

BARBARA MAZZINI LOUREIRO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE BORRACHA
NATURAL COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

São Paulo

2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

BARBARA MAZZINI LOUREIRO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE BORRACHA
NATURAL COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Trabalho de Formatura em Engenharia de
Materiais do curso de graduação do
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
Orientador: Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches Valera

São Paulo
2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Elizete e Norberto, pelo incentivo e pelo apoio que sempre me deram, sem nunca medir esforços.

Agradeço também aos meus padrinhos, Elda e Marco, por me acolherem e cuidarem tão bem de mim, minha avó Rejane por sua dedicação e todos da minha família pelo amor e apoio.

Agradeço ao meu namorado, Pedro Henrique, pelo companheirismo, compreensão e carinho ao longo de todos os anos e às amigas que mesmo com a distância sempre me apoiaram.

Agradeço à orientadora Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches Valera, por todo o suporte, ensinamentos. Um obrigada especial à Letícia e à Carla, por todo o conhecimento compartilhado, paciência e toda a ajuda nesse trabalho.

Agradeço a todo o corpo docente e funcionários do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo pela sabedoria, disposição e auxílio.

Por fim, agradeço aos amigos da faculdade por todos os bons e maus momentos, anseios e alegrias compartilhados, cuja companhia foi essencial durante os anos.

RESUMO

Nesse trabalho foram preparadas amostras de borracha natural (BN) e do compósito de borracha natural com 7,5 *phr* de nanocelulose (BN 7,5 NC). O método de obtenção dos nanocristais de celulose foi hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico. A nanocelulose foi incorporada à matriz por mistura mecânica do látex com a solução de nanocristais de celulose, seguida por coagulação do látex, neutralização e secagem, mastigação em misturador aberto, adição de aditivos, análise das propriedades reométricas e prensagem. As amostras obtidas foram caracterizadas por análise morfológica e química, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS). As propriedades térmicas foram avaliadas a partir de ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e as propriedades mecânicas por análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaios de tração e de dureza Shore A. As micrografias obtidas por MEV/EDS indicaram a presença de aditivos de vulcanização em escala micrométrica, não sendo possível avaliar a dispersão dos nanocristais de celulose em escala nanométrica. Em relação ao processamento, o compósito apresentou maior torque na etapa inicial, porém, a adição da nanocelulose aumentou a velocidade de vulcanização do material. A análise termogravimétrica mostrou que tanto a fase matriz quanto o compósito seguiram comportamentos semelhantes de degradação térmica. As propriedades dinâmico-mecânicas mostraram um aumento no módulo de armazenamento de 85 % para o compósito a temperatura ambiente, em relação à fase matriz pura. Os valores de módulo de Young aumentaram de 1,87 MPa, fase matriz, para 3,09 MPa, compósito, e a dureza Shore A da fase matriz passou de 35 para 40. A melhoria em propriedades mecânicas pode estar relacionada à restrição da mobilidade das cadeias de borracha natural próximas à nanocelulose e evidenciam a formação de uma dispersão fina e homogênea dos nanocristais de celulose na fase matriz.

Palavras-chave: celulose, nanopartículas, borracha natural, nanocompósitos

ABSTRACT

In this work, samples of natural rubber (BN) and natural rubber composites reinforced with 7.5 phr of nanocellulose (BN 7.5 NC) were prepared. Cellulose nanoparticles were prepared by acid hydrolysis using sulfuric acid. The nanocellulose was incorporated into the matrix by mechanical mixing of the latex and the cellulose nanoparticle solution, followed by latex coagulation, neutralization and drying, mastication in an open mixer, addition of additives, analysis of rheometric properties and pressing. Samples were characterized by morphological and chemical analysis using scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Thermal properties were studied by thermal gravimetric analysis (TGA) and mechanical properties by dynamic-mechanical analysis (DMA), tensile tests and Shore A hardness tests. SEM/EDS micrographs revealed micrometric scale vulcanization additives, and it was not possible to evaluate the nanocrystals of cellulose dispersion at the nanometric scale. In relation to the processing, the composite presented higher torque in the initial stage, however, the addition of the nanocellulose increased the speed of vulcanization of the material. The thermogravimetric analysis showed that both the matrix and the composite phase. The dynamic-mechanical properties showed an increase in the storage modulus of 85 % for the composite at room temperature, relative to the pure matrix phase. Young's modulus values increased from 1.87 MPa, for matrix phase, to 3.09 MPa, for composite, and the Shore A hardness of the matrix phase increased from 35 to 40. The improvement in mechanical properties may be related to the restriction of Mobility of the natural rubber chains close to the nanocellulose and evidence and the formation of a fine and homogeneous dispersion of the cellulose nanocrystals in the matrix phase.

Keywords: cellulose, nanoparticles, natural rubber, nanocomposites

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas químicas do poli-isopreno (Jones et al.[1])	4
Figura 2: Estrutura proposta da coagulação após armazenamento por longo período - "store hardening" (Sakdapipanich et al.[14]).....	7
Figura 3: Curva típica de vulcanização obtida em um ensaio com reômetro de disco oscilatório (Adaptada de Sirqueira et al.[17]).....	12
Figura 4: Ilustração do efeito de reversão na curva de vulcanização da borracha natural (Grison et al.[10]).....	13
Figura 5: Estrutura química básica da unidade da molécula de celulose (Dufresne et al.[22])	15
Figura 6: Ilustração das conversões entre os polimorfismos da celulose[21].....	16
Figura 7: a) Microfibrilas de celulose mostrando regiões cristalinas e vítreas e b) Nanocristais de celulose extraídos após destruição das regiões desordenadas (Correia et al.[23])	18
Figura 8: Fluxograma do método de obtenção dos nanocristais de celulose	26
Figura 9: Aparato para etapa de diálise em que água deionizada corrente permanece em contato com a solução de nanocristais de celulose	28
Figura 10: Etapas da homogeneização 1) Misturador mecânico e 2) Ponteira ultrassônica	29
Figura 11: Fluxograma das etapas previstas para obtenção dos corpos de prova.....	31
Figura 12: Misturador mecânico utilizado na mistura de látex e solução de nanocelulose	32

Figura 13: Etapa de coagulação: 1) Látex e solução de ácido acético e bêquer para coagulação 2) Borracha coagulada 3) Materiais utilizados	33
Figura 14: Etapa de lavagem: bêqueres com água deionizada e borrachas coaguladas	34
Figura 15: Borracha natural pura (esquerda) e borracha com nanocelulose (direita) após a etapa de secagem	34
Figura 16: Estágios do processamento da borracha 1) inicial 2) intermediário 3) final, com formação de filme fino e textura homogênea	35
Figura 17: Aditivos das borrachas: 1) Óxido de zinco 2) Ácido esteárico 3) MBTS 4) TMTD 5) Enxofre.....	36
Figura 18: 1) Acréscimo de aditivos e 2) Processamento até homogeneização	37
Figura 19: Borracha natural com aditivos 1) BN 2) BN 7,5 NC.....	37
Figura 20: Reômetro utilizado.....	38
Figura 21: 1) Prensa hidráulica com aquecimento 2) Molde padrão de 2mm de altura.	38
Figura 22: Amostras obtidas após a prensagem 1) BN 2) BN 7,5 NC	39
Figura 23: Dimensões e formato dos corpos de prova obtidos para o ensaio de tração	39
Figura 24: 1) Ultramicrótomo 2) Câmara criogênica.....	40
Figura 25: Curvas reométricas	43
Figura 26: Micrografias obtida por MEV em aumento de 1.000x para as amostras 1) BN 2) BN7,5 NC	45
Figura 27: Micrografias obtida por MEV em aumento de 10.000x para as amostras 1) BN 2) BN7,5 NC	45

Figura 28: Micrografia e espectro de energia dispersiva das amostras 1) BN 2) BN 7,5 NC	47
Figura 29: Curvas de perda de massa em função da temperatura (TG)	48
Figura 30: Curva da derivada da perda de massa pelo tempo em função da temperatura (DTG)	50
Figura 31: Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura	52
Figura 32: Curvas de tangente de perda (tan delta) em função da temperatura	54
Figura 33: Curvas de tensão em função da deformação.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas da borracha natural vulcanizada (CES EduPack[12])	5
Tabela 2: Composição média do látex não concentrado e concentrado (Fonte: Rippel et al.[11])	8
Tabela 3: Resumo dos tipos de partículas de celulose I. (Moon et al.[22])	19
Tabela 4: Propriedades mecânicas da celulose cristalina e outros materiais de reforço (Moon et al.[22])	20
Tabela 5: Características das matérias primas utilizadas nas amostras de borracha natural pura e compósitos de borracha natural e nanocristais de celulose	24
Tabela 6: Características do látex comercial utilizado, segundo dados do fabricante...	25
Tabela 7: Composição básica utilizada na vulcanização.....	36
Tabela 8: Parâmetros de vulcanização	43
Tabela 9: % em massa final das amostras após ensaio de perda de massa	49
Tabela 10: Temperaturas de início e de máxima degradação das amostras	50
Tabela 11: Módulos de armazenamento das amostras à -100 °C e 25 °C	53
Tabela 12: Temperaturas de pico de tan delta	54
Tabela 13: Propriedades de tração da borracha natural e compósitos de borracha natural com nanocelulose vulcanizados.....	56
Tabela 14: Resultados de dureza e de força	57

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos do trabalho	2
3	Revisão bibliográfica.....	3
3.1	<i>Borracha natural.....</i>	3
3.1.1	Propriedades da borracha natural	4
3.1.2	Látex de borracha natural.....	6
3.1.3	Processo de vulcanização e aditivos	9
3.1.4	Processamento da borracha natural.....	11
3.2	<i>Celulose.....</i>	14
3.2.1	Estrutura química da celulose e seus polimorfismos	15
3.2.2	Nanopartículas de celulose	17
3.2.2.1	Propriedades das nanopartículas de celulose	19
3.2.2.2	Obtenção dos nanocristais de celulose.....	21
3.3	<i>Nanocompósitos de borracha natural e celulose.....</i>	22
4	Materiais e métodos	24
4.1	<i>Materiais.....</i>	24
4.2	<i>Procedimento Experimental.....</i>	25
4.2.1	Obtenção dos nanocristais de celulose	26
4.2.1.1	Hidrólise ácida.....	27
4.2.1.2	Centrifugação.....	27
4.2.1.3	Diálise	27
4.2.1.4	Homogeneização	28
4.2.1.5	Cálculo da concentração de NC na solução	29
4.2.2	Preparação da borracha natural e do compósito de borracha natural com nanocelulose	29
4.2.2.1	Mistura do látex e da nanocelulose.....	31

4.2.2.2 Coagulação	32
4.2.2.3 Lavagem	33
4.2.2.4 Secagem	34
4.2.2.5 Mastigação em misturador aberto e adição de aditivos	35
4.2.2.6 Análise das propriedades reométricas	37
4.2.2.7 Prensagem	38
4.2.3 Caracterização da borracha natural pura e do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose	40
4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	40
4.2.3.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS)	41
4.2.3.3 Análise termogravimétrica	41
4.2.3.4 Análise dinâmico-mecânica	41
4.2.3.5 Ensaio de tração	41
4.2.3.6 Dureza Shore A	42
5 Resultados e discussões	42
5.1 <i>Análise das propriedades reométricas</i>	42
5.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	44
5.3 <i>Espectrometria de raios X por energia dispersiva</i>	46
5.4 <i>Análise termogravimétrica</i>	47
5.5 <i>Análise dinâmico-mecânica</i>	52
5.6 <i>Ensaio de tração</i>	55
5.7 <i>Dureza Shore A</i>	57
6 Conclusões	58
7 Referências Bibliográficas	59

1 INTRODUÇÃO

O esgotamento dos recursos naturais não renováveis e a degradação do meio ambiente que acompanha o desenvolvimento da tecnologia em diversas áreas industriais levaram grandes empresas, governo e sociedade a buscarem alternativas em novos materiais renováveis. É de interesse também que esses materiais apresentem propriedades equivalentes ou mesmo superiores, além de outras vantagens, às dos materiais sintéticos, como menor custo de produção e abundância de matéria-prima.^[1]

A borracha natural é um polímero de alta massa molecular, encontrado na forma de dispersão aquosa de partículas de borracha, conhecida como látex. É um elastômero com propriedades de elasticidade, flexibilidade e resiliência superiores a vários elastômeros sintéticos, utilizado em diversas aplicações na indústria. Entretanto, para uso prático e melhoria das propriedades mecânicas é comum a adição de fases de reforço como o negro de fumo e a sílica, que melhoraram o módulo de elasticidade e a durabilidade do material.^[2]

Observa-se também um aumento na procura por cargas também de origem natural, não derivadas do petróleo, com baixa massa molar e de baixo impacto ambiental para substituírem, ao menos parcialmente, as cargas empregadas na borracha natural. Paralelamente, tem crescido o interesse na preparação de compósitos com adição de cargas em escala nanométrica, que levam ao desenvolvimento de novos materiais e alcançam propriedades relevantes para diversas aplicações. Em relação aos compósitos convencionais com cargas de dimensões micrométricas, o principal diferencial dos nanocompósitos é a maior área superficial da carga, que aumenta a interação interfacial entre a fase reforço e a fase matriz.^[3]

Os nanocristais de celulose aliam alta superfície específica, origem natural, biodegradabilidade, alta cristalinidade e propriedades mecânicas equivalentes ou superiores às das cargas de reforço convencionais. Podem ser obtidos por tratamentos específicos da fibra natural da celulose, como a hidrólise ácida, na qual pode-se isolar regiões altamente cristalinas em meio a uma região amorfada.^[4] São materiais promissores

para serem empregados como reforço em matrizes poliméricas, e os nanocompósitos resultantes, segundo a literatura, apresentam propriedades superiores de resistência mecânica em relação a fase matriz, mesmo quando se utiliza concentrações tão baixas quanto entre 1 e 5 % em massa de nanocristais. [5][6]

Os nanocristais de celulose podem ser obtidos em dispersões aquosas e, dessa forma, a mistura em solução com látex de borracha natural é uma rota viável de dispersão dessa carga na matriz.^[3] Na literatura encontra-se diversos trabalhos que estudam as propriedades nos nanocompósitos de borracha natural e nanocelulose, com variações em relação às fontes de celulose, como fibra de banana^[7], bagaço de cana^[8], microfibras de algodão comercial^[1] e resíduos de bambú^[2].

Este trabalho parte desse contexto e estuda os efeitos da adição de nanocristais de celulose em matriz de borracha natural. Foram avaliadas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do nanocompósito em relação à borracha natural sem adição dessa carga.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de um nanocompósito de nanocristais de celulose em matriz de borracha natural.

Os objetivos específicos podem ser assim resumidos:

- Obtenção de nanopartículas de celulose através da hidrólise ácida com ácido sulfúrico;
- Preparação da borracha natural e do compósito de borracha natural com nanocelulose;
- Caracterização das amostras por análise morfológica e química, além de análise das propriedades térmicas e mecânicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre os materiais utilizados na preparação do nanocompósito: borracha natural e celulose. Também será feita uma breve revisão sobre nanocompósitos de nanocelulose em matriz de borracha natural.

3.1 Borracha natural

A borracha natural é um dos elastômeros mais importantes devido à sua grande versatilidade e aplicabilidade. Possui grande importância econômica e social e foi praticamente a única borracha utilizada até o meio do século XX. Devido à sua alta flexibilidade e baixa rigidez a borracha natural é uma matriz perfeita para estudar o efeito da adição de carga, assunto muito explorado dentro da ciência dos materiais.^[9] É o único elastômero extraído de fonte renovável, todas as demais são borrachas sintéticas, obtidas de derivados do petróleo, em sua maioria.^[10]

Originalmente é derivada da dispersão coloidal, conhecida como látex, encontrada na seiva de algumas plantas.^[2] A mais importante delas é a seringueira, também conhecida como árvore da borracha (*Hevea brasiliensis*).^[9] O látex é constituído por um polímero de alta massa molecular, o poli(cis-isopreno), o qual se trata de um biopolímero, isto é, possui origem na natureza e é um material biodegradável em seu estado natural, desintegrado no solo por micro-organismos específicos.^[8]

Atualmente a borracha natural é usada em 50 mil produtos diferentes como adesivos, luvas, preservativo, tintas, produtos de embalagem, filmes e fitas e os seus compósitos são utilizados principalmente para a fabricação de cordas, mangueiras, cinto e tapetes e suas aplicações continuam em expansão.^{[8][9]} Além disso, a borracha natural continua tendo um papel decisivo em tecnologias já tradicionais, como a fabricação e reciclagem de pneus, que envolve diversas patentes, muitas de propriedade de grandes empresas líderes mundiais.^[11]

3.1.1 Propriedades da borracha natural

Sua estrutura química é formada por cadeias lineares longas com unidades repetitivas isoprénicas, conhecida como poli-isopreno, que pode coexistir nas suas formas estéreo-isométricas *cis* e *trans*, mostradas na Figura 1. A borracha natural extraída da seringueira costuma apresentar apenas o isômero *cis*.

