

Guilherme Giovannini

**Nanocompósitos argila organofílica/borracha contendo fibra de
piaçava**

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

SÃO PAULO

2016

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

Guilherme Giovannini

**Nanocompósitos argila organofílica/borracha contendo fibra de
piaçava**

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

Área de concentração: engenharia de
Materiais

Orientador: Francisco Rolando
Valenzuela Diaz

SÃO PAULO

2016

G, Guilherme. Nanocopósitos argila organofílica/borracha contendo fibra de piaçava / São Paulo, 2016 35 p. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016

Dedico este trabalho aos meus pais.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais, Magda Aparecida Piedade e Douglas Giovannini, por todo o apoio e orientação que tanto precisei nestes anos de faculdade, bem como o carinho e amor incondicional sem os quais não teria conseguido passar pelos desafios e frustrações que encontrei ao longo do caminho.

Gostaria também de agradecer aos meus colegas Thais Fabris Trigo Rocha e Cesar Santos Paiva Filho por todos os almoços, risadas, conversas e conselhos, fundamentais para manutenção da minha saúde mental e renovação da autoestima.

Cito também outros que me ajudaram de diversas formas, seja incentivando os estudos, me explicando novos conceitos e me dando forças para que nunca abandonasse a graduação, são eles, Marcelli Suzaki, Felipe Cebukin, Felipe Hashimoto Bertin, Cesar Roberto de Farias Azevedo e Jorge Alberto Soares Tenório.

Por último gostaria de agradecer ao meu professor orientador, Francisco Rolando Valenzuela Diaz, por todo o apoio e dedicação recebido durante toda a minha iniciação científica e meu trabalho de formatura.

“A colheita é comum, o capinar é sozinho”

-João Guimarães Rosa

Resumo

Os compósitos têm uma importância cada vez maior em diversas aplicações industriais devido à sua capacidade de combinar propriedades distintas de materiais diferentes, permitindo que possam ser utilizados de forma sinérgica em um único material. Este trabalho, por conseguinte, tem por objetivo analisar a influência de fibras de origem vegetal obtidas da piaçava (*Attalea funifera*) nas propriedades mecânicas e reológicas de compósitos de Borracha Natural e argila bentonita organofilizada do tipo sódica. Essa análise surge da necessidade de se encontrar um material de baixo custo que possa ser facilmente adicionado à Borracha Natural de forma a melhorar suas propriedades. Neste trabalho são avaliadas também as mudanças de propriedades mecânicas de compósitos com a diferentes teores de argila bentonita. O trabalho concentrou seus estudos na resistência a tração e no tempo de cura da matriz polimérica, além de analisar a morfologia dos nanocompósitos foi através de MEV, de forma a determinar a compatibilização, dispersão e orientação das cargas na matriz

Abstract

The importance of the composites in engineering applications have never been greater, the reason for such interest resides in the capacity of these group of materials to combine distinctive properties of different materials in a single new one in a synergic way. The present work aimed to analyze the influence of natural fibers from piaçava (*Attalea Funifera*) in the mechanical and rheological properties of natural rubber/sodic organoclay bentonite composites. These analysis rose from the necessity to find a low cost material that could be easily combined with natural rubber to enhance its mechanical properties. These work have also analyzed the changes in mechanical properties due the combination of rubber and different contents of bentonite clay. The scope of study was aimed in the tensile stress and the vulcanization time of the polymeric matrix, besides that the nanocomposites morphology was analyzed through SEM in order to determine the compatibilization, dispersion and orientation of the fibers inside the matrix

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações interlamelares de argilominerais 1:1 e 2:1. ⁴	3
Figura 2 - Arranjo das cadeias de íons alquil-amônio no espaço interlamelar de esmectitas. (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo tricamada, (d) e (e) arranjo do tipo parafina com diferentes ângulos de inclinação. ⁷	4
Figura 3 - Influência da carga da camada e do comprimento da cadeia do sal quaternário no arranjo estrutural dos íons de alquilamônio. n = número de átomos de carbono nas cadeias n -alquila. ⁸	5
Figura 4 - Variação do espaçamento basal de montmorilonitas modificadas com sais de amônio em relação ao comprimento (n_c) da cadeia de alquila, com formação de mono, bi e pseudotrimolecular camadas nos espaços interlamelares. ¹⁰	6
Figura 5 - Arranjo interlamelar de íons alquilamônio e moléculas de alcanóis. (a) Álcoois de cadeia curta, (b) filmes bimoleculares densamente empacotados ($n_c = n_A$), (c,d) vacâncias em diferentes casos de configuração $n_c > 8$, (e) encurtamento de cadeias longas pela formação de 'kinks'	7
Figura 6 - Principais espécies produtoras de látex. A) Técnica de sangria da seringueira (<i>Hevea brasiliensis</i>). B) Coleta do látex da seringueira. C) <i>Parthenium argentatum</i> . D) <i>Taraxacum koksaghyz</i>	8
Figura 7 – Estrutura e número médio de monômeros constituintes da Borracha Natural.....	9
Figura 8 - Mecanismo geral de vulcanização na presença de acelerador. ¹⁸	13
Figura 9 - Representação das ligações cruzadas (cross link) que ocorrem durante a vulcanização. ¹⁹	13
Figura 10 - Representação esquemática da vulcanização por enxofre. ²⁰	14
Figura 11 - Estruturas químicas encontradas em borrachas vulcanizadas com enxofre na presença de acelerador. (a) Crosslinks de enxofre (crosslinks $y = 1$ mono, $y = 2$ di e $y > 2$ polisulfeto); (b) Crosslinks carbono-carbono; (c) Sulfeto de acelerador não ligado; (d) sulfeto cíclico; (e) crosslink vicinal com pontos de junção em uma cadeia olefínica comum. ¹⁸	14
Figura 12 – Efeito da vulcanização nas propriedades físicas da borracha. 1 – Resistência ao rasgo; 2 – Módulo dinâmico; 3 – Dureza; 4 – Histerese; 5 – Módulo estático; 6 – Resistência à tração. ²⁰	15
Figura 13 - Montagem dos equipamentos para lavagem da bentonita	20
Figura 14 - Corpos de prova utilizados para ensaio de tração.....	21

Figura 15 - Curva tensão x deformação para BN contendo diferentes granulometrias de piaçava	22
Figura 16 - Curva tensão x deformação para BN contendo diferentes concentrações de piaçava associada à bentonita	23
Figura 17 – Curva tensão x deformação para BN contendo diferentes concentrações de piaçava com granulometria #270	24
Figura 18 - Curva tensão deformação para BN contendo piaçava e diferentes concentrações de bentonita	24
Figura 19 - Comportamento reológico dos corpos de prova contendo 1 PHR, 4 PHR, 6 PHR e 8PHR de piaçava com granulometria #270	25
Figura 20 - Comportamento reológico dos corpos de prova contendo 4PHR e quantidades de bentonita que variam unitariamente de 1 a 4 PHR	25
Figura 21 - Distribuição e orientação da carga de piaçava na BN. Corpo de prova com 4PHR de piaçava.....	27
Figura 22 - Variação do tamanho dos aglomerados de carga em CP com diferentes concentrações de carga. A - 10PHR; B - 8PHR; C - 6PHR.	28
Figura 23 - Compatibilidade dos aglomerados de carga em um CP de BN cotendo 6 PHR de piaçava	28
Figura 24 - Argila bentonita organofilizada. Aumento de 5000x.....	29
Figura 25 - Borracha Natural contendo 4 PHR de Piaçava. Aumento de 200x.....	30
Figura 26 - Borracha natural contendo 4 PHR de piaçava e 4 PHR de bentonita. Aumento de 300x	31

Lista de Tabela

Tabela 1 - Principais características da Hevea brasiliensis e das outras espécies com potencial de produção de borracha natural. _____ 9

*Tabela 2 - Quantidade de aditivo em partes por cem de borracha (phr)*_____ 19

*Tabela 3 - Variação do t90 de acordo com a modificação das cargas e de suas concentrações*_ 26

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	1
3	ARGILAS	1
3.1	ARGILA ORGANOFILIZADA E SUA MORFOLOGIA	2
3.1.1	ORGANOFILIZAÇÃO COM SAIS DE AMÔNIO	3
3.1.2	PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE ARGILOMINERAIS ORGANOFILIZADOS COM SAIS DE AMÔNIO	6
4	BORRACHA NATURAL	7
4.1	VISÃO GERAL SOBRE AS PRINCIPAIS CARGAS UTILIZADAS NA BORRACHA NATURAL	10
4.1.1	NEGRO DE FUMO	10
4.1.2	ARGILA	10
4.1.3	SILICA	11
4.1.4	CARBONATO DE CÁLCIO	11
4.1.5	PARTÍCULAS METÁLICAS	11
4.1.6	QUITINA	12
4.1.7	NANO-CELULOSE	12
4.1.8	NANOTUBOS DE CARBONO	12
4.2	VULCANIZAÇÃO	13
4.2.1	ENXOFRE E DOADORES DE ENXOFRE	14
4.2.2	CINÉTICA DA VULCANIZAÇÃO	15
5	COMPÓSITOS	16
5.1	ARGILA ORGANOFILIZADA E BENTONITA	18
6	METODOLOGIA	18
6.1	ORGANOFILIZAÇÃO DA BENTONITA	19
6.2	PREPARAÇÃO DA PIAÇAVA	20
6.3	ENSAIO DE TRAÇÃO	21
7	RESULTADOS	21
7.1	ENSAIOS DE TRAÇÃO	21

7.2	ENSAIOS REOLÓGICOS.....	25
7.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	26
8	CONCLUSÕES	31
9	REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

A borracha natural é a principal matéria prima de engenharia para confecção de peças de vedação e fabricação de pneus para indústria automobilística. O estudo de compósitos obtidos a partir da borracha natural vulcanizada é essencial para melhoria das propriedades mecânicas e reológicas dos materiais existentes e também para viabilizar a criação de novos materiais.

São diversas as cargas que podem ser utilizadas para modificar as propriedades da borracha natural, dentre elas, as argilas organofilizadas vem ganhando cada vez mais importância pois, além da melhoria nas propriedades físicas e químicas, o tratamento químico da argila pode ser feito com diversos compostos, melhorando a compatibilização com outros elastômeros que não só a borracha natural.

Já o uso de fibras naturais permite a obtenção de um material com propriedades superiores à da matriz a partir da utilização de matéria prima que possui não só baixo custo e alta disponibilidade, mas que também é renovável.

Este trabalho apresenta uma visão geral sobre as matérias primas utilizadas na produção de nanocompósitos de borracha natural/argila organofilizada contendo piaçava como carga. Sendo então discutido as propriedades, os meios de obtenção, métodos de preparação e as propriedades finais das matérias primas combinadas.

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo investigar o efeito da adição de piaçava e bentonita organofilizada nas propriedades mecânicas e reológicas da borracha natural, bem como a relação entre a compatibilidade, dispersão e orientação das fibras na modificação dessas propriedades.

3 ARGILAS

As argilas são caracterizadas por possuírem grãos na ordem de 2 μm , sendo que a maioria possui uma razão de aspecto semelhante à de folhas de papel, ou seja, são muito mais compridas e largas do que espessas. As argilas que possuem esta configuração são denominadas de filossilicatos.¹ Essas características fazem com que as argilas possuam elevada área específica, característica muito aproveitada e essencial para diversas aplicações tecnológicas.

A estrutura das folhas dos filossilicatos pode ser composta por tetraedros coordenados de Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} , e/ou por tetraedros ligados a octaedros coordenados de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} .² A bentonita é um filossilicato composto principalmente de argilominerais esmectíticos (sendo a montmorillonita a mais frequentemente encontrada), com uma estrutura do tipo 2:1, em que duas folhas tetraédricas são intercaladas por uma folha octaédrica.

No caso da bentonita as folhas tetraédricas são compostas de tetraedros de cátions Si^{4+} coordenados por quatro oxigênios e ligados entre si por compartilhamento de três vértices; já os octaedros são compostos por cátions Al^{3+} coordenados por quatro (dioctaédrico) ou seis (trioctaédrico) oxigênios e ligados entre si pelo compartilhamento de arestas. Os vértices livres dos tetraedros apontam para a mesma direção conectando os tetraedros e os octaedros.²

Outra propriedade de interesse nas argilas é capacidade de reter água, tanto por absorção quanto por adsorção. No primeiro mecanismo as moléculas de água são incorporadas aos cristais dos grãos enquanto no segundo as moléculas se prendem a superfícies dos grãos.¹ Na montmorillonita a absorção de água ocorre devido às trocas isomórficas de cátions nas folhas octaédricas e tetraédricas, as quais levam à uma carga residual que é balanceada por outros cátions presentes entre as folhas. Ao entrar em contato com a água essas estruturas tendem a ionizar em maior ou menor grau dependendo da natureza dos cátions trocados e do grau das reações de troca.³ A montmorillonita pode apresentar dois tipos de cátions entre as folhas dos grãos, Na ou Ca. Como o sódio apresenta uma energia de ionização muito menor do que o cálcio a montmorillonita sódica, associada aos fatores citados acima, possui uma capacidade maior de absorção de água, apresentando, conseqüentemente, maior inchamento.³ Este inchamento tem papel importante em aplicações tecnológicas, principalmente na criação de compósitos pois ele é responsável por abrir o espaçamento das estruturas 2:1 presentes e aumentar a compatibilidade entre a argila e a matriz polimérica. Além disso, a abertura das folhas permite que outras moléculas, como sais quaternários, adentrem a estrutura, aumentando ainda mais a compatibilidade da argila na confecção de compósitos poliméricos.

