

PEDRO PADILHA DE MENEZES FILHO

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS OBTIDOS
ATRAVÉS DA RECUPERAÇÃO DE LUVAS
CIRÚRGICAS**

**Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.**

São Paulo

2012

PEDRO PADILHA DE MENEZES FILHO

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS OBTIDOS
ATRAVÉS DA RECUPERAÇÃO DE LUVAS
CIRÚRGICAS**

**Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.**

São Paulo

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Menezes Filho, Pedro Padilha de

Caracterização de compósitos obtidos através da recuperação de luvas cirúrgicas / P.P. de Menezes Filho. – São Paulo, 2012.

66 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Luvas cirúrgicas (Recuperação) 2. Borracha 3. Argilas 4. Materiais compósitos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Hélio Wiebeck e Fábio Esper pela paciência e pelas orientações sem as quais não seria possível a concretização do meu trabalho.

Agradeço ao Djalma Dias e Leonardo Gondim pela contribuição e disponibilidade nos ensaios realizados no IPEN.

Aos meus Pais, Pedro e Nilma, por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

Por fim, registro meus agradecimentos a todos aqueles que de certa forma contribuíram nesta conquista.

*"It's not whether you get knocked
down, it's whether you get up."
(Vince Lombardi)*

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo analisar a influência da combinação de cargas e irradiação nas propriedades mecânicas da borracha. Cargas como cinza da casca de arroz, pó de pneu, argila modificada e argila natural foram combinadas e adicionadas em mesma proporção mássica à borracha reprocessada de luvas cirúrgicas. Curvas tensão- deformação foram obtidas para cada uma das composições, assim como a dureza Shore. Análise de infravermelho foi realizada para cada uma das diferentes composições.

Palavras-chave: Borracha natural, cinza da casca de arroz, pó de pneu, luvas cirúrgicas, argila.

ABSTRACT

The aim of this work is to analyze how the combination of fillers and irradiation affect the mechanical properties of natural rubber. Fillers such as rice husk ash, solid rubber tire powder, natural and modified clay were combined in pairs with the same mass proportion and added to surgical gloves. Stress-strain curves were obtained for each different composition as well as the hardness in the Shore scale. IR spectroscopy was also studied for each different composition formulated.

Keywords: Natural rubber, rice rusk ash, solid rubber tire powder, surgical gloves, clay.



LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Micrografias da CCA. (a) CCA obtida em forno comum (b) CCA produzida em leite fluidizado.	4
Figura 2: Variação do IAP com o tempo de moagem [13].	4
Figura 3 : Unidades estruturais básicas dos argilominerais.	5
Figura 4 : Esquema indicando planos, lâminas e as camadas dos argilominerais.	6
Figura 5 : Estrutura Cristalina dos argilo-minerais 2:1[17].	6
Figura 6 : Representação esquemática das estruturas de compósitos formados por polímeros e argilas.	8
Figura 7 : Formula estrutural da borracha natural.	9
Figura 8 : Látex obtido da seringueira (Hevea Brasiliensis)	9
Figura 9 : Aplicação final da borracha natural.	10
Figura 10 : Representação da reação responsável pela vulcanização.	12
Figura 11: Gráfico do torque imposto pelo reômetro em função do tempo para um processo de vulcanização [25].	16
Figura 12 : Figura: Parâmetros no processo de vulcanização.	17
Figura 13 : Grafico de comparação entre as famílias de aceleradores utilizados na vulcanização da borracha natural [22].	19
Figura 14 : ilustrativa de um corpo de prova submetido a um ensaio de tração.	21
Figura 15 : Curvas Tensão X Deformação para materiais a- frágeis, b-plásticos e c – elastômeros.	21
Figura 16: Região elástica de um material.	22
Figura 17: Região plástica.	22
Figura 18: Modos vibracionais da molécula CO ₂ [29].	24
Figura 19: Modo vibracional do grupo -CH ₂ [29].	24
Figura 20 : Imagem da calandra utilizada no processamento das massas.	25
Figura 21 : imagem da borracha natura sendo processada na calandra.	26
Figura 22 : Imagem da prensa utilizada para vulcanizar as massas.	26
Figura 23 : Imagem de uma das mantas obtidas através da divisão em duas partes da massa inicial composta de 20g de borracha natural e 80g de luva de	

borracha natural, após passagem pela calandra e prensa. Não foi utilizado nenhum tipo de carga nessa manta.	27
Figura 24 : Imagem das luvas recortadas antes de serem processadas na calandra.	28
Figura 25 : Adição de carga enquanto a massa era processada na calandra. A carga não incorporada que pode ser observada na imagem era recolhida e adicionada outra vez à massa, que estava sendo processada na calandra. O processo foi repetido até que toda a carga fosse incorporada.	29
Figura 26 : Imagem da massa após incorporação total de 10PCR de PP + 10PCR de AM, antes da introdução dos aditivos.	29
Figura 27 : Metade de uma das massas 120g após a incorporação de 10PCR de CCA + 10PCR de AM e introdução de aditivos após passagem pela calandra; e antes da passagem na prensa.	31
Figura 28 : Metade de uma das massas de 120g após a incorporação de 10PCR de CCA + 10PCR de AM e introdução de aditivos, e após também passagem pela prensa.	31
Figura 29 : Imagem do molde utilizado para obtenção dos corpos de prova. ...	32
Figura 30 : Imagem de uma das mantas com composição mássica de luvas (80%) + borracha natural (20%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP após a passagem pela prensa e retirada dos corpos de prova.....	33
Figura 31 : Imagem da máquina Instron modelo 5567 utilizada nos testes de tração.	34
Figura 32 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%).	35
Figura 33 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%). Amostra irradiada.	36
Figura 34 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (100%)	37
Figura 36 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (100%) . Amostra irradiada.	38
Figura 38 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN.....	39

Figura 39 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN. Esse corpo de prova foi irradiado.	40
Figura 41 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM.	41
Figura 43 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM. Amostra irradiada.	42
Figura 44 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP.	43
Figura 45 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP. Amostra irradiada.	44
Figura 47 : Análise de infravermelho da amostra composta por borracha natural (20%) + luvas (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM.	47
Figura 48 : Análise de infravermelho da amostra composta por borracha natural (100%).	47
Figura 49 : Análise de infravermelho da amostra composta por luvas(80%) + borracha natural (20%).	48
Figura 50 : Análise de infravermelho da amostra composta por luvas(80%) + borracha natural (20%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP.	48
Figura 51 : Análise de infravermelho da amostra composta por luvas(20%) + borracha natural (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Maiores produtores mundiais de arroz.	1
Tabela 2 : Propriedades da casca de arroz [10].....	2
Tabela 3 : Aplicação de pneus velhos [1]	7
Tabela 4 : Energia de ligação para diferentes tipos de ligações cruzadas [11].	13
Tabela 5 : Influência da quantidade de ligações cruzadas nas propriedades do vulcanizado [11].	14
Tabela 6: Classificação dos Aceleradores [22].....	18
Tabela 7: Composição das massas processadas. Cada massa era cortada em duas metades, que eram levadas à prensa originando duas mantas.	30
Tabela 8 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%).	34
Tabela 9: Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%). Amostra irradiada.	36
Tabela 10 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (100%).....	37
Tabela 11 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (100%). Amostra irradiada.	38
Tabela 12 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN.....	39
Tabela 13 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN. Essa amostra foi irradiada.	40
Tabela 14 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM.	41
Tabela 15: Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM. Amostra irradiada.	42
Tabela 16: Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP.....	43
Tabela 17 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP. Amostra irradiada.	44

Tabela 18 : Resistência à tração média das diferentes amostras.	45
Tabela 19 : Resultado do teste de dureza para as diferentes composições. ...	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCA	CINZA DA CASCA DE ARROZ
PP	PÓ DE PNEU
AN	ARGILA NATURAL
AM	ARGILA MODIFICADA
TMTD	DISSULFETO DE TETRAMETILTIOURAM
MBTS	2,2 DIBENZOTIAZIL DISULFETO
IAP	ÍNDICE DE POZOLANICIDADE

SUMÁRIO

1	Revisão Bibliográfica	1
1.1	Cinza da Casca do Arroz	1
1.2	Argila Natural	4
1.3	Pó de pneu.....	7
1.4	Argila modificada.....	7
1.5	Borracha Natural.....	8
1.6	Vulcanização.....	11
1.7	Aceleradores do processo de Vulcanização	17
1.8	Irradiação	20
1.9	Ensaio de Tração	20
1.10	Espectroscopia de infravermelho	23
2	Objetivo	24
3	Procedimento experimental.....	25
3.1	Obtenção das massas	25
3.2	Obtenção dos corpos de prova	32
3.3	Teste de Tração.....	33
4	Discussão dos resultados	34
4.1	Ensaio Mecânico de Tração.....	34
4.1.1	Borracha Natural (20%) + Luvax (80%) (sem cargas)	34
4.1.2	Borracha Natural (20%) + Luvax (80%) (sem cargas) IRRADIADA..	36
4.1.3	Borracha Natural Pura (Látex)	37
4.1.4	Borracha Natural Pura (Látex) IRRADIADA.....	38
4.1.5	10 PCR CCA + 10 PCR AN	39
4.1.6	10 PCR CCA + 10 PCR AN IRRADIADA.....	40
4.1.7	10 PCR CCA + 10 PCR AM.....	41

4.1.8	10 PCR CCA + 10 PCR AM IRRADIADA	42
4.1.9	10 PCR CCA + 10 PCR PP	43
4.1.10	10 PCR CCA + 10 PCR PP IRRADIADA	44
4.1.11	Discussão dos resultados do teste de tração	45
4.2	Infravermelho	46
4.2.1	10 PCR CCA + 10 PCR AM.....	47
4.2.2	Borracha natural pura	47
4.2.3	Borracha natural (20%) + Luvas (80%).....	48
4.2.4	10 PCR CCA + 10 PCR PP	48
4.2.5	10 PCR CCA + 10 PCR AN	49
4.3	Teste de dureza Shore.....	49
5	Conclusão	51
6	Referências Bibliográficas.....	52

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Cinza da Casca do Arroz

O arroz é um dos principais alimentos utilizados pela população brasileira, fazendo com que o país se destaque entre os maiores produtores mundiais do cereal, como pode ser observado na tabela abaixo de 2005 [16].

Tabela 1: Maiores produtores mundiais de arroz.

Ranking	País	Produção (t)
1º	China	182.055.140
2º	Índia	137.620.000
3º	Indonésia	53.984.590
4º	Bangladesh	39.795.620
5º	Vietnã	35.790.800
6º	Tailândia	29.427.540
7º	União de Mianmar	25.364.000
8º	Filipinas	14.603.010
9º	Brasil	13.192.860
10º	Japão	11.342.000

A casca é o principal subproduto gerado durante as primeiras etapas de beneficiamento do cereal, obtendo-se em média 200 g de casca a cada 1Kg de grão beneficiado. Há alguns anos atrás, a casca de arroz acabava depositada nos fundos de rios e lavouras sem nenhuma utilidade posterior, mas desde então foram descobertas alternativas lucrativas para esse subproduto da produção de arroz.

Devido ao seu alto poder calorífico, aproximadamente 3000Kcal/kg, a casca de arroz passou a ser vastamente utilizada como fonte de energia. No Brasil, é comum a utilização da casca como fonte para obtenção de energia pelas próprias empresas beneficiadoras, que em geral queimam a casca

buscando obter energia para as etapas de secagem ou parbolização dos grãos [9] . Algumas características físicas da casca de arroz estão listadas abaixo.

Tabela 2 : Propriedades da casca de arroz [10].

Parâmetro	Valor/ Descrição
Tamanho	4,5 mm (Diâmetro médio)
Massa unitária	96-160 kg/m ³
Condutividade térmica	3,3 kcal.cm
Poder calorífico	2800 – 3700 kcal/kg

A casca de arroz apresenta composição química média de 20% de sílica, que é transportada do solo para a planta na forma de ácido monossílico , 30% de lignina e 50% de celulose [9]. Tanto a lignina quanto a celulose podem ser removidas através da combustão da casca. Caso a temperatura seja mantida entre 500 e 700⁰C durante a combustão, obtém-se ao final do processo um resíduo com grande teor de sílica altamente reativa em um estado amorfo e microporoso [14].

A cinza da casca de arroz (CCA) gerada após combustão, com temperatura controlada ou não, apresenta em média uma massa de 20% em relação a massa de casca de arroz inicialmente queimada. A qualidade da CCA pode ser avaliada através da superfície específica, tamanho e pureza da partícula. Hoje existem aplicações lucrativas e sustentáveis para a CCA, que há pouco tempo atrás era depositada ilegalmente no fundo dos rios.

O elevado teor de sílica obtido no resíduo proveniente da combustão com temperatura controlada na faixa entre 500 e 700⁰C proporciona grande variedade de aplicações à CCA na construção civil e indústria cerâmica. No caso da construção civil, a CCA pode ser utilizada como agregado em cimentos, concretos e argamassas, enquanto na indústria cerâmica existe aplicação da CCA advinda de combustão com temperatura controlada em porcelanas e isolantes térmicos [9]. Além dessas aplicações, a CCA pode ser utilizada na produção de sílica pura, mulita, carbetos de silício, e como agregado em compostos de borracha natural.

Na produção de sílica pura, a CCA é aquecida para que o carbono, que pode chegar até 15% em massa nesse resíduo, seja eliminado, gerando sílica com 95% de pureza em média. Quando utilizada na produção de carvão de silício, a CCA passa por um processo de pirólise em uma faixa de temperatura que varia entre 1200 e 2000⁰C. A pirólise da CCA é realizada em tubo de grafite na presença de fluxo de argônio para evitar oxidação e aumentar a velocidade de produção de SiC.

A CCA pode ser utilizada também como aditivo em misturas de polietileno de baixa densidade com borracha natural e borracha natural epoxidada [15]. A utilização de CCA como agregado em compostos de borracha natural visa em geral melhorar as propriedades mecânicas do material tais como tensão, alongação e dureza, proporcionando dessa forma melhor desempenho.

As propriedades físicas e químicas da CCA tais como teor de sílica, teor de carbono e superfície específica estão relacionadas aos parâmetros utilizados em sua queima (temperatura, tempo e tipo). A qualidade da CCA, por sua vez, está diretamente relacionada às propriedades físicas e químicas.