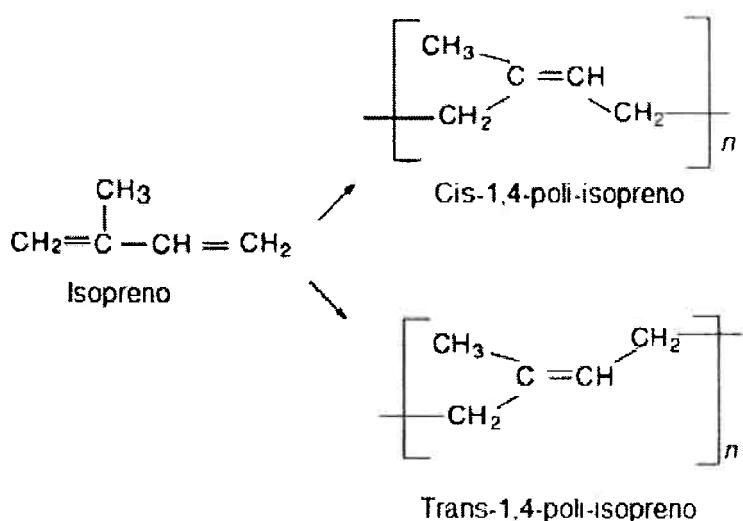


Figura 1: Estruturas químicas do poli-isopreno (Jones et al.^[1])

A borracha natural na sua forma não curada tem baixa resistência, amolece em temperaturas acima da temperatura ambiente, é quebradiça em baixas temperaturas, e possui usos bem limitados. Suas propriedades são melhoradas através da reticulação, um processo químico em que as longas cadeias de moléculas de borracha formam ligações cruzadas. O material que era mole e fraco se torna um produto elástico forte, com alta e reversível deformabilidade, baixa histerese, excelentes propriedades dinâmicas, resistência à fadiga e propriedades mecânicas, devido a cristalização induzida por deformação na sua microestrutura. Após a reticulação (ou vulcanização, quando o agente responsável por formação das ligações cruzadas é o enxofre), a borracha perde sua pegajosidade, se torna insolúvel em solventes e mais resistente ao calor, luz e ao envelhecimento.^[2]

O software CES EduPack de auxílio ao ensino de seleção de materiais fornece valores médios das principais propriedades físicas da borracha natural, sintetizadas na Tabela 1. As informações correspondem à borracha natural reticulada com enxofre, peróxido e bisfenol, produzidas com látex da *Hevea brasiliensis*, com 100 % de cis-poliiopeno e com pequenas concentrações de resíduos proteicos e ácidos.

Tabela 1: Propriedades físicas da borracha natural vulcanizada (CES EduPack^[12])

Propriedades físicas

Densidade (g/cm ³)	9,3 a 9,7
Módulo de Young (MPa)	1,2 a 2,1
Resistência à tração (MPa)	17 a 33,6
Alongamento (%)	600 a 700
Dureza (Shore A)	30 a 45
Tangente Delta	0,7 a 0,13
Temperatura vítreia (°C)	-78 a -63
Temperatura máxima de serviço (°C)	69 a 107

Também é comum a utilização de aditivos, que podem ser materiais orgânicos ou inorgânicos, como a sílica, negro de fumo, argila etc., buscando melhorias na propriedade da borracha vulcanizada. Alguns desses aditivos são utilizados como reforço para melhorar a resistência à tração e à abrasão e para aumentar o módulo de elasticidade, enquanto outros são utilizados apenas para reduzir o custo de produção, denominados de carga de preenchimento.^[1]

Dentre as principais propriedades de interesse para a borracha natural figuram resistência, elasticidade, flexibilidade, resiliência e resistência à abrasão. As propriedades mecânicas da borracha natural são essencialmente melhoradas com a

formação de ligações cruzadas e adição de cargas de reforço, com composições químicas e tamanhos de partícula diversos, para se adequarem à sua aplicação.^[9] E as propriedades esperadas de uma borracha vulcanizada dependerão das características do elastômero, como viscosidade e pureza, assim como dos tipos e cargas adicionados e parâmetros do processo de vulcanização.^[13]

3.1.2 Látex de borracha natural

A borracha é extraída na forma de uma dispersão de coloração branca composta de nanopartículas de poli(cis-isopreno) com diâmetros de ao menos 100 nm. Cerca de 200 espécies de planta fornecem látex de borracha natural, porém 99 % da produção mundial de borracha é extraída da *Hevea brasiliensis*.^[11]

O látex é coletado das seringueiras com auxílio de uma faca especial que faz um corte em forma de espiral em um ângulo aproximado de 30 ° e no ponto mais baixo é inserida uma cânula de metal por onde o látex escorre para pequenos potes. A produção anual de borracha é de 2 kg por árvore, por um período de 25 a 30 anos. Parâmetros como frequência, altura e tempo de coleta do látex afetam tanto a produção como as características do mesmo.^[11]

É necessário estabilizar o látex através de aditivos, evitando assim o processo de coagulação espontânea, no qual há formação de uma fase superior coagulada e uma inferior aquosa e clara. A dispersão é estabilizada por fosfolipídios, carboidratos, proteína e íons metálicos.^[9]

A borracha quando armazenada por um longo período endurece. Este fenômeno é conhecido como “storage hardening”, que envolve a reticulação e ramificação das cadeias de poli-isopreno e a formação do chamado “conteúdo de gel”, que tanto na borracha natural aumentam com o tempo de armazenamento.^[11] O gel formado é facilmente quebrado e revertido, através do processamento de mastigação.^[13]

Sakdapipanich *et al.*^[14] propôs que as proteínas e fosfolípidos nas extremidades de cadeia de moléculas de borracha, em sua forma natural de látex podem interagir com as cadeias e reticular, conforme ilustrado na Figura 2.

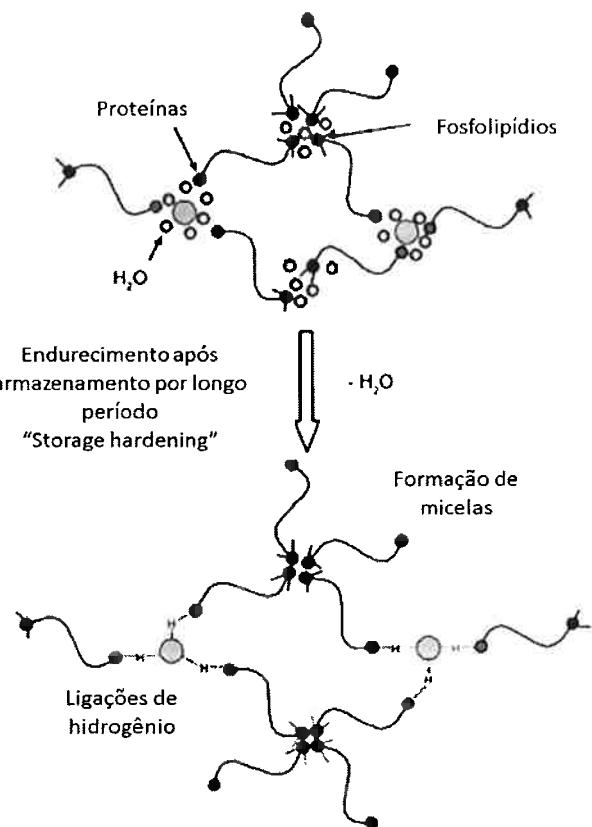


Figura 2: Estrutura proposta da coagulação após armazenamento por longo período - "store hardening" (Sakdapipanich *et al.*^[14])

O conservante do látex mais utilizado é a amônia em uma concentração de 0,7 % em massa, sem necessidade de outros aditivos para armazenagem a longo prazo. Trata-se de um bactericida eficiente, que evita a ação de micro-organismos nas partículas não borracha e atenuam a coagulação. A amônia também inibe a ação de cátions metálicos, aumentando a estabilidade do látex.^[11]

O látex proveniente da seringueira possui diversas substâncias provenientes da extração natural, são diversos elementos químicos em diferentes concentrações que variam com uma série de fatores, tais como: tipo de cultivo, solo, fertilizante utilizado e

processo de extração. Portanto, látex de origens diferentes podem ter composições diferentes e os processos industriais desenvolvidos para um polímero específico podem necessitar de adaptações ao mudar a origem do látex.^[11]

A composição do látex não concentrado encontrado naturalmente na *Hevea brasiliensis* possui os componentes apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição média do látex não concentrado e concentrado (Fonte: Rippel et al.^[11])

<i>Composição</i>	<i>% mássica, no látex recém coletado</i>	<i>% mássica, no látex estabilizado com amônia e centrifugado</i>
Borracha	25-45	59,7
Proteína	1-1,8	1,0
Carboidratos	1-2	0,2
Lipídios neutros	0,4-1,1	2,0
Lipídios polares	0,5-0,6	
Inorgânicos	0,4-0,6	0,4
Aminoácidos, aminas etc.	0,4	-
Água	49-71	36
Amônia	-	0,7

O látex quando concentrado é um produto mais econômico para ser transportado e com qualidades apropriadas para o uso em muitos processos industriais. O processo de secagem ou concentração leva a compactação, deformação e interdifusão das partículas de látex. A secagem melhora gradualmente a homogeneidade e propriedades mecânicas do látex obtido. Na usina de beneficiamento ou mesmo em campo, além da

filtração e concentração, são realizados diversos ajustes, em função das características do produto final.^[9]

A classificação do látex natural varia conforme especificações de concentração de sólidos totais, borracha seca, viscosidade, estabilidade mecânica e alcalinidade, sendo, por exemplo, a do tipo A1 (HA-High amônia), correspondente ao tipo mais utilizado, com uma porcentagem de sólidos de borracha em torno de 60 %.^[15]

3.1.3 Processo de vulcanização e aditivos

A vulcanização da borracha envolve a formação de ligações cruzadas que levam a uma estrutura tridimensional com ligações entre as moléculas do polímero e o agente de vulcanização empregado, sendo essa uma reação química irreversível. O principal agente de reticulação é o enxofre, sendo o processo chamado de vulcanização, porém, outros compostos também podem oferecer reações semelhantes como selênio, telúrio, monocloreto de enxofre, dissulfeto de tiurama e alguns alquifenolsulfetos.^[1]

Para auxiliar o processo de vulcanização é comum também o uso de aditivos como aceleradores e ativadores, que diminuem o tempo ou mesmo a temperatura necessária para que ocorra total vulcanização da borracha.^[1]

Entretanto, as melhores propriedades mecânicas da borracha são obtidas quando a mesma possui menor quantidade de componentes. Quanto maior a quantidade de produtos a ela incorporados menor a sua resistência, resiliência, flexibilidade e elasticidade. Como a borracha natural se degrada facilmente sob o efeito da luz e do calor é interessante também a adição de agentes de proteção como antioxidantes e antiozonantes, que garantem maior durabilidade.^[10]

A vulcanização na borracha natural costuma ser realizada a 145 °C. Em temperaturas superiores a essa a borracha se decompõem e forma um resíduo pegajoso. Para evitar esse problema e poder trabalhar em temperaturas até 150 °C, pode-se adicionar 20 partes de polibutadieno.^[10] Devido à sua alta insaturação, ou seja, sítios

reativos, a borracha natural em relação a outras borrachas necessita de alto teor de enxofre e pouco acelerador para atingir condições ótimas de vulcanização.^[10]

Portanto, as principais cargas básicas adicionadas no processo de vulcanização podem ser classificadas quanto à sua função, e são assim resumidas:

- Agentes de reticulação: estabelecem ligações entre as macromoléculas poliméricas. Na vulcanização as interligações são, em geral, feitas por dois ou mais átomos de enxofre.
- Aceleradores de vulcanização: controlam a reação de modo a obter um índice de reticulação satisfatório, para um tempo e temperatura desejada. Eles são classificados de acordo com a composição química e velocidade de ação.
- Doadores de enxofre: conseguem fazer interligações, substituindo o enxofre entre as macromoléculas. Os principais doadores de enxofre são: dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD); zinco metil ditiocarbamato (ZMDC); zinco butil ditiocarbamato (ZBDC)
- Ativadores de vulcanização: são substâncias que potencializam a ação dos aceleradores e tornam o sistema de aceleração mais efetivo. O ácido esteárico com óxido de zinco são exemplos de ativadores. Ao serem aquecidos, reagem entre si formando estearato de zinco com radicais livres que criam condições para que outras reações ocorram, como a formação de radicais mono, di e polissulfeto, promovendo as ligações de enxofre com o polímero.
- Cargas: as cargas podem trazer diversas melhorias no produto final. São classificadas de acordo com a melhoria oferecida como: cargas que melhoram a resistência ao desgaste por abrasão, cargas retardantes de chama, cargas que melhoram a usinagem, cargas que melhoram a condutividade térmica e cargas que melhoram a resistência à tração, por exemplo.

Existem diversas outras categorias de aditivos que não serão abordadas em detalhe, como agentes de escoamento, auxiliares de processo, desmoldantes, neutralizantes de acidez e plastificantes, que podem ser empregados em função da aplicação do produto e/ou do processamento escolhido.^[10]

3.1.4 Processamento da borracha natural

Os elastômeros, em seu estado natural, possuem características essencialmente plásticas, sendo sensíveis a variações térmicas e solúveis em alguns líquidos orgânicos. Essas propriedades não tornam viável a sua aplicação na maior parte da indústria e produtos manufaturados. Para aplicações industriais a borracha costuma ser submetida ao processo de vulcanização, descrito no item anterior, em que o material adquire elasticidade, dureza e melhoria de outras propriedades físico-químicas.^{[16][10]}

Em um projeto que envolva um produto de borracha são considerados essencialmente o custo de produção, processabilidade, combinações de propriedades mecânicas e químicas do produto final e garantia de durabilidade durante a vida útil do produto. Todos esses fatores estão relacionados basicamente ao processo de formulação e vulcanização, etapas que definem as propriedades da borracha final.^[16]

O processo de formulação é a etapa inicial do processamento, em que se define o polímero utilizado e demais aditivos, de acordo com as propriedades requeridas ao produto, e de acordo com sua aplicação. Desde essa etapa a fluidez do material é um importante parâmetro. Na etapa de moldagem e em processamento por extrusão essa característica se torna ainda mais importante e está relacionada à facilidade do material em preencher o molde, sendo que quanto menos viscoso, mais fácil será.^[16]

Em diversos tipos de borracha a etapa de mastigação é necessária como uma segunda etapa, antes da adição das cargas e outros ingredientes de composição, e realizada normalmente em misturador aberto de cilindros ou internos como o Banbury. Nesse processo, o cisalhamento criado, aliado ao aumento da temperatura, levam a quebra das longas cadeias poliméricas e aumentam a plasticidade do material,

facilitando a mistura. A qualidade da incorporação das cargas e aditivos está diretamente vinculada à queda da viscosidade durante o processamento da mistura.^[13]

A cinética de vulcanização depende de diversos fatores relativos ao processo de vulcanização, que podem ser obtidos através da curva gerada em um reômetro de disco oscilatório. Esse equipamento é um rotor de baixa oscilação, cercado pelo material a ser testado, e encapsulado em uma cavidade com temperatura e pressão controlada. O equipamento gera um gráfico do torque, em função do tempo. A Figura 3 mostra uma curva típica obtida nesse tipo de ensaio.^[16]

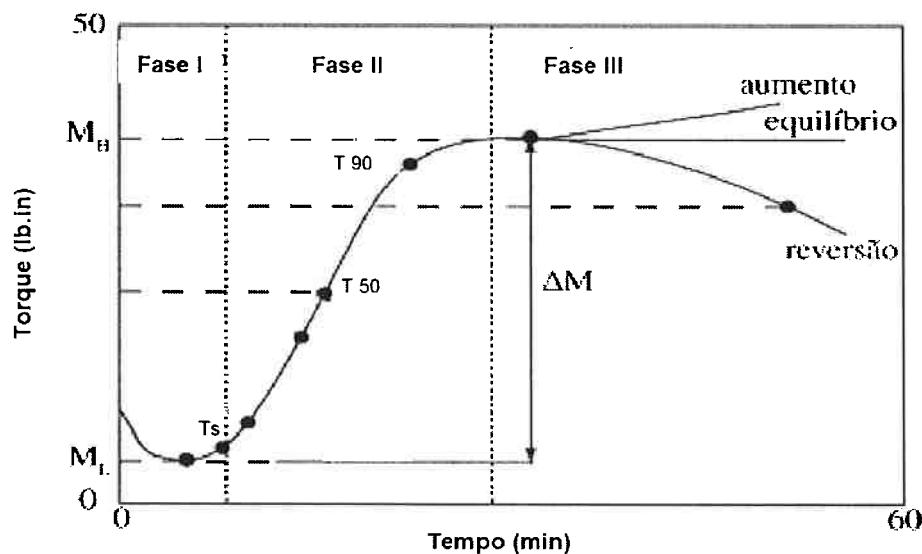


Figura 3: Curva típica de vulcanização obtida em um ensaio com reômetro de disco oscilatório (Adaptada de Sirqueira *et al.*^[17])

Nesse tipo de curva pode-se observar três fases^[16]:

- Fase I: onde ocorre o processamento inicial do composto que possui, essencialmente, comportamento plástico e é a fase que o material apresenta menor viscosidade. Nessa fase iniciam-se as reações com ativadores e aceleradores de reação.
- Fase II: Corresponde ao intervalo de tempo em que ocorre de fato a vulcanização. Ocorre a formação da rede tridimensional e o torque vai de seu valor mínimo ao seu valor máximo.

