmado nas micrografias apresentadas nas Fig. 60 e 61, tomadas com aumentos de 20000x e 50000x.



Fig. 60. Microscopia eletrônica de varredura da AOA.

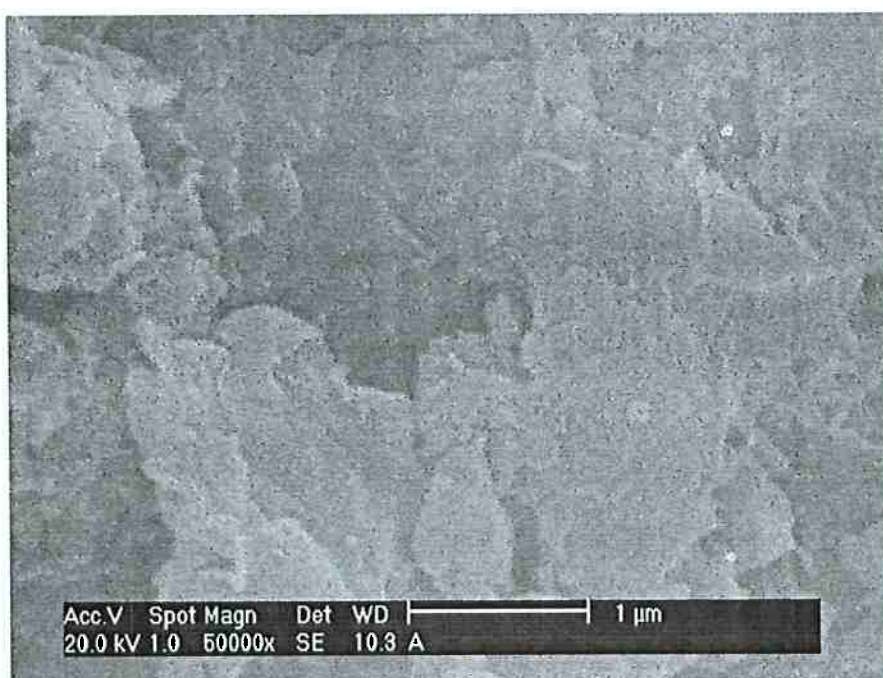


Fig. 61. Microscopia eletrônica de varredura da AOA.

Na micrografia apresentada na Fig. 62, da placa vulcanizada contendo 10 pcr de argila A, tomada com aumento de 10000x, se observa a relação espacial entre as cargas argilosas aditivadas e a borracha natural. Primeiro deve-se destacar a presença de partículas com diâmetro de aproximadamente 0,5 μm e maiores e aglomerado com aproximadamente 5,0 μm de diâmetro. Destaca-se é o alto grão de interação entre a carga argilosa e a borracha.

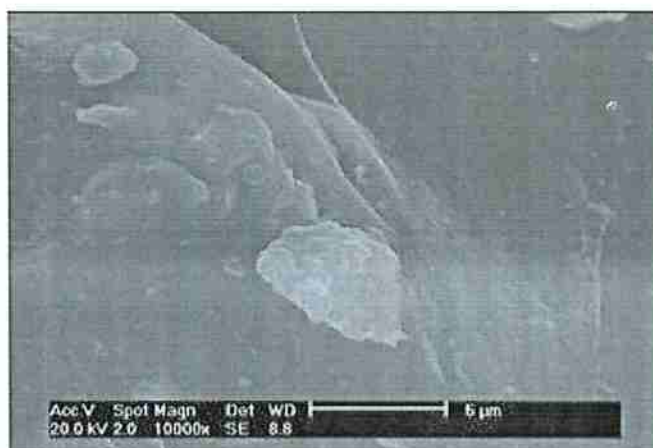


Fig. 62 Microscopia eletrônica de varredura da placa vulcanizada com 10 pcr de argila A.

Na micrografia apresentada na Fig. 63, da placa vulcanizada contendo 10 pcr de argila D, tomada com aumento de 10000x, destaca-se, em maior grau do que na anterior o alto grau de interação entre a carga argilosa e a borracha.

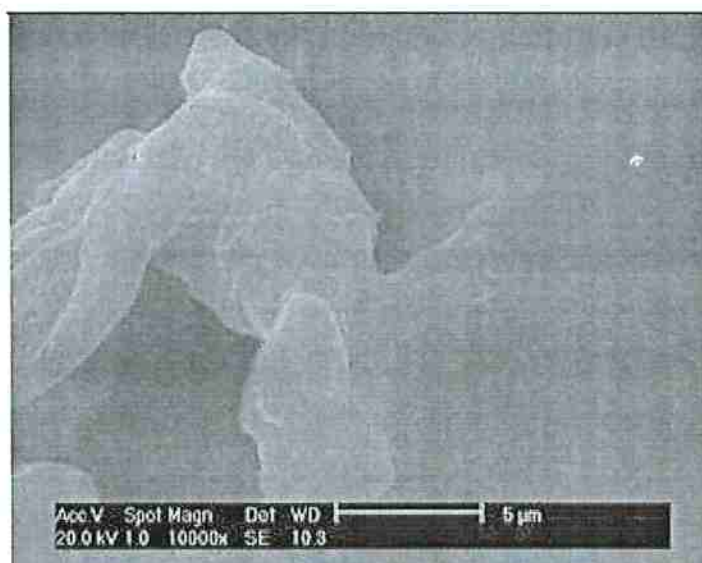


Fig. 63 Microscopia eletrônica de varredura da placa elaborada com 10 pcr de argila D.

Nas Figuras 64 e 65 são apresentadas micrografias da placa contendo 10 pcr de cinza de casca de arroz comercial.



Fig. 64. MEV da placa vulcanizada com 10 pcr de cinza de casca de arroz comercial.

Observa-se na Figura 64 partículas de cinza com diâmetros variando de, aproximadamente 1,0 μm até aproximadamente 10 μm . As partículas maiores de carga aparecem de forma não homogênea indicando uma certa incompatibilidade com a matriz.



Fig. 65 Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr de cinza de casca de arroz .

Na Figura 65, tomada com aumento de 10000x se observam partículas pequenas de cinza de casca de arroz, com diâmetros menores a 1,0 μm homogeneamente distribuídas e maiores, com diâmetros de vários micrometros, distribuídas de forma não homogênea.

Nas Figuras 66 e 67 são apresentadas micrografias da placa contendo 40 pcr de cinza de casca de arroz comercial. Observam-se nas micrografias a não distribuição

homogenea das partículas de carga com maior diâmetro.



Fig. 66. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de cinza de casca de arroz comercial.



Fig. 67. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de cinzas de casca de arroz..

Nas Figuras 68 e 69 são apresentadas micrografias da placa contendo 10 pcr de cinza de casca de arroz aditivada. Observam-se nas micrografias a não distribuição homogênea das partículas de carga com maior diâmetro. O maior aglomerado no centro da micrografia possui diâmetro de aproximadamente 6 micrometros e é formado pela

união de diversos aglomerados de cinza aditivada.



Fig. 68. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr de cinzas de casca de arroz aditivado..



Fig. 69. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr de cinzas de casca de arroz aditivado.

Nas Fig. 70 e 71 se mostram as micrografias das placas elaboradas com carvão antracitoso. Na Figura 70, tomada com aumento de 2000x, se observam partículas ou aglomerados com diâmetros variando entre aproximadamente 0,6 µm até aproximadamente 10 µm, estando as menores distribuídas de forma homogênea. Na Figura 71, tomada com aumento de 10000x se observa um alto grau de compatibilidade entre a borracha e as partículas menores e um aglomerado maior, com aproximadamente 3 µm, não incorporado à matriz de borracha.



Fig. 70. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso.



Fig. 71. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso.

