

FELIPE CEBUKIN

Incremento da resistência à tração e à fluência de compostos a base de
borracha natural (NR) contendo argila e/ou fibras naturais

São Paulo
2015

FELIPE CEBUKIN

**Incremento da resistência à tração e à fluência de compostos a base de
borracha natural (NR) contendo argila e/ou fibras naturais**

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco R.
Valenzuela-Díaz.

São Paulo
2015

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

FELIPE CEBUKIN

Incremento da resistência à tração e à fluência de compostos a base de
borracha natural (NR) contendo argila e/ou fibras naturais

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco R.
Valenzuela-Díaz.

São Paulo
2015

Às vezes, a jornada nos ensina muito sobre o nosso destino.

(Aubrey D. Graham)

Resumo

A elaboração de compósitos de borracha natural vem sendo amplamente estudada como forma de se obter materiais com propriedades de interesse, sejam estas mecânicas, reológicas ou econômicas. Dois fatores fundamentais para a obtenção de compósitos viáveis incluem as propriedades mecânicas e estruturais das cargas assim como a compatibilidade destas com a matriz polimérica. Neste trabalho foram avaliados compósitos de borracha natural vulcanizada, contendo fibras naturais como cargas frente a compósitos contendo como carga a argila organofilizada, uma carga clássica de uso em compósitos poliméricos, dado o grande ganho de propriedades que ela propicia e seu caráter compatível com estas matrizes. Foi verificada a viabilidade de compósitos com carga de celulose, tendo-se obtido ganho de propriedades em relação ao material polimérico puro. Também foi constatado o papel da compatibilidade das cargas com a matriz polimérica, sendo que o uso de tratamentos para compatibilizar as cargas, foi o que, por vezes, viabilizou o compósito.

Palavras-Chave: Compósitos. Borracha natural (NR). Fibras naturais. Argila organofilizada.

Abstract

The development of natural rubber composites is largely studied as a way of obtaining materials with properties of interest, be they mechanical, rheological or economical. Two fundamental factors for obtaining viable composites include the mechanical and structural properties of the reinforcement, and its compatibility with its polymeric matrix. In this study, vulcanized natural rubber composites, containing natural fibers were evaluated and compared to composites containing organophilic clay, a classical material used as a reinforcement in polymeric matrixes for its high property gain and its compatible character with such matrixes. The viability of composites with cellulose as its reinforcement was established, with a gain of properties in relation to the non-reinforced material. Furthermore, the role of reinforcement compatibilization became evident, as surface treatments proved to be, at times, what made the composite materials viable.

Key words: Composites. Natural Rubber (NR). Natural Fibers. Organophilic clay.

Lista de Figuras

Figura 1: Captação do látex de uma seringueira. [2]	2
Figura 2: Estrutura da argila esmectítica. [4]	4
Figura 3: Diagrama esquemático do processo de organofilização, no qual de moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica. [4]	4
Figura 4: Montagem do equipamento utilizado durante a etapa de lavagem.	9
Figura 5: Misturador de cilindros.....	12
Figura 6: Prensa hidráulica com resistências acopladas.	15
Figura 7: Placa de NR vulcanizada.....	15
Figura 8: Corpos de prova cortados a partir da placa.....	15
Figura 9: Reômetro de placas oscilantes.....	16
Figura 10: Exemplo de resultado de ensaio de reologia.....	17
Figura 11: Máquina de ensaio de tração.....	18
Figura 12: Exemplo de resultado de ensaio de tração.....	18
Figura 13: MEV modelo FEI-INSPECT S50, utilizado para realizar as análises microestruturais.....	19
Figura 14: Banho Ultrassônico da marca AltSonic.....	19
Figura 15: Gráfico de Torque X Tempo para o processo de vulcanização a 170°C das amostras 1 a 5 do conjunto B.	20
Figura 16: Gráfico de Torque X Tempo para o processo de vulcanização a 170°C das amostras 1, 6 e 7 do conjunto B.	21
Figura 17: Gráfico de Torque X Tempo para o processo de vulcanização a 170°C das amostras 1, 8 e 9 do conjunto B.	21
Figura 18: Gráfico de Força X Deslocamento para as amostras do conjunto A.....	22