- Fase III: Dependendo da formulação utilizada e do sistema reticulante, observa-se comportamentos diferentes. Assim como mostrado na figura, o comportamento mais comum é o torque permanecer em um platô. Há também a possibilidade de o material continuar aumentando gradativamente o torque máximo, endurecendo ou mesmo existir perdas em propriedades, fenômeno chamado de reversão.

A reversão é um fenômeno observado na curva de vulcanização da borracha, em que após atingir o torque máximo ele cai para níveis menores, como observado Figura 4. Para impedir tal fenômeno podem ser utilizados produtos antirreversão.^[10] A ocorrência desse fenômeno depende da formulação da borracha e também da temperatura de vulcanização, quanto maior a temperatura maior a possibilidade de ocorrer.^[16]

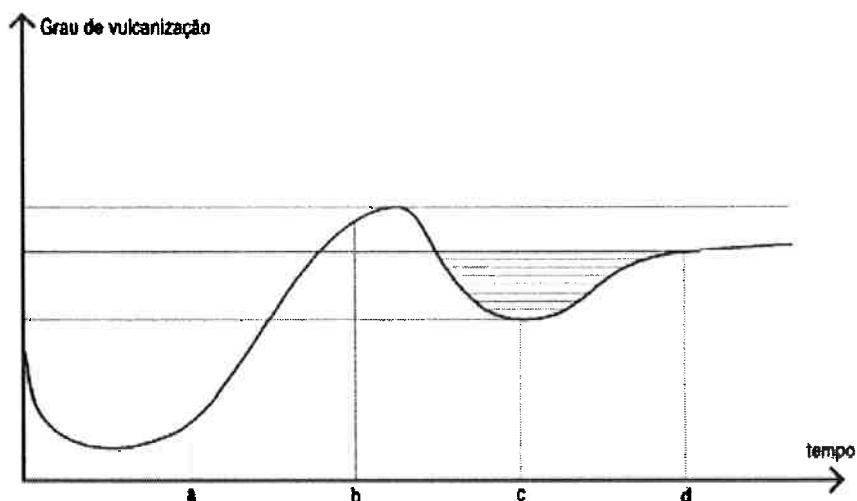


Figura 4: Ilustração do efeito de reversão na curva de vulcanização da borracha natural (Grison et al.^[10])

A norma ASTM D2084^[18] estabelece alguns parâmetros que são obtidos na curva de vulcanização, que traduzem as propriedades da borracha, como:

- Torque mínimo da curva (M_L)
- Tempo de pré-vulcanização (tempo de Scorch- T_s), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 lbf.in

- Tempo de 50 % de vulcanização (T_{50}) = quando se atinge 50 % do torque máximo
- Tempo de 90 % de vulcanização (T_{90}) = quando se atinge 90 % do torque máximo. O tempo de 90 % de vulcanização é o tempo, geralmente, utilizado no processo de vulcanização dos artefatos de borracha
- Torque máximo (M_H)
- Taxa de vulcanização, dada pela diferença entre o torque máximo e o mínimo ($M_H - M_L$).

3.2 Celulose

A utilização de fibras naturais derivadas de recursos renováveis como fase de reforço em compósitos de matriz polimérica proporciona benefícios ambientais, em relação ao uso de matérias-primas abundantes, e baixo custo, comparado com cargas inorgânicas. A possibilidade de utilizar essas cargas despertou interesse na indústria dos polímeros, ganhando espaço nas pesquisas de desenvolvimento de novos materiais. Nesse contexto, a fibra de celulose vem ganhando destaque. ^[19]

A celulose é o polímero natural renovável mais abundante na terra.^[20] Ela é encontrada nas paredes celulares de diversas plantas, principalmente nos troncos, caules e hastes, que são tecidos lenhosos. É um dos mais importantes elementos estruturais em plantas e outros seres vivos como bactérias, fungos e algas, e é biossintetizada diariamente por eles. Estima-se que seja produzida $1,5 \cdot 10^{12}$ toneladas de celulose por ano naturalmente.^[21]

As características mais importantes da madeira e outros materiais lignocelulósicos estão relacionados às suas propriedades mecânicas, em particular à capacidade incomum de possuir alta resistência mecânica aliada a uma alta relação resistência-peso, garantindo flexibilidade necessária em alterações dimensionais. Em todas as espécies de plantas terrestres ou aquáticos, a parede celular primária, formada por celulose, é uma estrutura dinâmica e o seu material constituinte é sintetizado de forma que possa sofrer extensão. ^[21]

Os maiores mercados consumidores de celulose são as indústrias de papel e têxtil.^[21] Essa primeira geração de uso da celulose dá origem a materiais com funcionalidade, flexibilidade e alta resistência mecânica, porém existe uma segunda geração de exploração da celulose. Nesse segundo momento observam-se outros patamares de durabilidade, propriedades e funcionalidades para aplicações de engenharia de alta performance.^[22]

O que se descobriu recentemente foi que é possível isolar as fibras de celulose cristalinas e obter nanocristais com pouquíssimos defeitos na microestrutura e propriedades físicas e químicas interessantes para nanocompósitos.^[20]

3.2.1 Estrutura química da celulose e seus polimorfismos

A estrutura da celulose vem sendo estudada desde o início da ciência dos polímeros. O conhecimento sobre a sua composição e morfologia está ligado historicamente à evolução das técnicas de caracterização como difração de raios X, microscopia eletrônica, espectroscopia por ressonância magnética nuclear, entre outras.^[21]

Sua estrutura básica é composta de unidades de D-glucose ($C_6H_{10}O_5$) ligadas covalentemente por átomos de oxigênio nas posições $\beta-1,4$ ^{[21][20][22]}, formando um homopolissacarídeo linear de alta massa molar, conforme ilustrado na Figura 5.

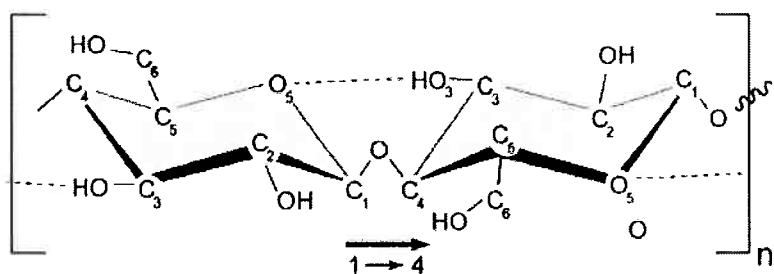


Figura 5: Estrutura química básica da unidade da molécula de celulose (Dufresne *et al.*^[22])

As cadeias de celulose são posicionadas de tal forma que as unidades de repetição formam ligações de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do anel de uma unidade e o C₃ com um grupo hidroxila do próximo anel (ilustradas pela linha pontilhada na Figura 5). As ligações de hidrogênio impedem a rotação livre dos anéis e conferem estabilidade e elevada rigidez axial, além de permitirem as formação das cadeias que originam as fibras elementares da estrutura, que levam a formação de microfibrilas maiores.^{[21][22]}

Os três grupos hidroxilas da unidade e suas ligações de hidrogênios são responsáveis por características bem específicas da celulose, influenciando seu arranjo cristalino e propriedades físicas. É possível que as cadeias se ajustem entre si de forma organizada, levando a uma estrutura cristalina, ou então, que se ajustem de forma amorfada. Dessa forma, dependendo das ligações que se estabelecerem intra ou inter moléculas, diferentes graus de cristalinidade podem ser atingidos levando aos seis polimorfismos da celulose, que podem ser convertidos um no outro, conforme Figura 6.^[21]

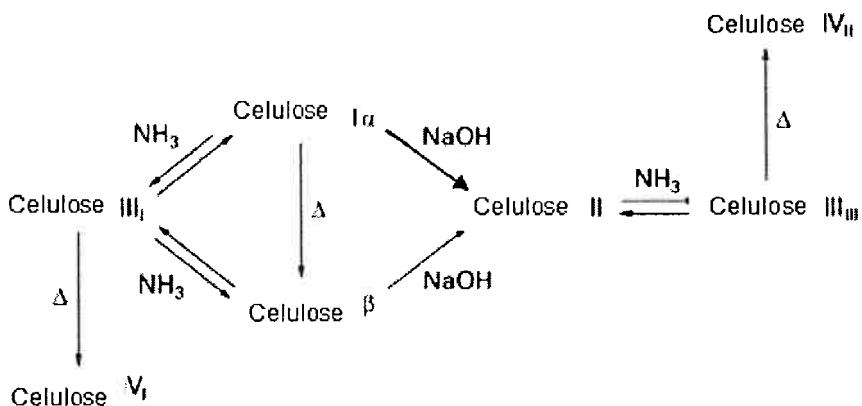


Figura 6: Ilustração das conversões entre os polimorfismos da celulose^[21]

A celulose do tipo I corresponde à celulose nativa, naturalmente produzida por diversos organismos, e é termodinamicamente metaestável, podendo ser convertida a celulose II ou III, como mostrado na Figura 6.^[22] A princípio sua estrutura foi descrita

como uma única estrutura cristalina, mas na verdade foi descoberto a posteriori que existem dois submorfismos que foram denominados I_{α} e I_{β} . A proporção dessas duas estruturas depende da origem da celulose. Enquanto a I_{α} é predominante nas celuloses provenientes de algas e bactérias, a celulose I_{β} é encontrada na maioria das plantas.^[20]

Já a celulose II é a estrutura mais estável e de maior relevância. Ela pode ser produzida por dois processos: regeneração química da celulose I ou através de merceirização, que consiste no tratamento com hidróxido de sódio em solução aquosa. Existem também relatos que algumas bactérias atípicas são capazes de biosintetizar esse polimorfismo. Sua estrutura é monoclinica e é utilizada na produção de papel celofane e de fibras têxteis sintéticas.^{[20][21]}

A celulose III possui estrutura cristalina hexagonal, pode ser obtida através de um tratamento reversível com amônia líquida a partir celuloses I_{α} e I_{β} ou II. Já a celulose IV, com estrutura cristalina ortogonal, pode ser transformada a partir da Celulose III por meio de um tratamento a alta temperatura na presença de glicerol.^[21]

Diversos estudos procuram caracterizar ou mesmo modificar esses polimorfos envolvendo diversas aplicações tecnológicas. Entretanto, a extração da região cristalina da celulose formando, predominantemente, partículas nanométricas é um dos campos de maior interesse.^[23] Estas partículas são utilizadas, na maioria das vezes, em polímeros para o desenvolvimento de nanocompósitos, foco desse estudo.

3.2.2 Nanopartículas de celulose

A celulose é um polímero semicristalino e suas regiões cristalinas, que possuem dimensões nanométricas, originam as nanopartículas de celulose. As propriedades mecânicas da celulose natural estão relacionadas justamente com a característica de ter em parte uma estrutura ordenada (cristalina) e em outra desordenada (amorfa), como ilustrada na Figura 7. Enquanto as cadeias desordenadas contribuem para a flexibilidade e plasticidade, as regiões cristalinas colaboram com a rigidez e elasticidade do material.^[21]

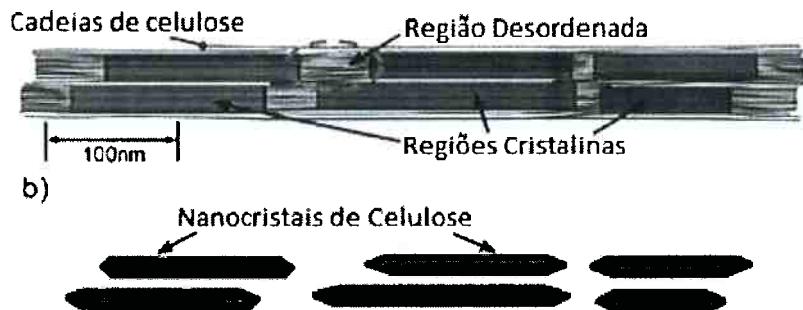


Figura 7: a) Microfibrilas de celulose mostrando regiões cristalinas e vítreas e b) Nanocristais de celulose extraídos após destruição das regiões desordenadas (Correia *et al.*^[23])

Nanopartículas de celulose são, portanto, partículas cristalinas de celulose constituídas por uma de suas dimensões em escala nanométricas. O diâmetro das microfibras pode variar de 2 a 20 nm dependendo da origem e comprimentos de até dezenas de microns.^[6]

A nomenclatura das partículas de celulose não foi padronizada e devido a isto existem diversos termos na literatura para descrever um dado conjunto de partículas de celulose.^[22] Porém, existem tendências atuais em terminologia de utilizar nomenclaturas de acordo com o tamanho das partículas, porcentagem de cristalinidade, morfologia e propriedades das mesmas.^[23]

A Tabela 3 apresenta uma classificação possível, distinguindo cada tipo de partícula por tamanho característico, relação de aspecto, morfologia, cristalinidade, estrutura cristalina e propriedades.

Tabela 3: Resumo dos tipos de partículas de celulose I. (Moon *et al.*^[22])

Tipo da partícula	Comprimento (μm)	Largura (nm)	Altura (nm)	Grau de cristalinidade relativo a celulose (%)
Fibras de madeira ou de plantas	>2.000	20-50 (μm)	20-50 (μm)	43-65
Microcristais	10-50	10-50 (μm)	10-50 (μm)	80-85
Microfibras	0,5-10	10-100	10-100	51-69
Nanofibras	0,5-2	4-20	4-20	-
Nanocristais	0,05-0,6	3-5	3-5	54-88

3.2.2.1 Propriedades das nanopartículas de celulose

A utilização de microfibras de celulose ou nanocristais permite superar as grandes variações nas propriedades que são inerentes aos produtos naturais, uma vez que essas propriedades dependerão de diversos fatores tais como a maturidade, processo de separação, defeitos microscópicos e moleculares, tipo de solo e condições de tempo em que as plantas foram cultivadas.^[21]

Como as microfibras de celulose não possuem dobramentos de cadeias e poucos defeitos em sua estrutura podem ser consideradas uma sequência de monocristais de celulose com regiões amorfas entre eles. O módulo de Young esperado é muito perto do limite teórico para a celulose, e isso que chama atenção para os compósitos com celulose, já que o módulo de Young axial é potencialmente maior que o do aço e parecido ao do Kevlar.^[6] A Tabela 4 compara as propriedades da celulose cristalina com outros materiais comumente utilizados com reforço.