A influência da temperatura e tempo de queima é muito maior sobre a estrutura mineralógica da CCA do que em relação à composição química da CCA [9]. As figuras abaixo demonstram a variação da microestrutura da CCA de acordo com o tipo de queima. Pode-se observar que a CCA produzida através da queima em leito fluidizado apresenta uma estrutura porosa, enquanto a CCA obtida através da queima da casca de arroz em forno comum apresenta uma estrutura compacta e granulada devido ao longo tempo no forno [9].

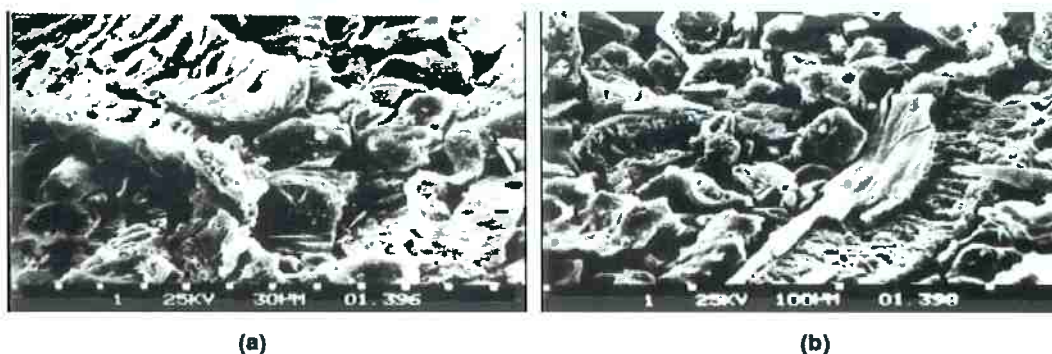


Figura 1: Micrografias da CCA. (a) CCA obtida em forno comum (b) CCA produzida em leite fluidizado.

As CCAs obtidas em altas temperaturas apresentam superfície específica menor em relação às CCAs obtidas com controle de temperatura, devido ao processo de fusão e agregação de partículas observado quando não há controle de temperatura [12]. A pozolanacidade da CCA aumenta para tempos de moagem maiores até um determinado ponto, depois o índice de pozolanacidade tende a diminuir [13].

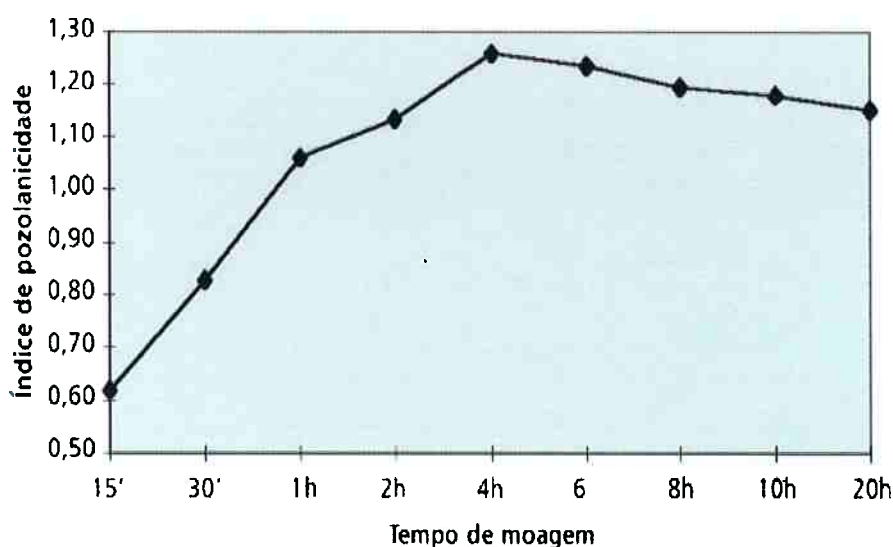


Figura 2: Variação do IAP com o tempo de moagem [13].

1.2 Argila Natural

Argila é definida como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umidecido com água apresenta plasticidade. Em termos de composição química, são materiais compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, chamados de argilominerais [2].

A estrutura dos argilominerais é resultado da combinação de lâminas tetraédricas e octaédricas. Na lâmina tetraédrica o átomo central é o silício, enquanto na octaédrica é o alumínio.

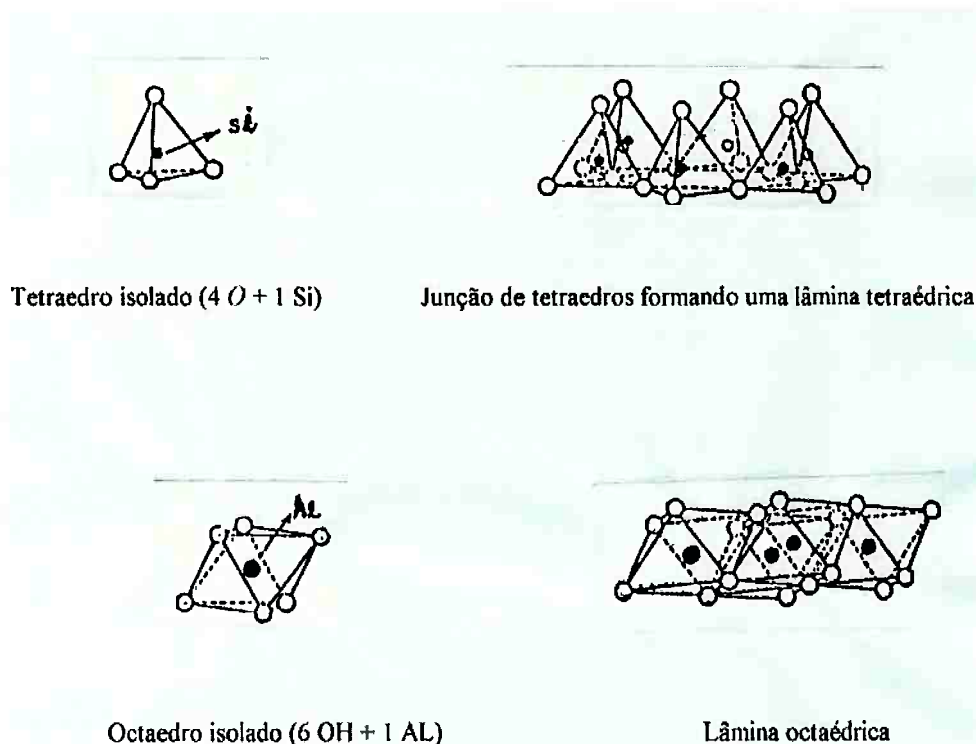


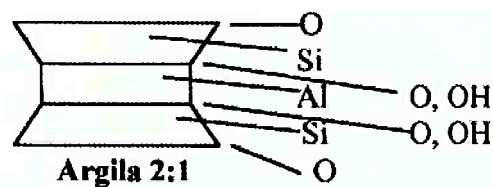
Figura 3 : Unidades estruturais básicas dos argilominerais.

Composição química dos argilominerais mais comuns:

- Caulinita $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
- Montmorilonita $\text{Na}_{0,67}\text{Si}_8(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
- Ilita $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$
- Vermiculita $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3'[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2.4\text{H}_2\text{O}$

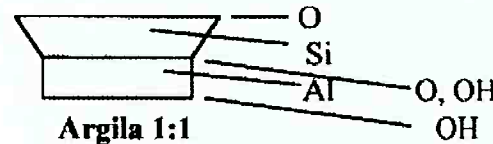
Essa variedade de argilominerais é devida aos diferentes arranjos das lâminas tetraédricas e octaédricas, e as diferenças nas composições químicas. As lâminas octaédricas e tetraédricas se unem através do compartilhamento do oxigênio da lâmina tetraédrica. Assim, na lâmina octaédrica o oxigênio (O) como o grupo (OH) fazem parte dos seis íons que envolvem o cation central (Al). Em geral, as lâminas tetraédricas e octaédricas guardam relações 1:1 ou 2:1. A relação 1:1 indica uma lâmina tetraédrica para uma lâmina octaédrica, enquanto a 2:1 indica 2 lâminas tetraédricas para cada lâmina octaédrica.

Lâminas
tetraédricas
e
octaédricas



Planos iônicos

Lâminas
tetraédricas
e
octaédricas



Planos iônicos

Figura 4 : Esquema indicando planos, lâminas e as camadas dos argilominerais.

Os argilominerais de relação 1:1 entre lâminas tetraédricas e octaédricas apresentam pontes de hidrogênio, não permitindo o alojamento de moléculas de água e cátions entre as camadas. Os argilo minerais de estrutura 2:1 não apresentam pontes de hidrogênio entre as camadas, o que torna possível a incorporação de cátions e moléculas de águas. Dessa forma, os argilominerais 2:1 são denominados expansivos, enquanto os argilo minerais de relação 1:1 são classificados como não-expansivos.

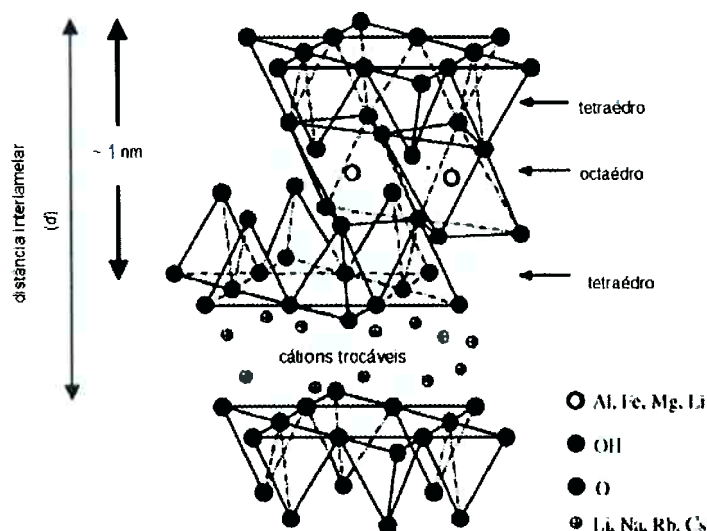


Figura 5 : Estrutura Cristalina dos argilo-minerais 2:1[17].

A espessura interlamelar dos argilominerais de estrutura 2:1 é aproximadamente 10 Å. As lamelas apresentam desequilíbrio de cargas em função das substituições isomórficas que ocorrem entre íons de cargas distintas. A troca de Si^{4+} por Al^{3+} é um exemplo de substituição isomórfica que geraria desequilíbrio de cargas. O excesso de carga negativa ocasionado por tal substituição seria contrabalanceado por cátions alcalino-terrosos ou alcalinos situados na região entre as lamelas [19].

1.3 Pó de pneu

A reciclagem é uma alternativa viável para diminuir a quantidade de lixo despejada no meio ambiente. Os pneus destacam-se como um dos materiais poliméricos mais nocivos devido ao longo tempo de degradação e por terem relação com problemas de saúde pública, como a dengue.

A recauchutagem, regeneração, reciclagem, pirólise, adição em asfaltos, são as maneiras mais comuns de reutilização dos pneus. Uma outra forma de reutilização de pneus é na forma de pó. O pó de pneu é usado como carga em borrachas porque além de melhorar as propriedades mecânicas do material, torna o processamento do material mais fácil [4].

Tabela 3 : Aplicação de pneus velhos [1] .

Pneus inteiros	Pneus picados
Uso na agricultura	Engenharia civil
Barragem para água	Combustível
Proteção para acidentes	Aterros sanitários
Combustível	Pirólise
Conter erosão do solo	Composto para escória
Reuso ou recapeamento	Borracha cortada

1.4 Argila modificada

Argilas como montmorilonita, mica e saponita são largamente usadas como material de enchimento de polímeros, pois apresentam características

únicas de esfoliação e intercalação [7]. Uma prática comum consiste em modificar a superfície da argila afim de alcançar uma melhor interação entre a carga e a matriz polimérica.

A mudança da característica hidrofílica para hidrofóbica entre as lamelas da argila é provocada por trocas de íons de sódio e cálcio por íons alquilamônio, resultando em forças interlamelares mais fracas e maiores distâncias entre as lamelas de argila, o que facilita o processo de incorporação das cadeias poliméricas [8].

As propriedades dos compósitos de argila e polímeros são fortemente dependentes da maneira em que a argila está disposta no polímero. As camadas de argila podem estar aglomeradas, intercaladas ou delaminadas (esfoliadas). A estrutura delaminada (esfoliada) em geral apresenta as melhores propriedades mecânicas, seguida da intercalada e aglomerada.

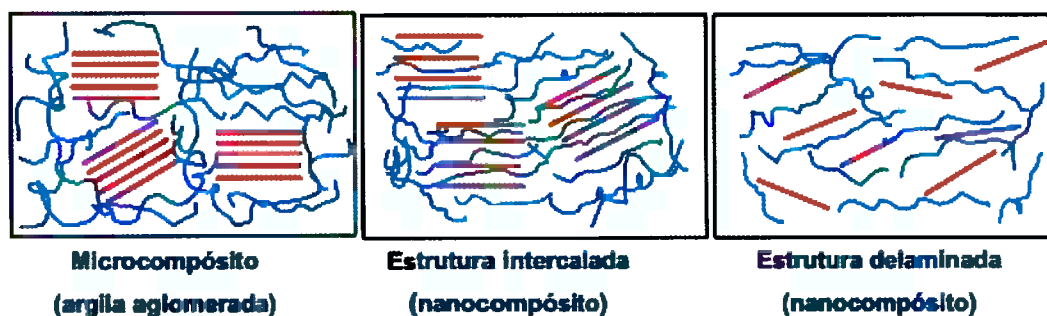


Figura 6 : Representação esquemática das estruturas de compósitos formados por polímeros e argilas.

Pode-se verificar que na estrutura intercalada ocorre uma inserção regular das cadeias do polímero entre as lamelas de argila, originando um arranjo ordenado. Na estrutura delaminada, as lamelas de argila estão aleatoriamente dispersas na matriz polimérica[18].

1.5 Borracha Natural

A borracha natural é um polímero de adição com muitos radicais de isopreno por molécula. Uma cadeia de borracha natural tem em média de 6000 a 15000 átomos de carbono [11].

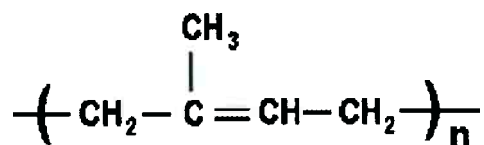


Figura 7 : Formula estrutural da borracha natural.