3.1 ARGILA ORGANOFILIZADA E SUA MORFOLOGIA

Argilas organofilizadas são compostos constituídos de filossilicatos provenientes de argilominerais de origem natural que sofrerem modificações em seus cátions interlamelares.

Os argilominerais podem reagir com diferentes compostos orgânicos de formas particulares, como representado na Figura 1. Os caulins são capazes de adsorver, entre suas lamelas, espécies

orgânicas neutras específicas. A entrada de moléculas inorgânicas no espaçamento interlamelar dos argilominerais é chamado de intercalação. As moléculas intercaladas podem ser substituídas por outras moléculas com maior afinidade.

Ligantes orgânicos neutros podem formar complexos com os cátions interlamelares, e estes cátions podem ainda sofrer reações de troca com diversos outros tipos de cátions orgânicos. Um dos compostos mais utilizados industrialmente para modificação de bentonita são os sais quaternários de amônio.

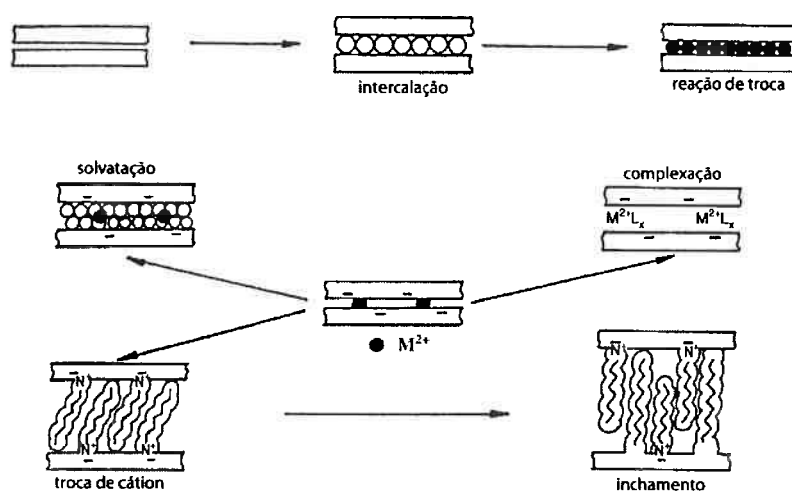


Figura 1 - Reações interlamelares de argilominerais 1:1 e 2:1.⁴

A reação de enxertia consiste na formação de ligações covalentes entre os grupos superficiais reativos da argila e espécies orgânicas. Este tipo de reação constitui um passo fundamental na hidrofobização da superfície de argilominerais. As argilas com configuração 2:1 tem grupos silanol e aluminol nas bordas da superfície, sendo, portanto, passíveis de enxertia. Os grupos hidroxila na superfície da caulinita se tornam acessíveis para enxertia quando o espaço interlamelar é expandido pela intercalação.⁵

3.1.1 ORGANOFILIZAÇÃO COM SAIS DE AMÔNIO

Os cátions interlamelares de esmectitas e vermiculita podem sofrer reações de troca com cátions orgânicos e organometálicos tanto em solução quanto no estado sólido. As reações de troca de cátion são realizadas através da mistura entre uma dispersão do argilomineral e da solução de sal de amônio. Os produtos são então separados por filtração ou centrifugação e lavados repetidamente. No caso da solubilidade do composto orgânico ser baixa são utilizadas misturas de

água e álcool como solvente. Para que ocorra a troca de cátions em quantidades consideráveis é necessário um excesso de sal de amônio em relação à capacidade de troca de cátions.

No caso de reações no estado sólido o argilomineral e o sal quaternário são misturados sem solvente e triturados em um almofariz. Este processo é ambientalmente mais sustentável e mais adequado para utilizações industriais.⁶

A argila organofilizada resultante terá sua morfologia (Figura 2) definida pelo comprimento da cadeia do sal quaternário e pela eletronegatividade da carga superficial das lamelas do argilomineral, conforme mostra a Figura 3.

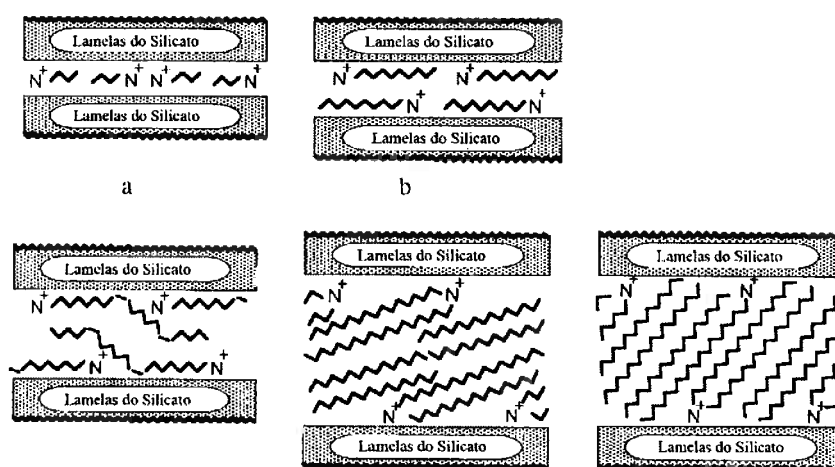


Figura 2 - Arranjo das cadeias de íons alquil-amônio no espaço interlamelar de esmectitas. (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo tricamada, (d) e (e) arranjo do tipo parafina com diferentes ângulos de inclinação.⁷

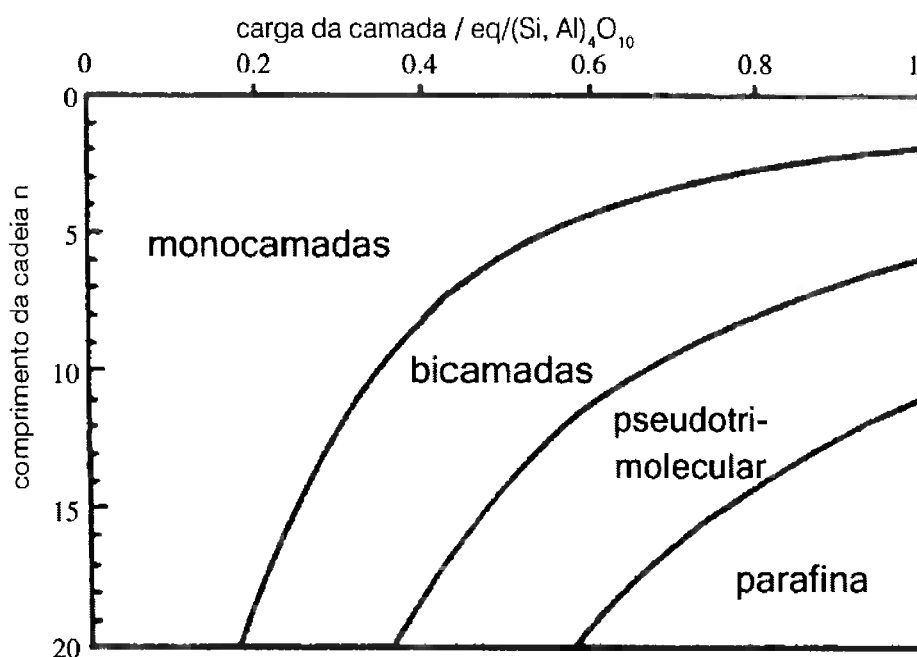


Figura 3 - Influência da carga da camada e do comprimento da cadeia do sal quaternário no arranjo estrutural dos íons de alquilamônio. n = número de átomos de carbono nas cadeias n -alquila.⁸

A monocamada tem um espaçamento basal de $\sim 1,4$ nm, a bicamada de $\sim 1,8$ nm. A monocamada se rearranja como bicamada quando a área dos íons de alquilamonônio se torna maior do que a área disponível para acomodação.

As estruturas de cadeias de alquila em três camadas com 'kink' (torção) ocorrem em esmectitas com camadas de carga elevada ou com a utilização de cátions surfactantes de cadeia longa. Estes arranjos pseudotrimoleculares têm um espaçamento basal de $\sim 2,2$ nm. O termo pseudo é utilizado porque os grupos positivos do surfactante se ligam às camadas do argilomineral enquanto as cadeias de alquila assumem um arranjo trimolecular pela formação de distorções da cadeia (*kinks*).

Os arranjos tipo parafina são formados pela presença de dois ou mais íons alquilamônio com cadeia alquila longa.⁹

O espaçamento basal de montmorilonitas modificadas com sais de amônio se modifica de forma característica em função do comprimento das cadeias do íon n -alquilamônio, conforme mostra a Figura 4. Os íons dos sais quaternários com tamanho entre os pontos 0 e 1 apresentam

um espaçamento basal que varia de 13,4 a 13,6 Å e que permanece esticado ao longo do espaço interlamelar (monocamada). Com o aumento do comprimento da cadeia (I→I') são formadas bicamadas, e com um novo aumento no comprimento (II→II') ocorre a transição para estruturas pseudotrimoleculares.

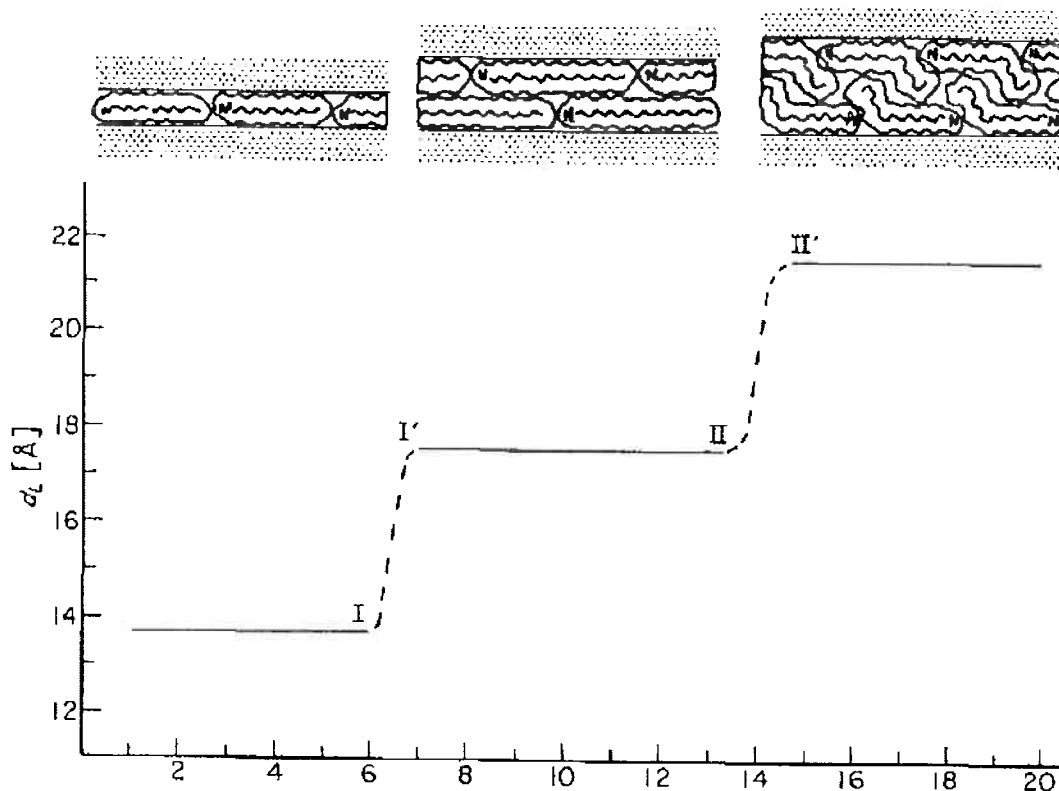


Figura 4 - Variação do espaçamento basal de montmorillonita modificadas com sais de amônio em relação ao comprimento (n_c) da cadeia de alquila, com formação de mono, bi e pseudotrimolecular camadas nos espaços interlamelares.¹⁰

3.1.2 PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE ARGILOMINERAIS ORGANOFILZIADOS COM SAIS DE AMÔNIO

Se os íons de alquilamônio estiverem configurados como monocamadas entre as lamelas do silicato moléculas pequenas como álcoois de cadeia curta, formaldeídos, dimetilsulfóxido e água podem ser adsorvidas pelos poros entre os íons alquilamônio podendo ter um incremento nulo ou extremamente baixo do espaçamento basal. Se o comprimento das cadeias dos íons alquilamônio ($C_{n_c}H_{2n_c+1}NH_3^+$) for $n_c > 8$ o arranjo passa da configuração horizontal para vertical e com isso o volume acessível para adsorção de moléculas aumenta consideravelmente. Álcoois ($C_{n_A}H_{2n_A+1}OH$) de cadeia curta ($n_A < 8$) preenchem os espaços entre os íons perpendiculares dispostos em monocamada como representado na Figura 5. Alcanóis de cadeia longa formam filmes bimoleculares compostos de íons alquilamônio e moléculas de alcanóis. Se $n_A = n_c$ as bicamadas estão densamente empacotadas mas contêm vacâncias para acomodar íons e/ou moléculas com

comprimento $n_A \neq n_C$. Estas bicamadas são estáveis mesmo com um elevado número de vacâncias. Se a quantidade de vacâncias for muito alta o volume destas é reduzido pela torção ('kink') das cadeias.