Tabela 4: Propriedades mecânicas da celulose cristalina e outros materiais de reforço (Moon *et al.*^[22])

<i>Material</i>	<i>Resistência à tração (GPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade na direção axial (GPa)</i>
Fibra Kevlar-49	3,5	124–130
Fibra de carbono	1,5-5,5	150–500
Cabo de aço	4,1	210
Nanoplaquetas de argila	-	170
Nanotubos de carbono	11-63	270–950
Nanowhiskers de Boro	2-8	250–360
Celulose Cristalina	7,5-7,7	110–220

Entretanto, há uma compreensão restrita das propriedades mecânicas dos nanocristais de celulose. Diversos fatores contribuem para uma larga distribuição de valores para as propriedades mecânicas na literatura: estrutura cristalina das partículas, porcentagem de cristalinidade, defeitos e métodos utilizados na medição.^[22] Além disso, devido a anisotropia dos nanocristais, haverá diferenças nas propriedades dos cristais em função da direção em relação à estrutura da celulose cristalina.^[23]

Os domínios cristalinos apresentam baixa densidade (aproximadamente 1,59 g/cm³), estabilidade dimensional e habilidade para modificações na sua superfície.^[9] Outras vantagens que podem ser citadas são relacionadas à natureza não abrasiva e não tóxica, biocompatibilidade e biodegradabilidade.^[24]

As propriedades térmicas dos nanocristais dependem da taxa de aquecimento, do tipo de partícula e do tipo de modificação superficial. Tipicamente, o início da degradação química térmica da celulose ocorre entre 200 a 300 °C.^[22] O coeficiente de expansão térmica é estimado em aproximadamente 0,1 ppm K⁻¹, em torno de uma ordem de

magnitude mais baixa do que a maioria dos metais e cerâmicas, e semelhante a outras fibras anisotrópicas, como as fibras de carbono.^[22]

3.2.2.2 Obtenção dos nanocristais de celulose

O isolamento dos nanocristais de celulose, a partir de suas fibras naturais, ocorre em duas etapas. Primeiramente, deve ser feito um pré-tratamento de purificação e homogeneização da fibra de celulose, que para madeira e plantas envolvem a remoção parcial ou completa de partes da matriz como hemicelulose e a lignina e o isolamento total das fibras individuais. Esse processo utiliza soluções orgânicas, hidróxido de sódio e ácidos, realizando o branqueamento das mesmas, com remoção da lignina.^[25]

Em uma segunda fase para obtenção dos nanocristais deve ocorrer o isolamento dos domínios cristalinos da estrutura celulósica.^[25] Para isso, nessa etapa realiza-se o ataque da parte amorfa, sem que a parte cristalina seja atacada, extraíndo-se assim os nanocristais de celulose.^[23] Os processos mais encontrados na literatura são: o método biológico por tratamento enzimático, o método mecânico através do desfibrilamento da celulose e o método químico por meio da hidrólise ácida sendo o mais utilizado para obtenção de nanocristais de celulose.^{[28][25][28]}

O processo de hidrólise ácida da fibra de celulose leva à despolimerização e solubilização da região amorfa e resultam em nanocristais com estruturas de alta cristalinidade.^{[9][29]} A parte amorfa da estrutura que é suscetível ao ataque ácido reage com os íons H⁺ da solução e há liberação de cristais individuais.^[23]

No desenvolvimento de nanocristais de celulose é importante atentar às diferentes fontes de celulose e condições de hidrólise. Sabe-se que diferentes ácidos utilizados levam a diferentes estabilidades dos nanocristais na dispersão coloidal formada devido à presença de diferentes cargas na superfície da nanopartícula.^[24]

Dong *et al.*^[26] estudou o efeito das condições de hidrólise nas propriedades dos nanocristais de celulose e Bondeson *et al.*^[27] estudou a otimização deste processo para produzir uma dispersão aquosa de alto rendimento de nanocristais de celulose. Ambos

mostraram que quando se utiliza como matéria-prima materiais já processados industrialmente, como o papel de celulose de alta pureza, esta etapa de pré-tratamento não é necessária, uma vez que os mesmos já passaram pelo branqueamento no processo de fabricação.

A utilização de ácido sulfúrico gera uma dispersão mais homogênea e com pouca aglomeração, pois os nanocristais são ligadas à grupos sulfonados, com carga negativa, que causam repulsão eletrostática entre as partículas.^[23] Esses grupos são responsáveis pela redução da estabilidade térmica pois, normalmente, um maior teor de grupos sulfonados levam a uma diminuição da temperatura de degradação térmica da celulose.^[24]

Quando usado ácido clorídrico no lugar de ácido sulfúrico na hidrólise, a estabilidade térmica dos nanocristais pode melhorar, porém há maior tendência de formar aglomerados devido à ausência de forças eletrostáticas de repulsão entre as partículas cristalinas, levando à formação de uma dispersão coloidal instável.^[24]

Após o ataque ácido a solução deve ser neutralizada. Essa etapa consiste em centrifugações em alta rotação seguida de diálise por membrana semipermeável de celulose com água deionizada como proposto na literatura.^[23]

Dufresne *et al.*^[19] adiciona que é necessária uma combinação de dois pré-requisitos característicos para a produção de dispersões aquosas homogêneas para polímero fibroso tal como a celulose: (i) um pré-tratamento químico controlado para destruir as ligações moleculares entre cristais ligados em uma estrutura de rede e (ii) utilização de energia mecânica apropriada para dispersar uma quantidade suficiente de cristais na fase aquosa.

3.3 Nanocompósitos de borracha natural e celulose

Existe grande interesse científico e de grandes indústrias em estudar melhorias obtidas com o desenvolvimento de nanocompósitos e também em desenvolver produtos

com menor dependência de combustíveis fósseis e produtos de origem biológica, fomentando o uso de materiais sustentáveis.^[8]

Similar aos tradicionais microcompósitos, nanocompósitos usam uma matriz em que os elementos de escala nano são dispersos. As cargas são partículas em que ao menos uma de suas dimensões são menores do que 100 nm.^[8]

Ao mudar as dimensões da fase de reforço, ocorrem algumas alterações importantes. A área específica é aumentada de poucos m²/g para até 100 m²/g e a média das distâncias interpartículas diminuem conforme diminuem o tamanho das partículas, permitindo maiores interações partícula-partícula. O principal objetivo da utilização de elementos de reforço em escala nano é conseguir aprimorar a fase matriz.^[6] É possível obter as mesmas propriedades como resistência ao impacto e deformação plástica com um menor teor de carga e é possível observar um efeito de barreira para gases.^[6]

Recentemente, observa-se um interesse crescente por trabalhos que estudam o efeito da incorporação de nanocristais de celulose, provenientes de diversas fontes, em matrizes poliméricas.^[4] Sendo a borracha natural um polímero de origem biológica, o uso de cargas também naturais é benéfico ao desenvolvimento de materiais nanocompósitos mais sustentáveis. As nanocargas de origem natural estão, normalmente, disponíveis na forma de dispersões aquosas e, dessa forma, a mistura ao látex é uma forma viável de dispersar a nanocarga na matriz.^[2]

Negro de fumo é uma das cargas mais utilizadas em borracha natural, para diversas aplicações, adicionado para aumentar seu módulo, resistência e durabilidade.^[2] É originado do petróleo e carcinogênico, sendo importante a busca por substitutos mais ecológicos, reduzindo potenciais problemas de saúde e riscos ambientais. Dentro desse contexto, buscar materiais naturais e renováveis como as nanopartículas de polissacarídeos são uma ótima opção para a produção de compósitos.^[9]

O potencial de reforço mecânico da celulose é resultado do quanto seu módulo e resistência são maiores do que o da matriz na qual será inserida. A rigidez normalmente

é obtida às custas de queda na plasticidade ou ductilidade, que tornam o material mais frágil.

Cargas nanométricas e de alta área superficial específica são fundamentais para conferir melhor desempenho mecânico à borracha natural. Mas, sua eficiência em compósitos é fortemente dependente de fatores como a homogeneidade da dispersão, assim como a adesão entre as partículas e a fase matriz para garantir as propriedades do compósito.^[21]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para preparar as amostras, de borracha natural pura e dos compósitos de borracha natural reforçados com nanocristais de celulose, foram utilizadas as matérias-primas descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Características das matérias primas utilizadas nas amostras de borracha natural pura e compósitos de borracha natural e nanocristais de celulose

<i>Material</i>	<i>Marca</i>	<i>Características</i>
Borracha Natural	BDF	Látex centrifugado 60 %
Papel Filtro Quantitativo	CAAL	Faixa Azul – 3 micras – 5 % de cinzas
Ácido Sulfúrico	CAAL	Concentração 98 %
Ácido Acético	CAAL	Glacial (100 %)

O Látex utilizado, centrifugado com 60 % em massa de borracha natural, contém uma dispersão coloidal de partículas de borracha natural em água e preservada com hidróxido de amônia (NH₃). Sua composição contém por 38,40 % de água, 0,6 % de NH₃, 60,00 % de sólidos de borracha natural e 1 % de outros sólidos.

Esse látex é comercializado pela empresa BDF Comércio de Produtos Agrícolas Ltda., situada em Guarantã, São Paulo. Suas propriedades, como informadas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Características do látex comercial utilizado, segundo dados do fabricante

<i>Propriedade</i>	<i>Característica</i>
Aspecto	Líquido viscoso de cor branca com forte odor de amônia
Cor	Normal
Odor	Normal
Ácidos graxos voláteis (volatile fatty acid – VFA)	0,0136 g/100 g borracha
Estabilidade mecânica	Até 515 °C
pH	10,03
Viscosidade	31 Pa.s

A matéria-prima para preparação da nanocelulose foi papel filtro quantitativo número 1542 da marca CAAL, com as seguintes características:

- Dimensão: 150 mm
- Cinza: 0,00013 g
- Porosidade: 2 μ m

Os ácidos utilizados foram:

- Ácido sulfúrico: utilizado na preparação da nanocelulose
- Ácido acético: para coagulação da borracha natural

4.2 Procedimento Experimental

Nesse item serão descritos os procedimentos realizados para obtenção das nanopartículas de celulose e do compósito, assim como os métodos de caracterização e equipamentos.

4.2.1 Obtenção dos nanocristais de celulose

O método de obtenção dos nanocristais de celulose utilizado foi a hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Esse método foi utilizado por Correia^[23], baseado nos métodos descritos por Dong^[26] e Bondeson^[27].

O procedimento foi dividido em cinco etapas: hidrólise ácida; centrifugação; diálise; homogeneização; e cálculo da concentração de nanocristais de celulose.

O fluxograma a seguir ilustra as operações realizadas nessa etapa experimental (Figura 8: Fluxograma do método de obtenção dos nanocristais de celulose).

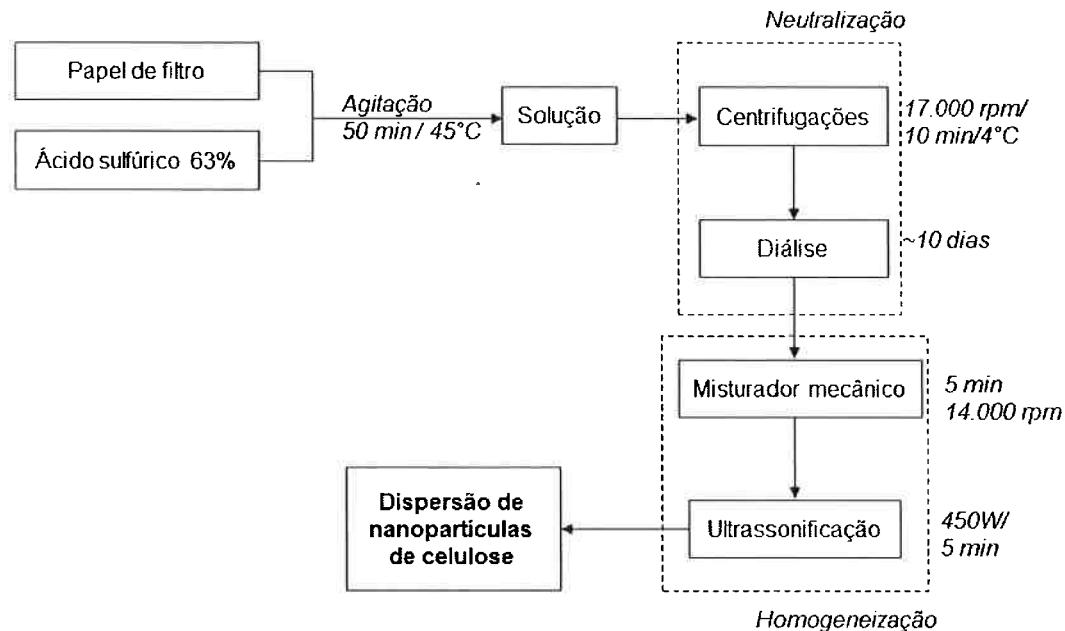


Figura 8: Fluxograma do método de obtenção dos nanocristais de celulose

4.2.1.1 Hidrólise ácida

A fonte de celulose utilizada foi papel de filtro quantitativo faixa azul. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) a ser utilizado foi preparado a 63 % (m/m). O ácido utilizado apresenta concentração de 98 %, portanto, para chegar à concentração esperada foi utilizado água deionizada, afim de manter a estequiometria. A mistura foi feita seguindo a proporção 1:10 (g/ml), com relação à massa de papel e ao volume de ácido.

O papel de filtro foi, então, adicionado lentamente ao ácido e a mistura foi colocada em agitação constante, por 50 minutos a 45°C, com auxílio de uma chapa aquecedora. A velocidade do agitador foi iniciada a 450 rotações por minuto, e ao longo do processo foi reduzida, pois a viscosidade da solução diminui conforme ocorre a hidrólise. A solução obtida apresentou coloração branca e textura homogênea.

Ao término desse processo a solução foi resfriada, afim de finalizar a reação de hidrólise.

4.2.1.2 Centrifugação

A centrifugação inicia o processo de neutralização da solução e tem como objetivo diminuir a concentração de ácido. Para isso foram realizados quatro ciclos de centrifugações, a 17.000 rpm à 4 °C, por 10 minutos no primeiro ciclo e 5 minutos nos restantes. O equipamento utilizado nessa etapa foi a centrífuga da marca Hermle, modelo Z36HK.

O sobrenadante, observado no final de cada ciclo, foi desprezado e, então, água deionizada foi adicionada ao precipitado formado. O precipitado formado apresentou coloração branca. Ao fim do último ciclo de centrifugação, adicionou-se água deionizada e a solução seguiu para a próxima etapa, a diálise.

4.2.1.3 Diálise

Nessa etapa a neutralização da solução foi finalizada. Para isso foi preparado um aparato no qual a solução foi colocada numa embalagem de membrana de celulose

semipermeável, colocada em um recipiente em contato com água deionizada corrente, alimentado a uma vazão de 3 litros por hora, como mostrado na Figura 9.



Figura 9: Aparato para etapa de diálise em que água deionizada corrente permanece em contato com a solução de nanocristais de celulose

Dessa forma, é permitida a troca iônica entre a solução de nanocristais de celulose e ácido sulfúrico, que estão inicialmente com pH abaixo de 0, até que o pH chegue entre 6 e 7, o que indica que a solução foi neutralizada. Esse valor final foi atingido em aproximadamente 10 dias.

4.2.1.4 Homogeneização

A solução neutralizada na etapa anteriormente descrita foi homogeneizada, com o objetivo de dispersar homogeneousmente as nanopartículas e evitar a formação de aglomerados.

A homogeneização foi realizada em duas etapas:

- 1) Utilizando dispersor mecânico: IKA Works, modelo T25 Basic, por 5 minutos à 14.000 rpm.

2) Em seguida, utilizou-se a ponteira de ultrassonificação: equipamento Sonic, modelo VCX750, por 5 minutos. A Figura 10 mostra essas etapas.



Figura 10: Etapas da homogeneização 1) Misturador mecânico e 2) Ponteira ultrassônica

Ao final desse processo obtém-se uma dispersão homogênea de nanopartículas de celulose, com coloração branca.

4.2.1.5 Cálculo da concentração de NC na solução

Para calcular a concentração de celulose na solução, foram pesadas cinco placas de Petri e, então, em cada uma foi adicionado 5 ml da solução. Essas placas foram colocadas na estufa à vácuo por 24h, para secar e, então, serem pesadas novamente. A massa restante nas placas de Petri foi atribuída à nanocelulose e, dessa forma, calculou-se a média e desvio padrão da concentração de celulose na solução, utilizando a unidade de gramas de celulose por ml de solução.