A borracha natural é obtida inicialmente na forma de Latex da árvore *Hevea Brasiliensis*, conhecida como Seringueira. O Látex extraído, que apresenta composição de aproximadamente 37,5% de borracha e 60% de água, é centrifugado e coagulado através da utilização de ácidos orgânicos, formando uma massa que será posteriormente laminada. Caso o látex não seja imediatamente coagulado após a extração, deve-se adicionar a ele uma solução básica para evitar a coagulação espontânea [20].



Figura 8 : Látex obtido da seringueira (*Hevea Brasiliensis*) .

Cada unidade de isopreno apresenta duas ligações duplas, que podem acomodar outros átomos como cloro e enxofre. A utilização da borracha natural aumentou vertiginosamente quando Charles Goodyear inventou o processo de vulcanização, que confere melhores propriedades mecânicas à borracha. Goodyear patenteou este processo em 1841 [11]. Nesse processo, pressão e

calor são aplicados em determinada composição de borracha com a intenção de obter as propriedades e forma do produto final.

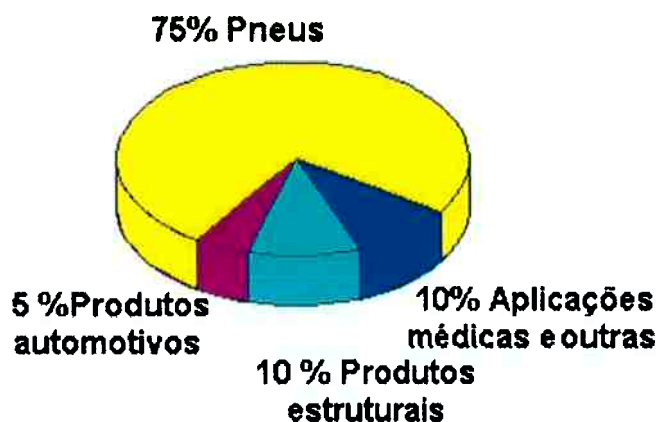


Figura 9 : Aplicação final da borracha natural.

Apesar das ótimas propriedades mecânicas em relação à tração, abrasão e rasgamento, a grande quantidade de ligações duplas presentes na borracha natural, mesmo após a vulcanização, explica a baixa resistência ao envelhecimento apresentada pelo material, que é acentuada por fatores como calor e oxigênio [24].

A borracha natural é uma matéria-prima de extrema importância, sendo essencial para manufatura de mais de 20000 produtos. Junto com aço e petróleo, a borracha natural é considerada um dos alicerces que propiciaram o progresso da humanidade. Após o processo de vulcanização, a borracha pode ser utilizada em pneus, juntas, tubos flexíveis, correias e etc.

Como uma "commodity", o preço da borracha é estabelecido pelo mercado internacional. Dessa forma, o preço da borracha não está diretamente ligado à oferta doméstica do produto. Atualmente a demanda da borracha segue alta e a China figura como maior consumidor mundial [6].

A participação da borracha natural no mercado de borracha aumentou de 30% nos anos 80 para 40% atualmente [3]. A produção nacional tem concentração nos estados de São Paulo (34%), Bahia (15%), Mato Grosso (29%), Espírito Santo (4,7%), Minas Gerais (2,9%) e Goiás (2,4%). O Brasil é

atualmente o 9^o produtor mundial de borracha natural, perdendo para países como Malásia, Indonésia, Índia, Vietnã e China [5].

1.6 Vulcanização

No processo de vulcanização, a estrutura da borracha utilizada como matéria-prima sofre mudanças, passando de uma estrutura de moléculas independentes para uma rede tridimensional em que as moléculas ficam conectadas entre si em diversos pontos ao longo de suas cadeias. O processo de vulcanização foi patenteado por Charles Goodyear em 1841 [11].

Para a ocorrência da vulcanização, é necessário adição de enxofre, que será responsável pelas ligações cruzadas entre as cadeias, calor e pressão [21]. Os parâmetros empregados na vulcanização (temperatura, tempo e pressão) devem ser definidos levando em consideração não apenas a composição da borracha e quantidade de enxofre utilizada, mas também as dimensões da peça de borracha que deseja-se obter. É possível também a realização da vulcanização da borracha a frio, através da utilização de CS₂ (dissulfeto de carbono) e SCl₂ (cloreto de enxofre).

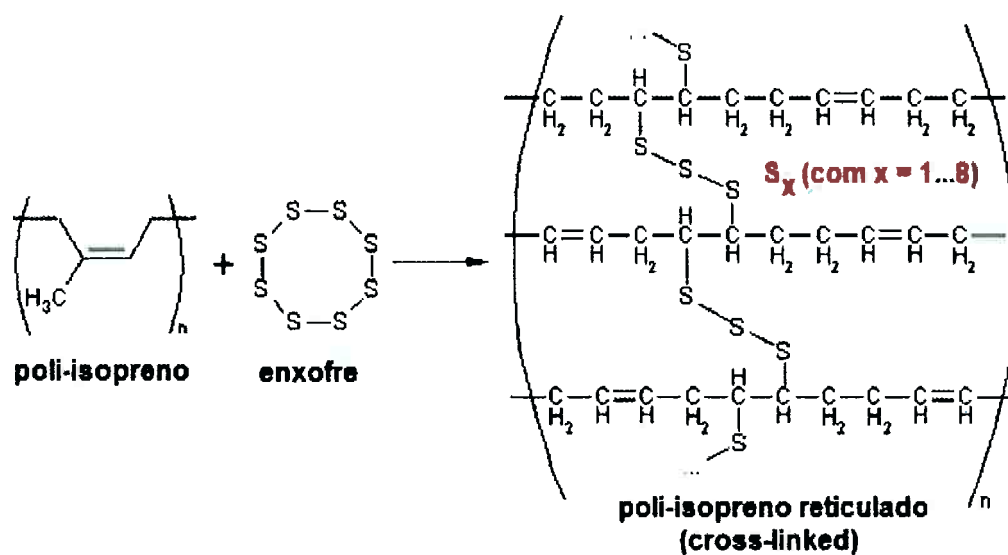
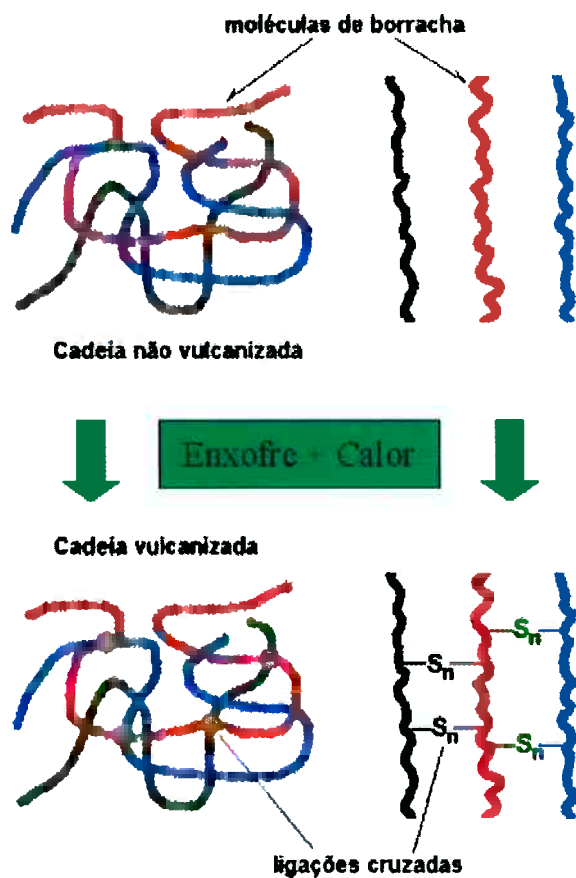


Figura 10 : Representação da reação responsável pela vulcanização.

As ligações cruzadas podem ser divididas em monossulfídricas, dissulfídricas e polissulfídricas. As monossulfídricas ocorrem quando apenas um átomo de enxofre faz a ligação entre duas cadeias de carbono (-C-S-C-), através de duas unidades do monômero isopreno. As dissulfídricas possuem como característica a presença de dois átomos de enxofre ligando duas cadeias de carbono (-C-S₂-C-), através de duas moléculas de isopreno. Para as ligações polissulfídricas, três ou mais átomos de enxofre fazem a ligação entre duas cadeias de carbono (-C-S_x-C-) [11].

Tabela 4 : Energia de ligação para diferentes tipos de ligações cruzadas [11].

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
Monossulfídrica	280
Dissulfídrica	262
Polissulfídrica	<262

Características como tipo, densidade e distribuição das ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização são determinantes nas propriedades que a borracha natural apresentará após o processo[11]. Em geral, a resiliência e a resistência à fluência apresentam valores crescentes com o aumento do número de ligações cruzadas. Compostos de borracha natural, quando bem vulcanizados, apresentam em torno de $5 \cdot 10^{-5}$ mols de ligações cruzadas por grama de borracha, que representa aproximadamente uma média de 1 ligação cruzada para cada 150 unidades de isopreno [11].

A densidade total das ligações cruzadas em um material vulcanizado é dada pela soma das ligações monossulfídricas, dissulfídricas e polissulfídricas:

$$DLC = Mono + Di + Poli$$

Onde, DLC = densidade total das ligações cruzadas

Mono = ligações monossulfídricas

Di = ligações dissulfídricas

Poli = ligações polissulfídricas

Através da utilização de compostos químicos específicos para quebra dos diferentes tipos de sulfeto, é possível obter a densidade total de ligações cruzadas e a participação de cada um dos tipos de ligação (Mono, di e polissulfídrica).

A adição de n-heptano ao material vulcanizado e a pesagem do material antes e depois da adição fornecem a densidade total de ligações cruzadas. Para obter a quantidade de ligações polissulfídricas, adiciona-se uma solução de Propano-2-tiol/piperidina em n-heptano, e realiza-se a pesagem do material antes e após a adição. As ligações dissulfídricas são identificadas através da pesagem do material vulcanizado antes e depois do intumescimento do mesmo com o composto n-hexano-tiol/piperidina. A quantidade de ligações monossulfídricas pode ser obtida após a identificação do total de ligações cruzadas, polissulfídricas e dissulfídricas, utilizando a seguinte relação [11]:

$$\text{Mono} = \text{DLC} - \text{Di} - \text{Poli}$$

Onde, DLC = densidade total das ligações cruzadas

Mono = ligações monossulfídricas

Di = ligações dissulfídricas

Poli = ligações polissulfídricas

Tabela

Tabela 5 : Influência da quantidade de ligações cruzadas nas propriedades do vulcanizado [11].

Propriedades	Comportamento com o aumento das ligações cruzadas
Rigidez	Aumenta
Dureza	Aumenta
Carga de ruptura	Diminui
Resiliência	Aumenta
Entumescimento	Diminui
Fluência	Diminui

Relaxação	Diminui
Resistência à abrasão	Aumenta
Resistência à fadiga	Aumenta
Alongamento	Diminui
Cristalização	Diminui
Transição vítrea	Aumenta

A vulcanização promove três importantes mudanças nas propriedades da borracha:

- Eliminação da plasticidade
- Eliminação da termoplasticidade
- Torna o material insolúvel

Para a vulcanização da borracha, são utilizados agentes vulcanizadores tais como enxofre, peróxidos e óxidos metálicos, além de agentes aceleradores, ativadores ou retardadores, se necessário. Quando são utilizados agentes aceleradores, faz-se necessário o uso de ativadores para que os aceleradores atinjam o seu objetivo. Além de tornarem o processo de vulcanização mais rápido, os aceleradores permitem que o processo ocorra em temperaturas mais baixas, fazendo com que a degradação da borracha seja menos provável. O óxido de zinco e o óxido de magnésio são frequentemente usados como agente ativador, tendo o último destaque em aplicações em borrachas sintéticas de policloropreno (CR).

A evolução do processo de vulcanização pode ser estudada através da curva reométrica, que é obtida submetendo a borracha a solicitações geradas pelo reômetro de torque [25].

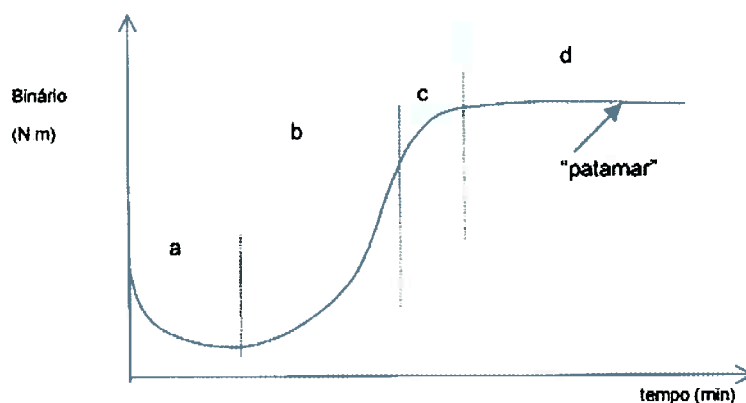


Figura 11: Gráfico do torque imposto pelo reômetro em função do tempo para um processo de vulcanização [25].

Durante a fase identificada com a letra “a”, a borracha exibe comportamento termoplástico, tendo sua viscosidade reduzida devido à ação em conjunto do aquecimento e da cisão macromolecular. A duração dessa etapa pode ser modificada através da adição de aceleradores. A fase “b” corresponde à subcura, caracterizada pelo início do processo de reticulação e de mudanças nas propriedades da borracha.

A etapa “c” é denominada como estágio de cura ótima, caracterizado pelo máximo grau de reticulação atingido pela borracha. A fase de sobrecura “d” é obtida estendendo o tempo de vulcanização para além do tempo de cura ótimo. Nesse estágio o binário passa a praticamente não sofrer mais alterações em seu valor, atingindo um patamar [25].

O estudo da curva reométrica dos compostos de borracha fornecem parâmetros importantes tais como torque mínimo, máximo e tempo ótimo de cura. O tempo ótimo de cura, t_{90} , é definido como o tempo necessário para o torque atingir o valor de 90% do torque máximo.

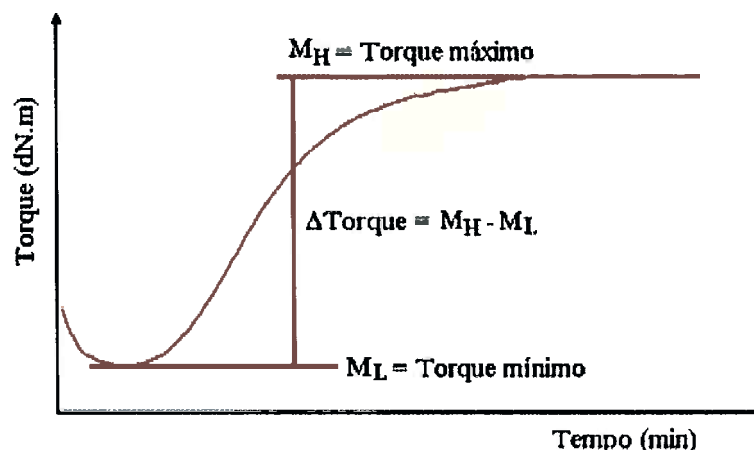


Figura 12 : Figura: Parâmetros no processo de vulcanização.