Figura 19: Gráfico de Força X Deslocamento para as amostras 1 a 5 do conjunto B	23
Figura 20: Gráfico de Força X Deslocamento para a amostra branco e as amostras contendo celulose tipo 3 do conjunto B	23
Figura 21: Gráfico de Força X Deslocamento para a amostra branco e as amostras contendo argila organofilizada do conjunto B	24
Figura 22: Gráfico de Tensão X Deformação para o conjunto A	24
Figura 23: Gráfico de Tensão X Deformação para as amostras 1 a 5 do conjunto B	25
Figura 24: Gráfico de Tensão X Deformação para a amostra branco e as amostras contendo celulose tipo 3 do conjunto B	25
Figura 25: Gráfico de Tensão X Deformação para a amostra branco e as amostras contendo argila organofilizada do conjunto B	26
Figura 26: Incremento de tenacidade para as amostras do conjunto B, valores em %.....	26
Figura 27: NR – Branco (A). Aumento de 1000x.	28
Figura 28: NR – Branco (A). Aumento de 5000x.	28
Figura 29: Aglomerado de S na amostra NR – Branco (A). Aumento de 25000x.	29
Figura 30: NR + Arg. Organofilizada (A). Aumento de 5000x.	30
Figura 31: NR + Arg. Organofilizada (A). Aumento de 20000X.	30
Figura 32: NR + Arg. Organofilizada (A) com precipitado de Argila. Aumento de 20000x.....	31
Figura 33: NR + Cel. Tipo 1 (A). Aumento de 1000X.....	32
Figura 34: NR + Cel. Tipo 1 (A). Aumento de 5000X.....	32
Figura 35: NR + Cel. Tipo 1 (A). Fibras de celulose fraturadas. Aumento de 5000X.....	33

Figura 36: NR + Cel. Tipo 1 (A). Fibra de celulose. Aumento de 10.000X.	
.....	33
Figura 37: NR + Cel. Tipo 3 (A). Aumento de 1000X.	34
Figura 38: NR + Cel. Tipo 3 (A). Aumento de 5000X.	35
Figura 39: Celulose tipo 1. Aumento de 500X.	35
Figura 40: Celulose tipo 1. Aumento de 2000X.	36
Figura 41: Celulose tipo 1. Precipitados de CaO. Aumento de 10.000X.	36
Figura 42: Argila Organofilizada. Aumento de 5000X.	37
Figura 43: Argila Organofilizada. Aumento de 10.000X.	37
Figura 44: Argila Organofilizada. Aumento de 50.000X.	38
Figura 45: Exemplo de aglomerado de celulose num composto de NR contendo carga de celulose tipo 1.	38

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição das cargas de celulose, em porcentagem (%).	8
Tabela 2: Composições das amostras de borracha do conjunto A, em porcentagem (%).....	13
Tabela 3: Composições das amostras de borracha do conjunto B, em porcentagem (%).....	14
Tabela 4: Resultados do ensaio de reologia para as amostras do conjunto (B).	22

Lista de Abreviaturas e Siglas

Am.	Amostra
Arg. Org	Argila organofilizada
Cel.	Celulose
CTAC	Cloreto de Hexadecilamônio
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva em Raio-X
MBTS	Dissulfeto de mercaptobenzotiazol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR	Borracha natural (" <i>Natural Rubber</i> ")
PCR	Por cento de resina (x partes de carga por cem unidades de massa de resina)
T.	Tipo
TMTD	Dissulfeto de tetrametil tiuram