4.2.2 Preparação da borracha natural e do compósito de borracha natural com nanocelulose

Nesse trabalho foram preparadas duas amostras para estudo da adição de nanocristais de celulose:

- Borracha natural (BN): borracha natural e composição básica de cargas;
- Borracha natural com 7,5 *phr* de nanocelulose (BN 7,5 NC): borracha natural com adição de 7,5 *phr* de nanocelulose e composição básica de cargas.

O processamento desses materiais até a obtenção dos corpos de prova foi baseado no método utilizado nos trabalhos de Visakh *et al.* [5][2][30], e foi dividido em 7 etapas: mistura do látex centrifugado e da dispersão de nanocelulose; coagulação do látex; lavagem; secagem; mastigação em misturador aberto; análise das propriedades reométricas; e prensagem com corte dos corpos de prova.

O fluxograma a seguir ilustra as operações realizadas nessa etapa experimental do trabalho (Figura 11).

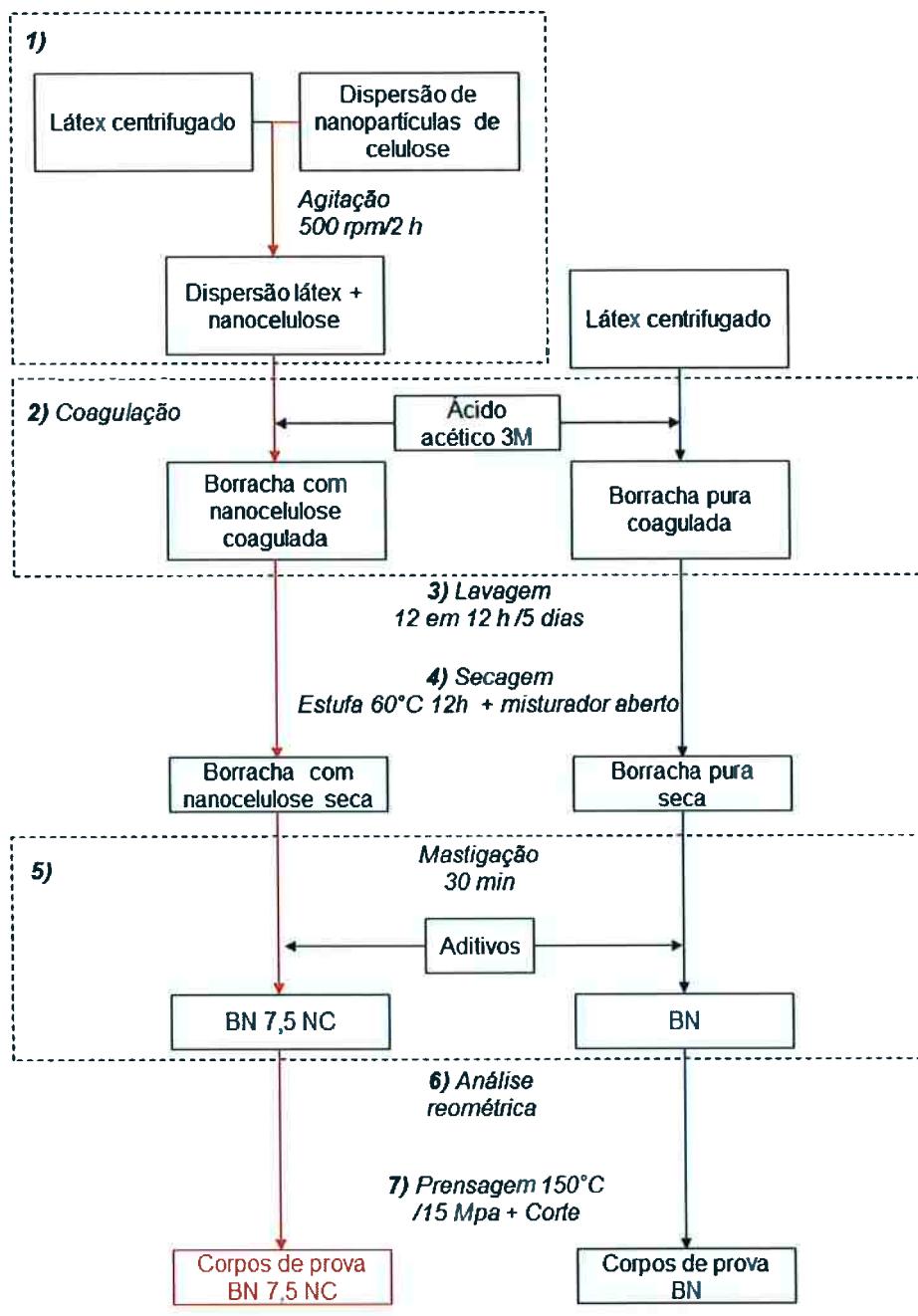


Figura 11: Fluxograma das etapas previstas para obtenção dos corpos de prova

4.2.2.1 Mistura do látex e da nanocelulose

Tanto o látex centrifugado como a nanocelulose estão na forma de dispersão aquosa. Logo, a mistura dos dois foi realizada em solução aquosa, de acordo com as

concentrações de soluções necessárias para se atingir a concentração desejada de nanocelulose no compósito, de 7,5 *phr*.

As melhorias nas propriedades do nanocompósito dependem da obtenção de uma dispersão homogênea da carga na matriz, evitando aglomerados de partículas. Como partículas nanométricas apresentam uma alta tendência de aglomeração, a mistura da dispersão de nanocelulose com látex foi realizada com auxílio de um misturador mecânico, com velocidade de 500 rpm, por duas horas, como mostra a Figura 12.

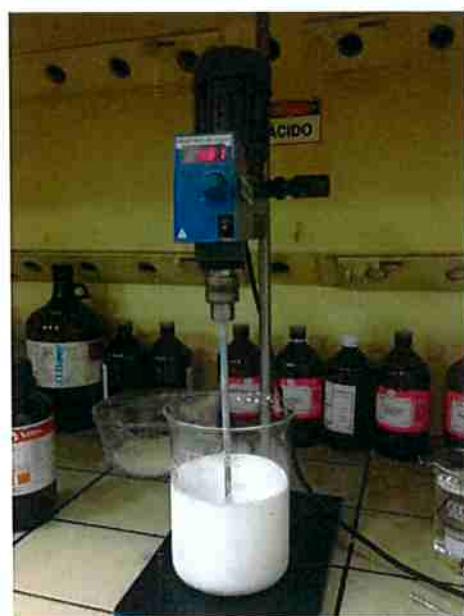


Figura 12: Misturador mecânico utilizado na mistura de látex e solução de nanocelulose

4.2.2.2 Coagulação

A coagulação do látex puro (BN) e do látex com nanocelulose (BN 7,5 NC) foi realizada utilizando ácido acético 3 molar. Para obter tal molaridade foi necessário preparar uma solução com o ácido acético glacial e água deionizada.

Essa etapa foi realizada adicionando-se, gradualmente, cerca de 20 ml da dispersão, em um bêquer de 100 ml. E então, a mesma foi agitada com um bastão de vidro, adicionou-se, lentamente, com auxílio de uma seringa, até 10 ml da solução de ácido acético, até completa coagulação da borracha. No final dessa etapa as amostras

estão com impurezas de ácido acético. As imagens da Figura 13 mostram as etapas da coagulação.



Figura 13: Etapa de coagulação: 1) Látex e solução de ácido acético e béquer para coagulação 2) Borracha coagulada 3) Materiais utilizados

4.2.2.3 Lavagem

Nessa etapa o objetivo é retirar o ácido acético que permaneceu como impureza nas amostras. Para isso, as mesmas foram colocadas em bêqueres de 3 L, que foram completados com água deionizada. A água foi trocada a cada 12 h, por 5 dias, até obtenção de um pH entre 6 e 7.



Figura 14: Etapa de lavagem: bêqueres com água deionizada e borrachas coaguladas

4.2.2.4 Secagem

As amostras de borracha natural pura e com nanocelulose obtidas na etapa anterior foram secas inicialmente em estufa por 12 horas a 60 °C. Em seguida, foram submetidas ao misturador aberto, com abertura que variou de 1,5 mm a 0,5mm, sem controle de temperatura. Durante esse processo, devido ao cisalhamento gerado durante a passagem da borracha entre os cilindros, permite-se a eliminação do restante da água que poderia estar retida ainda nas borrachas.

A Figura 15 mostra como ficaram as borrachas ao fim dessa etapa.



Figura 15: Borracha natural pura (esquerda) e borracha com nanocelulose (direita) após a etapa de secagem

4.2.2.5 Mastigação em misturador aberto e adição de aditivos

A etapa de mastigação tem como objetivo tornar a borracha mais plastificada, ou seja, diminuir sua viscosidade, facilitando a mistura da borracha com seus aditivos. Para isso, foi utilizado um misturador aberto de laboratório da marca Mecanoplast, modelo C400 I, com rotação 25 x 34 rpm e fricção 1:1,4.

Primeiramente, a borracha seca é processada no cilindro por cerca de 30 min, até a formação de um filme fino e homogêneo, como mostra a Figura 16. Nesse processo a temperatura da borracha atinge cerca de 70 °C, devido ao cisalhamento promovido pelo movimento dos cilindros, que giram com velocidades diferentes, e a aproximação dos cilindros, que aumentam a compressão, que atingindo uma distância de 0,5 mm.

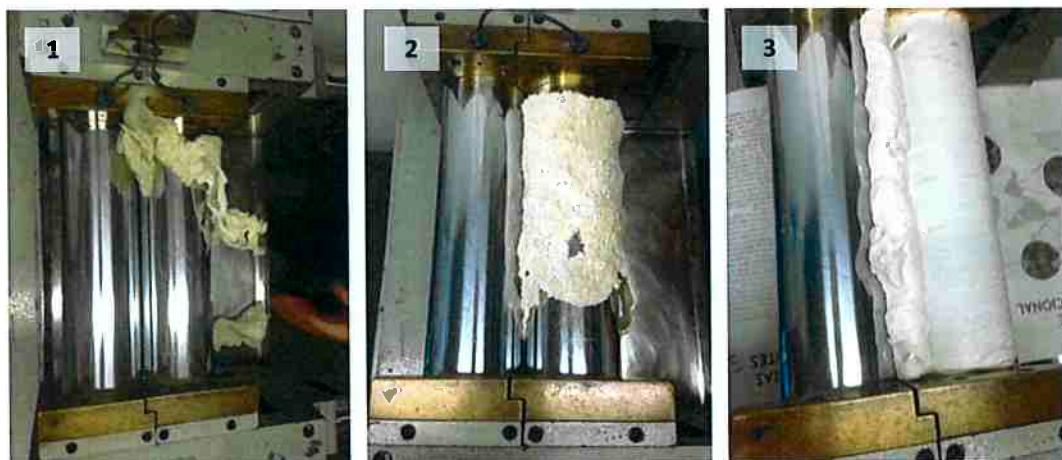


Figura 16: Estágios do processamento da borracha 1) inicial 2) intermediário 3) final, com formação de filme fino e textura homogênea

Em um segundo momento é realizada a adição dos aditivos. A massa de cada aditivo é calculada com base no sistema per hundred of rubber (*phr*), ou seja, a quantidade de cada aditivo para cem gramas de borracha. A Tabela 7 mostra as quantidades em *phr* de cada aditivo na formulação. O enxofre atua como agente de vulcanização; o dissulfeto de benzotiazila (MBTS) e o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) como aceleradores de vulcanização; e o ácido esteárico e o óxido de zinco como ativadores de vulcanização. Uma fotografia de todos os aditivos empregados encontra-

se na Figura 17: Aditivos das borrachas: 1) Óxido de zinco 2) Ácido esteárico 3) MBTS 4) TMTD 5) Enxofre.

Tabela 7: Composição básica utilizada na vulcanização

Componentes Quantidade (phr)

Borracha natural	100
Óxido de zinco	4
Ácido esteárico	1
MBTS	1
TMTD	0,5
Enxofre	1,5

Para cada amostra foi, então, calculada a massa de aditivo necessária. Os aditivos foram acrescentados na seguinte ordem: óxido de zinco, ácido esteárico, MBTS, TMTD e, por fim, enxofre. A cada adição, a mistura de borracha foi processada por 5 minutos, para garantir a homogeneização. A Figura 18 mostra esse processo.



Figura 17: Aditivos das borrachas: 1) Óxido de zinco 2) Ácido esteárico 3) MBTS 4) TMTD 5) Enxofre

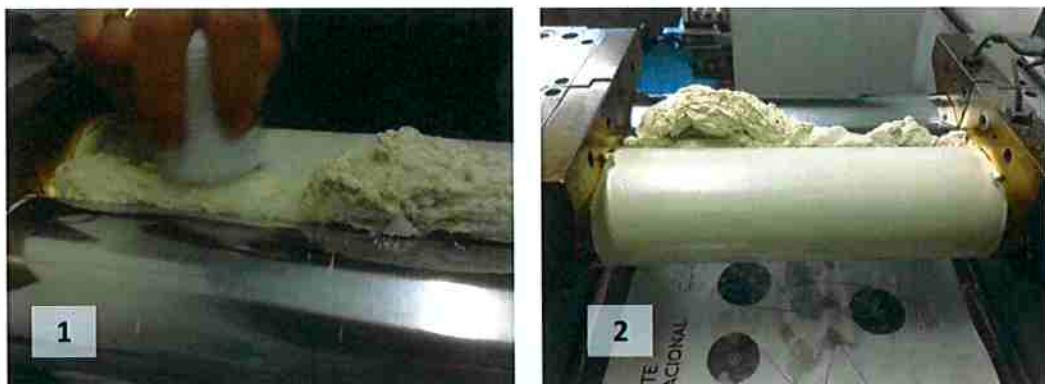


Figura 18: 1) Acréscimo de aditivos e 2) Processamento até homogeneização

Por fim, obtém-se as amostras de borracha natural e borracha natural com nanocelulose, como mostra a Figura 19.

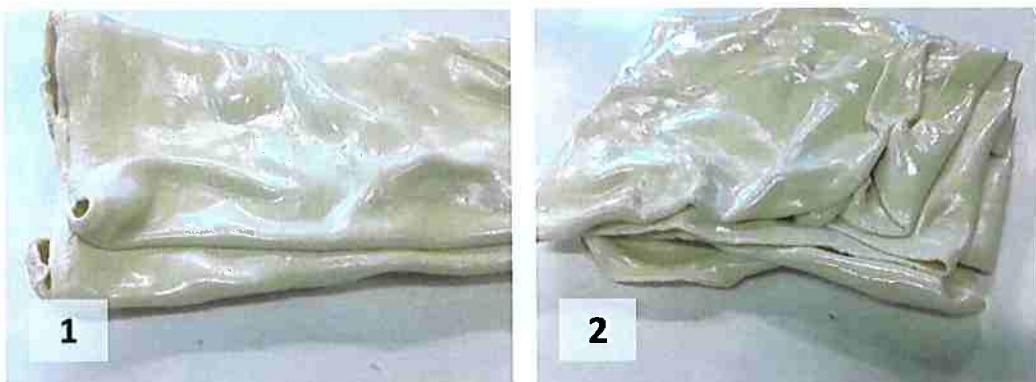


Figura 19: Borracha natural com aditivos 1) BN 2) BN 7,5 NC

4.2.2.6 Análise das propriedades reométricas

A análise reométrica tem como objetivo determinar a curva de vulcanização de cada uma das amostras e, assim, o t_{90} , tempo em que o torque atingiu 90 % do valor máximo, que será utilizado na próxima etapa, a prensagem.

O equipamento utilizado é um reômetro de cavidade móvel, da marca Teametro, com arco de $\pm 1^\circ$, que opera segundo a norma ASTM D2084. O equipamento é mostrado na Figura 20. O ensaio resulta em uma curva de torque em função do tempo e é feito por 10 min.



Figura 20: Reômetro utilizado

4.2.2.7 Prensagem

Por fim, com base nas propriedades reométricas obtidas na etapa anterior as borrachas processadas na etapa 6 (após mastigação e adição de aditivos) foram prensadas. Para isso utiliza-se uma prensa hidráulica com molde padrão com cavidade de 2 mm de espessura, como mostra a Figura 21.