Nas Fig. 72 e 73 se mostram as micrografias das placas elaboradas com carvão antracitoso com aditivo. Na Figura 72, tomada com aumento de 2000x se observam partículas ou aglomerados com diâmetros variando entre aproximadamente 0,4 μm e 4,0 μm . As partículas menores se encontram distribuídas em forma homogênea e se apresentam em maior quantidade do que na placa correspondente com carvão não tratado (Figura 70) indicando que a compatibilidade entre a carga e a matriz aumentou com o tratamento superficial ao qual a carga foi submetida. Em outras palavras, ao aumentar a compatibilidade carga/matriz os aglomerados maiores foram desfeitos em maior grau ao tratar a massa no misturador de rolos do que na massa com carga não tratada superficialmente. Na Figura 73, tomada com aumento de 10000x as partículas ou aglomerados de carvão antracitoso tratado variam de diâmetro entre 0,1 μm e 2,0 μm , aparecendo as partículas menores em maior número do que na micrografia similar da

placa com carvão antracitoso não tratado (Fig 71), corroborando o fato de o carvão antracitoso tratado superficialmente fornecer partículas ou aglomerados menores na placa vulcanizada do que o carvão antracitoso não tratado.



Fig. 72 Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso aditivado.

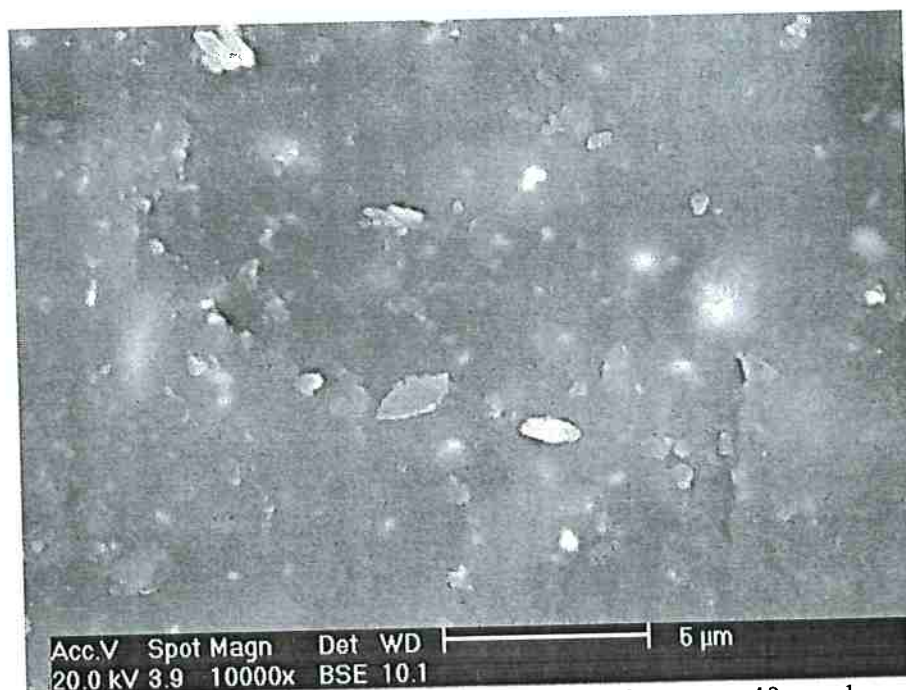


Fig. 73. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 40 pcr de carvão antracitoso aditivado.

Nas Fig. 74 a 79 estão apresentadas micrografias das placas elaboradas com celulose calcinada e com celulose com argila. Na Figura 74 se observa na micrografia da placa vulcanizada contendo 10 pcr de celulose calcinada partículas com diâmetros variando entre aproximadamente 0,4 µm e 5,0 µm, provenientes de cargas utilizadas no

papel do qual a celulose foi obtida. Praticamente não se observa material fibroso, o que indica a boa integração matriz/carga. As partículas menores se encontram em grande quantidade e uniformemente distribuídas. Essa distribuição uniforme é confirmada na micrografia da Fig. 75, da mesma placa, mas tomada com aumento de 10000x, onde se observam partículas homogeneamente distribuídas e com diâmetros variando entre 0,1 μm e 2,0 μm . Nesta mesma micrografia também não se observam partículas fibrosas.



Fig.74. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr celulose calcinada (CEA 10).



Fig. 75. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr celulose calcinada (CEA 10).

Na micrografia da placa CEB 10 tomada com aumento de 2000x (Fig. 76) se observam partículas ou aglomerados homogeneamente distribuidos, com diâmetros variando entre aproximadamente 0,5 μm e 12,0 μm , devendo corresponder a partículas de carga do papel do qual se obteve a celulose e a partículas ou aglomerados do material argiloso adicionado à celulose. Na parte central e inferior da micrografia se observam vazios devidos, possivelmente, a imperfeições na placa ocasionados no momento da vulcanização. Não se observam fibras fato devido possivelmente à integração das mesmas na matriz. Na micrografia da placa CEB 10 tomada com aumento de 10000x (Fig. 77) se observam partículas ou aglomerados homogeneamente distribuidos, com diâmetros variando entre aproximadamente 0,1 μm e 3,0 μm , devendo corresponder a partículas de carga do papel do qual se obteve a celulose e a partículas ou aglomerados do material argiloso adicionado à celulose. Não se observam fibras fato devido possivelmente à integração das mesmas na matriz.

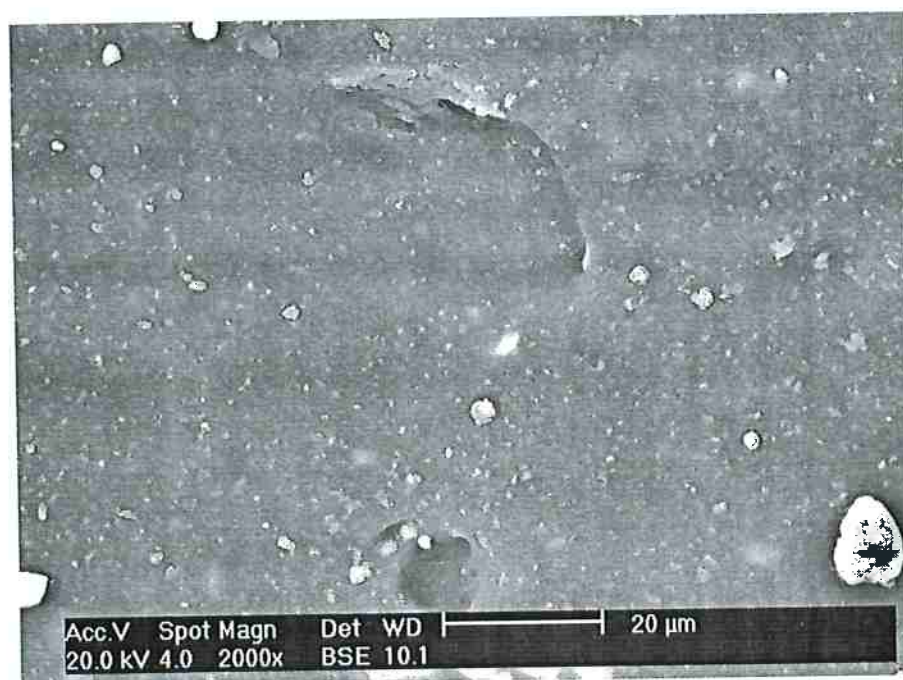


Fig. 76. Microscopia eletrônica de varredura da placa com 10 pcr celulose (CEB 10)



Fig. 77. Microscopia eletrônica de varredura da placas com celulose CEB 10.

Na micrografia da placa CEC 10 tomada com aumento de 2000x (Fig. 78) se observam partículas ou aglomerados homogeneamente distribuídos, com diâmetros variando entre aproximadamente 0,4 μm e 4,0 μm , devendo corresponder a partículas de carga do papel do qual se obteve a celulose e a partículas ou aglomerados do material argiloso adicionado à celulose. Na parte inferior esquerda da micrografia se observa vazio devido, possivelmente, a imperfeições na placa ocasionadas no momento da vulcanização. Não se observam fibras fato devido possivelmente à integração das mesmas na matriz. Na micrografia da placa CEC 10 tomada com aumento de 10000x (Fig. 79) se observam partículas ou aglomerados homogeneamente distribuídos, com diâmetros variando entre aproximadamente 0,1 μm e 3,0 μm , devendo corresponder a partículas de carga do papel do qual se obteve a celulose e a partículas ou aglomerados do material argiloso adicionado à celulose. Não se observam fibras fato devido possivelmente à integração das mesmas na matriz.