Assim, o tempo ótimo de cura pode ser estimado graficamente através da curva reométrica de uma dada composição. Basta multiplicar o valor M_H por 0,9 e voltar ao gráfico para obter o tempo correspondente ao valor de $0,9M_H$.

A presença de cargas em composições elastoméricas também é um fator que deve ser levado em conta. Cargas como a sílica influenciam de forma negativa o processo de vulcanização, trazendo a necessidade de adição de novos compostos às formulações, tais como aminas ou glicóis. Dessa maneira, todos os mecanismos das reações que levam à vulcanização são afetados [23].

Neste contexto, estudos envolvendo a influência dessas cargas comerciais assim como de cargas alternativas, as quais tem se mostrado substitutos potenciais para a sílica, sobre a cinética de vulcanização de composições de borracha natural estão sendo conduzidos [23].

1.7 Aceleradores do processo de Vulcanização

Para aplicações industriais, a vulcanização da borracha com uso apenas de enxofre seria inviável devido ao longo tempo necessário para o processo ocorrer. Uma vulcanização em que utiliza-se cerca de PHR de enxofre puro a 140°C , leva aproximadamente 5 horas para ser completada. Assim, faz-se necessário o uso de aceleradores junto com o enxofre para que o processo de vulcanização seja conduzido em escala industrial [11].

De maneira geral, os aceleradores são divididos pela família química a que fazem parte ou pela intensidade como influenciam a velocidade de vulcanização. A tabela abaixo faz a correspondência entre as classificações por família química e por influência na velocidade do processo de vulcanização.

Tabela 6: Classificação dos Aceleradores [22].

Família Química	Exemplos	Abreviatura	Velocidade de vulcanização
Tioureias	Etileno tioureia	ETU	Lenta
	Dibutil tioureia	DBTU	
	Difenil tioureia	DPTU	
Aldeído-amina	Butiraldeído anilina	BAA	Muito rápida
	Hexametenetetramina	HMTA	Lenta
Guanidinas	Difenilguanidina	DPG	Média
	Di-orto-tolilguanidina	DOTG	Média
Ditiocarbamatos	Dietil ditiocarbamato de zinco	ZDEC	Ultra rápida
	Etil fenil ditiocarbamato de zinco	ZEPC	Ultra rápida
Sulfenamidas	N-ciclohexilbenzotiazil sulfenamida	CHBS	Rápida, mas de ação retardada
	N-oxidietilbenzotiazil sulfenamida	NOBS	Rápida, mas de ação retardada
Sulfenimida	N-tert-butil-2-benzotiazol sulfenimida	TBSI	Rápida, mas de ação retardada
Tiazóis	Mercaptobenzotiazol	MBT	Semi-rápida
	Dissulfureto de dibenzotiazilo	MBTS	Semi-rápida, de ação retardada

Tiurames	Dissulfureto de tetrametil tiurame	TMTD	Muito rápida
Xantatos	Xantato de izopropilo e zinco	ZIX	Ultra rápida
Ditiofosfatos	Polissulfureto dialquililo Ditiofosfato	SDT	Média rápida

O gráfico abaixo apresenta as curvas de vulcanização para algumas famílias químicas de aceleradores. Os pontos em que o binário deixa de variar com o tempo, indicam o tempo de vulcanização da borracha para aquele tipo de acelerador.

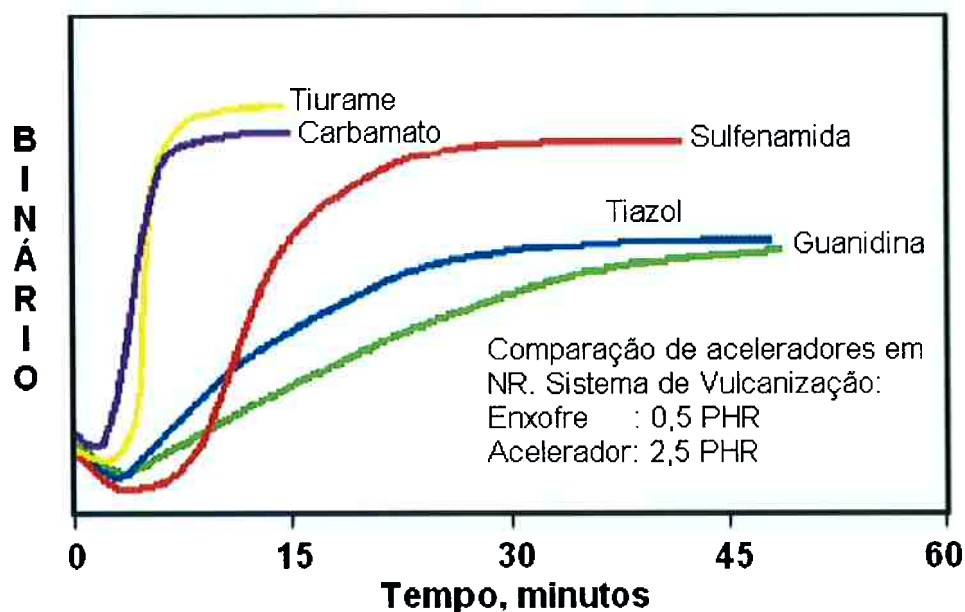


Figura 13 : Gráfico de comparação entre as famílias de aceleradores utilizados na vulcanização da borracha natural [22].

1.8 Irradiação

A irradiação de polímeros é um processo cada vez mais utilizado devido a capacidade de modificação das propriedades dos polímeros, sem geração de resíduos. Propriedades mecânicas, térmicas, resistência à abrasão e resistência a solventes podem ser otimizadas lançando-se mão do processo de irradiação [26].

Um dos efeitos da irradiação é o aumento do grau de reticulação de polímeros, tais como poliestireno, polietileno, borrachas naturais e sintéticas, que garante melhores propriedades mecânicas aos mesmos. Outra mudança gerada pela irradiação é a cisão da cadeia principal [26]. Esse efeito de cisão da cadeia principal é mais frequentemente observado em polímeros 1,1-dissubstituídos como polimetilmetacrilato e poliisobutileno. A borracha natural quando submetida à radiação ionizante apresenta maior tendência de reticulação em relação à cisão da cadeia principal.

1.9 Ensaio de Tração

O teste de tração é largamente utilizado para o levantamento de propriedades básicas relativas à resistência dos materiais. O ensaio ocorre através da aplicação de uma carga crescente uniaxial a um corpo de prova.

Especificações tais como dimensões do corpo de prova e velocidade de deformação são obtidas através da norma ASTM ou ABNT. As extremidades do corpo de prova ficam presas às garras do equipamento que realiza o ensaio.

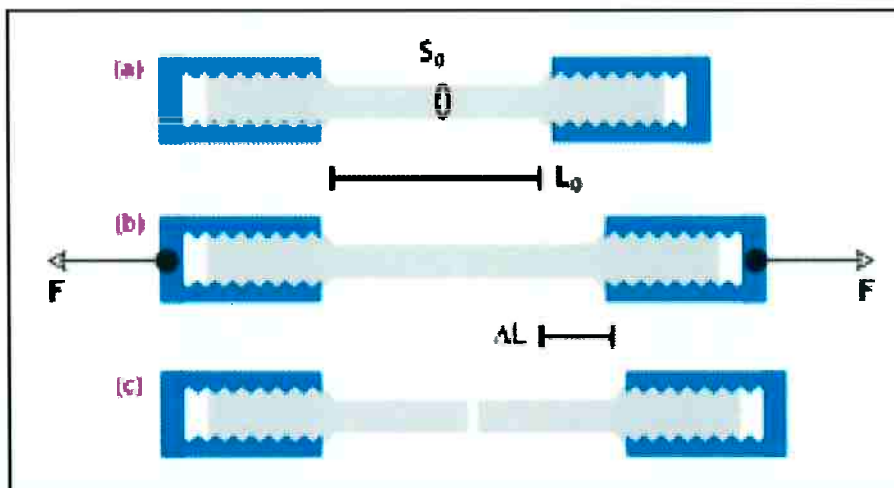


Figura 14 : ilustrativa de um corpo de prova submetido a um ensaio de tração.

A medição de cargas e respectivos alongamentos fornece uma base de dados para o computador ligado à máquina em que o ensaio foi realizado, tornando possível a construção de um gráfico relacionando carga e alongamento.

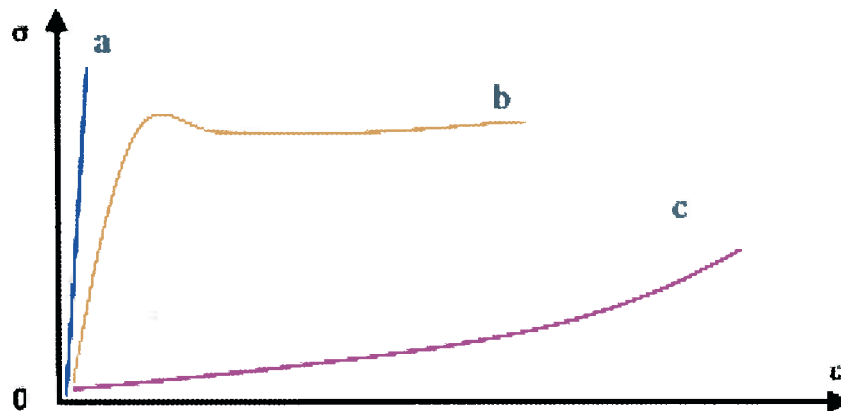


Figura 15 : Curvas Tensão X Deformação para materiais a- frágeis, b-plásticos e c- elastômeros.

Materiais que retornam às dimensões iniciais após o cessamento do esforço mecânico são classificados como elásticos. O trecho entre 0-L da figura abaixo representa a região elástica, isto é, o comprimento do corpo retorna a L_0 caso o esforço mecânico não tenha ultrapassado σ_L antes de cessado.

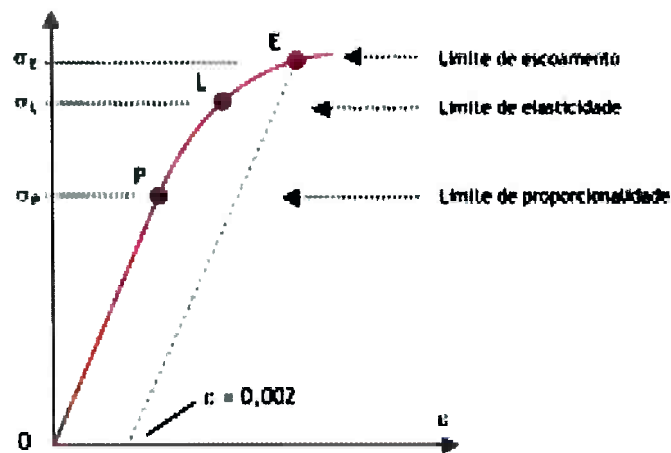


Figura 16: Região elástica de um material.

A partir do ponto L, o material passa a sofrer deformação plástica, ou seja, mesmo com a retirada do esforço mecânico o corpo de prova não retorna às dimensões iniciais.

Após o limite de escoamento σ_L ocorre uma redução significativa da área da seção transversal. A tensão σ_B mostrada abaixo é definida como tensão de resistência à tração do material. A tensão no ponto R é definida como tensão de ruptura.

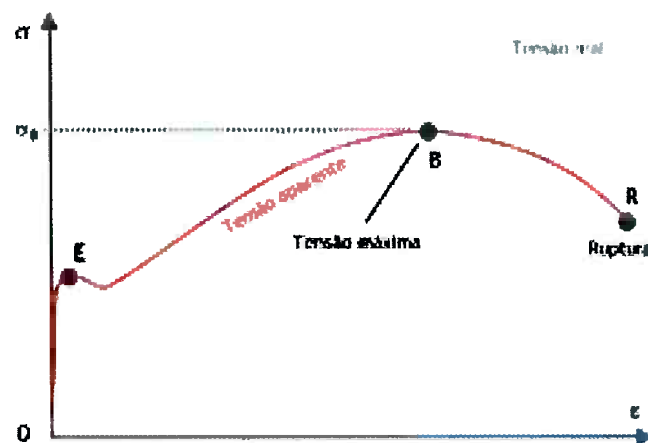


Figura 17: Região plástica.

1.10 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é utilizada na identificação de um composto ou de grupos químicos presentes na amostra. A radiação infravermelha apresenta comprimento de onda entre 4000 e 400cm^{-1} .

Parte da radiação infravermelha que passa pela amostra é absorvida em uma determinada frequência (comprimento de onda) para determinada ligação química, podendo causar variação no momento dipolar da ligação. Essa possível variação no momento dipolar quando detectada identifica determinada ligação química, pois cada ligação química absorve energia de uma frequência específica. A parte da radiação absorvida por uma ligação apresenta a mesma energia da vibração dessa ligação. Cada frequência de absorção presente num espectro corresponde a uma frequência de vibração de uma parte da molécula da amostra [29].

As ligações moleculares podem vibrar de seis maneiras distintas:

1. Deformação axial simétrica (estiramento simétrico)
2. Deformação axial assimétrica (estiramento assimétrico)
3. Deformação angular simétrica no plano (tesoura)
4. Deformação angular simétrica fora do plano("Wagging")
5. Deformação angular assimétrica no plano (balanço)
6. Deformação angular assimétrica fora do plano (Torção)

CO₂
Molécula Linear 3N – 5
3x3(átomos) – 5 = 4 Modos vibracionais

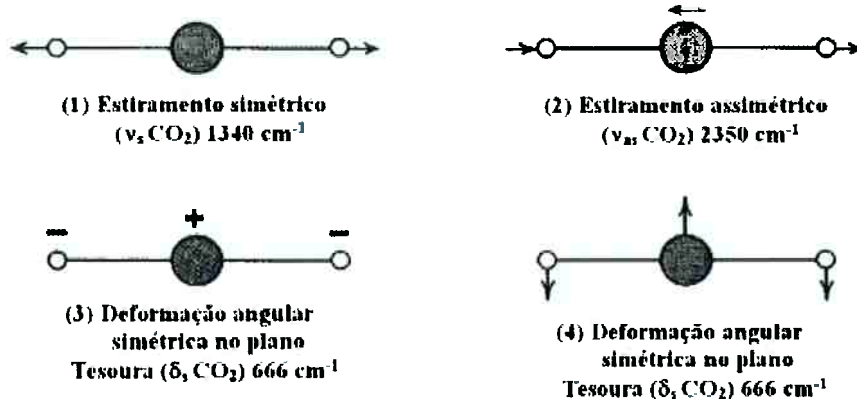


Figura 18: Modos vibracionais da molécula CO₂ [29].