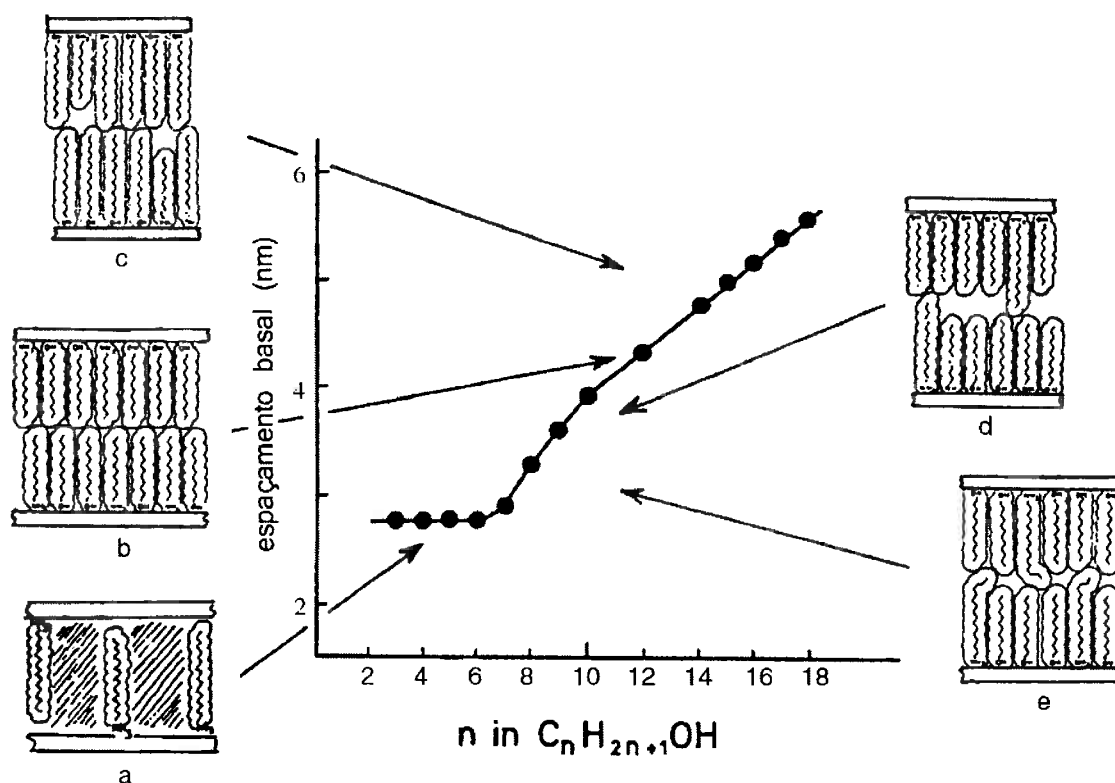


Figura 5 - Arranjo interlamelar de íons alquilamônio e moléculas de alcanóis. (a) Álcoois de cadeia curta, (b) filmes bimoleculares densamente empacotados ($n_C = n_A$), (c,d) vacâncias em diferentes casos de configuração $n_C > 8$, (e) encurtamento de cadeias longas pela formação de 'kinks'

Vale notar que a disponibilidade de variantes de compostos quaternários de amônio é limitada. Isto é um problema, pois para se obter um nanocópito completamente esfoliado é necessário que o modificador de superfície seja completamente compatível com o polímero de interesse. A imensa diversidade de polímeros comerciais utilizados atualmente não é igualmente suprida de variantes de sais quaternários.¹¹ Esta inviabilidade de utilização de sais quaternários em certos grupos de polímeros fomentou o estudo de formas alternativas de modificação orgânica de argilas esmectitas para utilização em nanocompósitos.

4 BORRACHA NATURAL

A borracha natural (BN) é um elastômero natural fabricado a partir do látex extraído de árvores da espécie *Hevea brasiliensis*, nativas do Brasil. Muitas aplicações que utilizam BN não permitem

sua substituição por outros elastômeros sintéticos, aumentando o valor econômico deste biopolímero.

Atualmente a espécie *Hevea brasiliensis* tem sido a única fonte comercial para produção de borracha natural. A busca por fontes alternativas de borracha natural resultou na descoberta de 8 famílias botânicas, 300 genera e 2500 espécies. Entretanto, além da espécie nativa do Brasil existem apenas outras duas espécies passíveis de produzir grandes quantidades de borracha natural com alto peso molecular: Um arbusto chamado guayule (*Parthenium argentatum* Cinzento) e um dente de leão russo (*Taraxacum koksaghyz*).¹² As características de cada uma das espécies de plantas produtoras de látex, bem como da borracha natural obtida são apresentadas na Tabela 1 e as espécies são representadas pela Figura 6.

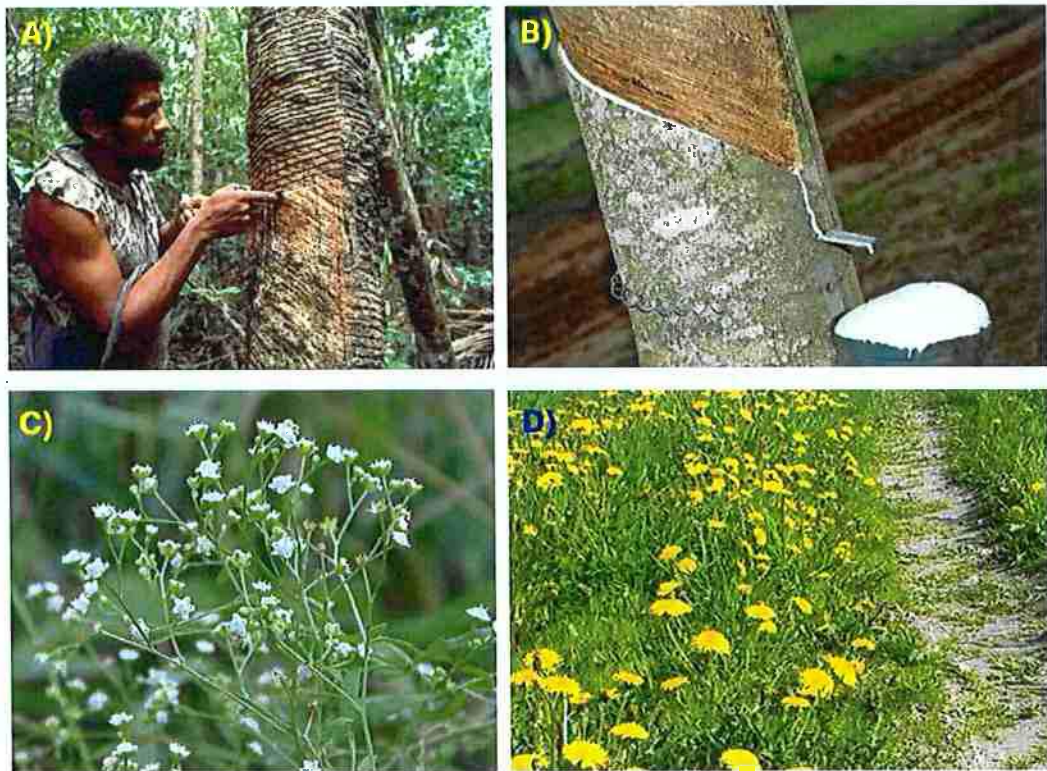


Figura 6 - Principais espécies produtoras de látex. A) Técnica de sangria da seringueira (*Hevea brasiliensis*). B) Coleta do látex da seringueira. C) *Parthenium argentatum*. D) *Taraxacum koksaghyz*.

Tabela 1 - Principais características da *Hevea brasiliensis* e das outras espécies com potencial de produção de borracha natural.

Espécie produtora	Propriedade	Fonte da borracha	Peso Molecular (kDa)	Produção (ton/ano)	Teor de borracha(%)
<i>Havea brasiliensis</i>	Arvore utilizada para produção de borracha; Latex de coloração branca ou amarelada que ocorre em veios na casca	Casca	1310	9.000.000	30-40
<i>P. argentatum</i>	Latex de guayule com alto teor proteico; Coloração verde amarronzada	Raíz	1280	10.000	3-12
<i>Taraxacum (koksaghyz)</i>	Produz um líquido leitoso em suas raízes contendo borracha de alta qualidade	Raíz	2180	3000	0-15

A BN é composta principalmente de unidades de isopreno (C_5H_8)_n em uma conformação 1,4 cis, conforme Figura 7.¹⁴

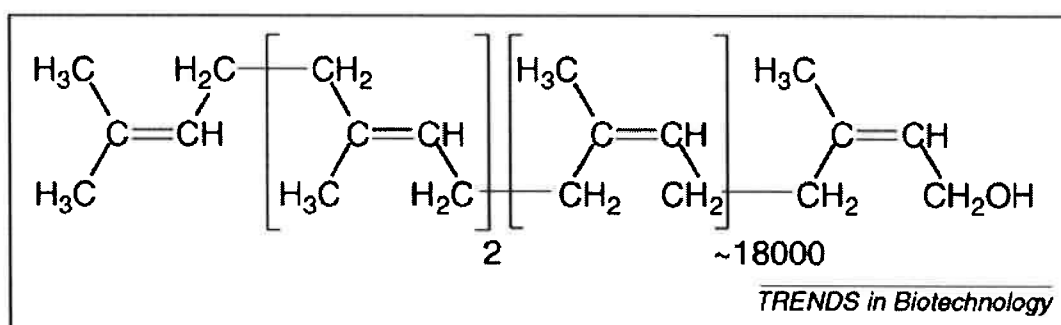


Figura 7 – Estrutura e número médio de monômeros constituintes da Borracha Natural

Os polímeros, de forma geral, dificilmente são utilizados com sua composição pura.¹⁵ Muitas cargas e aditivos são utilizados para modificar a estabilidade química, resistência mecânica e a processabilidade, além destes são também utilizados colorantes, antidegradantes, antioxidantes e anti-ionizantes.

São inúmeras as cargas que podem ser utilizadas nos mais diferentes polímeros, como negro de fumo, talco, mica, caolim, dióxido de titânio etc. Cada carga possui uma compatibilidade que varia de acordo com o tipo de polímero, sendo esta variação dada por diversos fatores (massa molar, tamanho da cadeia, presença de determinados grupos funcionais, etapas de processamento, etc).

4.1 VISÃO GERAL SOBRE AS PRINCIPAIS CARGAS UTILIZADAS NA BORRACHA NATURAL

De forma a melhorar certas propriedades como rasgamento por abrasão, resistência ao corte e à ruptura, dureza e rigidez de compostos baseados em borracha natural são escolhidos certos materiais que possuam elevada adesão interfacial e dispersão uniforme na matriz.¹⁶ Estes materiais são denominados de cargas. As principais cargas são brevemente discutidas abaixo.¹⁷

4.1.1 NEGRO DE FUMO

O negro de fumo (NF) é indubitavelmente a carga de reforço mais utilizada nas formulações de Borracha Natural. O NF tem a capacidade de melhorar as resistências ao rasgo, à tração, à abrasão, a resistência termo oxidativa, dureza, etc.

As BN com formulação contendo NF apresentam coloração preta característica. Sua utilização resulta em um aumento na resistência à tração acompanhados de diminuição na elongação máxima de ruptura.

O NF é obtido por uma variedade de processos como '*furnace black*', '*thermal black*', '*lamp black*' e '*acetylene black*'.

4.1.2 ARGILA

Argilas não modificadas foram, durante muitos anos, uma carga importante na composição de BN. Entretanto devido ao seu tamanho elevado e baixa reatividade superficial as características de reforço da argila são baixas.

As lamelas de argila tendem a se empilhar facialmente umas com as outras, dificultando a dispersão destas na matriz polimérica. A dispersão e a reatividade superficial são melhoradas através de tratamentos superficiais das argilas, principalmente com sais quaternários de amônio, visando mudar o caráter hidrofílico das argilas; esse processo é comumente denominado de organofilização.

4.1.3 SILICA

A sílica é um excelente reforço esférico largamente utilizado na composição de BN, especialmente quando se deseja obter colorações específicas do produto final. Esta carga é altamente utilizada na confecção de pneus devido à sua elevada resistência ao rolamento e a maior dispersão de calor (baixo '*heat build up*').

A sílica, SiO_2 , pode ser produzida por diferentes métodos como a precipitação de uma solução de silicato de sódio, métodos pirogênicos, sílica sol-gel e também através de fontes naturais.

4.1.4 CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio é largamente utilizado tanto quanto carga de reforço como também como carga de formulação visando reduzir os custos da produção de BN e também para se obter coloração no produto final. Os dois tipos mais importantes de CaCO_3 são o calcário moído e os precipitados de CaCO_3 . O calcário moído é preparado pela moagem do mineral de mesmo nome; a forma precipitada por sua vez é obtida fazendo-se precipitar uma solução salina.

As BN com cargas de carbonato de cálcio possuem baixa resistência ao rasgo, entretanto em alguns casos cargas de CaCO_3 com partículas pequenas podem aumentar a resistência ao rasgo.