Figura 21: 1) Prensa hidráulica com aquecimento 2) Molde padrão de 2mm de altura

A prensagem foi realizada a uma temperatura de 160 °C e pressão de 15 MPa. O tempo de cada amostra variou conforme calculado na etapa anterior, com adição de 1 minuto ao valor obtido para o t90, devido à espessura do molde, obtendo-se as amostras da Figura 22.

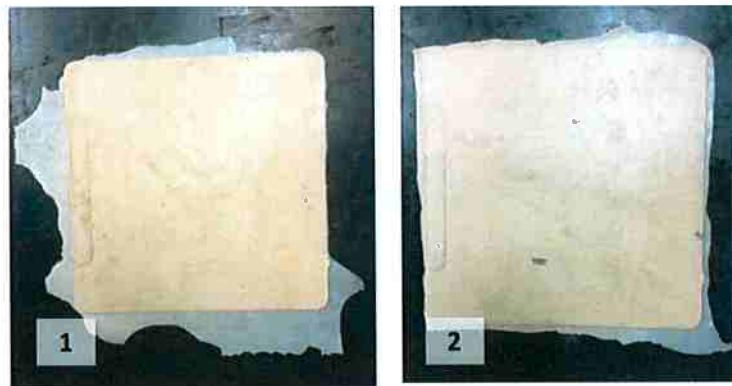


Figura 22: Amostras obtidas após a prensagem 1) BN 2) BN 7,5 NC

As amostras foram, então, cortadas no formato do corpo de prova especificado em norma para cada tipo de ensaio a ser realizado, utilizando facas padronizadas.

A Figura 23 mostra um corpo de prova obtido para o ensaio de tração, que seguem as dimensões mostradas.

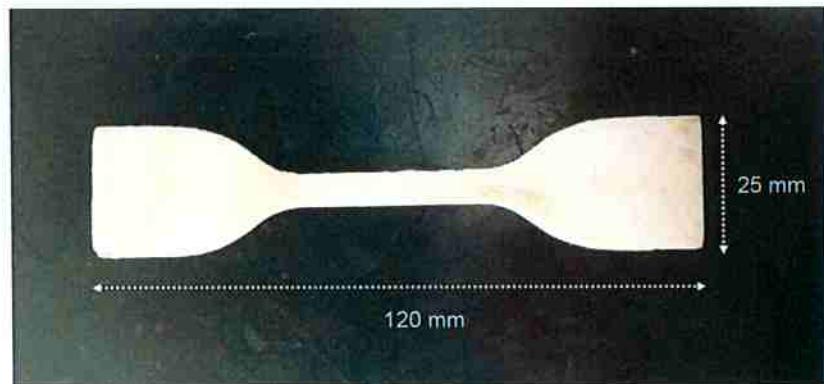


Figura 23: Dimensões e formato dos corpos de prova obtidos para o ensaio de tração

4.2.3 Caracterização da borracha natural pura e do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose

As amostras obtidas de borracha natural pura e do compósito de borracha natural reforçado com 7,5 *phr* de nanocelulose foram caracterizadas por propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas.

Foram realizadas análises morfológicas e químicas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS). As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas a partir de ensaios de análise termogravimétrica (TGA). Também foram realizadas análises dinâmico-mecânicas (DMA) e ensaios de tração e de dureza Shore A. Os itens seguintes detalham cada um desses ensaios.

4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Phillips, modelo XL-30 MEV-FEG, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

As superfícies a serem examinadas foram preparadas utilizando um ultramicrótomo da marca Leica, modelo EM FC6 (ver Figura 24). As amostras foram cortadas com uma lâmina de diamante, em temperatura criogênica (-120 °C).

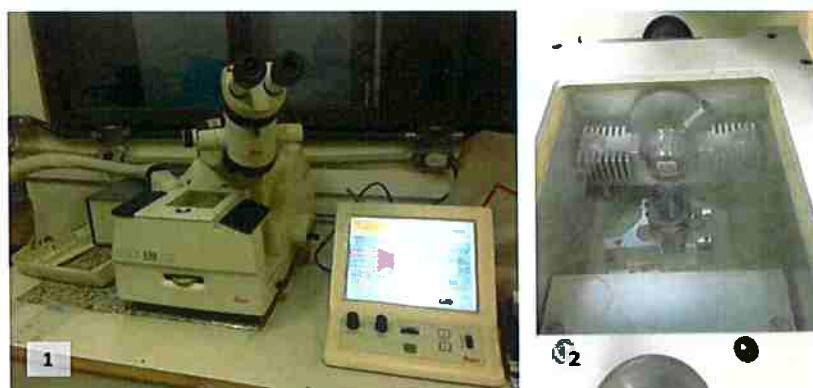


Figura 24: 1) Ultramicrótomo 2) Câmara criogênica

Posteriormente as superfícies foram recobertas com carbono. As micrografias foram realizadas em aumentos de 1.000 a 10.000 vezes, e voltagem de aceleração de 15 kV.

4.2.3.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS)

Também foram feitas análises de EDS, acoplado ao MEV, descrito na seção anterior. Esse ensaio fornece a microanálise da composição química, em determinadas áreas da amostra.

4.2.3.3 Análise termogravimétrica

As amostras foram submetidas a análises termogravimétricas (TGA-thermogravimetric analysis) utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10 °C/minuto, partindo da temperatura ambiente de 24 °C até atingir a temperatura de 1.000 °C, com fluxo de ar de 100 ml/minuto. Foram pesadas cerca de 10 mg de amostra, utilizando-se um cadiño de alumina como referência, seguindo a norma ASTM E1131-08. [31]

4.2.3.4 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica foi realizada com o equipamento da marca PerkinElmer, modelo DMA 800. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 2 °C/minuto, partindo da temperatura de -100 °C até atingir a temperatura de 50 °C, com modo de deformação por flexão, com *cantilever* único e frequência de 1 Hz.

4.2.3.5 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi feito em uma máquina universal da marca Alpha Technologies, modelo Tensometer T 2000. O ensaio foi feito em pelo menos 5 corpos de prova de cada amostra, com uma célula de carga de 1 kN, temperatura ambiente e com velocidade de deslocamento de garras de 500 mm/min, baseando-se na norma ASTM D412-06. [32]

4.2.3.6 Dureza Shore A

Para realização do ensaio de dureza Shore A o equipamento utilizado foi o Durômetro de elastômeros e polímeros tipo A, da marca Maqtest. O ensaio foi baseado no tipo A da norma ASTM D2240. Para isso aplica-se um peso de 1 kgf, com tempo de penetração de 1 segundo. Os corpos de prova foram obtidos após a prensagem, com espessura de 6 mm. O ensaio foi feito em três pontos diferentes, para cada amostra, afim de se obter a média e desvio padrão. [33]

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos ensaios realizados neste trabalho serão discutidos neste capítulo. Todos os ensaios descritos foram realizados nas mesmas condições para o compósito de borracha natural e nanocelulose e para a matriz de borracha natural. Dessa forma, pretende-se comparar os resultados dessas duas amostras em relação à morfologia, composição química, propriedades térmicas e mecânicas.

5.1 Análise das propriedades reométricas

A análise reométrica foi feita antes da prensagem do material, para verificação dos parâmetros de vulcanização e determinação do tempo de vulcanização. O ensaio reométrico fornece a curva típica de vulcanização das amostras (Figura 25) e dela é possível extrair dados como torque mínimo da curva (M_L); tempo de pré-vulcanização (tempo de Scorch-T_s), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 lbf.in para reômetro com arco de $\pm 3^\circ$; tempo de 50 % de vulcanização (T₅₀); tempo de 90 % de vulcanização (T₉₀); torque máximo (M_H) e taxa de vulcanização, dada pela diferença do torque máximo pelo mínimo (M_H – M_L). Os resultados foram sintetizados na Tabela 8.

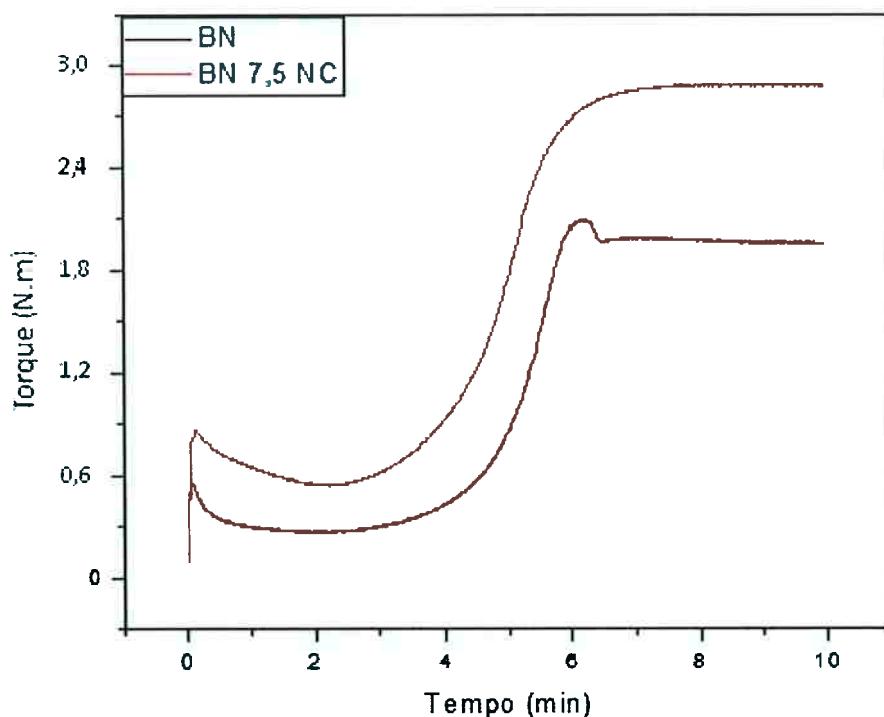


Figura 25: Curvas reométricas

Tabela 8: Parâmetros de vulcanização

Amostra	M_L (N.m)	T_s (min)	T_{50} (min)	T_{90} (min)	M_H (N.m)	$M_H - M_L$ (N.m)
BN	0,25	4,28	5,32	5,83	1,95	1,71
BN 7,5 NC	0,52	3,7	6,1	4,98	2,71	2,19

A partir das curvas obtidas e dos parâmetros de vulcanização, verifica-se que o compósito apresentou um aumento no torque mínimo de 109 %, isto é, a borracha se tornou mais rígida já na fase I da curva (até aproximadamente 3 minutos), relacionada com o comportamento viscoso do material, ainda na fase de processamento. Sabe-se que um maior M_L resulta em uma maior dificuldade de processamento do material nessa etapa.

Durante a fase II (entre 3 e 6 minutos), relacionada à vulcanização do material, onde há aumento do torque, pode-se obter os valores de tempo de Scorch (T_S), tempo de 50 % de vulcanização (T_{50}) e tempo de 90 % de vulcanização (T_{90}), relacionados ao tempo de vulcanização do material. A adição da nanocelulose diminuiu esses tempos em relação aos observados na matriz de borracha. Pode-se concluir que a adição da nanocelulose aumentou a velocidade de vulcanização do material. Na indústria, assim como foi feito na etapa de prensagem, utiliza-se o T_{90} como parâmetro para determinar o tempo que o material deve permanecer sob pressão e temperatura elevada afim de obter a borracha vulcanizada. Dessa forma, este comportamento deve ser melhor estudado, pois pode-se utilizar a nanocelulose para substituir, parcialmente, os aceleradores utilizados na formulação.

Por fim, observa-se na fase III (a partir de 6 minutos) o torque máximo (M_H), e também pode-se calcular a taxa de vulcanização, pela diferença do torque máximo pelo mínimo ($M_H - M_L$). As propriedades observadas nessa fase estão relacionadas às propriedades finais do material. O torque máximo observado no compósito é 39 % maior que o da indicando que com a adição de nanocelulose obtém-se uma borracha mais rígida, o que pode ser corroborado pelos ensaios mecânicos. A taxa de vulcanização é superior ao compósito em comparação com a borracha natural pura, indicando uma maior vulcanização do compósito. Essa informação pode ser concluída pela análise dinâmica mecânica.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Com as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, procura-se avaliar a distribuição de carga, presença de vazios, particulados ou agregados e homogeneidade da amostra.^[30]

As amostras vulcanizadas foram cortadas em ultramicrótomo em temperatura criogênica a fim de evitar deformações na matriz. O resultado desse ensaio que foi feito para ampliações de 1.000x e 10.000x nas duas amostras é apresentado na Figura 26 e Figura 27.

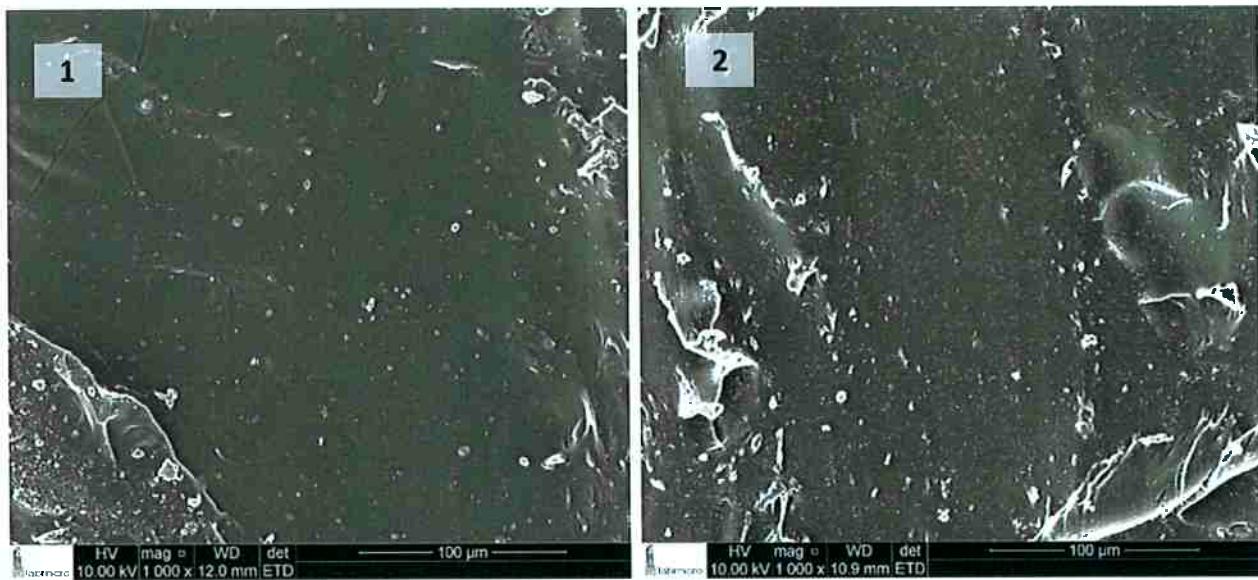


Figura 26: Micrografias obtida por MEV em aumento de 1.000x para as amostras 1) BN 2) BN7,5 NC

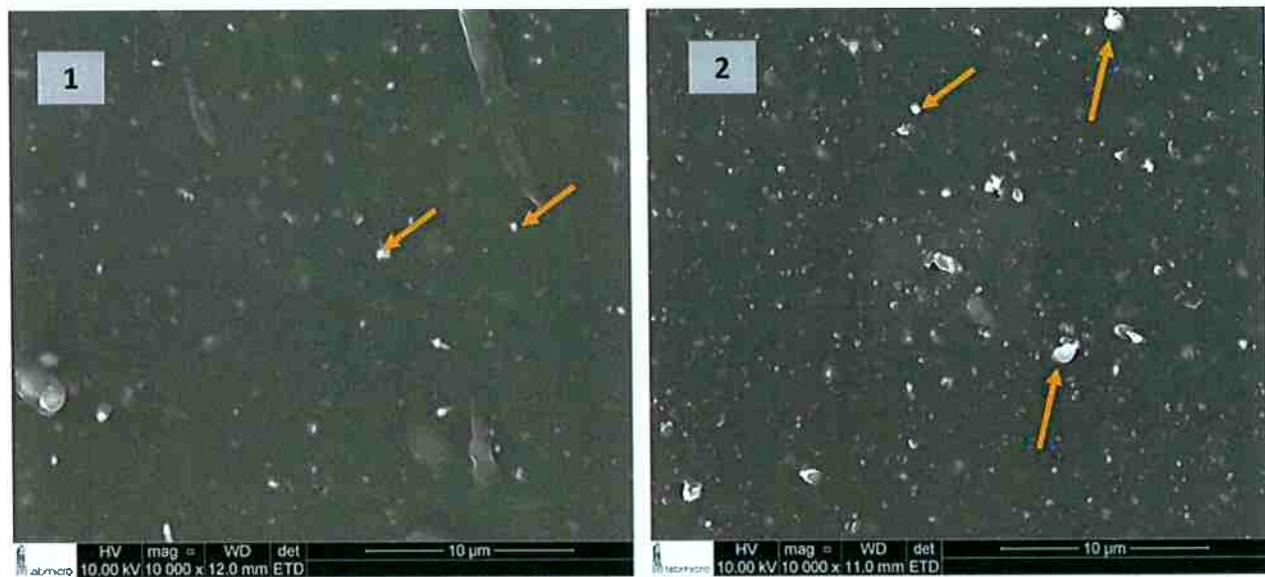


Figura 27: Micrografias obtida por MEV em aumento de 10.000x para as amostras 1) BN 2) BN7,5 NC

As micrografias de ambas as amostras indicaram uma superfície com partículas de escala micrométrica (indicadas pelas setas na figura) distribuídas homogeneousmente em uma matriz contínua. Percebe-se que a superfície das micrografias da BN 7,5 NC em relação à BN são relativamente mais rugosas, mas não é possível avaliar a dispersão dos nanocristais de celulose nessa escala.