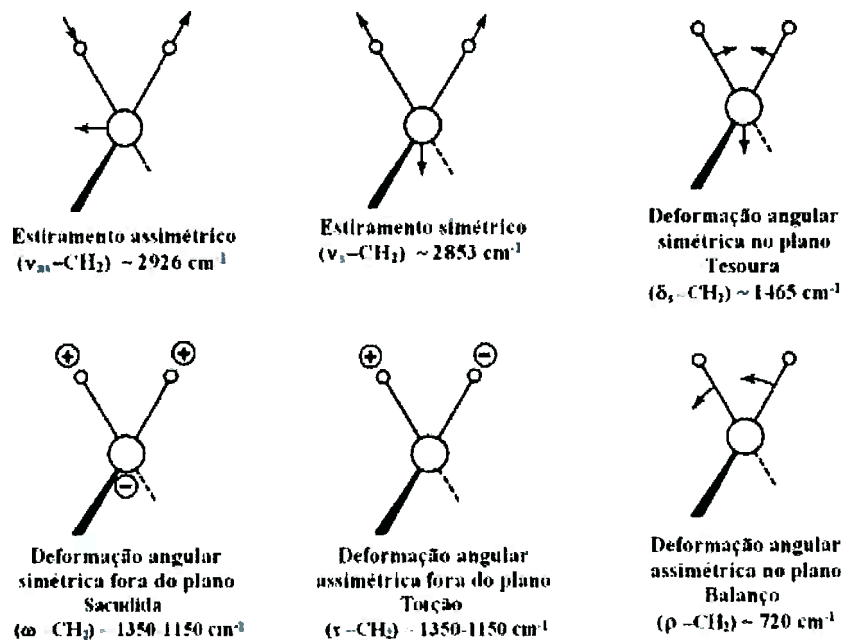


Figura 19: Modo vibracional do grupo -CH₂ [29].

2 Objetivo

Estudar o efeito da adição de cargas e da irradiação nas propriedades mecânicas da borracha natural.

3 Procedimento experimental

3.1 Obtenção das massas

Inicialmente, foram pesados 100 g de borracha natural e o material foi colocado na calandra. Em seguida, com o material ainda na calandra, foram adicionadas as seguintes quantidades das substâncias:

- 3g de MBTS
- 1g de TMTD
- 3g de S
- 2g de ácido esteárico



Figura 20 : Imagem da calandra utilizada no processamento das massas.

Após a passagem pela calandra, o material foi dividido em duas partes de massas iguais, que foram posteriormente colocadas em formas quadradas e levadas uma de cada vez à prensa hidráulica para a confecção de duas mantas .



Figura 21 : imagem da borracha natura sendo processada na calandra.



Figura 22 : Imagem da prensa utilizada para vulcanizar as massas.

A primeira manta confeccionada ficou submetida à carga de 15 toneladas e temperatura de 160°C durante 5 minutos. Foram verificadas bolhas nessa primeira manta e observou-se também que o material não preencheu completamente a forma.

Já a segunda manta, tendo em vista os problemas relatados sobre a primeira, ficou submetida a uma carga de 20 toneladas, temperatura de 160⁰C durante 8 minutos. Essas duas primeiras mantas foram feitas apenas com borracha natural, enxofre, TMTD, MBTS e ácido esteárico, sem qualquer tipo de carga.

Em seguida, foi preparada mais uma massa contendo 80g de luvas de borracha natural e 20g de borracha natural. Essa massa foi processada na calandra e os mesmos aditivos utilizados na primeira manta foram adicionados na mesma quantidade.

Após essa massa composta de 80g de luva de borracha natural e 20g de borracha natural deixar a calandra, o material resultante foi dividido em duas partes, que foram posteriormente levadas à prensa e submetidas a uma carga de 20 toneladas, por cerca de 6 minutos.

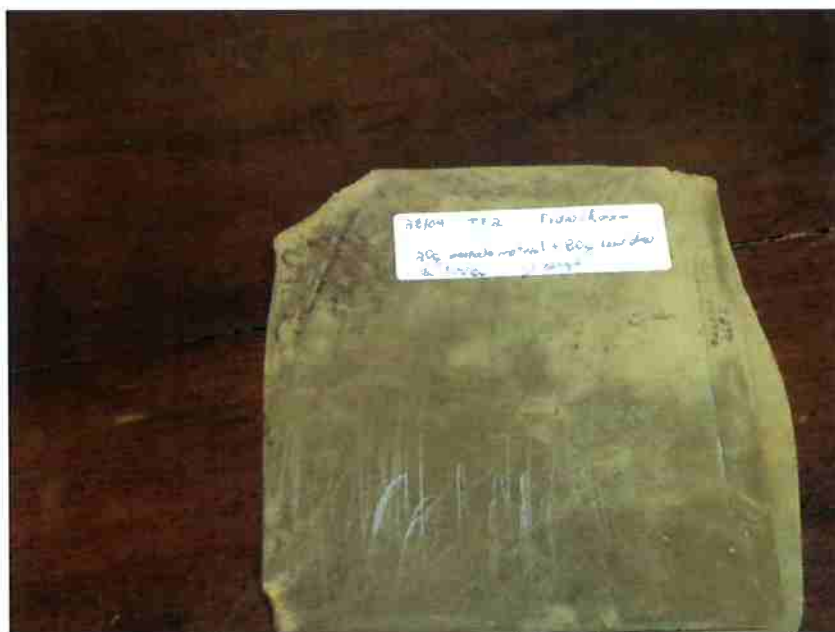


Figura 23 : Imagem de uma das mantas obtidas através da divisão em duas partes da massa inicial composta de 20g de borracha natural e 80g de luva de borracha natural, após passagem pela calandra e prensa. Não foi utilizado nenhum tipo de carga nessa manta.

Após a obtenção dessas quatro mantas, foram feitas 3 massas de 120 g cada, utilizando proporção de 20% de borracha natural para 80% de luvas cirúrgicas, além dos aditivos utilizados nas duas primeiras mantas em mesmas proporções mássicas, com exceção do ácido esteárico, que não foi utilizado

nessas 3 últimas massas de 120 g cada. As luvas cirúrgicas eram recortadas em pedaços para o processamento na calandra junto com a borracha natural.



Figura 24 : Imagem das luvas recortadas antes de serem processadas na calandra.

Contudo, antes da introdução de aditivos (TMTD, enxofre, MBTS) nessas três últimas massas de 120g cada, foram adicionadas diferentes misturas de carga às mesmas, enquanto ainda estavam sendo processadas na calandra. Cada uma dessas massas ficava cerca de 2 min para incorporar as misturas de carga. As misturas de cargas utilizadas nas massas foram:

- 10 PCR CCA + 10PCR AM
- 10PCR CCA + 10PCR PP
- 10PCR CCA + 10PCR AN



Figura 25 : Adição de carga enquanto a massa era processada na calandra. A carga não incorporada que pode ser observada na imagem era recolhida e adicionada outra vez à massa, que estava sendo processada na calandra. O processo foi repetido até que toda a carga fosse incorporada.

Após o material ficar homogêneo indicando a incorporação da mistura de cargas, os aditivos(TMTD, enxofre, MBTS) eram colocados em cada uma das massas e o processo na calandra continuava por cerca de 3 minutos.



Figura 26 : Imagem da massa após incorporação total de 10PCR de PP + 10PCR de AM, antes da introdução dos aditivos.

Ao fim do processo na calandra, as três últimas massas processadas apresentavam o peso de 120g mais o peso das cargas e aditivos introduzidos. Cada uma das 3 massas era dividida em duas massas de pesos iguais, que eram posteriormente levadas à prensa. Dessa forma, foram obtidas mais 6 mantas com 3 misturas de cargas, além das 4 mantas iniciais processadas sem qualquer tipo de carga.

Tabela 7: Composição das massas processadas. Cada massa era cortada em duas metades, que eram levadas à prensa originando duas mantas.

	MBTS	TMTD	Enxofre	Ac estearico	Luvax	Borracha natural
Massa1	3,01	1,07	3,08	2,03	-	100
Massa2	3,03	1,07	3,06	2,03	80,02	20,03
Massa3 (1,2gPP +1,2gCCA)	3,62	1,21	3,60	-	96,01	20,05
Massa4 (1,2gAM+1,2gCCA)	3,63	1,20	3,63	-	96,01	20,05
Massa 5 (1,2gPP +1,2gAM)	3,59	1,20	3,59	-	96,05	20,02



Figura 27 : Metade de uma das massas 120g após a incorporação de 10PCR de CCA + 10PCR de AM e introdução de aditivos após passagem pela calandra; e antes da passagem na prensa.



Figura 28 : Metade de uma das massas de 120g após a incorporação de 10PCR de CCA + 10PCR de AM e introdução de aditivos, e após também passagem pela prensa.

3.2 Obtenção dos corpos de prova

Após a obtenção das 10 mantas, foram extraídos 3 corpos de prova de cada uma das mantas para posterior ensaio mecânico. Nesse processo, utilizou-se o molde abaixo:

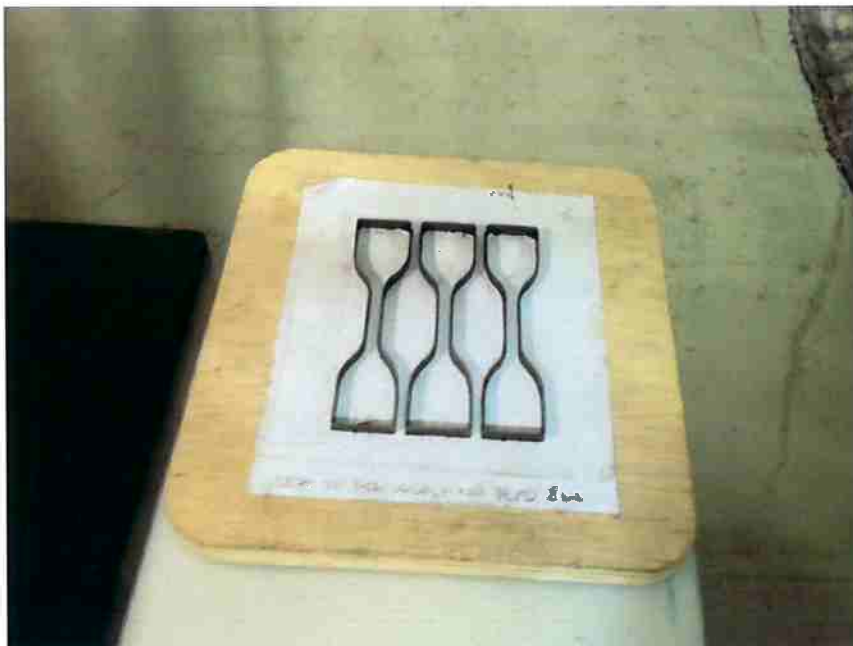


Figura 29 : Imagem do molde utilizado para obtenção dos corpos de prova.

Cada manta era colocada sob o molde e conduzida à prensa, onde o conjunto ficava submetido a uma pressão de 10 MPa. Após a retirada do conjunto da prensa, retiravam-se os corpos de prova no formato desejado.



Figura 30 : Imagem de uma das mantas com composição mássica de luvas (80%) + borracha natural (20%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP após a passagem pela prensa e retirada dos corpos de prova.

Ao fim do processo, foram obtidos 6 corpos de prova para cada uma das composições abaixo:

- Borracha natural
- Borracha natural + luvas
- Borracha natural + luvas +10 PCR CCA + 10PCR AM
- Borracha natural + luvas +10PCR CCA + 10PCR PP
- Borracha natural + luvas10PCR CCA + 10PCR AN

Metade dos corpos de prova obtidos para cada composição foram irradiados. A dose de irradiação usada foi de 100 kGy.

3.3 Teste de Tração

Os corpos de prova obtidos para cada composição foram ensaiados no equipamento da marca Instron, modelo 5567. Seguindo à norma ASTM, a velocidade de movimentação da garra foi estabelecida em 500 mm/min e a distância inicial entre as garras era de 50mm. A célula de carga utilizada apresentava capacidade máxima de solicitação de 1kN.



Figura 31 : Imagem da máquina Instron modelo 5567 utilizada nos testes de tração.

4 Discussão dos resultados

4.1 Ensaio Mecânico de Tração

A seguir, seguem os resultados dos ensaios de tração para as diferentes composições.

4.1.1 Borracha Natural (20%) + Luvas (80%) (sem cargas)

Tabela 8 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%).