4.1.5 PARTÍCULAS METÁLICAS

Já está estabelecido que as propriedades dielétricas de um meio isolante podem ser modificadas pela dispersão de partículas condutoras de eletricidade. A matriz de material isolante pode se tornar condutora ou semicondutora dependendo da quantidade de partículas de metal dispersas no meio.

Os metais mais utilizados são o ferro com propriedades magnéticas, níquel e cobalto. As partículas de níquel são quimicamente mais estáveis do que as de ferro e cobalto.

4.1.6 QUITINA

A quitina é o segundo polissacarídeo semicristalino mais abundante. As fontes naturais de quitina são esqueletos de mariscos, de insetos e do material fibroso da parede celular de algas e fungos. As moléculas de quitina são feitas de meros de N-acetil-D-glucosamina.

Este polissacarídeo é não tóxico, inodoro, biodegradável e biocompatível. A quitina cristalina é obtida removendo-se a parte amorfa da mesma, sendo depois processada para se obter nanocristais ou nanofibras.

4.1.7 NANO-CELULOSE

A celulose é um homopolissacarídeo composto de unidades de 1,4-anidro-D-glucopiranosose. As fontes naturais de celulose são as fibras naturais (banana, papel, trigo, flores, etc). Os monômeros de celulose possuem três grupos hidroxila que podem realizar ligações de hidrogênio com outras moléculas e/ou macromoléculas de forma a orientar o empacotamento cristalino da celulose governando as propriedades físicas dos materiais produzidos.

As nanofibras de celulose têm diâmetro entre 5 e 60 nm e podem ser extraídas das fibras de diversas plantas através de diferentes tratamentos químicos.

4.1.8 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (NC) são uma forma alotrópica do carbono com hibridização sp^2 e formato cilíndrico. Os NC possuem diâmetros da ordem de alguns nanômetros mas têm milímetros de comprimento.

Os NC podem ser produzidos por arco elétrico, ablação a laser ou deposição química por vapor.

A dispersão do NC é dificultada devido à sua elevada razão de aspecto associada à alta viscosidade de matriz de BN. Pré-tratamento e funcionalização dos nanotubos são técnicas utilizadas para aumentar a dispersão dos nanocompósitos de borracha a base de nanotubos de carbono.

4.2 VULCANIZAÇÃO

A vulcanização é o processo de tratamento de elastômeros para diminuir a plasticidade, deixá-los menos pegajosos (diminuir a *tackiness*) e a sensibilidade ao calor e ao frio conferindo ao material propriedades úteis como elasticidade, resistência à tração e estabilidade química. Este processo tem a função final de converter elastômeros termoplásticos em redes elásticas tridimensionais.

Um esquema das reações que ocorrem durante a vulcanização por enxofre na presença de acelerador é apresentado na Figura 8

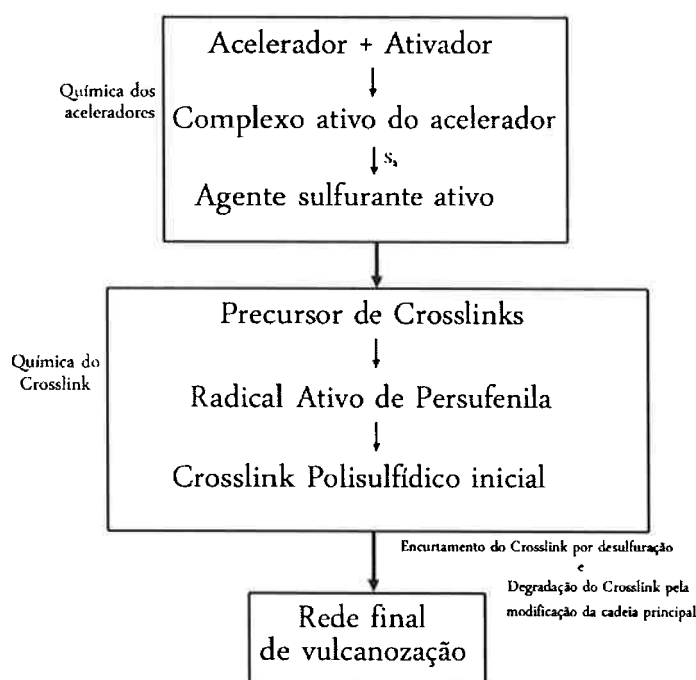


Figura 8 - Mecanismo geral de vulcanização na presença de acelerador.¹⁸

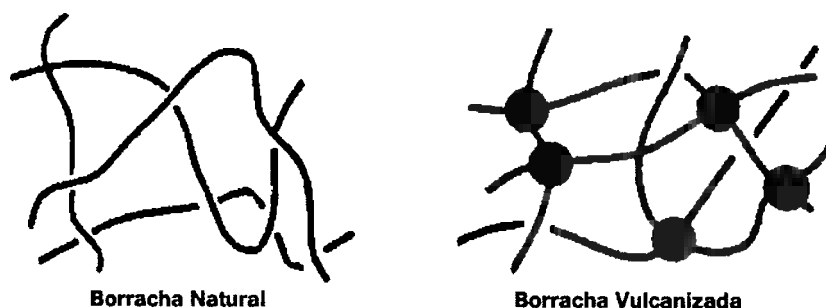


Figura 9 - Representação das ligações cruzadas (cross link) que ocorrem durante a vulcanização.¹⁹

O processo converte os emaranhados viscosos das moléculas de cadeia longa em uma rede tridimensional através da junção (*cross-linking*) dessas moléculas em vários pontos como exemplificado na Figura 9.²⁰

4.2.1 ENXOFRE E DOADORES DE ENXOFRE

A vulcanização por enxofre ocorre através da formação de ligações de enxofre ou do *cross-link* entre as moléculas da borracha. Na vulcanização convencional com enxofre (usualmente com uma proporção de enxofre/acelerador elevada) a rede resultante é rica em ligações de enxofre polisulfídico. Uma representação esquemática da vulcanização por enxofre é feita na Figura 10.

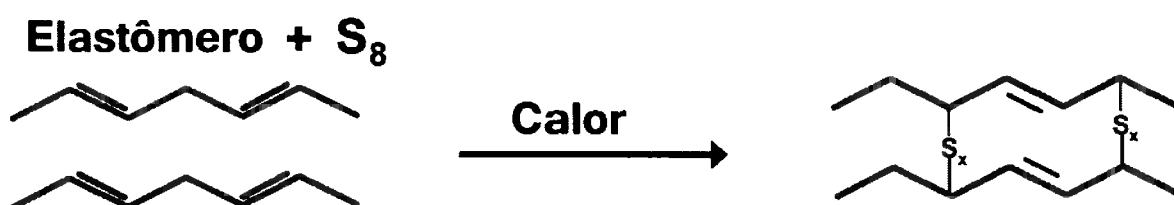


Figura 10 - Representação esquemática da vulcanização por enxofre.²⁰

A Figura 11 por sua vez apresenta os diversos tipos de ligações encontradas em borrachas vulcanizadas com enxofre na presença de aceleradores.

Baixas relações de enxofre/acelerador resultam em cadeias caracterizadas por número elevado de ligações de enxofre contendo, cada uma, poucos átomos de enxofre. Relações muito baixas de enxofre por acelerador podem gerar redes compostas predominantemente de *cross-links* de mono e bissulfetos.

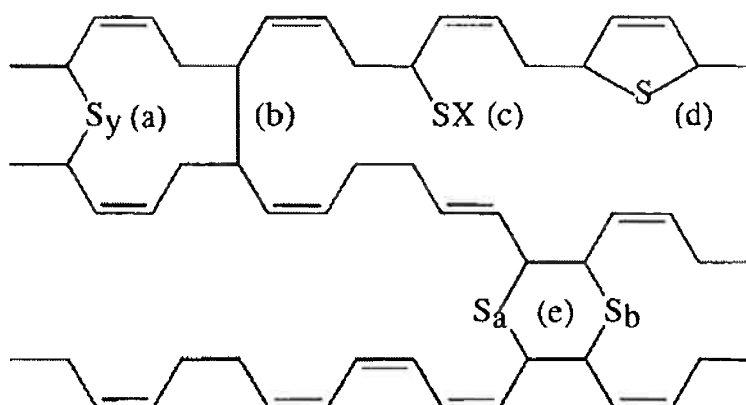


Figura 11 - Estruturas químicas encontradas em borrachas vulcanizadas com enxofre na presença de acelerador. (a) Crosslinks de enxofre (crosslinks $y = 1$ mono, $y = 2$ di e $y > 2$ polisulfeto); (b) Crosslinks carbono-carbono; (c) Sulfeto de acelerador não ligado; (d) sulfeto cíclico; (e) crosslink vicinal com pontos de junção em uma cadeia olefínica comum.¹⁸

A relação entre a densidade dos *cross-links* com a modificação das propriedades físicas pela vulcanização é ilustrada esquematicamente na Figura 12.

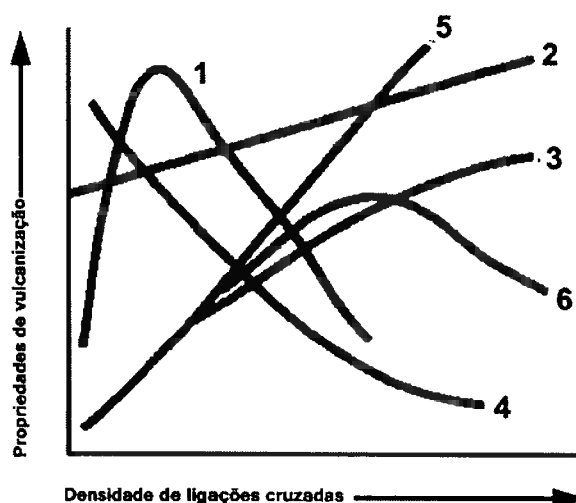


Figura 12 – Efeito da vulcanização nas propriedades físicas da borracha. 1 – Resistência ao rasgo; 2 – Módulo dinâmico; 3 – Dureza; 4 – Histerese; 5 – Módulo estático; 6 – Resistência à tração.²⁰

Com o aumento da densidade de *cross-links* as propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade e o dinâmico, resistência ao rasgo (*tear strength*) e à tração aumentam enquanto as propriedades relacionadas à viscosidade, como a histerese, diminuem. Aumentando ainda mais a densidade de *cross-links* tem-se como resultado borrachas com um comportamento mais frágil, assim propriedades como dureza, resistência à tração e à resistência ao rasgo atingem um platô ou começam a diminuir. Portanto é essencial que a composição utilizada resulte em uma borracha com propriedades balanceadas para a aplicação desejada.²⁰

4.2.2 CINÉTICA DA VULCANIZAÇÃO

A cinética da vulcanização segue o fluxograma apresentado na Figura 8, ou seja, se divide em três sub-categorias: (i) Química do acelerador, que envolve as reações que levam a formação de um agente sulfurante ativo; (ii) Química dos crosslinks, que inclui as reações que levam a formação de crosslinks; e por último (iii) Química pós-formação de crosslinks, que envolve as reações de degradação e encurtamento dos crosslinks.

Na aceleração da vulcanização do enxofre o primeiro passo consiste na formação de um complexo acelerador ativo através da reação do acelerador e do ativador, que reagem em seguida com moléculas de enxofre para formar espécies sulfurantes. Essas espécies sulfurantes ativas

reagem com sítios insaturados (i.e. carbonos alílicos) na cadeia da borracha para formar os precursores dos crosslinks (grupos com polisulfeto terminal). Estes precursores fazem reações subsequentes com outros sítios insaturados na cadeia da borracha resultando em crosslinks polisulfídicos.

Os crosslinks polisulfídicos podem sofrer desulfuração em tempos longos, formando crosslinks de menor comprimento, sofrer degradação para sulfetos cíclicos ou sofrer outros tipos de modificações de cadeia; essas modificações eventualmente deterioram as propriedades da borracha vulcanizada.²¹

5 COMPÓSITOS

Os compósitos de matriz polimérica surgiram do estudo da compatibilização de diversas cargas e das mudanças nas propriedades dos produtos finais. Como o processamento destes compósitos nem sempre é barato, devido às diversas condições que devem ser atendidas para garantir a compatibilização, é vasto o campo de pesquisa de novos componentes para utilização na fabricação destes materiais.

A busca de materiais ecologicamente corretos obtidos a partir de fontes renováveis para aplicações em engenharia teve um crescimento acelerado nos últimos anos. Esta busca se estende também para as cargas dos compósitos de matriz polimérica. Muitos são os trabalhos publicados relativos à confecção de matérias que utilizam fibras de celulose obtidas a partir de diversas fontes vegetais.²²

Dentre as vantagens da utilização de fibras naturais estão a reciclabilidade, o baixo impacto ambiental, baixo custo, flexibilidade de processamento, vazão de rejeitos agrícolas e eliminação de certos processos industriais, o apelo ambiental associado, e finalmente, a possibilidade de modificação de propriedades pelo tratamento superficial.²³

As argilas naturais utilizadas na produção de compósitos passam por um processo de modificação química denominado de organofilização. Este processo aumenta a compatibilidade da argila com a matriz polimérica, permitindo a criação de novos materiais.