Fig. 78. Microscopia eletrônica de varredura da placas com celulose CEC 10

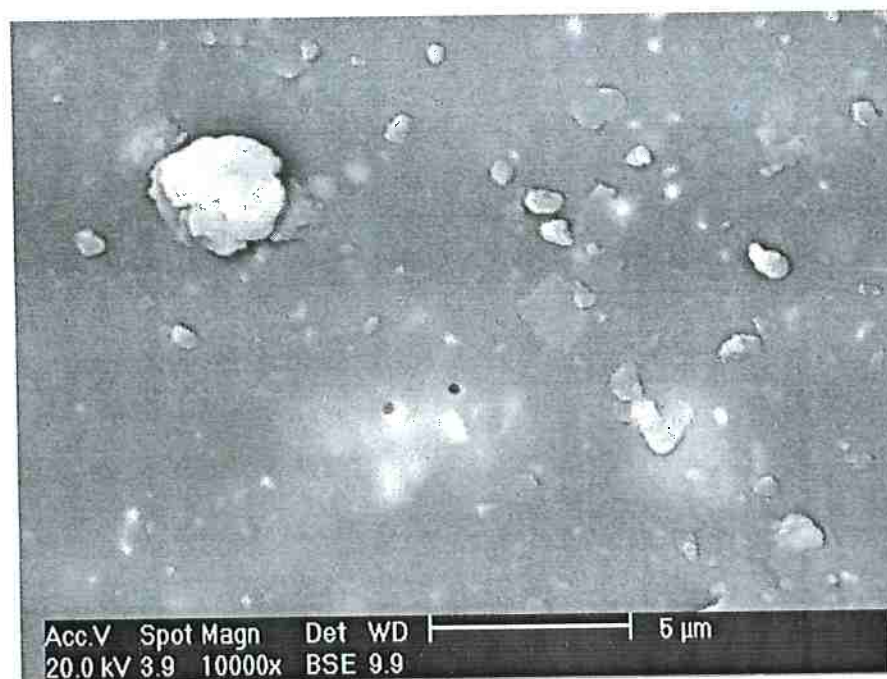


Fig. 79. Microscopia eletrônica de varredura da placas com celulose CEC 10.

RESULTADOS DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

Nas próximas páginas se apresentam os resultados dos ensaios das propriedades físicas (tensão de ruptura, alongamento na ruptura e dureza) dos compósitos e nanocompósitos elaborados e estudados na presente Tese. A Fig. 80 abaixo ilustra um dos ensaios de tração efetuados em dinamômetro EMIC em corpo de prova tomado de placa elaborada em borracha natural com carga de 10 pcr de argila D mais aceleradores e ativadores de vulcanização utilizados comumente na Esper Ltda, observa-se o alto alongamento atingido.



Figura 80. Corpo de Prova elaborado com 10 pcr de argila D esticando momentos antes de romper.

A placa vulcanizada de borracha natural, sem carga apresentou resistência a tração na ruptura de 4,2 MPa (Figura 81).

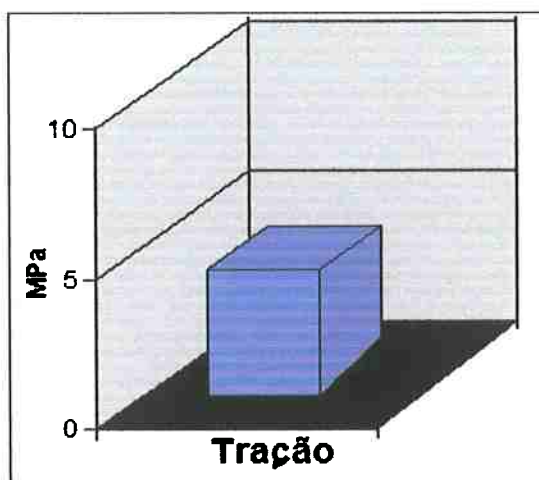


Fig. 81. Resistência à tração na ruptura da placa vulcanizada de borracha natural.

As resistências à tração na ruptura das placas contendo negro de fumo foram as seguintes (Figura 82):

NF (660) 10 PCR: 10,5 MPa

NF (660) 40 PCR: 11,2 MPa

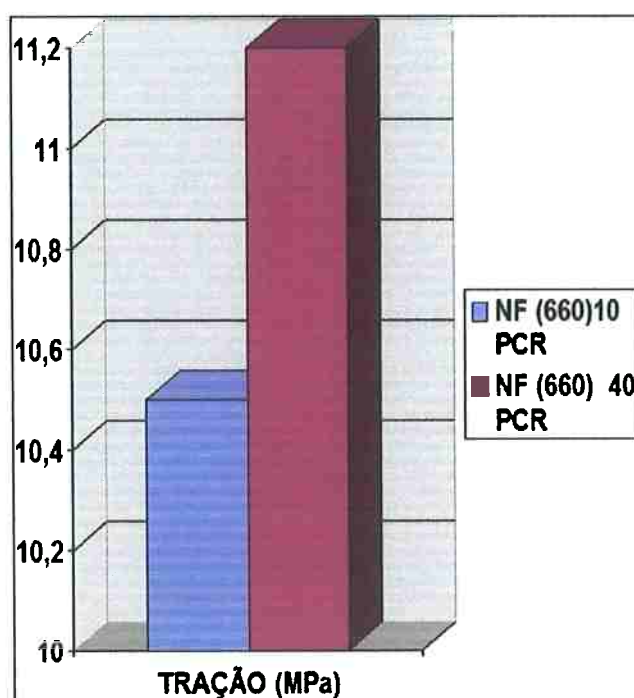


Fig. 82 Ensaio de tração das amostras com 10 e 40 pcr de negro de fumo

As resistências à ruptura das placas contendo 10 pcr de argilas organofílicas foram as seguintes (Figura 83):

Argila organofílica A 10 pcr (AOA10): 24,0 MPa

Argila organofílica D 10 pcr (AOD10): 18,2MPa

A placa AOA10 apresentou resistência 114% superior à da placa contendo 40% de negro de fumo. A placa AOD10 apresentou resistência 63% superior à da placa contendo 40% de negro de fumo. No caso dos compostos e nanocompositos elaborados com argilas organofílicas, existem vários antecedentes na literatura que foram citados nas páginas 20 a 25 da presente Tese. Os Resultados aqui apresentados na Fig. 83 confirmam aqueles resultados e estabelecem as bases para futuras produções e misturas

de materiais de carga em borrachas.

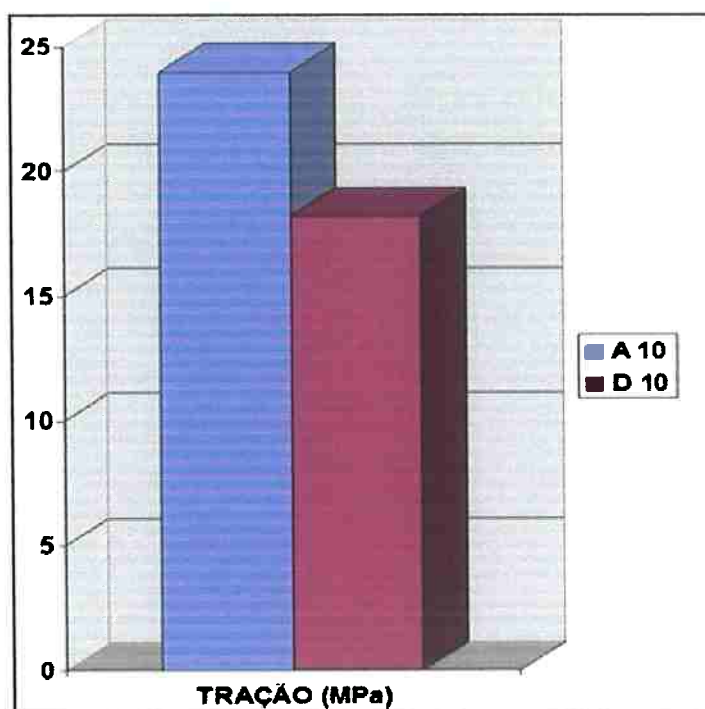


Fig. 83 Ensaio de tração das amostras com 10 pcr de argilas A e D.