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Tabelas	vi
Sumário	viii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1 Borracha natural (NR)	2
2.2 Argila Organofilizada	3
2.3 Fibras naturais	5
3. Metodologia	7
3.1 Materiais	7
3.1.1 Borracha natural (NR)	7
3.1.2	Aditivos
3.1.3	Cargas
3.2 Métodos	8
3.2.1	Produção das cargas de celulose
3.2.2	Produção da argila organofilizada
3.2.3	Cinza de bagaço de cana
3.2.4	Preparação das amostras
3.3 Análises	16
3.3.1	Ensaio de reologia
3.3.2	Ensaio de Tração
3.3.3	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)
4. Resultados	20
4.1 Ensaios de Reologia	20
4.2 Ensaios Mecânicos	22
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
5. Discussão	39

5.1	Resultados reológicos.....	39
5.2	Resultados de propriedades mecânicas.....	39
5.3	MEV.....	40
6.	Conclusão.....	41
7.	Referências.....	42
8.	Anexos.....	44
8.1	Anexo A – Data sheet da borracha natural utilizada.....	44

1. Introdução

A borracha natural é um material de engenharia com papel fundamental na área de vedação, automobilística, entre outras. O estudo de compósitos de borracha natural vulcanizada é fundamental para se obter novos materiais com melhores propriedades mecânicas e reológicas, e econômicas do que a borracha natural pura.

Classicamente, a argila organofilizada é utilizada como carga em compósitos de matriz polimérica, dada à grande melhoria de propriedades mecânicas que ela propicia, aliada à sua grande compatibilidade com matrizes poliméricas [1].

Por outro lado, o uso de fibras naturais como carga nestes compósitos permite a obtenção de materiais com propriedades superiores às da matriz polimérica com redução de custos de material, dada a grande disponibilidade e baixo custo inerentes a estes materiais [2].

Este trabalho objetiva, então, o estudo de compósitos contendo fibras naturais como carga, avaliando o seu comportamento mecânico e reológico frente à compósitos de NR com argila organofilizada, uma carga clássica para esta classe de compósitos. Realizando tratamentos com sal quaternário de amônio (CTAC) nas cargas de fibras naturais, pretende-se avaliar o impacto deste tratamento na compatibilização das cargas, assim como nas propriedades dos compósitos finais.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Borracha natural (NR)

A borracha possui papel indispensável na sociedade moderna, estando presente em diversos produtos utilizados pelo homem diariamente. Na indústria da borracha, a base dos produtos pode ser a borracha natural ou a borracha sintética. [3]

A borracha natural (NR) é um dos elastômeros mais utilizados na área de vedação e amortecimento mecânico. Destaca-se das borrachas sintéticas por apresentar maior pegajosidade e maior resistência à deformação na forma não vulcanizada. Quando curados, os compostos de NR apresentam comparativamente maior resistência à fratura sob stress, valores mais elevados de tensão de ruptura, aquecimento menor sob tensão e maior resistência a abrasão. A borracha natural (NR) vem do látex, seiva de certas espécies vegetais, dentre as quais, a mais importante é a *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como seringueira (Figura 1). Já a borracha sintética é feita a partir da polimerização de diversos monômeros. [3]



Figura 1: Captação do látex de uma seringueira. [4]

Os produtos de borracha, após a composição, são moldados e então vulcanizados. São características destas, possuir em sua microestrutura cadeias moleculares longas, e comportamento visco elástico característico, que propicia flexibilidade do produto não vulcanizado. Quando vulcanizada, a borracha adquire

resistência mecânica e comportamento elastomérico, decorrente das pontes de enxofre que se formam entre as cadeias poliméricas da borracha durante o processo de vulcanização. [3]

Na fabricação do composto de borracha, são empregados diversos componentes como catalisadores, plastificantes, cargas diversas, entre outros. Estas adições conferem diferentes propriedades à borracha seja para o seu processamento, quanto para o seu uso. Em especial, as cargas podem ser empregadas tanto com função de conferir propriedades técnicas como resistência a abrasão, dureza, tenacidade, rigidez, condutividade elétrica, barreiras a gases, quanto com função de diminuir custos, empregando-se cargas com menor custo do que a borracha, principal componente do produto final. [3]