Essas partículas (pontos brancos nas micrografias) podem ser aditivos de vulcanização como óxido de zinco, enxofre os outros óxidos. Na amostra BN 7,5 NC, em que se observa uma maior concentração das mesmas, essas partículas podem ser tanto aditivos como nanocristais de celulose agregados.

Também se observa nas micrografias de menor aumento marcas de deformação na matriz, provavelmente devido a faca de diamante utilizada não estar devidamente afiada.

Visakh *et al.*^[2] em seu trabalho encontrou morfologias semelhantes às observadas neste trabalho. Também não pôde concluir nada em relação a dispersão em escala nanométrica e especulou que inclusões maiores podem estar relacionadas a agregados de nanocelulose.

5.3 Espectrometria de raios X por energia dispersiva

Buscou-se com a espectroscopia de energia dispersiva uma análise química em áreas das partículas observadas nas amostras. A Figura 28 mostra as micrografias das regiões estudadas, indicando a área de análise e também o espectro e identificação dos elementos relacionados aos picos observados.

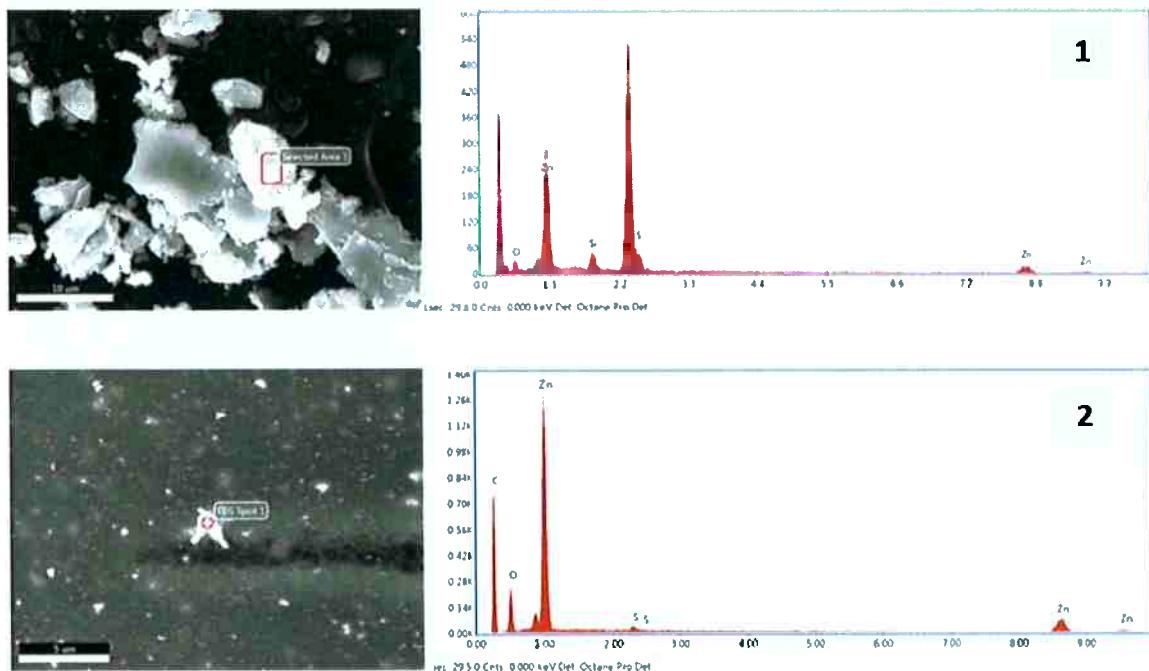


Figura 28: Micrografia e espectro de energia dispersiva das amostras 1) BN 2) BN 7,5 NC

Ambos espectros apresentaram indicações de que as partículas analisadas são aditivos da vulcanização uma vez que apresentam em sua composição elementos como Zn, O e S. O pico de carbono pode estar relacionado com o carbono utilizado para revestir a amostra, ou com o espalhamento do espectro do EDS na matriz.

5.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite obter uma curva da variação de massa em função da temperatura, essa análise foi realizada da temperatura ambiente à 1.000 °C, na presença de ar (Figura 29), para isso foi utilizado um cadinho de alumina.

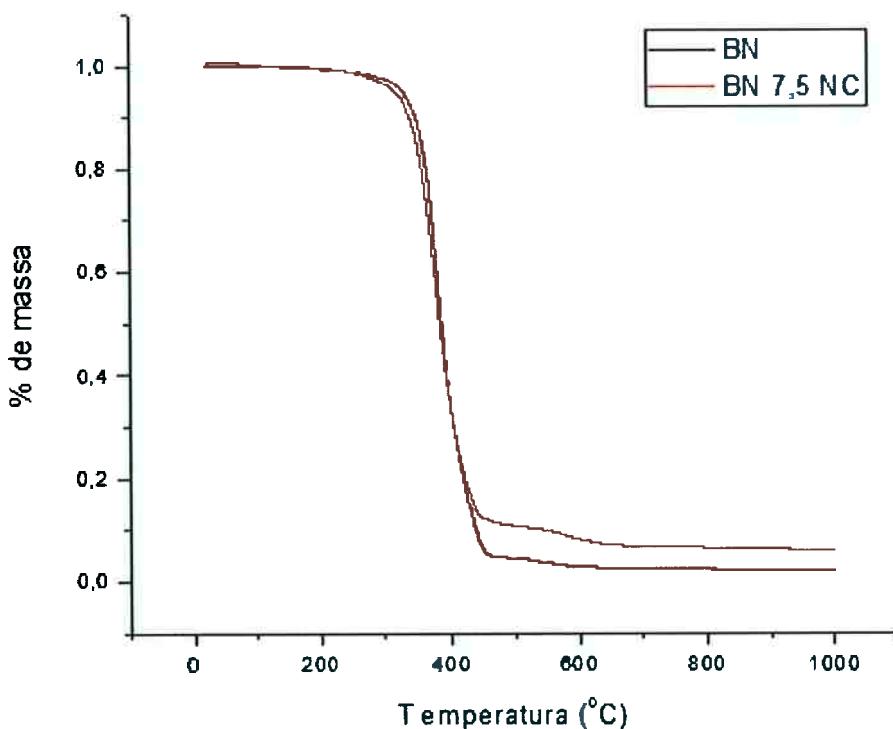


Figura 29: Curvas de perda de massa em função da temperatura (TG)

No início do aquecimento (até aproximadamente 300°C) existe uma pequena perda de massa que está relacionada à evaporação da água presente na amostra. Continuando o aquecimento (entre 300 °C e 400 °C) a parte polimérica é degradada e transformada em produtos no estado gasoso. Ao fim da degradação a massa restante pode ser relacionada a partes inorgânicas das cargas, além de resíduos carbonáceos.

Por esse gráfico, obtém-se a porcentagem de massa residual de cada amostra, após sua degradação. Os dados estão resumidos na Tabela 9.

Tabela 9: % em massa final das amostras após ensaio de perda de massa

Amostra % massa final

Amostra	% massa final
BN	2,16 %
BN 7,5 NC	6,31 %

A borracha com nanocelulose apresentou uma porcentagem em massa maior ao fim do ensaio do que a borracha natural pura, o que pode ser relacionado à diversos fatores envolvendo a adição da nanocelulose. Kumar *et al.*^[34] também obteve uma maior massa residual para o compósito de celulose e levantou três razões possíveis para esse resultado: (1) Devido ao tamanho nanométrico das fibras de celulose e o maior número de extremidades livres que se decompõem a uma temperatura mais baixa; (2) A presença de ácido sulfúrico, um agente desidratante, que facilita a despolimerização ou decomposição de celulose devido à remoção de alguns dos grupos -OH e a presença de H⁺ que removem oxigênio na forma de H₂O e impede a perda de massa; (3) A natureza cristalina da celulose que aumenta a proporção de carbono levando a maior formação de resíduos devido ao maior teor de carbono.

A derivada dessa curva em relação ao tempo permite identificar mais precisamente o comportamento das variações de massa ao longo do tempo e identificar as temperaturas de início e máxima degradação.

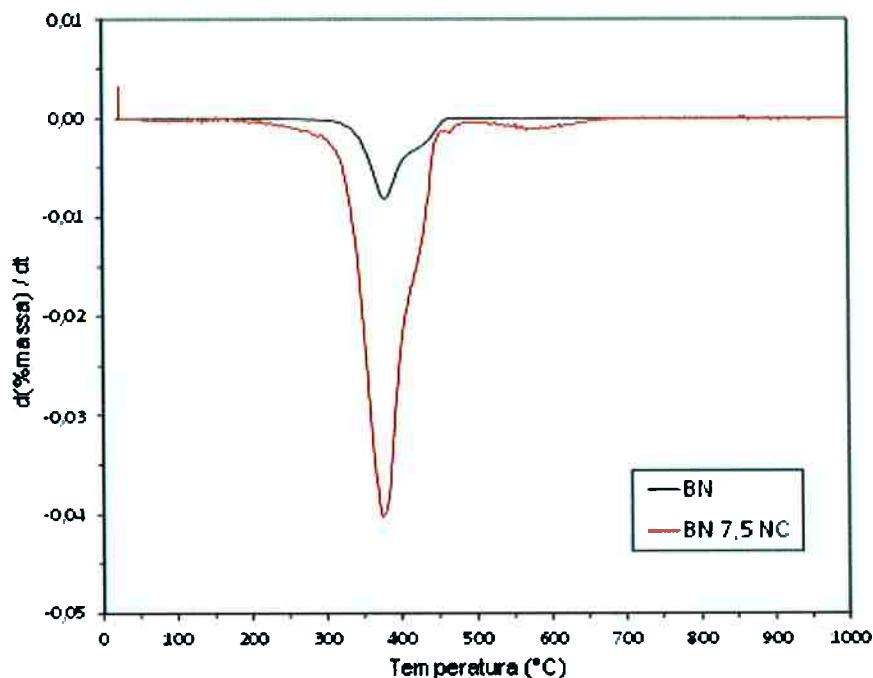


Figura 30: Curva da derivada da perda de massa pelo tempo em função da temperatura (DTG)

A leitura da curva obtida levou a determinação dessas temperaturas e possibilidade de comparar as duas amostras que apresentavam em um primeiro momento curvas de degradação muito semelhantes. A Tabela 10 mostra os valores obtidos.

Tabela 10: Temperaturas de início e de máxima degradação das amostras

Amostra	Temperatura de início de degradação (°C)	Temperatura de máxima degradação (°C)
BN	307,46	380,33
BN 7,5 NC	297,16	378,74

Essa análise mostra que o início da degradação do compósito ocorreu aproximadamente 10°C antes da borracha natural pura. Já a temperatura máxima degradação do compósito foi 1,6 °C antes da borracha natural. Como a diferença é pequena, pode-se concluir que tanto a borracha como o compósito seguiram comportamentos semelhantes de degradação térmica.

A menor estabilidade térmica do compósito foi justificada em outros estudos^{[34][1]} com resultados semelhantes devido à presença de grupos sulfatos na superfície dos nanocristais de celulose, relacionados à hidrólise com ácido sulfúrico, que catalisam a degradação do material. A substituição de grupos OH⁻ da superfície da nanocelulose por grupos sulfatos diminui a energia de ativação para a reação de degradação das cadeias de celulose e reduz a absorção de água.

Martins *et al.*^[24] ao estudar diferentes condições de hidrólise com ácido sulfúrico do capim moçamba, como tempo de extração e condições de centrifugação, associou a redução na temperatura de início de degradação com a presença de celulose tipo II e Rosa *et al.*^[35] relacionou também à quantidade de lignina residual relacionada ao processo de branqueamento da celulose. Teixeira *et al.*^[36] concluiu que a incorporação de HCl ao H₂SO₄ para a obtenção de nanocristais de celulose revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica relativamente à extrações empregando-se somente H₂SO₄ na hidrólise.

Dufresne *et al.*^[37] indica que para aumentar a estabilidade térmica dos nanocristais de celulose preparados utilizando ácido sulfúrico a neutralização com hidróxido de sódio (NaCl) é uma medida eficiente. Tal efeito foi observado por Wang *et al.*^[38] que relatou um aumento na estabilidade térmica dos nanocristais de celulose após a neutralização dos grupos sulfato. Entretanto, Zhang *et al.*^[3] realizou a etapa de neutralização com hidróxido de sódio a 5 % de concentração e ainda assim obteve uma temperatura de início de degradação para o compósito de 2°C menor em relação à da fase matriz e justificou devido à menor temperatura de degradação da celulose em relação à borracha.

5.5 Análise dinâmico-mecânica

As amostras da fase matriz de borracha natural e do compósito foi estudada por análise dinâmico-mecânica. A Figura 31 e Figura 32 mostram as curvas das amostras. A análise foi realizada de -100 à 50 °C.

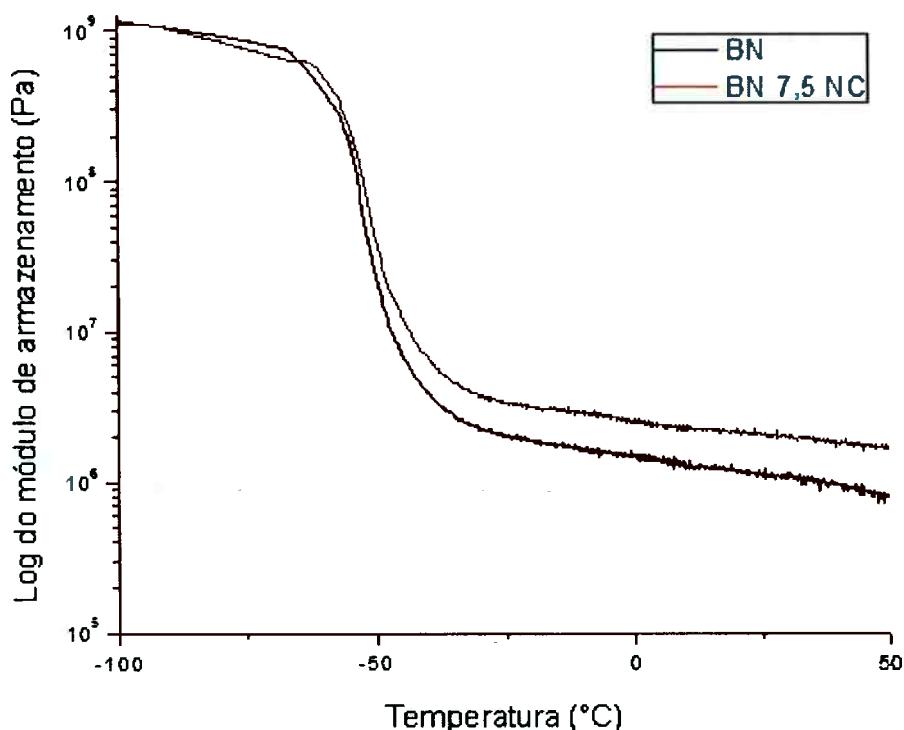


Figura 31: Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura

A Tabela 11 mostra os valores de módulo de armazenamento para a temperatura ambiente (25 °C) e a -100 °C.