As resistências à tração na ruptura das placas contendo cinza de casca de arroz foram as seguintes (Figuras 84):

Cinza de casca de arroz comercial 10phR (CCAA10):	18,0 MPa
Cinza de casca de arroz comercial 40phr (CCAA40):	15,1 MPa
Cinza de casca de arroz comercial 10phr c/ quaternário (CCAB10):	3,5 MPa
Cinza de casca de arroz comercial 40phr c/ quaternário: (CCAB40)	3,8 MPa

A placa CCAA10 apresentou resistência 61% superior à da placa contendo 40% de negro de fumo e a placa CCAA40 apresentou resistência 35% superior à da placa contendo 40% de negro de fumo. A placa CCAB10 apresentou resistência 69% inferior à da placa contendo 40% de negro de fumo e a placa CCAB40 66% inferior à da placa contendo 40% de negro de fumo. Os baixos valores obtidos com as amostras de cinza de casca de arroz aditivada devem ser ocasionados pelo alto nível de aglomeração da carga segundo constatado pela microscopia eletrônica (Figura 69).

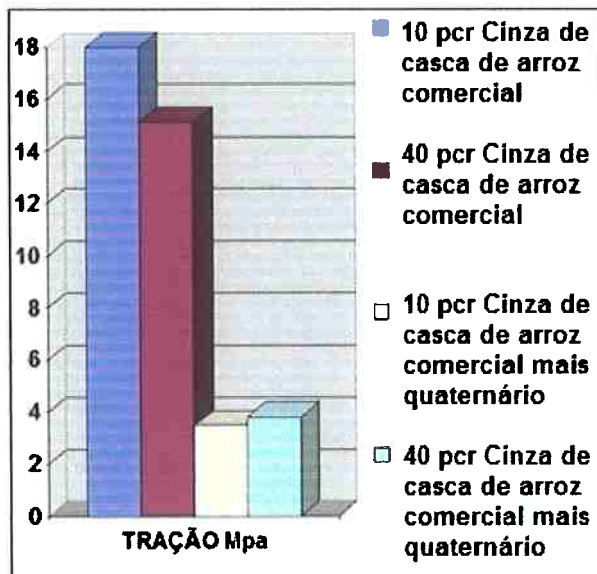


Fig. 84 Ensaio de tração das amostras com as quatro opções de cinzas de casca de arroz

Os valores de resistência á tração na ruptura das placas contendo carvão antracitoso são os seguintes (Figura 85):

Carvão antracitoso 10 phr (CAA10)	22,3 MPa
Carvão antracitoso 40phr (CAA40)	19,8 MPa
Carvão antracitoso 10phr c/ quaternário (CAB10)	29,5 MPa
Carvão antracitoso 40 phr c/ quaternário (CAB40)	25,8 MPa

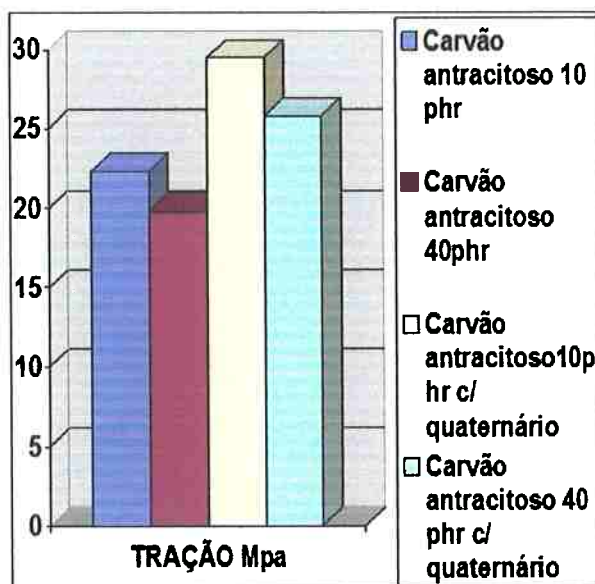


Fig. 85 Ensaio de tração das amostras com as quatro opções de carvão antracitoso.

A placa CAA10 apresentou resistência à tração na ruptura 99% à da placa com negro de fumo. A placa CAA40 apresentou resistência à tração na ruptura 77% superior à da placa com negro de fumo. A placa CAB10 apresentou resistência à tração na ruptura 163% superior à da placa com negro de fumo. A placa CAB40 apresentou resistência à tração na ruptura 130% superior à da placa com negro de fumo.

Não foram encontrados trabalhos na literatura referentes a compostos vulcanizados de borracha natural com finos de carvão antracitoso. Mas, os resultados aqui apresentados são excelentes se comparados aos melhores já obtidos com as cargas de negro de fumo tradicionais. Aparentemente o carvão antracitoso incorpora mais eficientemente o aditivo do que a cinza de casca de arroz e o aditivo em excesso diminui os valores de resistência obtidos já que a placa com 10 pcr de carvão antracitoso aditivado apresentou valores de resistencia maiores do que aquela com 40 pcr.

Os valores de resistência á tração na ruptura das placas contendo celulose são os seguintes (Figura 86):

Celulose calcinada 10 pcr (CEA10)	20,9 MPa
Celulose aditivada B 10pcr (CEB10)	12,7 MPa
Celulose aditivada C (CEC10)	21,3 MPa

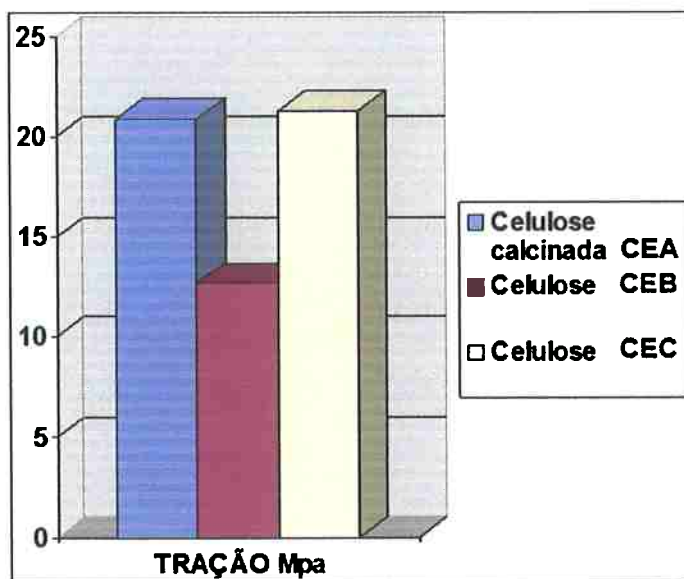


Fig. 86 Ensaio de tração das amostras com 10 pcr de CEA, CEB e CEC.

A placa CEA10 apresentou resistência à tração na ruptura 87% à da placa com negro de fumo. A placa CEB10 apresentou resistência à tração na ruptura 13% superior à da placa com negro de fumo. A placa CEC10 apresentou resistência à tração na ruptura 90% superior à da placa com negro de fumo.

Os resultados obtidos com as celulosas calcinada (CEA) e celulose misturada com argila aditivada CEC foram excelentes. O resultado da celulose aditivada B foi similar aos obtidos com negro de fumo.