2.2 Argila Organofilizada

Uma das principais cargas destinadas à melhoria de propriedades mecânicas da borracha, é a argila organofilizada. A argila, composta de alumínio silicatos na forma de lamelas tetraédricas e octaédricas, como pode ser observado na Figura 2, consegue conferir excelentes propriedades mecânicas à borracha; entretanto para que isto seja possível a argila precisa primeiro ser compatibilizada. Como a argila em estado natural tem comportamento hidrofílico, ela repele compostos apolares, como as cadeias poliméricas da borracha, de forma que sua adição à borracha sem tratamento prévio leva à formação de grandes aglomerados de argila que acabam por diminuir as propriedades mecânicas do produto final. De forma a se reverter este comportamento, é realizado o processo de organofilização, na qual são trocados os cátions contidos nas lamelas de argila, responsáveis pelo carácter hidrofílico da mesma, por longas moléculas orgânicas, provenientes de sais quaternários. Um diagrama desse processo pode ser observado na Figura 3. [1]

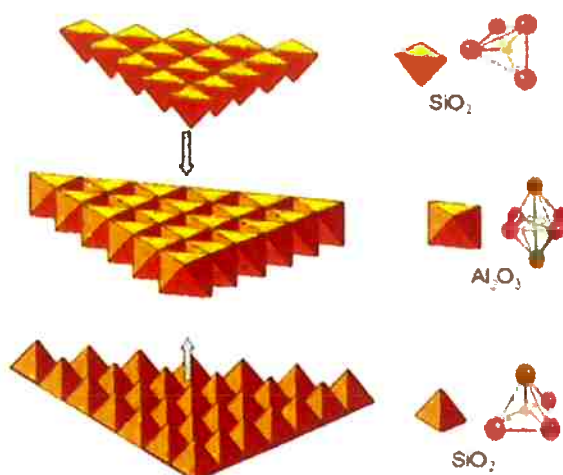


Figura 2: Estrutura da argila esmectítica. [5]

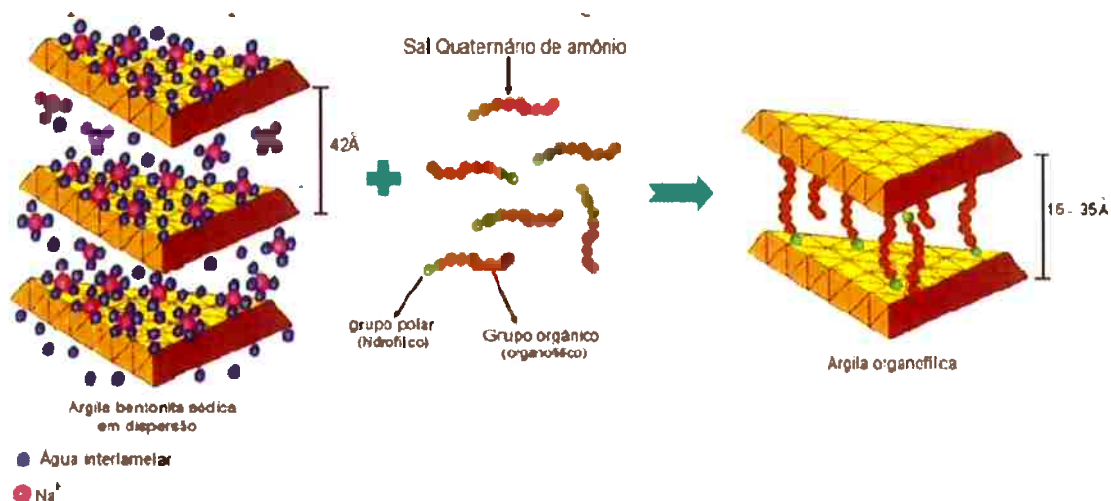


Figura 3: Diagrama esquemático do processo de organofilização, no qual de moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica. [5]