Existem diversas formas de se realizar a modificação de argilas, entre elas a adsorção, a troca de íons com cátions orgânicos, aprisionamento de ânions orgânicos e inorgânicos, enxertia de compostos orgânicos, reações com ácidos, *pillaring* através de cátions de diversos poli(metal

hidróxidos), calcinação, remoção de grupos hidroxila, delaminação e reagregação de esmectitas, ultrassom e plasma.²⁴

Os compósitos industriais argila-polímero mais importantes utilizam argilas organofilizadas obtidas da preparação de esmectitas com sais quaternários. Como dito anteriormente as argilas organofilizadas tem sua aplicação mais importante na produção de nanocompósitos, sendo utilizadas em 70% da produção destes.²⁵

A importância da organofilização reside no fato de que este processo reduz a energia da argila, aumentando sua compatibilidade com a matriz polimérica além de melhorar propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas da matriz. A argila ainda é capaz de, em alguns casos, reduzir os custos de produção, pois pode substituir cargas de talco ou vidro com apenas um terço de material.²⁶

As esmectitas, principalmente a montmorillonita, têm sido utilizadas extensivamente na preparação de argilas organofilizadas devido à sua elevada capacidade de troca de cátions, alto inchamento, elevada área superficial e boa adsorção.²⁷

A organofilização das argilas se baseia nos mecanismos de reações que os argilominerais têm com compostos orgânicos. As moléculas de água no interior das lamelas de esmectitas e vermiculitas podem ser trocadas por moléculas orgânicas. Os compostos orgânicos neutros são capazes de formar complexos com os cátions interlamelares e a adsorção destas moléculas neutras ocorre devido a diversos tipos de interações, como por exemplo ligações de hidrogênio, interações íon dipolo, coordenação de ligações, reações ácido base, forças de Van der Waals e transferência de carga.²⁷

A organofilização das argilas se baseia nos mecanismos de reações que os argilominerais têm com compostos orgânicos. As moléculas de água no interior das lamelas de esmectitas e vermiculitas podem ser trocadas por moléculas orgânicas. Os compostos orgânicos neutros são capazes de formar complexos com os cátions interlamelares por meio de diversas reações/tipos de interação: adsorção, troca iônica com cátions orgânicos, inorgânicos e complexos catiônicos, ligação (*binding*) de ânions orgânicos e inorgânicos, principalmente nas bordas, enxertia de compostos orgânicos, reações com ácidos, *pillaring* com diversos tipos de cátions metálicos de poli-hidroxos, polimerização interlamelar, Inter partícula e intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de esmectitas, e tratamentos físicos, ultrassom e plasma, ligações de hidrogênio, interações íon dipolo, coordenação de ligações, reações ácido base, forças de Van der Waals e transferência de carga.^{24; 27}

5.1 ARGILA ORGANOFILIZADA E BORRACHA NATURAL

A borracha Natural (BN) é um biopolímero de importância estratégica que, na maioria das aplicações de maior importância não pode ser substituído por outros polímeros sintéticos. Sua composição química consiste em unidades de isopreno (C_5H_8)_n interligas em uma configuração 1,4-cis.

Suas propriedades únicas são consequência do seu alto peso molecular, sua estrutura molecular intrínseca e a contribuição, em pequenas quantidades, de outros componentes como proteínas, minerais, carboidratos e lipídios que se encontram presentes no látex.¹⁴

As argilas, por sua vez, são materiais terrosos, de granulação fina formados quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. As argilas podem ser compostas de apenas um único argilomineral ou de um conjunto destes, não excluindo a possibilidade de terem em sua composição matéria orgânica, quartzo, sais solúveis e outros minerais.²⁸ As argilas minerais possuem granulometria fina, sendo compostos de cátions organizados em folhas tetraédricas (Si, Al, Fe³⁺) e octaédricas (Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg).²⁹

A bentonita é um filossilicato de alumínio composta primariamente pelo argilomineral montmorillonita. O processo de organofilização da bentonita é facilmente realizado pela substituição dos cátions (Ca²⁺ ou Na²⁺) presentes na superfície do espaço interlamelar dos argilominerais que a compõe por cátions de sais quaternários de amônio.³⁰

Sais quaternários de amônio são os surfactantes catiônicos orgânicos mais utilizados na organofilização de argilas minerais, sendo que o tipo de sal afeta a afinidade entre a o argilomineral e o polímero.^{30; 31} A função da troca iônica realizada pelo sal quaternário é de diminuir a energia superficial das camadas interlamelares do argilomineral, melhorando assim sua molhabilidade com a matriz polimérica.³²

6 METODOLOGIA

A borracha natural (BN) utilizada para preparação dos corpos de prova (CP) foi do tipo standard thai rubber (str 10, 20). Como aditivos foram utilizados óxido de zinco, ácido esteárico, dissulfeto de benzotiazila (MBTS), dissulfeto de tretametil tiuran (TMTD) e enxofre.

A Tabela 2 apresenta as quantidades utilizadas de cada aditivo, bem como sua ordem de adição. As quantidades são apresentadas em partes por cem de borracha (PHR).

Tabela 2 - Quantidade de aditivo em partes por cem de borracha (phr)

Aditivo	ZnO	Ácido Esteárico	MBTS	TMTD	Enxofre
PHR	5	1	1	0.5	1
Ordem	1	2	3	4	5

Os aditivos e as cargas foram adicionados manualmente à borracha natural concomitantemente ao processamento desta por um misturador de cilindros, de forma a garantir a homogeneização dos componentes.

Em seguida separou-se 10 g da borracha natural preparada para ensaio reométricos de discos oscilatórios de modo a determinar o tempo de vulcanização de 90% da BN (T90). Este ensaio tem duração de 5 min, em temperatura de 170 °C com torque máximo de 5 lb.in. Em seguida são vulcanizadas 70 g de BN em uma prensa hidráulica em temperatura de 170 °C sob pressão de 200 kgf/cm² até se atingir T90, resultando em placas de borrachas utilizadas na obtenção dos corpos de prova.

A preparação das cargas antecede à preparação dos corpos de prova de BN, sendo que as cargas utilizadas são argila e piaçava. A argila é uma bentonita do tipo chocolate proveniente do município de Lages, SC. A piaçava (*Attalea Funifera*) é proveniente dos resíduos de pequenas indústrias produtoras de escovas e vassouras do município de São Paulo, SP

6.1 ORGANOFILIZAÇÃO DA BENTONITA

O preparo da bentonita é dividido em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a troca dos cátions cálcio, originais da bentonita, pelos cátions sódio, através do uso de uma solução 0,5 molar de silicato de sódio (Na₂SiO₃). Na segunda etapa utiliza-se cloreto de hexadecil trimetil amônio a 50%, comercialmente conhecido como Genamin CTAC 50 (CTAC) para organofilizar a argila.

Na primeira etapa utiliza-se, para cada 150 g de bentonita, uma solução contendo 20 ml Na₂SiO₃ (0,5 molar) e 40 ml de água destilada. Esta solução é adicionada gradativamente à argila, a qual é misturada manualmente com uma espátula. Após homogeneização a argila é colocada em um umidificador por 72 horas.

Na segunda etapa preparou-se suspensões contendo 350 ml de água destilada para cada 100 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante, a qual prosseguiu por mais 20 min após adição de toda a argila. Em seguida, foram adicionados 63.9 ml de solução de sal quaternário CTAC. A agitação foi mantida por mais 30 min. Após o término da agitação o recipiente foi fechado e mantido à temperatura ambiente por 24 h.

Após esse período o material foi filtrado e lavado para remoção do excesso de sal. Para a lavagem utilizou-se 5000 ml de água para cada 100 g de argila. A aparelhagem para filtração se configurou em um funil de Bunche acoplado dois Kitassatos ligados em série e conectados a uma bomba de vácuo com pressão de 650 mmHg, seguindo a montagem ilustrada na Figura 13. O produto obtido foi secado por 72 h em estufa a temperatura de 60 °C. A argila organofilizada obtida foi pulverizada com auxílio de um almofariz e peneirados em peneiras ABNT nº 100.



Figura 13 - Montagem dos equipamentos para lavagem da bentonita

6.2 PREPARAÇÃO DA PIAÇAVA

Primeiramente realizou-se a separação por catação de corpos estranhos presentes na piaçava, sendo esta posteriormente lavada com água destilada para remoção de impurezas superficiais e em seguida secada em estufa a temperatura de 80 °C por 24 h. A moagem da piaçava foi realizada por um moinho de bolas em dois regimes diferentes; um a 60 rpm por 6 h e outro a 30 rpm por 12

h, de forma a se obter diferentes granulometrias. O material obtido na moagem foi então peneirado em um conjunto de peneiras ABNT nº 100, nº 140, nº 200 e nº 270.

6.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

Após a preparação das cargas e dos CP de BN vulcanizada foi realizado um ensaio de tração em cada corpo de prova. O ensaio consiste de um CP padrão submetido à uma célula de carga de 200 kgf a uma velocidade de 500 mm/min.

No ensaio foram utilizados CP com 1PHR de piaçava com granulometrias de #100, #150 #200 e #270 com e sem adição de 1 PHR de bentonita, além da BN apenas com bentonita e a BN apenas com aditivos (BN Branca).

Os corpos de prova utilizados foram obtidos a partir do corte da placa de borracha com a utilização de um molde modelo que é comprimido contra a placa com auxílio de uma prensa manual, sendo apresentados na Figura 14.



Figura 14 - Corpos de prova utilizados para ensaio de tração

7 RESULTADOS

7.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Inicialmente foi analisada a influência da granulometria da piaçava nas propriedades mecânicas da BN. Esta análise constituiu na preparação de 5 grupos de amostras, cada uma com 10 corpos de prova. Um dos grupos era o de controle, não contendo nenhuma carga de piaçava. Os outros 4

possuíam 1PCR de piaçava com granulometrias de #100, #150, #200 e #270. Os resultados são apresentados na Figura 15.

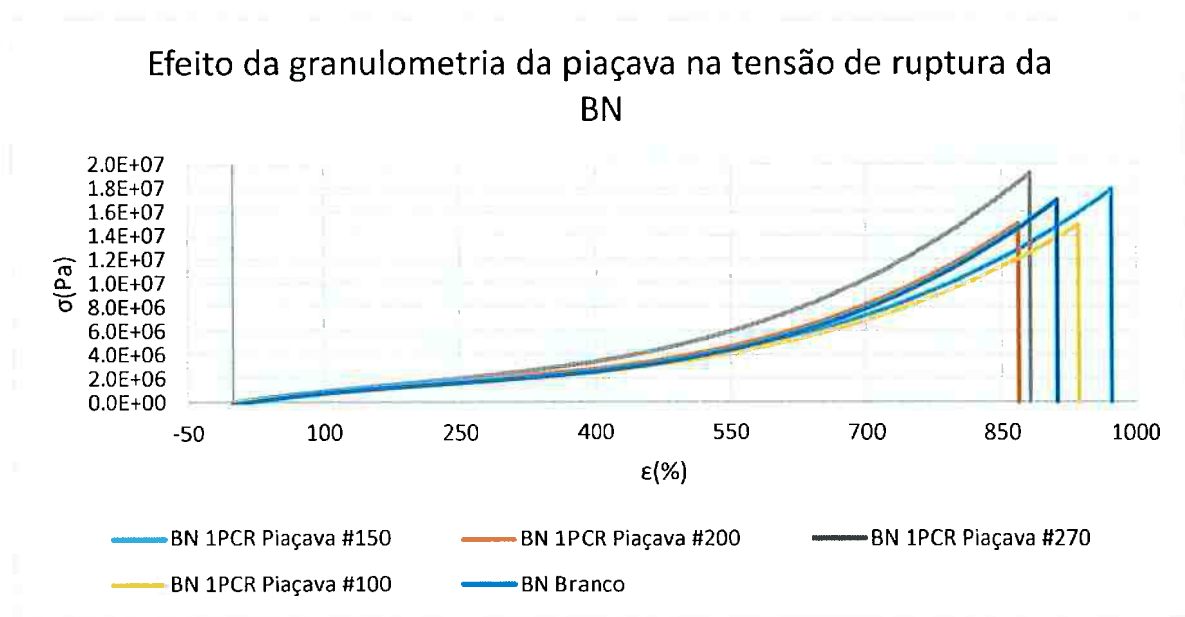


Figura 15 - Curva tensão x deformação para BN contendo diferentes granulometrias de piaçava

Pela figura é possível observar que as granulometrias de #100 e #150 sofreram uma maior deformação antes da ruptura e que a maior tensão necessária para ruptura foi obtida com a BN do grupo com menor granulometria.

Em seguida foram realizados testes análogos, apresentados na Figura 16 para determinar a influência da bentonita organofilizada nas propriedades mecânicas.