Com excessão das placas contendo cinza de casca de arroz aditivado, que possivelmente contenham uma quantidade excessiva de aditivo, todas as placas carregadas apresentaram valores de resistência à tração na ruptura superiores aos da placa com 40 pcr de negro de fumo. Destacam-se as placas com carvão antracitoso com valores superiores a 120% do valor da placa com negro de fumo e as placas com argila organofílica A, cinza de cascade arroz com 10 pcr, celulose calcinada 10pcr e celulose aditivada C, com valores superiores a 80% do apresentado pela placa com 40 pcr de negro de fumo. Deve-se mencionar que diversas das cargas adicionadas são expresivamente mais baratas do que o negro de fumo, podendo algumas delas, como as cinzas de casca de arroz comerciais, ter valor comercial negativo.

ALONGAMENTO NA RUPTURA

A placa de borracha natural vulcanizada apresentou alongamento na ruptura de 675% (Figura 87), valor elevado característico da borracha natural sem carga.

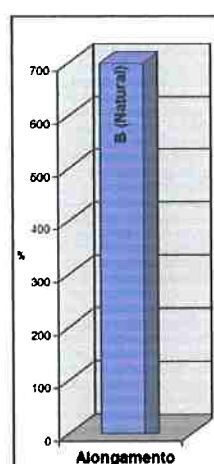


Fig. 87 Alongamento na ruptura da placa vulcanizada de borracha natural

As placas carregadas com negro de fumo apresentaram os seguintes

alongamentos na ruptura:

NF (660)10 PCR	415 (%)
NF (660) 40 PCR	315 (%)

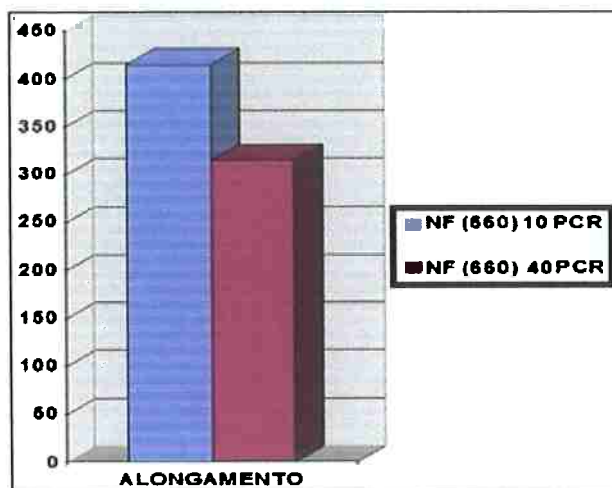


Fig. 88 Ensaio de Alongamento em corpos de prova com 10 e 40 pcr de NF.

As placas carregadas com argilas organofílicas apresentaram os seguintes alongamentos na ruptura (Figura 89):

AOA10	625%
AOD10	481%

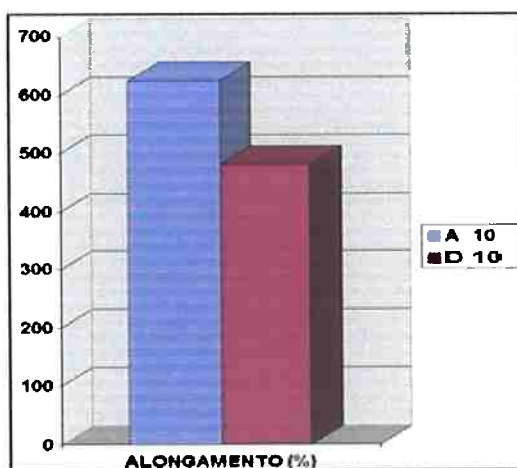


Fig. 89 Alongamento dos corpos de prova feitos com 10 pcr de argilas A e D.

Os resultados do parâmetro alongamento obtidos com 10 pcr das argilas A e D são superiores aos obtidos com as placas com negro de fumo.

Os valores de alongamento das placas contendo cinza de casca de arroz foram os seguintes (Figura 90):

Cinza de casca de arroz comercial 10phr (CCAA10)	702%
Cinza de casca de arroz comercial 40phr (CCAA40)	653%
Cinza de casca de arroz comercial 10phr c/ quaternário (CCAB10)	199%
Cinza de casca de arroz comercial 40phr c/ quaternário (CCAB40)	291%

A placa com cinza de casca de arroz comercial (10phr) CCAA10, além de apresentar resistência à tração 61% superior à da placa com 40 phr de negro de fumo, apresentou alongamento superior inclusive ao da placa com borracha natural. A placa CCAA40 apresentou valor unicamente 3% inferior ao da borracha natural, tendo apresentado resistência à tração 35% superior ao da placa com 40 phr de negro de fumo. As placas com cinza de casca de arroz aditivada apresentaram (além de baixos valores de resistência à tração) baixos valores de alongamento na ruptura, indicando uma possível ação frgilizante das ilhas de aglomerados.

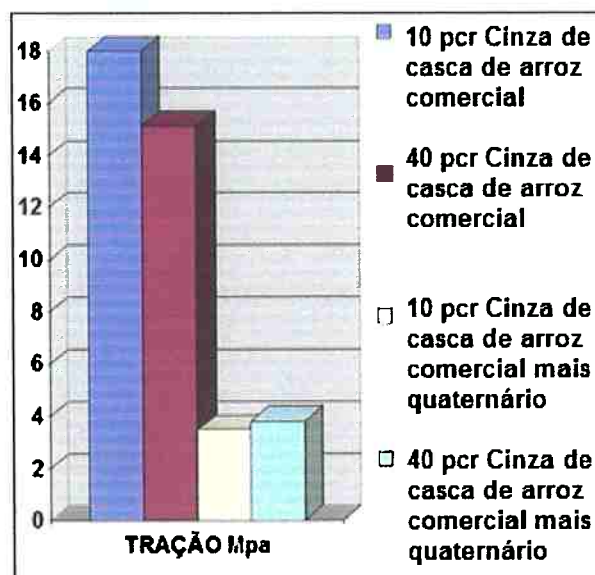


Fig. 90 Resultados do alongamento com as diferentes composições feitas com cinzas de cascas de arroz como carga de reforço.

As placas contendo carvão antracitoso apresentaram os seguintes valores de alongamento na ruptura (Figura 91):

Carvão antracitoso 10 phr (CAA10)	633%
Carvão antracitoso 40phr CAA40)	642%
Carvão antracitoso 10phr c/ quaternário (CAB10)	638%
Carvão antracitoso 40 phr c/ quaternário (CAB40)	757%

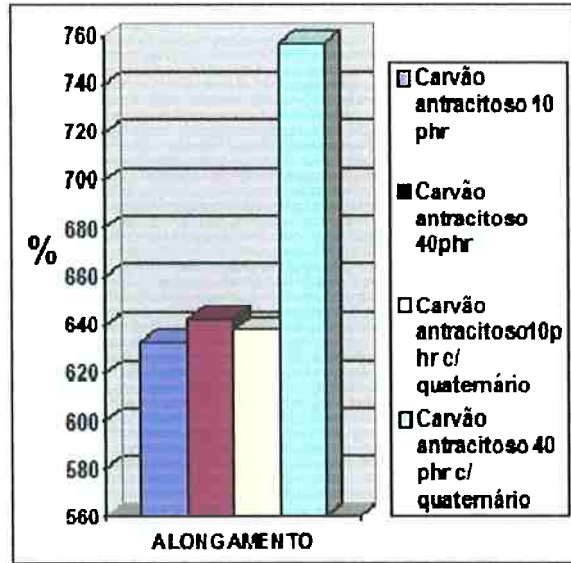


Fig. 91 Alongamento dos corpos de prova feitos com 10 e 40 phr das opções de carvão antracitoso.