Feita a organofilização, a argila passa a ter carácter hidrofóbico, estando compatibilizada ao polímero de forma que as cadeias poliméricas do mesmo passam a se entrelaçar com as lamelas, resultando numa microestrutura extremamente homogênea na borracha. [1]

2.3 Fibras naturais

As fibras naturais são subdivididas com base em sua origem vegetal, animal ou mineral. Todas as fibras de origem vegetal são compostas de celulose enquanto que as de origem animal são constituídas por proteínas (cabelo, seda e lã). O uso de fibras naturais em compósitos vem aumentando devido à sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de serem recicláveis, e baixa densidade, resultante numa alta resistência em relação à sua massa, chegando a ter maior resistência específica e rigidez específica em relação à compósitos com reforço de fibra de vidro. [2]

Além disso, as fibras naturais (biofibers) são não abrasivas em relação a mistura e ao equipamento de moldagem. Em relação às suas características ecológicas, elas possuem impacto ecológico positivo, pois são renováveis e sua produção requer baixa energia. [2]

A celulose é um polímero natural, consistindo de d-anidrido-glucose ($C_6H_{11}O_5$), com grau de polimerização na ordem de 10.000. A celulose é resistente à fortes bases, porém é facilmente hidrolisada por soluções ácidas e soluções contendo açúcares solúveis. [2]

Estas fibras vegetais são consideradas compósitos de fibrilas ocas de celulose, unidas numa matriz de lignina e hemicelulose. Em relação à sua dispersão em compósitos, devido à natureza hidrofílica de fibras lignocelulósicas e as características apolares da maioria dos termoplásticos utilizados como matrizes, tem-se uma má dispersão das fibras na matriz, diminuindo a eficiência dos compósitos. Esta é uma das principais desvantagens dos compósitos reforçados com fibras naturais. Outra desvantagem é a restrição de temperatura de processamento de 200°C dada a degradação das fibras a temperaturas acima desta. Além disso, tem-se também a desvantagem da alta absorção de umidade pelas fibras naturais, o que resulta em baixas propriedades mecânicas devido ao inchamento e presença de vazios na interface matriz/reforço. Por fim, é destacada a desvantagem da não uniformidade e da variação das dimensões e das propriedades mecânicas das fibras naturais. [2]

Ainda que haja uma série de desvantagens, tem-se que os ganhos de propriedades se sobrepõem em relação a elas, havendo ainda várias medidas capazes de contrabalancear várias das desvantagens mencionadas.

Em relação aos compósitos de borracha natural reforçados com fibras naturais, temos que estes possuem melhorias de propriedades incluindo, incremento no módulo de elasticidade, incremento no limite de escoamento, decréscimo do alongamento na fratura, aumento de resistência à fluência, aumento da dureza, e um substancial aumento na resistência ao corte, rasgamento e perfuração. Vale notar que embora a biodegradação de compostos de borracha natural vulcanizada é possível, ela é difícil devido às ligações cruzadas das cadeias do poli (cis-1,4-isopreno), que ocasionam uma redução na absorção de água e permeabilidade de gases. [2]

Ademais, a celulose, principal constituinte na produção de papel e papelão, além de ser um produto de origem renovável, está entre um dos produtos com maior taxa de reciclagem no Brasil, sendo que, em 2011, 45,5% de todo o papel que circula no país chegou a ser reciclado. Com uma produção nacional de cerca de 15 milhões de toneladas, em 2013 [6], cuja tendência é de crescimento, a celulose representa um importante resíduo com grande potencial de reciclagem, dado a sua abundância e baixo custo. [7]

3. Metodologia

O projeto como um todo possui inúmeras etapas, iniciando-se com a produção das cargas de celulose (com diferentes formulações), argila organofilizada e cinza de bagaço de cana. Em seguida, se tem a etapa da produção das amostras para as diferentes formulações de borracha, procedida por ensaios de reologia, para então serem vulcanizados os corpos de prova que serão submetidos a ensaios mecânicos. Por fim, foram realizados ensaios de MEV algumas das cargas e dos compostos de NR. Uma descrição mais detalhada destas etapas segue:

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a produção dos compósitos envolvem a matriz polimérica de borracha natural, aditivos e cargas.