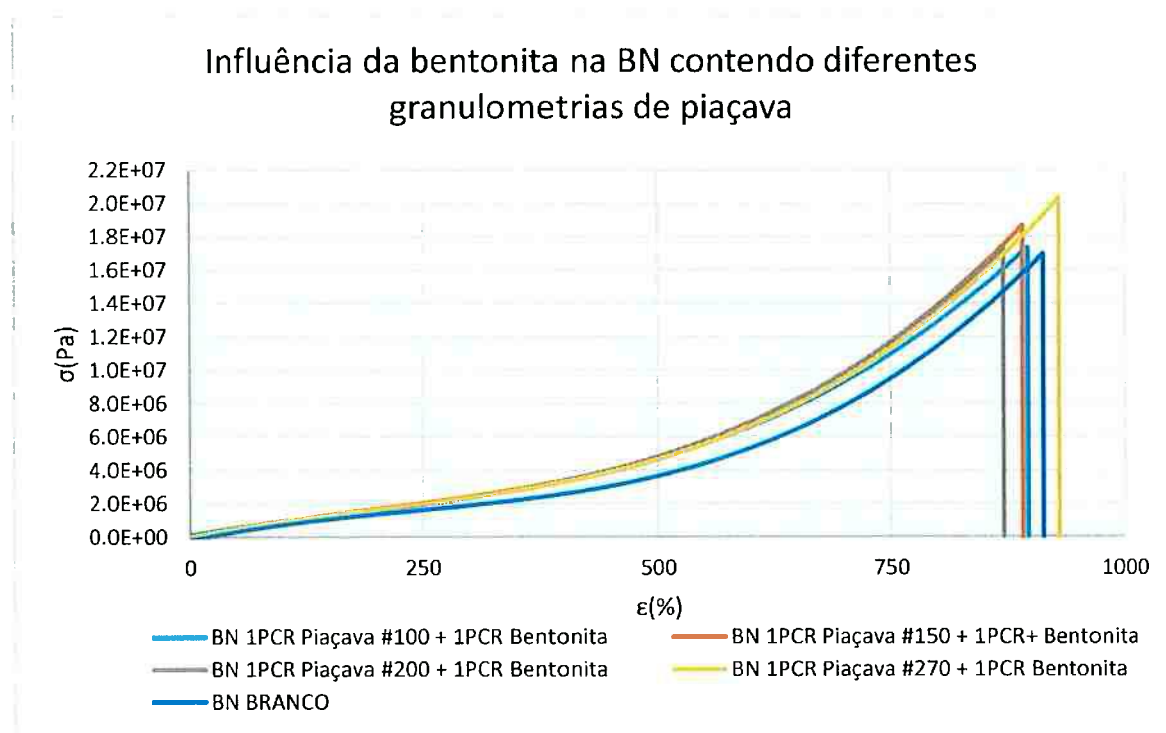


Figura 16 - Curva tensão x deformação para BN contendo diferentes concentrações de piaçava associada à bentonita

A associação da bentonita à BN contendo piaçava levou a um aumento da tensão de ruptura, independentemente da granulometria utilizada. O grupo com a menor granulometria, #270, foi novamente o que apresentou a maior tensão de ruptura.

Considerando a granulometria #270 como a que apresenta o maior incremento de tensão de ruptura, foram realizados experimentos com o intuito de averiguar a influência da quantidade de piaçava no aumento da resistência mecânica. Foram analisados corpos de prova com porcentagens de 1 PHR, 2 PHR, 4 PHR, 6 PHR, 8 PHR e 10 PHR, conforme apresentado na Figura 17.

Pelo gráfico é possível observar que as maiores tensões de ruptura ocorrem, de forma decrescente, para 4 PHR, 6 PHR e 8 PHR. As amostras com 6 PHR, 8 PHR e 10 PHR embora apresentem um incremento na tensão de ruptura estão associadas com uma diminuição da deformação máxima da BN.

Com isso, para analisar a os efeitos da bentonita organofilizada em associação com a piaçava foram realizados testes em corpos de prova com quantidade constante de piaçava igual a 4 PHR e proporções de bentonita iguais à 1 PHR, 2 PHR, 3 PHR e 4 PHR de bentonita. Os resultados são apresentados na Figura 18.

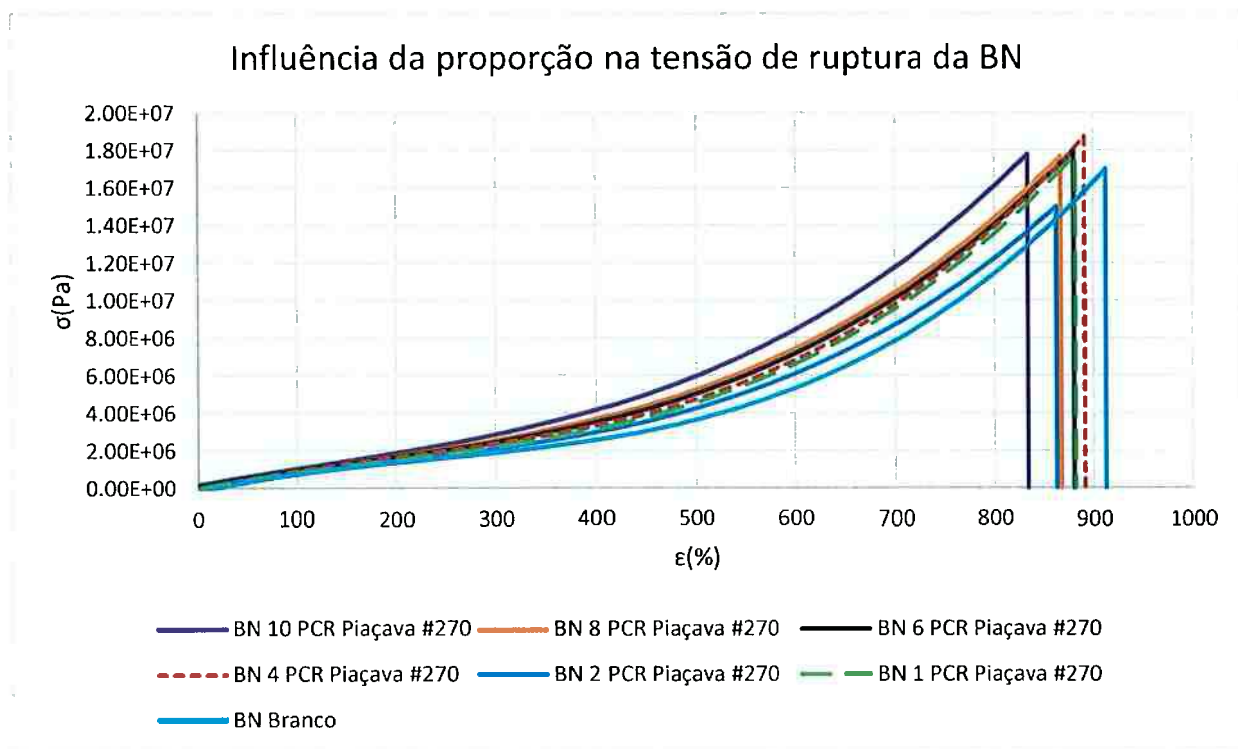


Figura 17 – Curva tensão x deformação para BN contendo diferentes concentrações de piaçava com granulometria #270

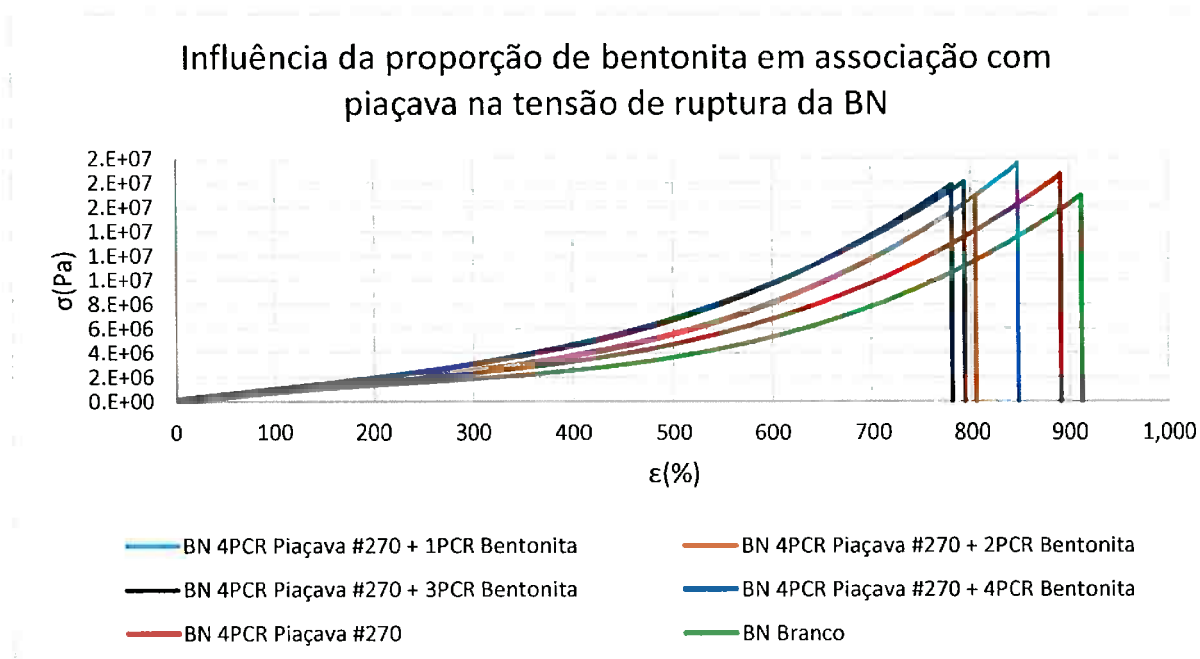


Figura 18 - Curva tensão deformação para BN contendo piaçava e diferentes concentrações de bentonita

7.2 ENSAIOS REOLÓGICOS

Foi também acompanhado a influência da porcentagem de cargas no comportamento reológico e no tempo de vulcanização das amostras. As curvas do ensaio reológicos para os corpos de prova sem e com bentonita são apresentados respectivamente pela Figura 19 e Figura 20

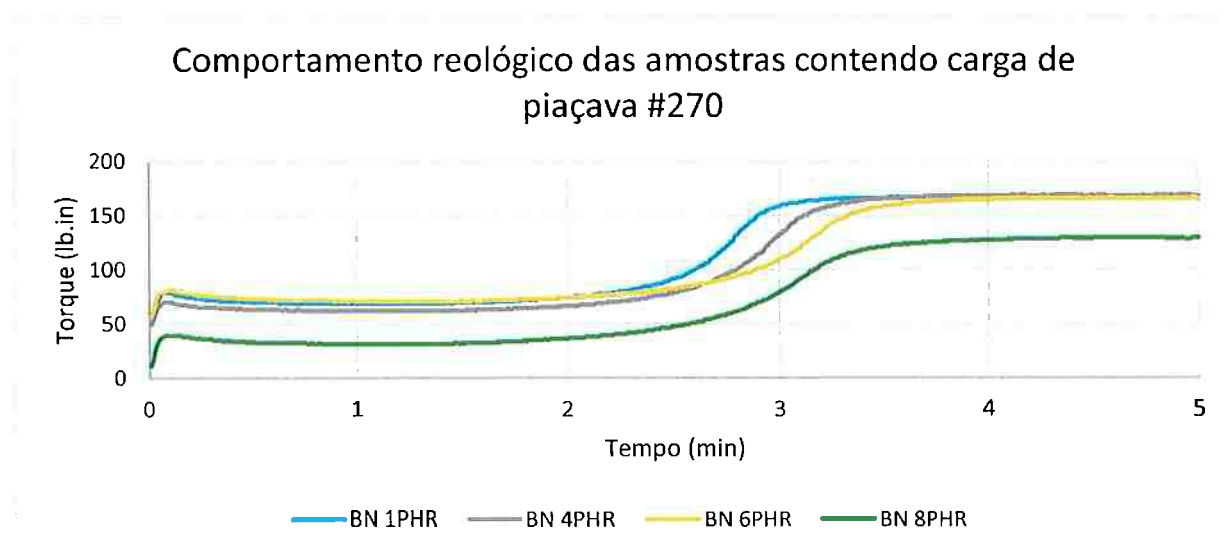


Figura 19 - Comportamento reológico dos corpos de prova contendo 1 PHR, 4 PHR, 6 PHR e 8PHR de piaçava com granulometria #270

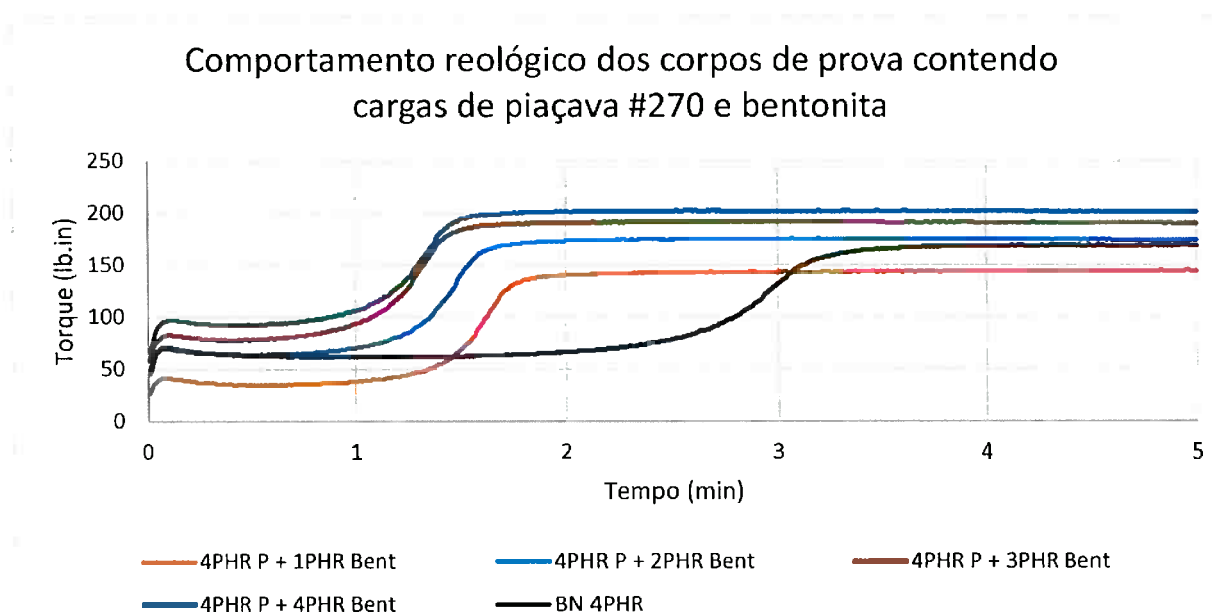


Figura 20 - Comportamento reológico dos corpos de prova contendo 4PHR e quantidades de bentonita que variam unitariamente de 1 a 4 PHR

A partir dos gráficos é possível observar a influência das duas cargas. Um aumento na quantidade de bentonita aumenta o tempo necessário para se atingir 90% de vulcanização, esse tempo é denominado de t_{90} . Já a bentonita, ao contrário, diminui este tempo de forma considerável, mesmo com apenas 1 PHR de bentonita, como fica evidente na Figura 20.