Todas as amostras apresentaram altos valores de alongamento. A placa CAB40 apresentou valor superior ao da placa vulcanizada de borracha natural. Deve-se observar que as amostras com carvão antracitoso apresentaram valores de resistência à ruptura entre 77% e 163% superiores ao da placa com 40 phr de negro de fumo.

As placas contendo celulose apresentaram os seguintes valores de alongamento na ruptura (Figura 92):

Celulose calcinada (CEA10)	672%
Celulose B (CEB10)	650%
Celulose C (CEC10)	736%

A placa CEA10 (com resistência 87% superior à da placa com 40% de negro de fumo) apresentou alongamento praticamente igual ao da placa de borracha natural sem carga. A placa CEB10 apresentou valor de alongamento similar ao da placa de borracha natural e a placa CEC (com resistência 90% superior à da placa com 40% de negro de fumo) apresentou alongamento superior ao da placa de borracha natural. Os altos valores de resistência aliados aos altos valores de alongamento potencializam o usos desses materiais em aplicações dinâmicas.

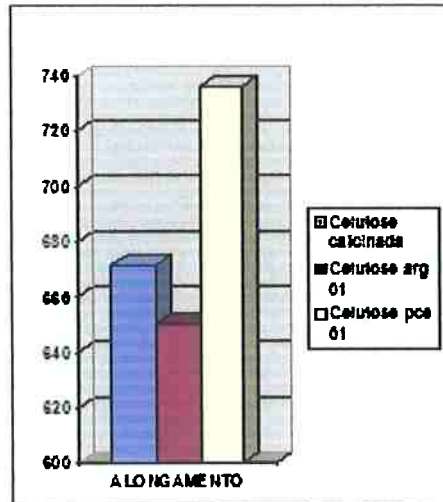


Fig. 92 Alongamento dos corpos de prova feitos com 10 pcr das opções de celulose.

DUREZA

A placa de borracha natural apresentou dureza Shore A de 43 (Figura 93). As placas com negro de fumo apresentaram valores de 48 (placa com 10 pcr) e 52 (placa com 40 pcr) (Figura 94).

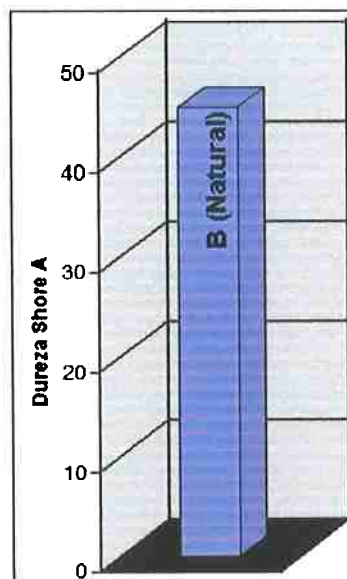


Fig. 93 Ensaio de dureza em Borracha Natural.

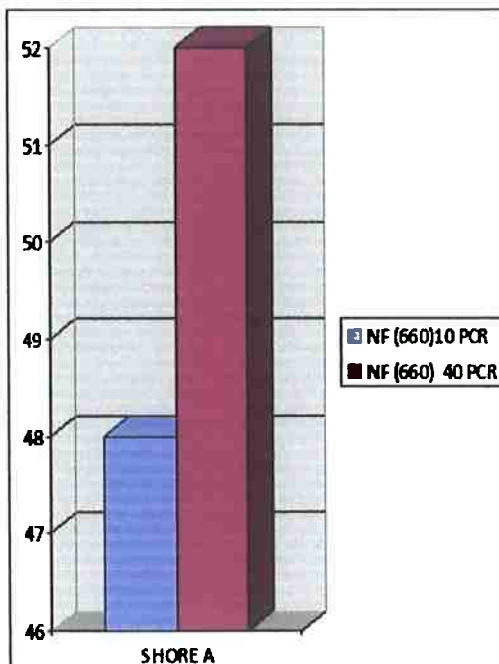


Fig. 94 Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 e 40 pcr de NF.

As placas carregadas com argila organofílica apresentaram valores de dureza Shore A de 52 (AOA10) e 63 (AOD10) (Figura 95).

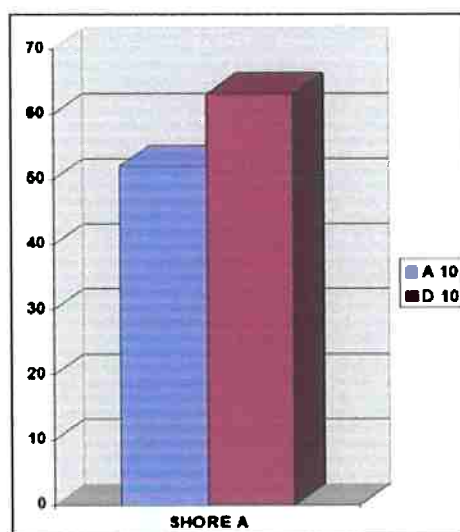


Fig. 95 Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 pcr de argilas A e D.

As placas contendo cinza de casca de arroz apresentaram os seguintes valores de dureza Shore A (Figura 96): .

Cinza de casca de arroz comercial 10 pcr (CCAA10)	46
Cinza de casca de arroz comercial 40 pcr (CCAA40)	56
Cinza de casca de arroz comercial 10 pcr c/ quaternário (CCAB10)	45

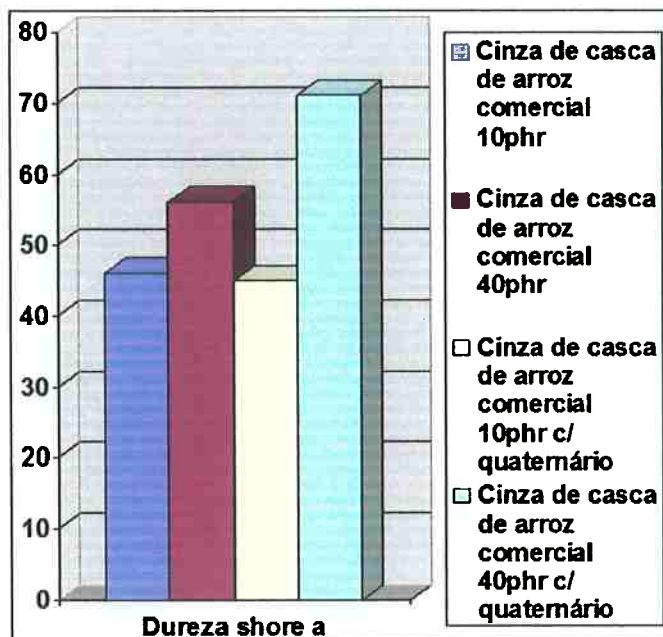


Fig. 96 Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 e 40 pcr das opções de cinzas e casca de arroz estudadas.

As placas contendo carvão antracitoso apresentaram os seguintes valores de dureza Shore A (Figura 97): .

Carvão antracitoso 10 phr (CAA10)	53
Carvão antracitoso 40pkr (CAA40)	46
Carvão antracitoso 10pkr c/ quaternário (CAB10)	50
Carvão antracitoso 40 phr c/ quaternário (CAB40)	58

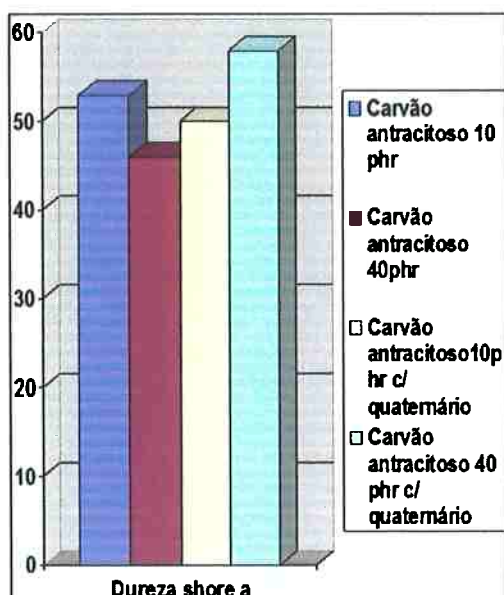


Fig. 97 Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 e 40 pcr das opções de carvão antracitoso estudadas.