3.1.1 Borracha natural (NR)

Borracha natural de origem tailandesa, cujas especificações se encontram no anexo A.

3.1.2 Aditivos

Para produzir os compostos de borracha natural foram utilizados 5 aditivos, todos fornecidos pela Indústria de Artefatos De Borracha Esper Ltda.

- Óxido de zinco, um acelerador
- Ácido esteárico (Estearina), um acelerador
- Dissulfeto de mercaptobenzotiazol (MBTS), um acelerador
- Dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), um acelerador
- Enxofre, necessário para a vulcanização da borracha

3.1.3 Cargas

Foram utilizadas na formulação dos compostos de NR cargas na forma de argila organofilizada, celulosas de diferentes composições e cinza de bagaço de cana. Estas cargas foram produzidas seguindo a metodologia descrita na seção 3.2.

Para a preparação da argila organofilizada foram utilizados bentonita Bentogel ativada, de origem da mina de Lages (SC) e Sal quaternário CT-50 (CTAC), fornecido pela Indústria de Artefatos De Borracha Esper Ltda.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção das cargas de celulose

Foram produzidas três amostras de celulose com composições distintas. Estas composições podem ser verificadas na tabela 1.

Tabela 1: Composição das cargas de celulose, em porcentagem (%).

Componente	Celulose Tipo 1	Celulose tipo 2	Celulose tipo 3
Celulose	100.0	90.9	87.0
Bentonita (Bentogel Ativada)	0.0	9.1	8.7
Sal Quaternário CT-50	0.0	0.0	4.3

Estas diferentes celuloses foram produzidas a partir de papel sulfite usado. O papel é picotado e pesado e então é colocada em solução e deixado em repouso para desagregar as fibras de celulose. A mistura é então agitada com agitadores mecânicos para auxiliar o processo de desagregação, com subseqüentes adições dos outros componentes (bentonita e sal quaternário) seguidos de misturas para homogeneização.

As misturas são secas em estufas à 60°C até se restar apenas uma massa úmida de celulose que foi desmanchada e posteriormente secada até que toda a umidade na celulose fosse extraída. Por fim, os flocos de celulose resultantes foram misturados num liquidificador obtendo-se fibras de celulose com aspecto de algodão.

3.2.2 Produção da argila organofilizada

A segunda carga utilizada no trabalho, a argila organofilizada foi produzida a partir da argila bentonítica, Chocolate B.

O preparo desta foi feito em etapas, da seguinte maneira:

- **Sodificação da argila**

Dado que a grande maioria das argilas bentoníticas do Brasil são cálcicas, é preciso introduzir sódio entre as lamelas destas argilas, para que na etapa de organofilização, estas lamelas se separem, permitindo a entrada das moléculas orgânicas do sal quaternário entre elas.

- **Organofilização**

Nesta etapa é feita a troca dos íons de sódio da argila por moléculas orgânicas provenientes do sal quaternário CTAC (cloreto de hexadecilamônio). O sal quaternário é adicionado à solução de argila sodificada e a solução é agitada, gerando uma fase líquida e uma fase espumosa, contendo a maioria da argila organofilizada.

- **Lavagem**

Após a organofilização da argila, é necessário separar a argila organofilizada, contida em sua maioria numa fase espumosa. Para tal fim é realizado um processo de lavagem, no qual a espuma é lavada com uma grande quantidade de água para retirar os íons de sódio da mesma. Esta etapa é realizada no sistema montado com os equipamentos mostrados na Figura 4. O sistema constitui-se de uma unidade de filtração (kitassato e funil de Büchner) acoplado a um reservatório-armadilha e bomba de vácuo.