	Alongamento na Ruptura (mm)	Carga na ruptura (N)	Resistência à Tração (MPa)
Corpo de prova 1	128,333	39,281	2,834
Corpo de prova 2	159,167	47,786	3,448
Corpo de prova 3	133,333	42,696	3,081

	Alongamento na Ruptura (mm)	Carga na ruptura (N)	Resistência à Tração (MPa)
Média	140,278	43,254	3,121
Máximo	159,167	47,786	3,448
Mínimo	128,333	39,281	2,834
Desvio padrão	16,549	4,280	0,309

BORRACHA NATURAL + LUVA

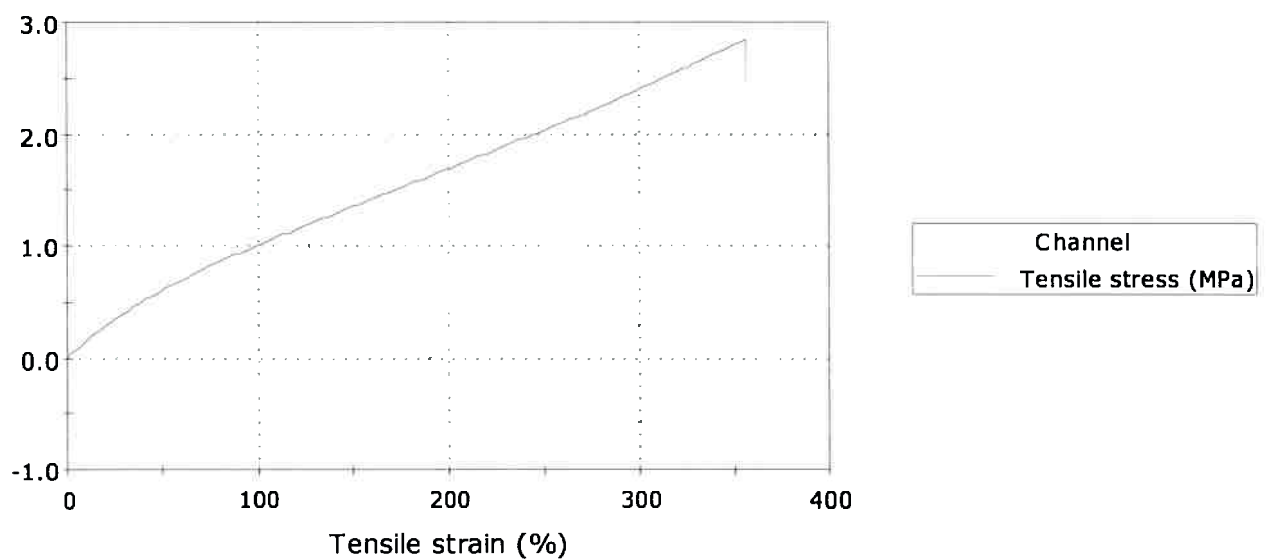


Figura 32 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensalados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%).

4.1.2 Borracha Natural (20%) + Luvas (80%) (sem cargas) IRRADIADA

Tabela 9: Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%). Amostra irradiada.

	Alongamento na ruptura (mm)	Carga na ruptura (Standard) (N)	Resistência à tração (MPa)
Corpo de prova 1	103,333	40,881	2,94959
Corpo de prova 2	100,833	34,633	2,49879
Corpo de prova 3	75,833	32,453	2,34145
Média	93,333	35,989	2,59661
Máximo	103,333	40,881	2,94959
Mínimo	75,833	32,453	2,34145
Desvio padrão	15,20693	4,37489	0,31565

BORRACHA NATURAL + LUVAS (SEM CARGAS) IRRADIADA

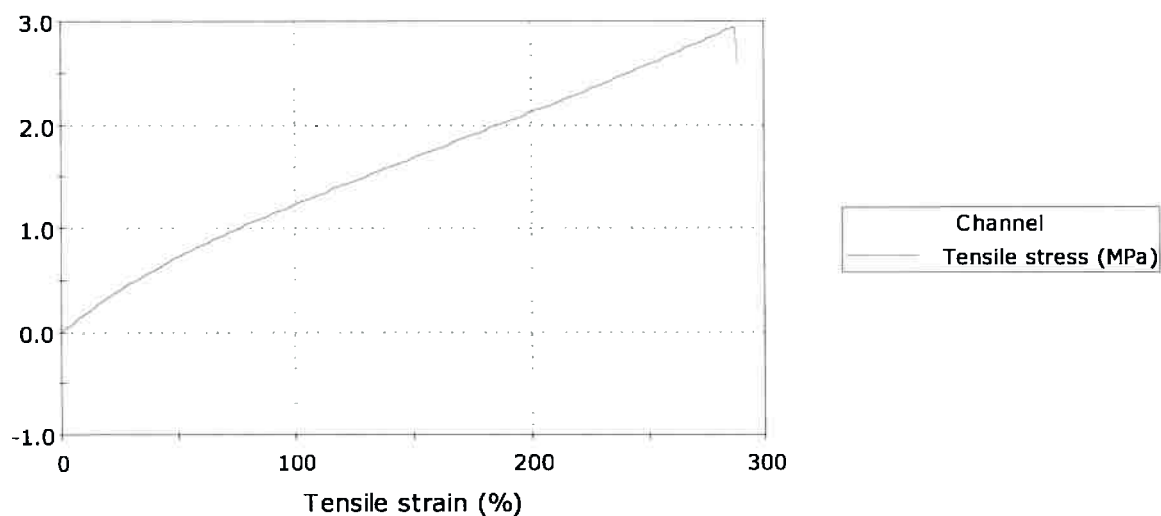


Figura 33 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%). Amostra irradiada.

4.1.3 Borracha Natural Pura (Látex)

Tabela 10 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (100%).

	Alongamento na Ruptura (mm)	Carga na Ruptura (N)	Resistência à Tração (MPa)
Corpo de prova 1	120,000	44,103	3,182
Corpo de prova 2	127,500	43,019	3,104
Média	123,750	43,561	3,143
Máximo	127,500	44,103	3,182
Mínimo	120,000	43,019	3,104
Desvio padrão	5,30336	0,766	0,055

LATEX (BORRACHA NATURAL)

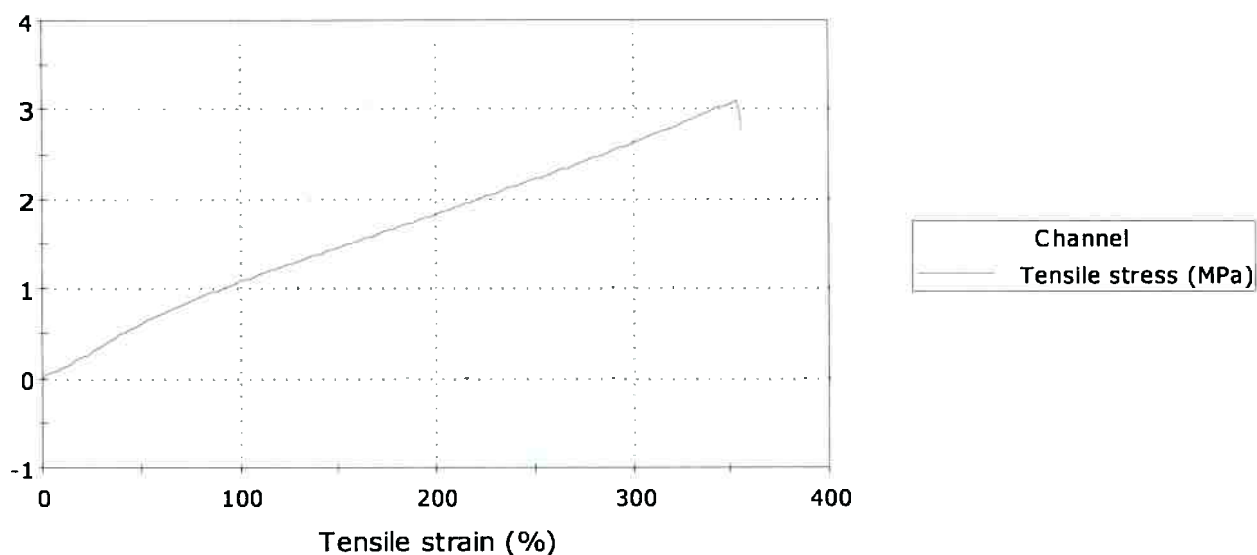


Figura 34 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (100%) .

4.1.4 Borracha Natural Pura (Látex) IRRADIADA

Tabela 11 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (100%). Amostra irradiada.

	Alongamento na ruptura (mm)	Carga na ruptura (N)	Resistência à tração (MPa)
Corpo de prova 1	94,167	37,950	2,73809
Corpo de prova 2	105,833	41,935	3,02559
Corpo de prova 3	120,833	54,556	3,93621
Média	106,944	44,814	3,23330
Máximo	120,833	54,556	3,93621
Mínimo	94,167	37,950	2,73809
Desvio padrão	13,36799	8,66923	0,62549

BORRACHA NATURAL (SEM CARGAS) IRRADIADA

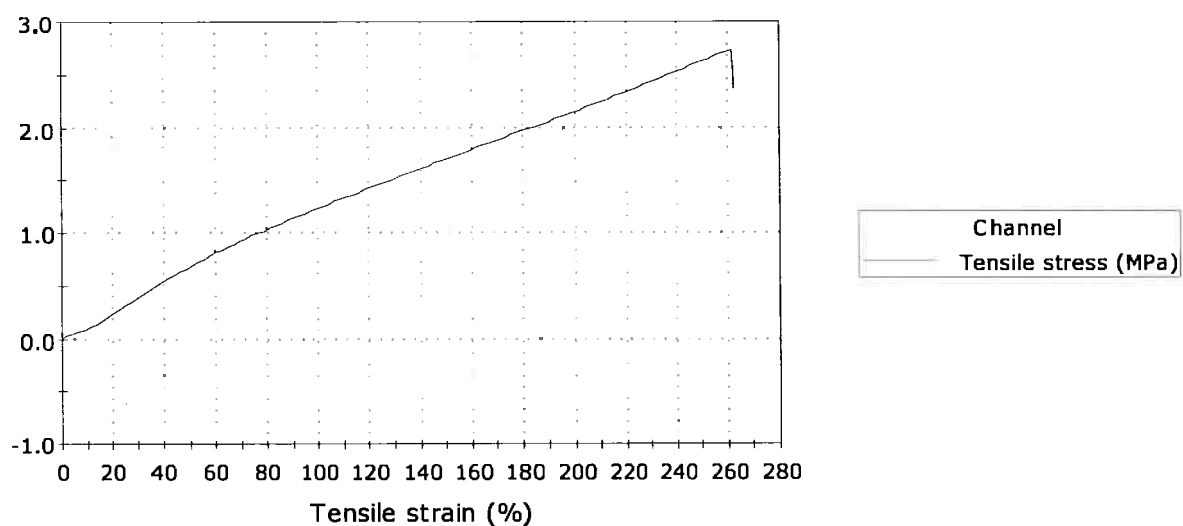


Figura 35 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensalados de composição borracha natural (100%) . Amostra irradiada.

4.1.5 10 PCR CCA + 10 PCR AN

Tabela 12 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN.

	Alongamento na Ruptura (mm)	Carga na Ruptura (N)	Resistência à Tração (MPa)
1	110,833	56,203	4,055
2	120,000	58,881	4,248
3	105,000	57,538	4,151
Média	111,944	57,541	4,152
Máximo	120,000	58,881	4,248
Mínimo	105,000	56,203	4,055
Desvio Padrão	7,561	1,339	0,097

10 PCR CCA + 10 PCR AN

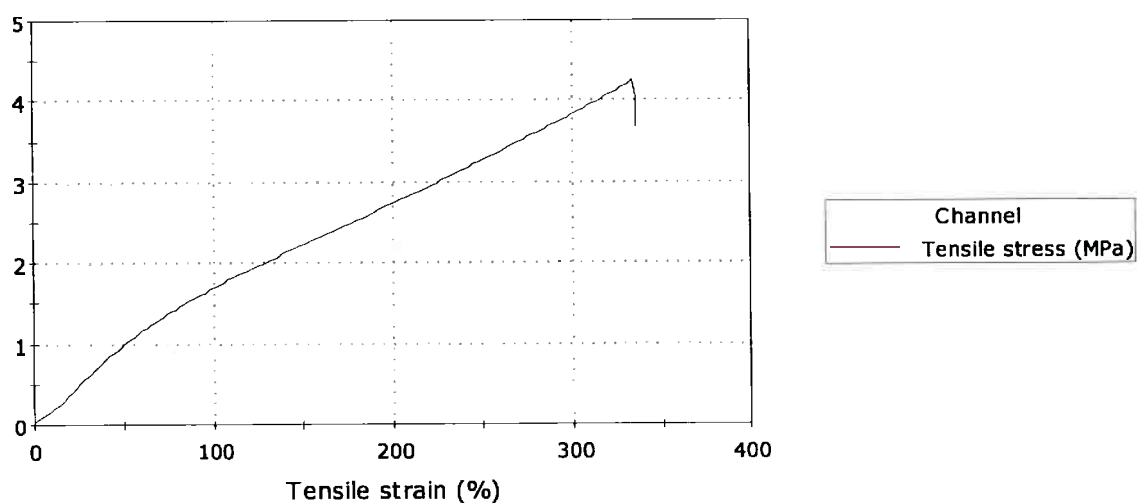


Figura 36 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN.

4.1.6 10 PCR CCA + 10 PCR AN IRRADIADA

Tabela 13 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN. Essa amostra foi irradiada.

	Alongamento na ruptura (mm)	Carga na ruptura (N)	Resistência à tração (MPa)
Corpo de prova 1	88,333	54,420	3,92640
Corpo de prova 2	87,500	58,624	4,22975
Corpo de prova 3	91,667	56,394	4,06886
Média	89,167	56,480	4,07500
Máximo	91,667	58,624	4,22975
Mínimo	87,500	54,420	3,92640
Desvio padrão	2,20469	2,10352	0,15177

10 PCR CCA + 10 PCR AN IRRADIADA

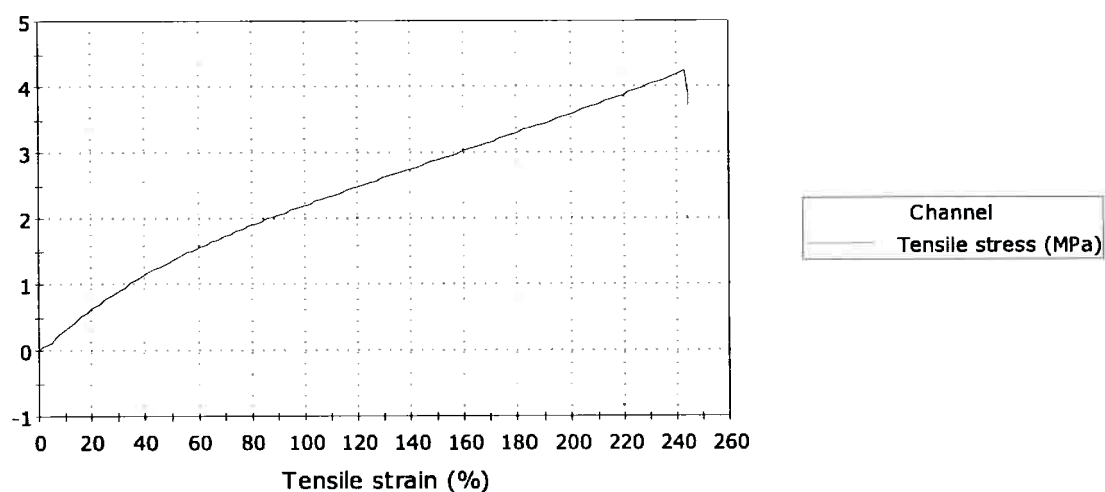


Figura 37 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN. Esse corpo de prova foi irradiado.