Tabela 11: Módulos de armazenamento das amostras à -100 °C e 25 °C

Amostra	<i>Módulo de armazenamento a</i>	<i>Módulo de armazenamento a</i>
	-100 °C (GPa)	25 °C (MPa)
BN	1,1	1,1
BN 7,5 NC	1,2	2,1

A presença da nanocelulose levou a um aumento do módulo de armazenamento em ambas as temperaturas identificadas. No estado vítreo, o movimento molecular das cadeias é restrito a vibrações e rotações de curto alcance e o módulo de armazenamento permanece em um patamar, como observado em ambas as curvas. Verifica-se que mesmo nesse estado, em temperatura menor que a de transição vítreia do material, o módulo do compósito foi ligeiramente maior que o da fase matriz, mostrando o efeito de reforço na matriz dado pela carga. Com aumento da temperatura essa relação entre as curvas se inverte até aproximadamente -60 °C e a partir dessa temperatura o módulo do compósito é sempre superior ao da fase matriz.

Após a temperatura de transição vítreia observa-se um platô correspondente ao estado borrachoso. Na temperatura ambiente observa-se para o compósito um aumento em módulo de 85 %, em relação à borracha natural pura. Sabe-se que o módulo de armazenamento da borracha em temperatura próximas à ambiente está diretamente relacionado com a cristalinidade da mesma.^[2] Mélé *et al.*^[39] atribuiu o efeito reforçante da carga à formação de uma rede de nanocristais de celulose através de ligações de hidrogênio entre aglomerados de nanocelulose.

Em torno de -50°C ocorre a transição vítreia tanto da fase matriz quanto do compósito, onde ocorre a relaxação do material, envolvendo o movimento cooperativo das cadeias poliméricas, momento em que se atinge o pico de tan delta, curva mostrada na Figura 32.

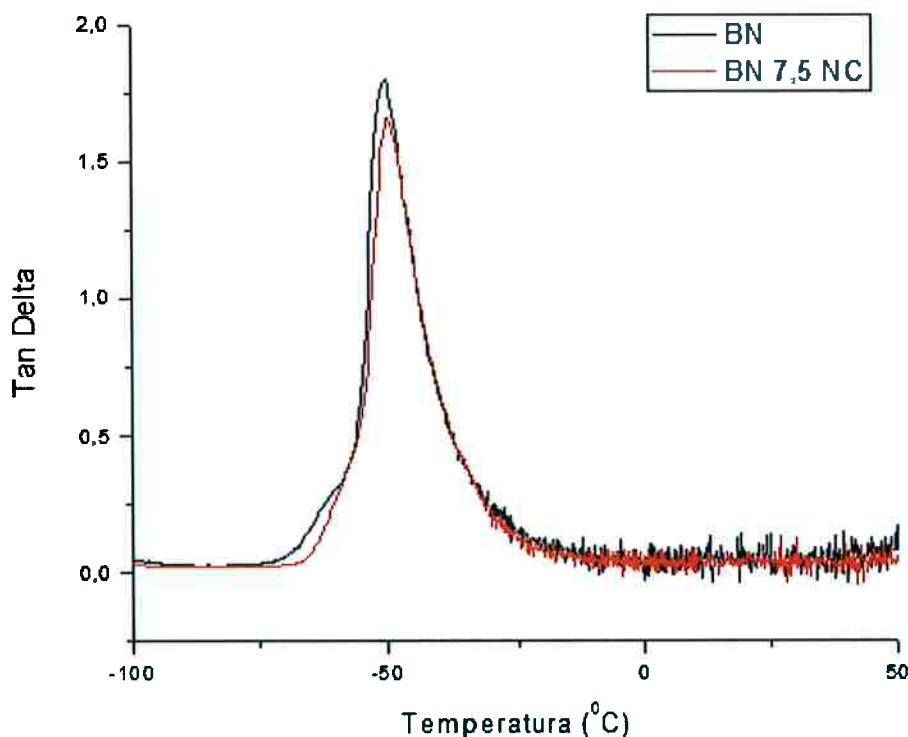


Figura 32: Curvas de tangente de perda (tan delta) em função da temperatura

As temperaturas de pico de tan delta das amostras está mostrada na Tabela 12.

Tabela 12: Temperaturas de pico de tan delta

Amostra Pico de tan delta (°C)

BN -51

BN 7,5 NC -50

Entratando, verifica-se que a temperatura de pico para a borracha pura foi de -51 °C e aumentou para -50 °C com adição na nanocelulose, uma variação não significativa.

5.6 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em cinco corpos de prova para cada amostra, na temperatura ambiente. A Figura 33 mostra a curva típica para a borracha natural e para o compósito com 7,5 *phr* de nanocristais de celulose.

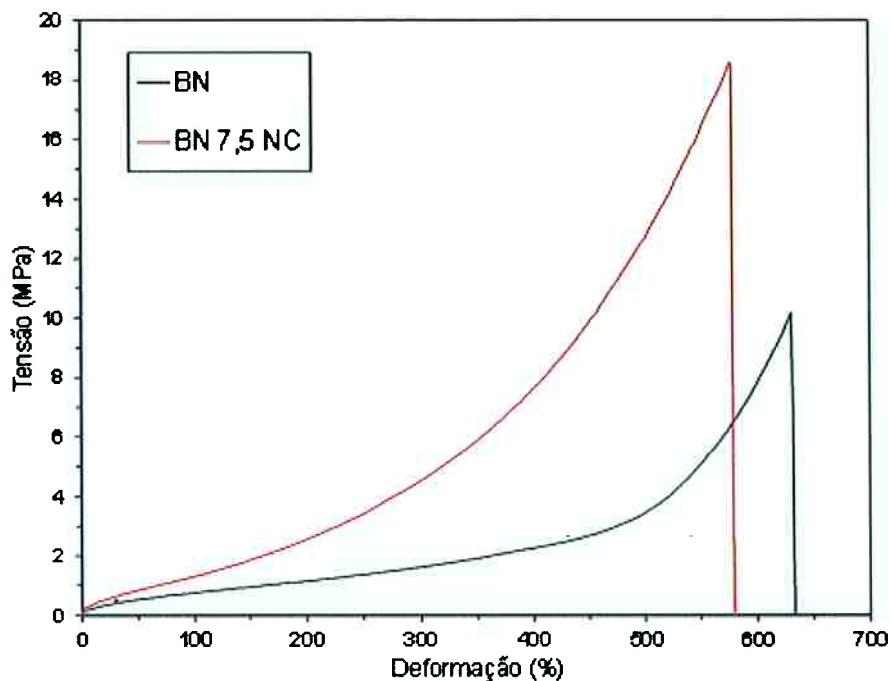


Figura 33: Curvas de tensão em função da deformação

Foram obtidas curvas com comportamento macroscopicamente homogêneos, com aumento contínuo da tensão em função da deformação. Dessa curva extraiu-se a resistência à tração na ruptura (σ_R), que é a máxima tensão suportada pelo material antes de sua ruptura, a deformação na ruptura (ϵ_R) que mostra a máxima deformação do material, o módulo de Young (E), calculado a partir desses dois valores, e o módulo a 300 % de alongamento, que é a tensão de cada material quando a deformação for de 300 %. A Tabela 13 mostra a média desses valores para as duas amostras e os respectivos desvios padrão.

Tabela 13: Propriedades de tração da borracha natural e compósitos de borracha natural com nanocelulose vulcanizados

<i>Propriedade</i>	<i>BN</i>	<i>BN 7,5 NC</i>
Resistência à tração na ruptura (MPa)	$11,8 \pm 2,2$	$17,7 \pm 2,8$
Deformação na ruptura (%)	632 ± 33	572 ± 37
Módulo de Young (MPa)	1,9	3,1
Módulo a 300% de alongamento (MPa)	$1,8 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,9$

A resistência à tração do compósito aumentou de 11,8 para 17,7 MPa, um aumento de 49 %. Por outro lado, houve uma redução da deformação na ruptura de 632 para 572 % de deformação, isto é, uma queda de 9 %. Porém, o módulo de Young, dado pela razão entre esses valores teve um aumento de 65 % no compósito, em relação à fase matriz. Os nanocristais de celulose aumentam o módulo e a resistência à tração possivelmente por restrição da mobilidade das cadeias de borracha natural próximas à nanocelulose.

Visakh *et al.* [2] obteve resultados semelhantes, em que o aumento na concentração de nanocelulose levou progressivamente à elevação da resistência à tração e diminuição do alongamento na ruptura. Visakh *et al.* [2] mostrou para a borracha natural uma resistência a tração de 9,2 MPa, deformação na ruptura de 554 % e módulo de Young de 1,7 MPa.

A borracha natural apresenta inherentemente uma boa resistência a tração devido à cristalização induzida pela deformação. O comportamento dessa curva não foi alterado com a adição dos nanocristais de celulose, o que indica que o efeito de aumento da tensão devido à reticulação predomina sobre o efeito de reforço da carga. [2] A diferença

de tensão para o alongamento de 300 % pode ser relacionada justamente a esse segundo efeito, devido à restrição da mobilidade da cadeia de elastômeros na proximidade dos nanocristais de celulose, e ainda assim o comportamento da curva devido à reticulação é semelhante.

5.7 Dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore A foi realizado aplicando-se um peso de 1kgf, com o tempo de penetração de um segundo. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra, permitindo o cálculo do valor médio de cada amostra e respectivos desvio padrão.

A medida de dureza Shore A é específica para medição da dureza relativa em borrachas e plásticos moles. Quando há penetração completa no material, a leitura obtida é zero e se não ocorrer penetração, a leitura é 100. As leituras são adimensionais.

É possível transformar o valor de dureza Shore A para força (N), segundo a norma ASTM D2240^[33] pela equação 1:

$$F(N) = 0,55 + 0,075 * HA \quad \text{Eq. 1}$$

Onde HA é a dureza Shore A. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de dureza e de força

Amostra	Dureza shore A	Força (N)
BN	35 ± 1	3,18
BN 7,5 NC	40 ± 1	3,55

As medidas de dureza mostraram que a dureza do compósito, em relação à borracha natural pura, aumentou de 35 para 40, isto é, um aumento de 14 %. O valor de

dureza obtido para a borracha natural está dentro do intervalo esperado para esse material, de 30 a 40, como mostrado na Tabela 1 desse documento.

Thakore *et al.*^[41] ao analisar a dureza Shore A dos seus compósitos de nanocelulose verificou aumento na dureza proporcionalmente ao aumento na concentração de nanocelulose até 40 *phr* e encontrou uma dureza de 40 para seu compósito de borracha natural com 10 *phr* de nanocelulose.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que a obtenção da nanocelulose por hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico, assim como o método de preparação do nanocompósito, foram eficientes, promovendo melhorias nas propriedades mecânicas da borracha natural.

As micrografias obtidas por MEV, da borracha natural e do compósito, revelaram a presença de partículas em escala micrométrica, possivelmente aditivos da vulcanização, distribuídos homogeneamente em uma matriz contínua. Não foi possível avaliar a dispersão dos nanocristais de celulose em escala nanométrica.

Em relação ao processamento, o compósito apresentou um aumento no torque mínimo de 109 %, em relação à borracha natural pura, o que resulta em uma maior dificuldade de processamento do material na etapa inicial. A adição da nanocelulose aumentou a velocidade de reticulação da borracha. Este comportamento deve ser melhor estudado, pois pode-se utilizar a nanocelulose para substituir, parcialmente, os aceleradores utilizados na formulação. O torque máximo observado no compósito é 39 % maior que o da borracha pura, indicando que com a adição de nanocelulose obtém-se uma borracha mais rígida. A análise termogravimétrica mostrou que tanto a borracha como o compósito seguiram comportamentos semelhantes de degradação térmica. A menor estabilidade térmica do compósito pode ser justificada devido à presença de grupos sulfatos na superfície dos nanocristais de celulose, que catalisam a degradação do material.

Já em relação às propriedades mecânicas, a análise dinâmico-mecânica indicou que a presença da nanocelulose levou a um aumento do módulo de armazenamento no estado vítreo e em temperatura ambiente, mostrando o efeito de reforço na matriz dado pela carga. Na temperatura ambiente observa-se para o compósito um aumento em módulo de 85 %, em relação à borracha natural pura. O módulo de Young teve um aumento de 65 % no compósito, em relação à fase matriz. As medidas de dureza Shore A também mostraram que a dureza do compósito, em relação à borracha natural pura, aumentou de 35 para 40, isto é, um aumento de 14 %. Os nanocristais de celulose aumentam o módulo e a resistência à tração da borracha, possivelmente relacionado a formação de uma dispersão fina e homogênea dos nanocristais de celulose na fase matriz.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JONES, M. et al. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanofibras de celulose recobertas com polianilina.** [s.l.] UNESP, 2013a.
2. VISAKH, P. M. et al. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 735–741, 2012b.
3. ZHANG, C. et al. Thermal and Mechanical Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Cellulose Nanocrystals from Southern Pine. **Advances in Polymer Technology**, v. 33, n. S1, p. E1–E7, 2014c.
4. MARTINS, M. A. et al. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7858–7864, 2011d.
5. VISAKH P.M., THOMAS S., OKSMAN K., M. A. P. Cellulose Nanofibres and Cellulose Nanowhiskers Based Natural Rubber Composites: Diffusion, Sorption, and Permeation of Aromatic Organic Solvents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 1614–1623, 2012e.
6. DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From

- micro-to nanoscale. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 1–10, 2010f.
7. ABRAHAM, E. et al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 417–427, 2013g.
 8. BRAS, J. et al. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 627–633, 2010h.
 9. MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystal reinforced oxidized natural rubber nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 174–183, 2016i.
 10. GRISON E.C., BECKER E., S. A. **Borrachas e seus aditivos**. [s.l: s.n.].
 11. RIPPEL, M. M. Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural. p. 350, 2005k.
 12. ASHBY, M. **CES EduPack Granta-Material Charts** Cambridge University, , 2016l.
 13. ELASTOTEC ÍNDUSTRIA DE ARTEFATOS DE BORRACHA. Borracha Natural - características, compostos e aplicações. n. 15, [s.d.].
 14. SAKDAPIPANICH, J.; ROJRUTHAI, P. Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence. **Biotechnology-Molecular ...**, p. 213–238, 2012n.
 15. PIEROZAN, N. J. **Fabricação de Artefatos de Látex**. [s.l: s.n.].
 16. RODRIGUES, E. B. **Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre após Envelhecimento Térmico e Oxidativo**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para, 2010p.
 17. SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 299–304, 2006q.
 18. ASTM INTERNATIONAL. ASTM D2084 Standard Test Method for Rubber Property — Vulcanization Using Oscillating Disk Cure. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 95, n. C, p. 1–11, 2012r.
 19. AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research

into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, 2005s.

20. HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010t.

21. DUFRESNE, A. Cellulose and potential reinforcement. **Nanocellulose**, n. c, p. 1–42, 2012u.

22. MOON, R. J. et al. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. [s.l.: s.n.]. v. 40

23. CORREIA, C. A. **Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015w.

24. MARTINS, D. F. et al. The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*). **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 496–505, 2015x.

25. SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010y.

26. DONG, X. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19–32, 1998z.

27. BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171–180, 2006aa.

28. DUFRESNE, A. Preparation of microfibrillated cellulose. **Nanocellulose**, p. 43–81, 2012ab.

29. CÉSAR, N. R. et al. Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 449–460, 2015ac.

30. VISAKH, P. M. et al. Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2156–2168, 2012ad.

31. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1131 – 08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. [s.l.: s.n.].

32. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D412-06. Standard Test Methods for**

Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers. **Annual Book of ASTM Standards**, v. i, p. 1–14, 2012af.

33. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2240. Standard Test Method for Rubber Property — International Hardness**. [s.l: s.n.].

34. KUMAR, A. et al. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2014ah.

35. ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010ai.

36. TEIXEIRA, E. D. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264–268, 2010aj.

37. DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013ak.

38. WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486–3493, 2007al.

39. MÉLÉ, P. et al. Reinforcing mechanisms of starch nanocrystals in a nonvulcanized natural rubber matrix. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 5, p. 1487–1493, 2011am.

40. SIQUEIRA, G. et al. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 18, n. 1, p. 57–65, 2011an.

41. THAKORE, S. Nanosized cellulose derivatives as green reinforcing agents at higher loadings in natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 16, p. 1–7, 2014ao.