As placas contendo celulose apresentaram os seguintes valores de dureza Shore A (Figura 98):

Celulose calcinada (CEA10)	49
Celulose arg 01(CEB10)	46
Celulose pce 01(CEC10)	47

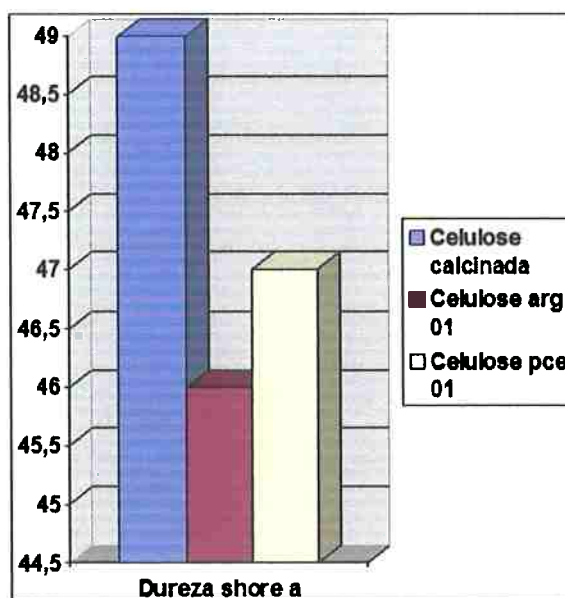


Fig. 98 Dureza dos corpos de prova elaborados com 10 pcr das opções de celulose estudadas.

As placas contendo 40 pcr de carga e que apresentaram valores de dureza Shore A iguais ou superiores a 50 foram as carregadas com negro de fumo (52), Argila organofílica A (52), argila organofílica D (63), cinza de casca de arroz comercial (56), cinza de casca de arroz aditivada (71) e carvão antracitoso quaternizado (58). As placas contendo 10pcr de carga e que apresentaram dureza Shore A igual ou superior a 45 foram as carregadas com negro de fumo (48), argila organofílica A (52), argila organofílica D (63), cinza de casca de arroz comercial (46), cinza de casca de arroz quaternizada (45), carvão antracitoso (53), carvão antracitoso (50), celulose calcinada (49), celulose aditivada B (46) e celulose aditivada C (47). Considerando-se durezas ideais como aquelas compreendidas às obtidas com a mesma pcr de negro de fumo até um valor de dureza Shore A 60, conclui-se que com referência à dureza todas as placas, com exceção da CCAB40, possuem comportamento ideal.

5. CONCLUSÕES

- Foram desenvolvidos novos materiais compósitos e nanocompósitos na produção de placas vulcanizadas com potencial de substituir o tradicional e poluente negro de fumo por meio de cargas particuladas não convencionais tais como cinzas de casca de arroz, finos de carvão antracitoso, finos de celulose e argilas brasileiras aditivadas junto à borracha natural.
- Por meio de análises de DRX foi constatada a obtenção de nanocompósitos esfoliados argila organofílica/borracha natural.
- Ensaio de análises térmicas mostraram aumentos significativos das temperaturas de início da degradação térmica dos materiais obtidos com relação a placas carregadas com negro de fumo, tendo as placas carregadas CCAA, CCAB, CAA, CEA e CEB os melhores desempenhos.
- Ensaio de microscopia eletrônica de varredura foram úteis para constatar a homogeneidade das cargas na matriz polimérica.
- Obtiveram-se placas com argilas organofílicas, cinzas de casca de arroz comercial, carvão antracitoso comercial, carvão antracitoso aditivado, celulose calcinada e celulose aditivada com valores de resistência à tração expressivamente superiores aos de placas correspondentes carregadas com negro de fumo, sem prejuízo dos valores de alongamento e de dureza, tendo as placas carregadas com carvão antracitoso modificado e com argila organofílica A apresentado os melhores desempenhos.
- Essas cargas com custo, em princípio, menor ao do negro de fumo são amigáveis ao meio ambiente e poderão minimizar impactos e passivos ambientais.
- Os materiais obtidos apresentam alto potencial de substituição, com vantagens, do negro de fumo em compósitos e nanocompósitos de borracha natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, A. Obtenção de nanocompósitos argilas organofílicas/borrachas. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Orientadores Lisiane Navarro de Lima Santana e Francisco R. Valenzuela Díaz, Campina Grande, 2006.
- Amato, G. W. Casca: Agregando valor ao arroz. Conferência no WAITRO – World Association Industrial and Technological Research Organizations, 2002.
- Arroyo, M., López-Manchado, M.A., Herrero, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon-black in natural rubber compound. POLYMER, 44, 2447-2453. 2003.
- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Valentín, J.L., Carretero, J. Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends *Composites Science and Technology* 67, 1330–1339 (2007)
- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Herrero, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds *Polymer* 44 (2003) 2447–2453
- ASTM 2240 Standard Test Method For Rubber Property - Durometer Hardness
- ASTM D 3182 Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets.
- ASTM D412 Standard Test Method For Rubber Property - Tensile Tests of Rubber
- ASTM D1765 - 10 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products. Book of Standards Developed by Subcommittee: D24.41 Book of Standards Volume: 09.01. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D1765-10, www.astm.org

ASTM D2414-09a, Standard Test Method for Carbon Black - Oil Absorption Number (OAN) Book of Standards Developed by Subcommittee: D24.11. Book of Standard Volume: 09-01. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D2414-09A, www.astm.org

ASTM D3265 - 07 Standard Test Method for Carbon Black-Tint Strength. Developed by Subcommittee: D24.21 |Book of Standards Volume: 09.01., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D3265-07, www.astm.org.

Aurélio Século XXI. Dicionário Eletrônico. 1999. Lexikon Informática Ltda.

Bakar.A.N.H.H,Bakar.A.B Synthesis and characterization of silver particles in natural rubber,Materials Chemistry and Phisics,104(2-3)276-283(2003)

Bala, P., Samantaray, B. K., Srivastava, S. K., Nando, G. B. Effect of alkylammonium intercalated montmorillonite as filler on natural rubber. Journal of Materials Science Letters, 20, 563-564 (2001).

Bergaya ,F;Theng,B.K.G,Legaly,G(editores).Handbook of clay cience Elsevier 2006

Baulkwill, W. J. The history of natural rubber introduction. In: WEBSTER, C. C. & Baulkwill, W. J eds. Rubber – London, Longman, 1, p. 1-56, 1989.

Budemberg. E.R, Fundamentos à Formulação da Borracha, Módulos I e II, Budemberg Tecnologia de Elastômeros, 2001.

Chemistry and Technology of the Vulcanization Process. www.tut.fi/plastics/tyreschool.
Data de acesso dia 10-02-2007.

Costa H. M., Visconte, L Y., Nunes, R.C.R., Furtado, C.R.G. The Effect of Coupling Agent and Chemical Treatment on Rice Husk Ash- Filled Natural Rubber Composites. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 76, 1019–1027 (2000).

Daniel L. Hertz, Jr. Theory & Practice Of Vulcanization. Elastomerics, November, 1984.

Filho, D. P. de Lira. *Perfil analítico da bentonita*. D.N.P.M. 1973

Furtado M. Boom de pneus aumenta oferta de negro-de-fumo. Exportação de pneus e nova fábrica na Bahia atraem investimentos para negro-de-fumo. Revista Química e Derivados. Consultada 07/03/2006 no site http://www.quimica.com.br/revista/qd426/negro_fumo1.htm

Galiani, Patrini D., Malmonge José A., Dos Santos Daniela P., Luiz F. Malmonge. Compósitos de borracha natural com polianilina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* [en línea] 2007, 17 (002):[fecha de consulta: 15 de marzo de 2008] Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=47017207> ISSN 0104-1428

Grim, R. E., Guven, N.; "*Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and uses*". 1978 Developments in sedimentology 24. Elsevier Scientific Publishing company.