4.1.7 10 PCR CCA + 10 PCR AM

Tabela 14 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM.

	Alongamento na Ruptura (mm)	Carga na Ruptura (N)	Resistência à Tração (MPa)
Corpo de prova 1	96,667	73,823	5,326
Corpo de Prova 2	105,833	68,024	4,908
Corpo de Prova 3	101,667	73,673	5,315
Média	101,389	71,840	5,183
Máximo	105,833	73,823	5,326
Mínimo	96,667	68,024	4,908
Desvio Padrão	4,58964	3,305	0,239

10 PCR CCA + 10 PCR AM

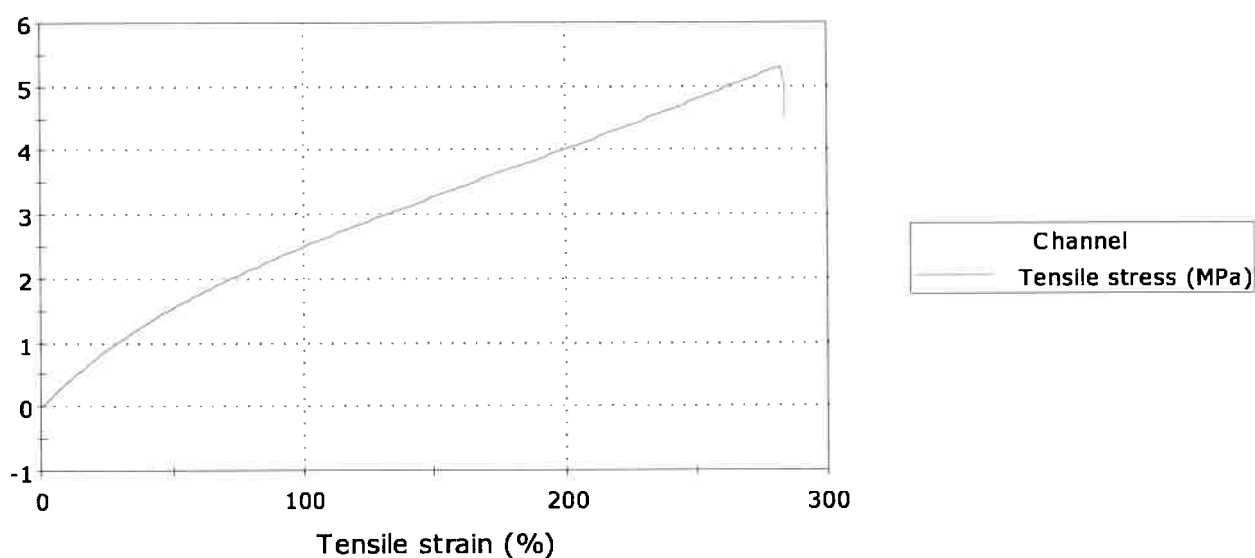


Figura 38 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM.

4.1.8 10 PCR CCA + 10 PCR AM IRRADIADA

Tabela 15: Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM. Amostra irradiada.

	Alongamento na ruptura (mm)	Carga na ruptura (N)	Resistência à tração (MPa)
Corpo de prova 1	79,167	75,693	5,46124
Corpo de prova 2	95,000	70,745	5,10425
Corpo de prova 3	66,667	61,323	4,42449
Média	80,278	69,254	4,99666
Máximo	95,000	75,693	5,46124
Mínimo	66,667	61,323	4,42449
Desvio padrão	14,19933	7,29979	0,52668

10 PCR CCA+ 10 PCR AM IRRADIADA

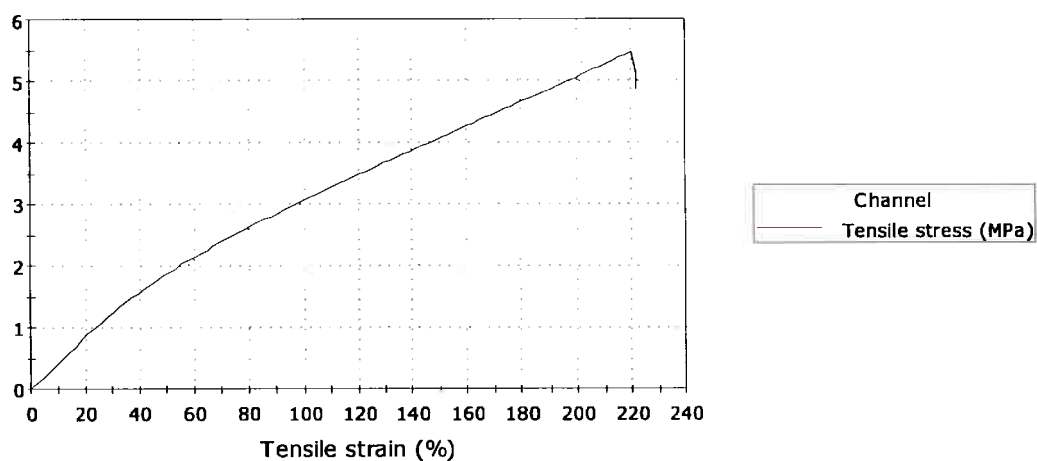


Figura 39 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM. Amostra irradiada.

4.1.9 10 PCR CCA + 10 PCR PP

Tabela 16: Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP.

	Alongamento na Ruptura (mm)	Carga na Ruptura (N)	Resistência à Tração (MPa)
Corpo de Prova 1	146,667	80,274	5,792
Corpo de Prova 2	127,500	66,331	4,786
Corpo de Prova 3	125,833	67,196	4,848
Média	133,333	71,267	5,142
Máximo	146,667	80,274	5,792
Mínimo	125,833	66,331	4,786
Desvio Padrão	11,577	7,812	0,564

10 PCR CCA + 10 PCR PP

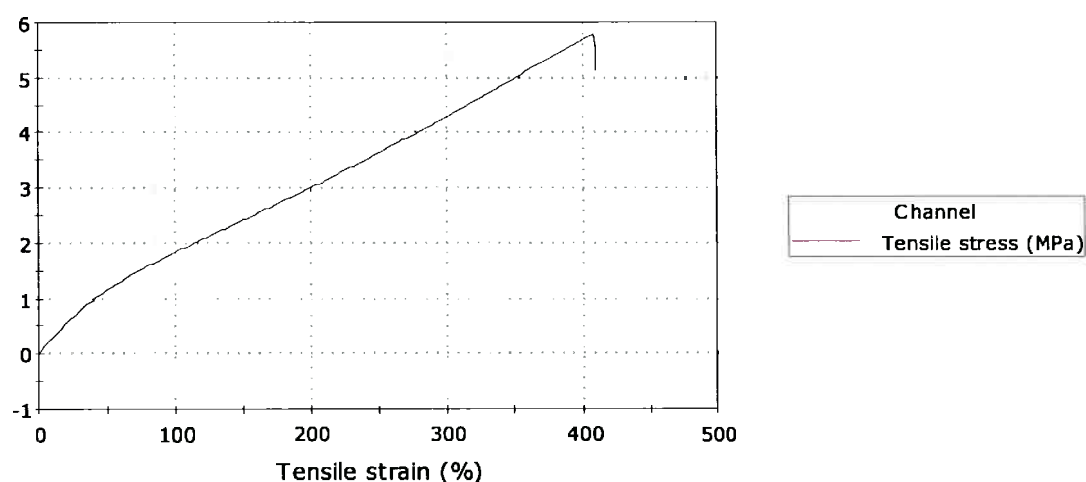


Figura 40 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP.

4.1.10 10 PCR CCA + 10 PCR PP IRRADIADA

Tabela 17 : Valores do ensaio de tração para a composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP. Amostra irradiada.

	Alongamento na ruptura (mm)	Carga na ruptura (N)	Resistência à tração (MPa)
Corpo de prova 1	73,333	54,841	3,95679
Corpo de prova 2	75,000	58,197	4,19895
Corpo de prova 3	73,333	57,181	4,12562
Média	73,889	56,740	4,09378
Máximo	75,000	58,197	4,19895
Mínimo	73,333	54,841	3,95679
Desvio padrão	0,96225	1,72112	0,12418

10 PCR CCA + 10 PCR PP IRRADIADA

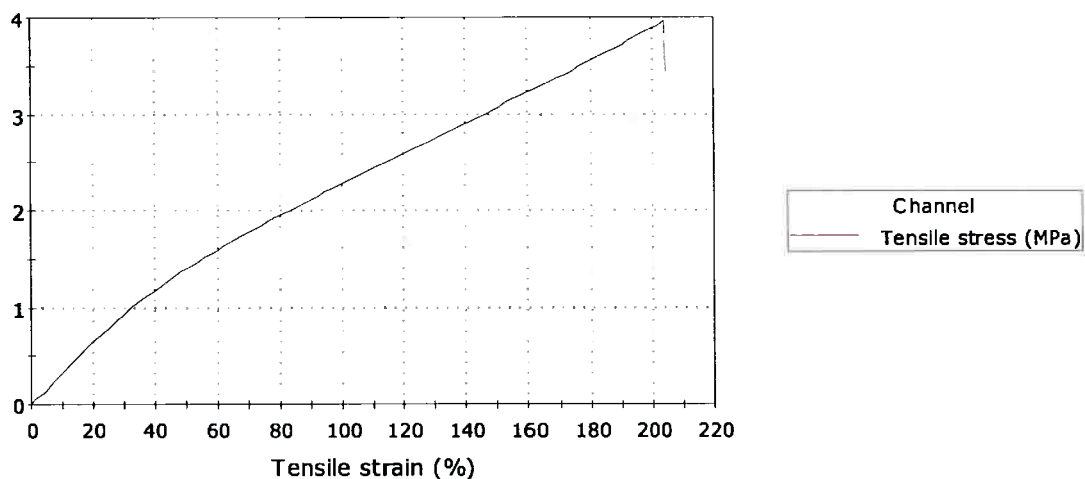


Figura 41 : Gráfico Tensão X Deformação de um dos corpos de prova ensaiados de composição borracha natural (20%) + luvas de látex (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP. Amostra irradiada.

4.1.11 Discussão dos resultados do teste de tração

Para analisar melhor o efeito das cargas e da irradiação nas propriedades deve-se comparar os valores médios de resistência à tração obtido para cada composição.

Tabela 18 : Resistência à tração média das diferentes amostras.

Composição	Resistência à Tração média
1.Borracha pura(látex)	3,121 MPa
2. Borracha pura(látex) IRRADIADA	3,233 MPa
3.Borracha pura (20%) + luvas (80%)	3,143 MPa
4.Borracha pura (20%) + luvas (80%) IRRADIADA	2,597 MPa
5.Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AM	5,315 MPa
6. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AM IRRADIADA.	4,997 MPa
7. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AN.	4,152 MPa
8. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AN IRRADIADA	4,075 MPa
9. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP	5,142 MPa
10. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP IRRADIADA	4,094 MPa

Pode-se verificar que o reaproveitamento de luvas é viável em relação à resistência do material reaproveitado, pois as composições 1 (Borracha natural pura) e 3 (Borracha natural pura 20% + luvas 80%) apresentaram resistência à tração próximas. Dessa forma, verificou-se que o reaproveitamento de luvas como forma de obter borracha natural não produz material com resistência menor, o que poderia limitar o processo.

Como era esperado a composição 5 (10 PCR CCA + 10 PCR AM) apresentou maior resistência à tração em relação à composição 7 (10 PCR CCA + 10PCR AN). A explicação deve-se ao fato de a argila modificada interagir melhor com a borracha, pois apresenta uma maior distância interlamelar em relação à argila natural, permitindo que a borracha fique alojada entre as lamelas [8]. A tabela acima também permite constatar que todas as combinações de carga não irradiadas melhoraram a resistência à tração da borracha.

A irradiação piorou a resistência à tração para todas as composições, com exceção da amostra 1 (borracha natural pura). Nesse caso, a irradiação aumentou a reticulação da amostra, melhorando as propriedades mecânicas. Nas demais amostras, a degradação foi provavelmente responsável pela redução da resistência à tração. Dessa maneira, fica claramente sugerido que compósitos de borracha natural perdem resistência à tração quando irradiados com doses de 100kGy.

Do ponto de vista da sustentabilidade, a reutilização de luvas e cinzas da casca de arroz é extremamente viável. A CCA antigamente era muitas vezes encontrada depositada em fundo de rios e pode-se notar pelos resultados que a sua utilização não piora as propriedades mecânicas da borracha, pelo contrário, nas 3 composições que fez parte nos ensaios melhorou significativamente. Do ponto de vista econômico, é interessante para as empresas que processam arroz, pois terão o resíduo (casca de arroz) recolhido gratuitamente caso não necessitem do mesmo para fornecer energia para o restante do processo de beneficiamento do grão.

4.2 Infravermelho

Seguem os resultados obtidos na análise por infravermelhos de todas as composições estudadas nesse trabalho. As análises de infravermelho foram realizadas nas amostras irradiadas. Contudo, o resultado seria o mesmo para as amostras não irradiadas, pois a irradiação não altera o espectro.

4.2.1 10 PCR CCA + 10 PCR AM

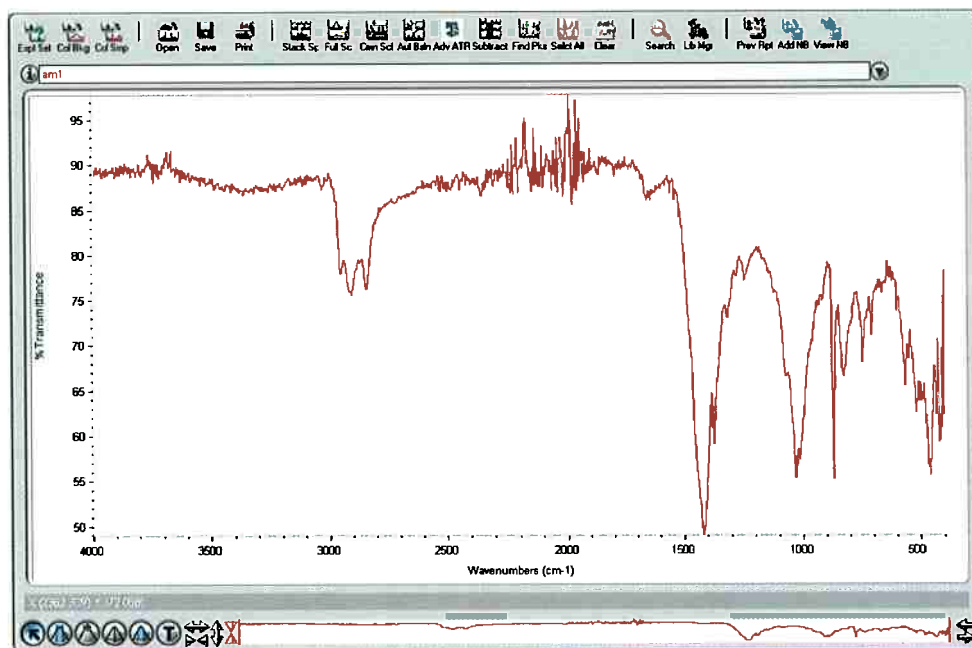


Figura 42 : Análise de infravermelho da amostra composta por borracha natural (20%) + luvas (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AM.