Abaixo estão explicitados os tempos para se atingir t_{90} de acordo com a quantidade de carga adicionada, bem como o campo incremento, que toma como base o t_{90} para uma amostra com 4 PHR de piaçava, que mostra a variação, em porcentagem, do tempo conforme mudavam-se as cargas.

Tabela 3 - Variação do t_{90} de acordo com a modificação das cargas e de suas concentrações

Piaçava(phr)	Bentonita(phr)	Tempo para t_{90}(min)	Incremento
1	0	3.01	-8%
4	0	3.26	0%
6	0	3.46	6%
8	0	3.47	6%
4	1	1.8	-45%
4	2	1.63	-50%
4	3	1.46	-55%
4	4	1.5	-54%

7.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras foram então analisadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A carga se encontrava aleatoriamente dispersa e orientada no interior da BN, como mostra a Figura 21. As setas em vermelho destacam a presença de piaçava no interior da borracha. Na figura destaca-se o fato da carga se distribuir pontualmente em aglomerados de carga e não por toda a borracha, e, como dito anteriormente, com orientação aleatória. Através da figura é possível ver que as fibras paralelas à direção de tração apresentam morfologia diferente daquelas com orientação mais perpendicular à mesma direção.

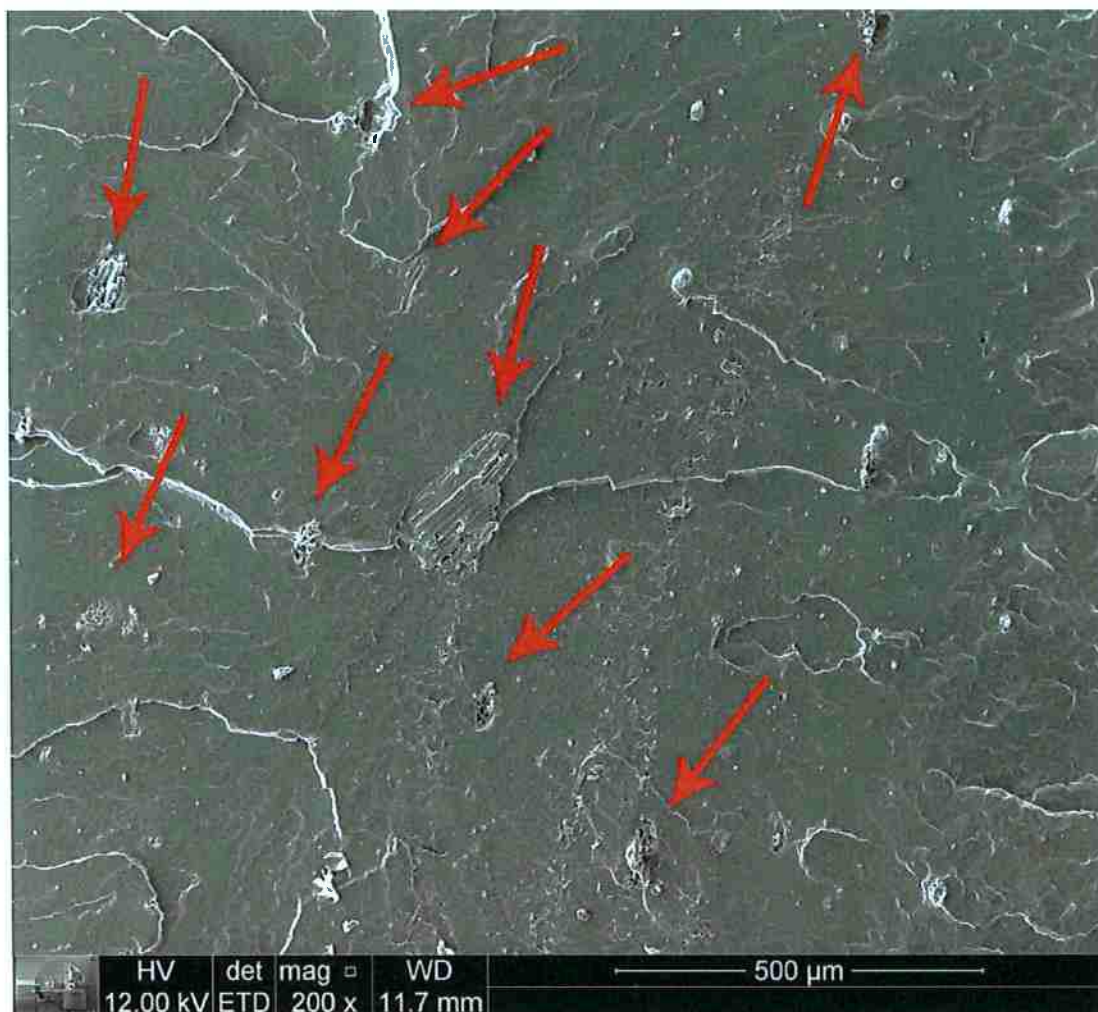


Figura 21 - Distribuição e orientação da carga de piaçava na BN. Corpo de prova com 4PHR de piaçava.

Isso ocorre, pois, as fibras paralelas ao esforço de tração geram uma tensão contrária a este esforço, sendo também tracionadas e sofrendo ruptura. O incremento da tensão de ruptura da BN se deve à essas fibras.

O aumento da quantidade de carga provocou apenas um aumento no tamanho dos aglomerados de carga no interior da BN, como mostra a Figura 22. A imagem C da Figura 22 é destacada na Figura 23 para evidenciar a aderência da carga na BN.



Figura 22 - Variação do tamanho dos aglomerados de carga em CP com diferentes concentrações de carga. A - 10PHR; B - 8PHR; C - 6PHR.

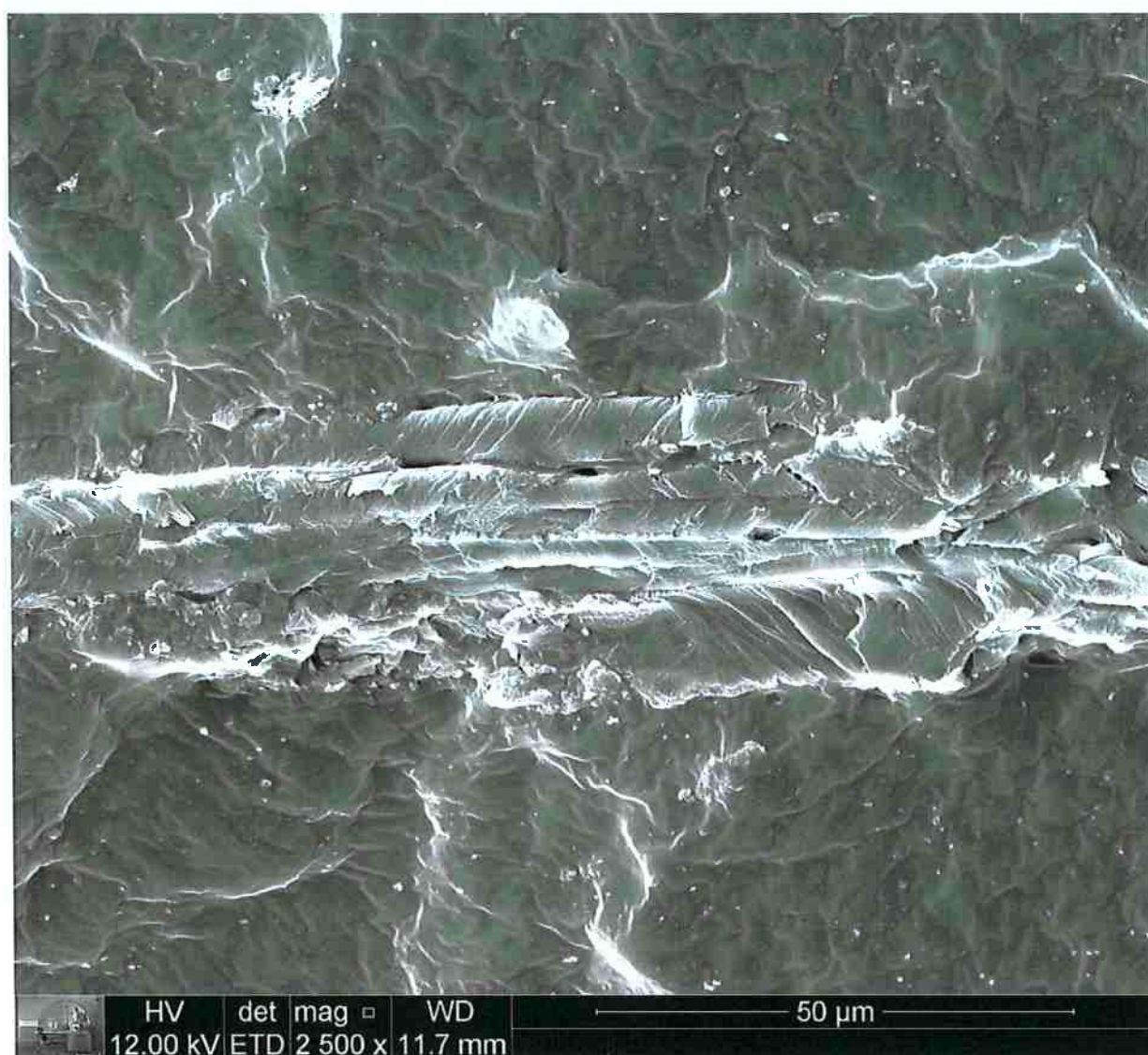


Figura 23 - Compatibilidade dos aglomerados de carga em um CP de BN contendo 6 PHR de piaçava

A Figura 24 apresenta uma análise em MEV apenas da bentonita. É possível observar a morfologia característica da argila, com diversas lamelas de pequeno tamanho, mas com grande área superficial por volume.