Informes Setoriais. BORRACHA. GLOBAL 21. Comercio Exterior e Marketing Internacional. De Internet: <http://www.global21.com.br/informessetoriais/setor.asp?cod=2#topo> acessado em 24/11/2006.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2nd Edition. 1997. Data de acesso 17-03-2007. www.columbianchemicals.com.br. Data de acesso 17/03/2007.

J.M.Peña, N.S.Allen, M. Edge, C.M. Liauw and B.Valange. Studies of Sinergism between Carbon Black and Stabilisiers in LDPE Photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 72, p.259-270, 2001.

J.M.Peña, N.S.Allen, M. Edge, C.M. Liauw and B.Valange. Studies of Sinergism between Carbon Black and Stabilisiers in LDPE Photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 72, p.259-270, 2001.

Kowalski, E.L. Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos. 2006. Tese de Doutorado apresentada à Área de Concentração:

Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. 199 p.

Lopez-Manchado, M. A., Herrero, B., Arroyo, M. Organoclay–natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods. *Polymer International*, 53,1766–1772 (2004)

M. J. R. Loadman. The Exploitation of Natural Rubber. Malaysian Rubber Producer's Research Association, *Publication 1531* English version, 2000

M. Morton and L. J. Fetters. *Rubber Chem. Technol.* v. 48, 1975.

Martín Cortés, G.R. Contribuição ao Conhecimento de Argilas de Cuba. 1998. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Engenharia. 128 p.

Martín-Cortés G. R., Carvalho A. L., Anadão P., Wiebeck H., Hennies W.T. e F.R. Valenzuela-Díaz. PMMA – Cast test bodies conformation with AWJ. In Proceeding of PPS-23 The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting. May 27-31, 2007 Salvador - Bahia Brasil. In CD-ROM.

Martin-Cortés G. R., Carvalho A. L., Anadão P., Wiebeck H., Hennies W.T., Esper F. J., Valenzuela-Díaz, F.R.. Uso de equipamentos CNC para conformação de peças de PMMA – CAST. Em 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS – CBPOL, Campina Grande, BRASIL, Outubro de 2007. In CD-ROM

Martín-Cortés, G. R.; Anadão, P.; Hennies, W.T.; Lauand, C.T.; Valenzuela-Díaz, F. R.; Wiebeck, H. . Conformação não Convencional de Corpos de Prova de Polímeros por Jato d água Abrasivo. Verificação das propriedades tecnológicas. In: 8vo. Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia. Anais do 8vo. Congresso Brasileiro de Polímeros. São Carlos: ABPOL, 2005.

Martín-Cortés, G. R.; Anadão, P.; Lima, V. A. C.; Wiebeck, H.; Díaz, F. R. V.; Hennies, W.T.; Lauand, C.T. Corte de corpos de prova de materiais poliméricos com jato d'água de ultra-alta pressão. In: VIII Simp. Latinoamericano de Polímeros,

VI Congreso Iberoamericano de Polímeros, 2002, Acapulco. Libro de Resúmenes: Sociedad Polimérica de México A. C. México DF. Sociedad Polimérica de México A. C, 2002. p. 546-547.

Martín-Cortés, G. R.; Anadão, P.; Lima, V. A. C.; Wiebeck, H.; Díaz, F. R. V.; Hennies, W.T.; Lauand, C.T. Corte de corpos de prova em materiais poliméricos do tipo ABS, PMMA, PSAl, e GPPS. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal. CIBECIMAT - 2002 1 CD-ROM (Resumo) Apresentado em Pôster. São Paulo: CIBECIMAT, 2002.

Menezes Aparecido Junior. Estudo de efeito do tratamento superficial do negro de fumo no transporte iônico, nas propriedades mecânicas e térmicas e na condutividade elétrica volumétrica de materiais poliméricos compósitos base de polietileno de baixa densidade novos e envelhecidos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal São Carlos, março de 2002.

Montenegro R.P., Shi Koo Pan S., Vianna K. Informe Setorial No.9. Negro de fumo. Complexo Químico – BNDES. Área de Operações Industriais. Gerência Setorial 4. Janeiro/1998. Consultado no site: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/negro.pdf>

Naunton, W.J.S. Applied Science of Rubber. Edward Arnold Publishers LTD, London, 1961.

Pouey M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese de doutorado. Escola de Engenharia. Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Janeiro de 2006. p 65-66.

Prentice, J. E. "*Geology of Construction Materials*". Topics in the Earth Science. Emeritus Professor of Geology. University of London. 1990.

Qu, L; Huang, G.; Liu, Z.; Zhang, P.; Weng, G.; Nie, Y. Remarkable reinforcement of natural rubber by deformation-induced crystallization in the presence of

organophilic montmorillonite, 30 July 2009. Acta Materialia. October 2009 (Vol. 57, Issue 17, Pages 5053-5060)

Queiroz, L. R. S., Barrichelo L. E. G. A CELULOSE DE EUCALIPTO. Uma oportunidade brasileira. 1ra. Edição. Avisbrasilis Editora. Vinhedo, SP. 2008.

RAMALHO, FRA. Insalubridade para fotocopiastas: negro de fumo. Analista judiciário do TRE da Paraíba. Consultado 07/03/2006 em: <http://jus2.uol.com.br/doutrina/texto.asp?id=5256>.

Romarino, G., Bignotti, F., Pandini, S., Riccò, T. Mechanical reinforcement in natural rubber/organoclay nanocomposites. Composites Science and Technology 69, 1206–1211 (2009)

RUIZ-HITZKY, E., MEERVEEK A. van. Clay Mineral and Organoclay Polymer nanocomposite. Capítulo 10.3 em Handbook of Clay Science. BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. editores. Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier. Amsterdam. 2006.

Rubberpedia, Portal da Indústria da Borracha Tomado de. Internet da Home Page: <http://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>. Último acesso: 22/04/2010.

SILVA, Adriana Almeida. Obtenção de Nanocompósitos Argilas Organofílicas/Borrachas. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de Campina Grande. Orientadores: Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana / Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz. 126 p. 2006.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2ed. São Paulo, Edgar Blucher, 1992.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo, Edgar Blucher, 1989.

- Souza Santos, P.; Souza Santos, H.; Valenzuela Díaz, F. *Caracterização e propriedades das bentonitas industriais do NE do Brasil* Depto. de Eng. Química da EPUSP - Lab. Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP. 1997
- The Vanderbilt Rubber Handbook. 13th ed. edited by Robert F. Ohm. Norwalk, CT: Published by R.T. Vanderbilt Company, Inc., c1990. xii, 832 p.; ill. (some col.): 23 cm).
- Valadares, L.F., Leite, C.A.P., Galembeck, F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. ELSEVIER. Institute of Chemistry, Univ. Estadual de Campinas, Brazil. Pág. 672-678. 2005.
- Valenzuela-Díaz, F. R. Preparação, a Nível de Laboratório, de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Eng. Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- Valenzuela-Díaz, F.R., Barbosa-Mourão, W.S., Vieira-Coelho, A.C., Wiebeck, H. Souza-Santos, P. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de Amônio "Arquad 16-50". 1999. In PTECH-1999 Foz de Iguaçu. CD-ROM.
- W.B.Jensen, "Lewis Acid-Base Interactions and Adhesion Theory" Rubber Chemistry and Technology, v. 55, pp: 881-901, 1982.
- Wiebeck, H. Tecnologia da borracha. Apostila CECAE-USP. 2004. Disk Tecnologia. 2004.
- Yasuyuki Tanaka. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solvethemystery of Natural Rubber Based on Structural Study. Rubber Chemistry and Technology, v.74,3; pp: 335-375; jul/aug, 2001.
- Yuefeng Y. Filter media: crumb rubber for wastewater filtration. Filtration and Separation, 44 (5), 30-32 (2007).