4.2.2 Borracha natural pura

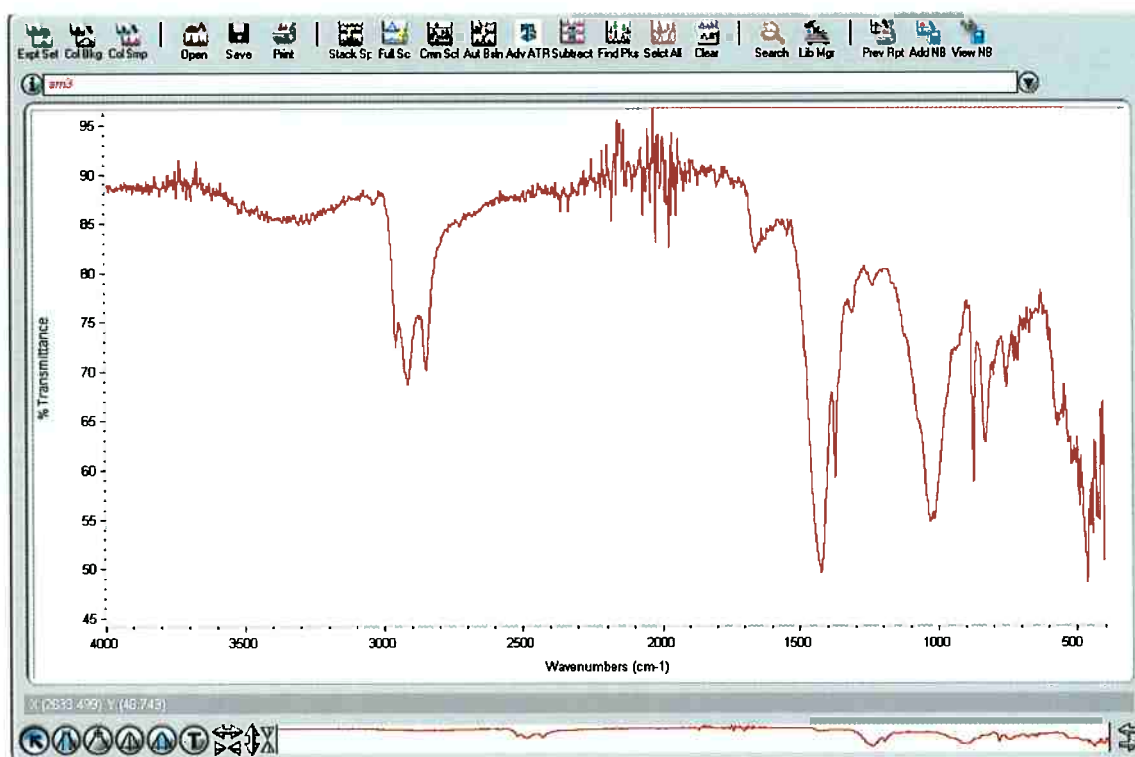


Figura 43 : Análise de infravermelho da amostra composta por borracha natural (100%).

4.2.3 Borracha natural (20%) + Luvas (80%)



Figura 44 : Análise de infravermelho da amostra composta por luvas(80%) + borracha natural (20%).

4.2.4 10 PCR CCA + 10 PCR PP



Figura 45 : Análise de infravermelho da amostra composta por luvas(80%) + borracha natural (20%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP.

4.2.5 10 PCR CCA + 10 PCR AN

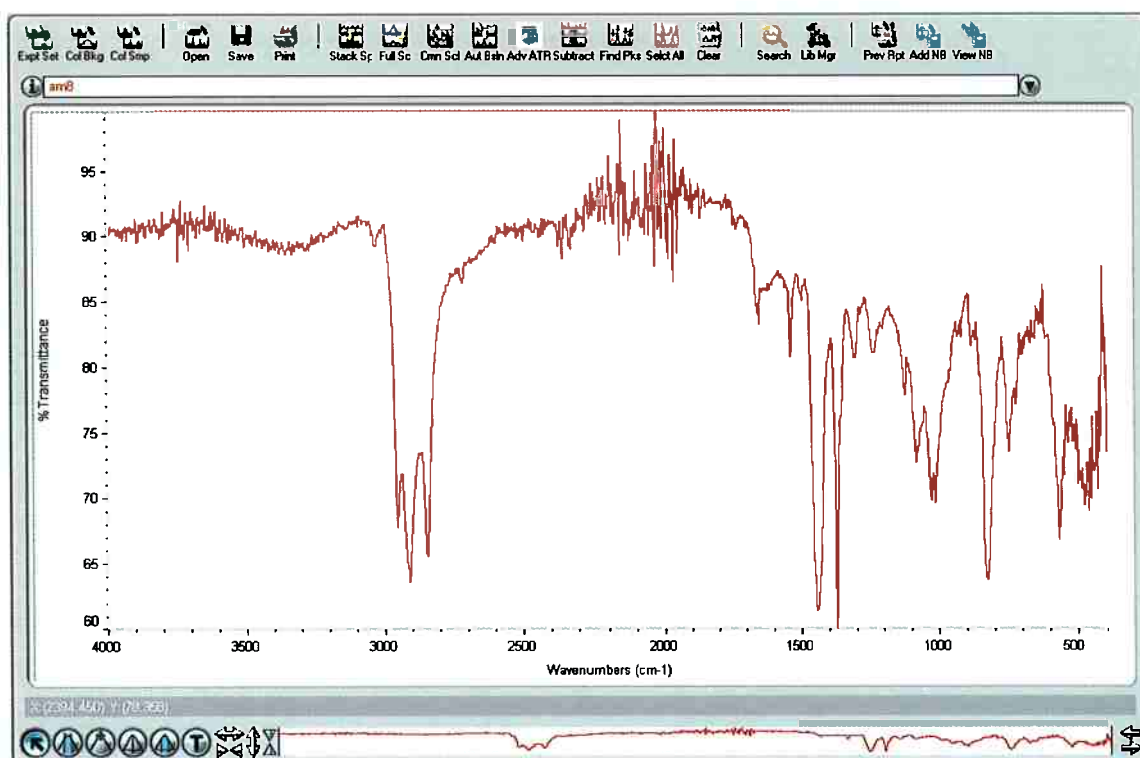


Figura 46 : Análise de Infravermelho da amostra composta por luvas(20%) + borracha natural (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR AN.

A análise por infravermelho não permitiu identificar as cargas, pois todos os picos observados são os da borracha natural. Muito provavelmente os picos relativos às cargas ficaram encobertos pelos picos das ligações da borracha natural, que são facilmente identificados nos resultados. Na região entre 2920 e 2850 cm^{-1} encontra-se o estiramento simétrico e assimétrico do grupo metila.

A região compreendida entre 1450 e 1380 cm^{-1} corresponde a deformação angular assimétrica e simétrica do grupo metila, e o pico para $\lambda = 1540 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado ao estiramento da dupla ligação C=C. A região de $\lambda = 800 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à flexão da ligação C-H.

4.3 Teste de dureza Shore

Foram obtidos os seguintes resultados após a realização dos testes de dureza.

Tabela 19 : Resultado do teste de dureza para as diferentes composições.

Composição	Medida de dureza Shore (Média de 3 medidas por composição)
1.Borracha pura(látex)	43,1
2. Borracha pura(látex) IRRADIADA	41,9
3.Borracha pura (20%) + luvas (80%)	46,4
4.Borracha pura (20%) + luvas (80%) IRRADIADA	44,7
5.Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AM	54,3
6. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AM IRRADIADA.	53,2
7. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AN.	50,8
8. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10PCR CCA + 10PCR AN IRRADIADA	49,7
9. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP	52,3
10. Borracha pura (20%) + luvas (80%) + 10 PCR CCA + 10 PCR PP IRRADIADA	51,6

Pode-se observar que a adição de cargas aumentou a dureza em todas as composições assim como a irradiação provocou a redução da mesma. A composição 5 (10 PCR CCA + 10 PCR AM) apresentou maior dureza em relação a composição 7 (10 PCR CCA + 10 PCR AN), pois a argila modificada apresenta melhor interação com a borracha devido ao fenômeno de intercalação. A distância entre as lamelas é maior na argila modificada em relação à a argila natural em função da troca de íons sódio por alquilamônio,

permitindo que a borracha natural consiga penetração entre as camadas de argila [8].

5 Conclusão

O reaproveitamento de luvas de látex é viável, produzindo material com propriedades mecânicas muito próximas à borracha obtida pelo método convencional. Dessa forma, fica claro que a borracha reprocessada apresenta ampla aplicação, não ficando restrita à aplicações menos nobres, o que é comum para materiais reaproveitados. Do ponto de vista da sustentabilidade, o reaproveitamento de luvas de látex pode exercer um papel importante, pois a demanda de borracha natural em alguns dos últimos anos foi maior em relação à produção. Em 2008, o consumo mundial foi de 10,08 milhões enquanto a produção foi de 10,02 milhões.

Pelos resultados apresentados, a irradiação na dosagem de 100 kGy mostrou-se prejudicial às propriedades mecânicas, causando redução das mesmas para todas as combinações de cargas testadas. A irradiação de 10kGy para compósitos de borracha natural pode ser avaliada em trabalhos futuros.

A CCA na concentração de 10 PCR combinada com AM, AN ou PP na mesma proporção melhorou em mais de 20 % a resistência e dureza em relação à borracha sem cargas. Dessa forma, a utilização da CCA combinada com AM, AN ou PP na proporção de 10 PCR é viável economicamente, pois a CCA é um resíduo praticamente sem valor comercial, o que permitiria uma redução, ainda que pequena, na quantidade de borracha utilizada em produtos comerciais. Do ponto de vista da sustentabilidade, a utilização de CCA em compostos de borracha configura uma ótima solução para um resíduo que há pouco tempo atrás acaba depositado em fundos de rios. Essa mesma linha de raciocínio pode ser seguida para o pó de pneu.

6 Referências Bibliográficas

1. LUND, Herbert F.; **"The Mc Graw Hill Recycling Handbook"**; 1993; Mc Graw Hill; Chapter 18
2. P. Souza Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo (1992) 35. Argila natural
3. Van Beilen, J. B.; Poirier, Y.; Trends Biotechnol. 2007, 25, 522.
4. Adhikari, B.; De, D. & Maiti, S. - Prog. Polym. Sci., **25**, p.909 (2000). (pó de pneu)
5. GAMEIRO, A. H.; SARETTA, C. B. Preços do petróleo puxam os da borracha. Revista Preços Agrícolas, São Paulo, n. 168, p. 29, out./nov. 2000. (orracha natural)
6. PENNACCHIO, H. L. Conjuntura semanal: borracha. CONAB. Disponível em <www.conab.gov.br> acesso em 20/11/2011
7. Mano, E. B. & Mendes, L. C. - *Avaliação das propriedades dos polímeros*, editora Edgard Blucher, SP, Brazil, (1999)
8. Carrado, K. A. - "Applied Clay Science", **17**, p.1-23 (2000).
9. POUEY, M.T.F. Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânico. 2006.320f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
10. HOUSTON, D.F. Rice: Chemistry and Technology. American Association of Cevalal Chemistry, Minnessota, p 301-352, 1972.
11. PINHEIRO, Eduardo Gonçalves – Modelos Numéricos Aplicados à Vulcanização de Pneus. São Paulo, 2001.
12. DELLA, V.P. Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir cinza de casca de arroz. 2001.70f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.
13. PRUDÊNCIO JR, L.R; Santos, S.; DAFICO, D.A. – Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. Coletânea Habitar- vol4, ROCHA, J.C & JOHN, V.M. (ED.). Porto Alegre , 2003. 272p.

14. MEHTA, P.K. & PITT, N.A. **A new process of rice husk utilization**. In: International Conference on the utilization of rice by-products. Valencia, 1977.
15. Ismail, Hanafi, et al. **The effect of multifunctional additive in white rice husk ash filled natural rubber compounds**. European Polymer Journal. Vol.35, 1429-1437, 1999.
16. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations – www.fao.org
17. Ray, S.S.; Okamoto, M.; Progress in Polymer Science and engineering, 28, 1539, 2003.
18. Kaneko, Manuela Lima Queiroz de Andrade. **Compósitos e nanocompósito de sílica/montmorilonita**. Campinas, 2009.
19. Atwood, J.L.; Davie, L.E.D; MacNicol, D.D; Vogtle, F. Layered solids and their intercalation chemistry, vol. 7 Pergamon, New York, 1996.
20. Rippel, M.M.; Bragança F.C. **Borracha Natural e nanocompósitos com argila**. São Paulo, 2009.
21. Bhowmick, A.K.; Hall, M.M.; Benarey, H.A. **Rubber Products Manufacturing Technology**, Marcel Dekker, Inc. 1994.
22. www.ctb.com.pt/page_id=3385
23. Da Costa, H.M.; Aspectos Históricos da Vulcanização em Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº2, p.125-129, 2003.
24. Anjos, Márcia Regina Oliveira Dos – **Avaliação de Borrachas SBR utilizadas em solas de calçados de uso da Marinha do Brasil**. Rio de Janeiro, 2007.
25. <http://www.rubberpedia.com/vulcanizacao/vulcanizacao.php>
26. <http://www.plastico.com.br/revista/pm312/radiacao2.htm>
27. Rúvolo Filho, A. - *"Físico-Química de Filmes de Borracha Clorada"*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil (1986).
28. Marinho, J. R. D. - *"Microestrutura de cis-poliisopreno de Látexes Naturais"*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1992).

29. Haack, Micheli de Souza – Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho dentro do Sistema de Gestão de Qualidade conforme ABNT. Porto Alegre, 2010.