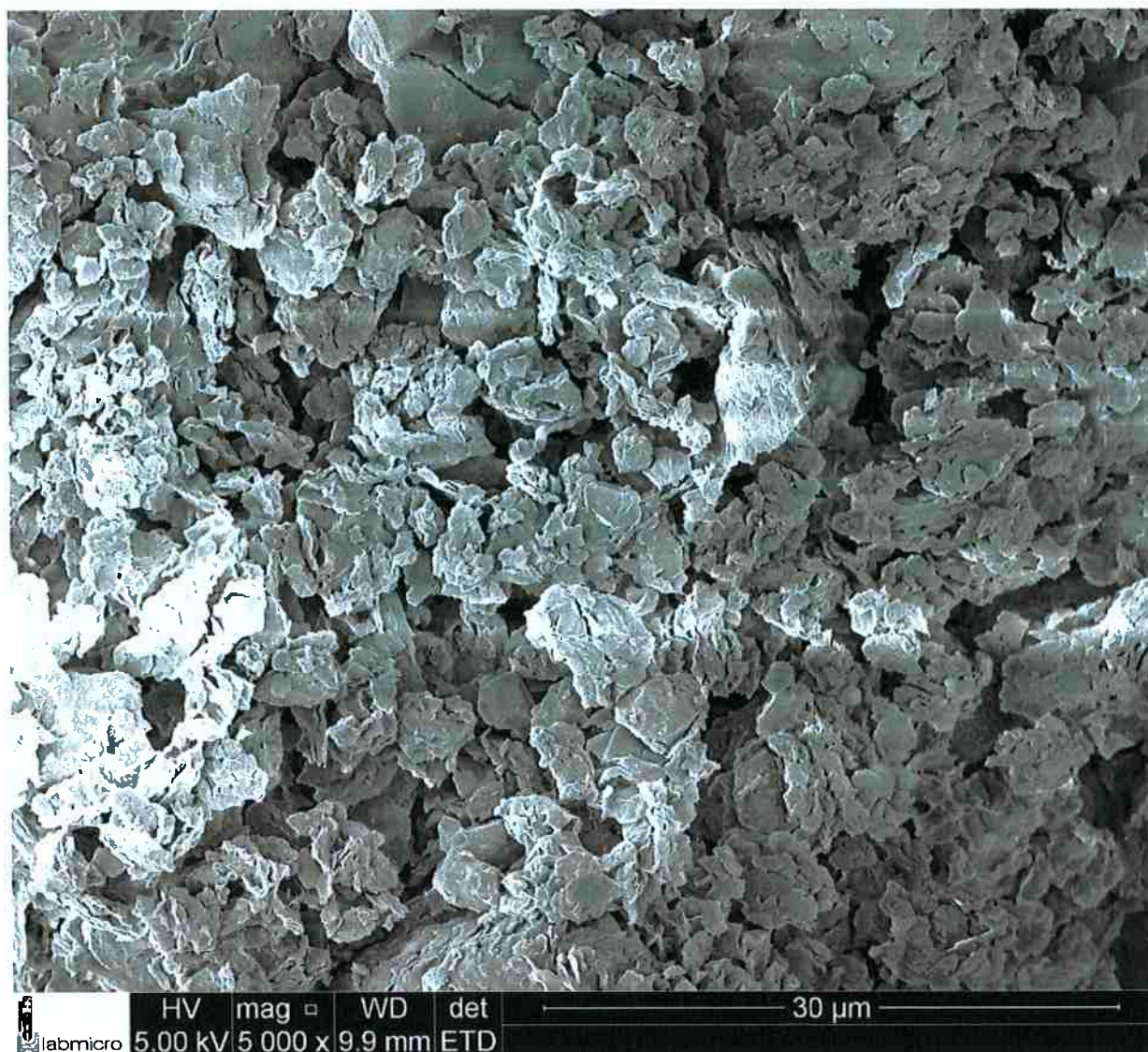


Figura 24 - Argila bentonita organofilizada. Aumento de 5000x

Também são apresentadas as superfícies das BN contendo 4 PHR de piaçava, sendo a Figura 25 sem bentonita e a Figura 26 com bentonita. É possível observar uma maior rugosidade na Borracha Natural com bentonita, o que indica que a argila se misturou à matriz com boa dispersão.



Figura 25 - Borracha Natural contendo 4 PHR de Piaçava. Aumento de 200x

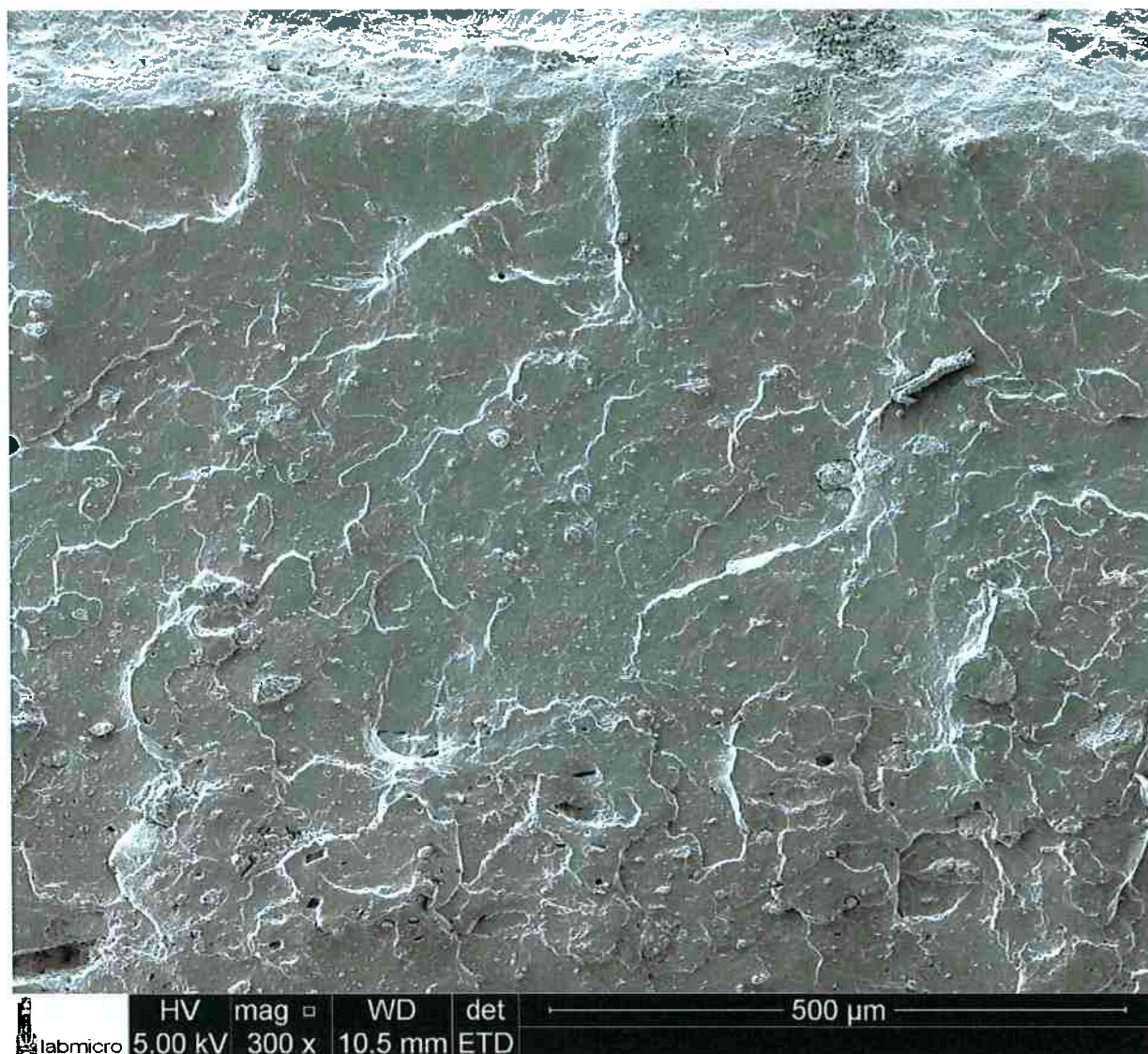


Figura 26 - Borracha natural contendo 4 PHR de piaçava e 4 PHR de bentonita. Aumento de 300x

8 CONCLUSÕES

Os ensaios de tração permitiram averiguar a influência das cargas de piaçava e bentonita no incremento da resistência à tração da BN. Estes resultados são melhor compreendidos quando analisados em conjunto com os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Através do MEV é possível averiguar que as cargas apresentam uma distribuição e orientação não uniforme, o que provoca uma diminuição no potencial de melhora de propriedades físicas.

Embora as cargas de piaçava tenham uma boa aderência à matriz polimérica sua distribuição em aglomerados diminui o potencial do compósito de resistir à tração pois a área de contato entre a matriz e a fase dispersa não aumentava na mesma proporção que o volume da fase dispersa.

Além disso a falta de uniformidade direcional da fase dispersa também inutiliza o potencial de modificação das propriedades mecânicas, uma vez que as fibras orientadas perpendicularmente à força de tração não conferem maior resistência à BN modificada, sendo esta resistência advinda apenas das fibras com orientação favorável à aplicação de tensão. Entretanto tanto a piaçava como a piaçava combinada com bentonita apresentaram incrementos de 10,6% e 11,5%, respectivamente, na tensão de ruptura da BN.

Uma forma de melhorar a eficiência da carga de piaçava seria através de um processo que melhorasse a dispersão da mesma dentro da matriz polimérica. Este processo poderia ser obtido através de um tratamento superficial da carga, o que, no entanto, acarretaria em um aumento do custo de produção, uma vez que tratamentos deste tipo podem ser mais dispendiosos do que o ganho obtido com o incremento das propriedades mecânicas devido a uma melhor dispersão de cargas. Uma vantagem deste processo é que a celulose é o principal componente de diversos materiais de origem vegetal, o que permitiria que fosse aplicado em fibras obtidas por origens diferentes.

A bentonita organofilizada é uma carga já utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas e de processabilidade da BN, podendo ser associada com a piaçava. Esta associação permitiria utilizar um material de baixo valor agregado, para, através de um processamento simples, melhorar as propriedades mecânicas finais da borracha natural. A abundância da bentonita, especialmente no território brasileiro, a torna atraente para o uso como carga. Além disto não precisa de nenhum processo adicional para que apresente boa dispersibilidade na matriz da borracha. Outro ponto de grande importância é a sua capacidade de, mesmo em pequenas quantidades, diminuir o tempo necessário para curar a borracha, permitindo um aumento da produção, quando utilizada em processos industriais.

9 REFERÊNCIAS

- 1 VELDE, B. 1 - The clay perspective. In: (Ed.). **Introduction to Clay Minerals**: Springer Netherlands, 1992. p.1. ISBN 978-94-011-2368-6.
- 2 BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science - Developments in Clay Science**: Elsevier, v. Volume 1, 2006. p.19. ISBN 9780080457635.
- 3 FOSTER, M. D. THE RELATION BETWEEN COMPOSITION AND SWELLING IN CLAYS*. **U.S Geological Survey**, p. 205,
- 4 LAGALY, G. 3 - REAKTIONEN DER TONMINERALE. In: JASMUND, K. L., G. (Ed.). **Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt**: Steinkopff, 1993. p.131. ISBN 3798509239.
- 5 BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interaction. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science**: Elsevier, v. Volume 1, 2006. p.309. ISBN 978-0-08-044183-2.
- 6 DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 10, 2008. ISSN 0169-1317. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708000495> >.
- 7 LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science**: Elsevier, v. Volume 1, 2006. p.328. ISBN 978-0-08-044183-2.
- 8 LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 48, 1986b.
- 9 LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science**: Elsevier, v. Volume 1, 2006. p.327 - 329. ISBN 978-0-08-044183-2.
- 10 LAGALY, G.; GONZALEZ, F.; WEISS, A. Problems in Layer-Charge Determination of Montmorillonites. **Clay Minerals**, v. 11, p. 175, 1976.

- 11 BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3-4, p. 180, Dec 2004. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000225629100005 >.
- 12 VENKATACHALAM, P. et al. Natural rubber producing plants: An overview. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, p. 1297, 2013. ISSN 1684-5315.
- 13 _____. Natural rubber producing plants: An overview. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, p. 1299, 2013. ISSN 1684-5315.
- 14 VAN BEILEN, J. B.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 11, p. 522, Nov 2007. ISSN 0167-7799. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000251332800007 >.
- 15 WHITE, J. L.; KIM, K. J. 1 - Overview and Compound Ingredients. In: WHITE, J. L. K., K-J (Ed.). **Thermoplastics and Rubber Compounds**, 2008. cap. 1, p.1. ISBN 978-3-446-41856-1.
- 16 CHAN, C. H. et al. 1.5 An Overview of Common Fillers used in NR Composites. In: THOMAS, S.; CHAN, C. H., et al (Ed.). **Natural Rubber Materials : Volume 2: Composites and Nanocomposites**: Royal Society of Chemistry, 2013. p.13 - 14.
- 17 _____. 1.5 An Overview of Common Fillers used in NR Composites. In: THOMAS, S.; CHAN, C. H., et al (Ed.). **Natural Rubber Materials : Volume 2: Composites and Nanocomposites**: Royal Society of Chemistry, 2013. p.14 - 26.
- 18 GHOSH, P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 3, p. 598, Jul-Aug 2003. ISSN 0035-9475. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000185333500003 >.
- 19 IGNATZ-HOOVER, F.; TO, B. H. 11. Vulcanization. In: RODGERS, B. (Ed.). **Rubber Compounding - Chemistry and Applications**, 2004. cap. 11, p.505. ISBN 9780824748715.
- 20 _____. 11. Vulcanization. In: RODGERS, B. (Ed.). **Rubber Compounding - Chemistry and Applications**, 2004. cap. 11, p.508-509. ISBN 9780824748715.
- 21 GHOSH, P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 3, p. 597, Jul-Aug 2003. ISSN 0035-9475. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000185333500003 >.

- 22 PEREIRA, P. H. F. et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 25, n. 1, p. 9, Jan-Feb 2015. ISSN 0104-1428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000351254800001 >.
- 23 _____. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 25, n. 1, p. 12, Jan-Feb 2015. ISSN 0104-1428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000351254800001 >.
- 24 BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, n. 1-6, p. 1, 7// 2001. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131701000631> >.
- 25 MARKARIAN, J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 7, n. 6, p. 18, 11// 2005. ISSN 1464-391X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464391X05704852> >. Acesso em: 2005/12//.
- 26 _____. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 7, n. 6, p. 19, 11// 2005. ISSN 1464-391X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464391X05704852> >. Acesso em: 2005/12//.
- 27 DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 9, 2008. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708000495> >.
- 28 SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. Blucher, ISBN 3309133.
- 29 Chapter 1 Introduction. In: CHARLES, E. W. e LIN, D. P. (Ed.). **Developments in Sedimentology**: Elsevier, v. Volume 15, 1973. p.1-4. ISBN 0070-4571.
- 30 DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 2008. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708000495> >.
- 31 GÜRSSES, A.; EJDER-KORUCU, M.; DOGAR, C. **Introduction to Polymer-Clay Nanocomposites**. Pan Stanford, 2016. ISBN 9789814613026.
- 32 OKAMOTO, M. Polymer/Clay Nanocomposites. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v.8, 2008. p.791-843. ISBN 1-58883-064-0.