Figura 4: Sistema utilizado durante a etapa de lavagem.

- **Secagem e peneiramento**

Após a etapa de lavagem, a espuma resultante desta etapa foi secada numa estufa à 60°C então peneiradas num conjunto de peneiras #100 e #200 com esferas de vidro. O produto resultante (#200) foi armazenado.

3.2.3 Cinza de bagaço de cana

A terceira carga utilizada no trabalho foi produzida a partir da cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Esta cinza tem origem do resíduo carbonoso resultante da queima do bagaço da cana, utilizada na produção de etanol a partir desta matéria-prima. Para produzir a carga, a cinza foi peneirada até #200 com uma série de peneiras.

3.2.4 Preparação das amostras

Foram preparadas 2 conjuntos de amostras em um misturador de cilindros, como o da Figura 5. As amostras são constituídas de 150g de borracha natural, uma série de aditivos e de uma ou mais cargas, conforme as composições descritas na Tabela 2 e na

Conjunto B

- Amostra 1: NR – branco (B)
- Amostra 2: NR + Arg. Organofilizada (B) 6.7 PCR
- Amostra 3: NR + Celulose tipo 1 (B)
- Amostra 4: NR + Celulose tipo 3 (B) 6.7 PCR
- Amostra 5: NR + Cinza de Bagaço de Cana (B)
- Amostra 6: NR + Celulose tipo 3 (B) 3.3 PCR
- Amostra 7: NR + Celulose tipo 3 (B) 10 PCR
- Amostra 8: NR + Arg. Organofilizada (B) 3.3 PCR
- Amostra 9: NR + Arg. Organofilizada (B) 10 PCR

Tabela 3. O primeiro conjunto (Conjunto A) compreende 6 amostras de borracha, dadas as composições descritas na Tabela 2 enquanto que o segundo conjunto (conjunto B) compreende 9 amostras, dadas as composições descritas na

Conjunto B

- Amostra 1: NR – branco (B)
- Amostra 2: NR + Arg. Organofilizada (B) 6.7 PCR
- Amostra 3: NR + Celulose tipo 1 (B)
- Amostra 4: NR + Celulose tipo 3 (B) 6.7 PCR
- Amostra 5: NR + Cinza de Bagaço de Cana (B)
- Amostra 6: NR + Celulose tipo 3 (B) 3.3 PCR
- Amostra 7: NR + Celulose tipo 3 (B) 10 PCR
- Amostra 8: NR + Arg. Organofilizada (B) 3.3 PCR
- Amostra 9: NR + Arg. Organofilizada (B) 10 PCR

Tabela 3. O primeiro conjunto foi realizado de forma a verificar a viabilidade das composições, enquanto que o segundo conjunto fez uso de uma formulação de aditivos otimizada empiricamente; tendo sido produzidas amostras com variação do teor de teor de carga para as duas cargas que apresentaram resultados mais promissores, a argila organofilizada e a celulose tipo 3. A adição destes componentes foi feita conforme a conforme a ordem dos mesmos na Tabela 2 e na

Conjunto B

- Amostra 1: NR – branco (B)
- Amostra 2: NR + Arg. Organofilizada (B) 6.7 PCR

- Amostra 3: NR + Celulose tipo 1 (B)
- Amostra 4: NR + Celulose tipo 3 (B) 6.7 PCR
- Amostra 5: NR + Cinza de Bagaço de Cana (B)
- Amostra 6: NR + Celulose tipo 3 (B) 3.3 PCR
- Amostra 7: NR + Celulose tipo 3 (B) 10 PCR
- Amostra 8: NR + Arg. Organofilizada (B) 3.3 PCR
- Amostra 9: NR + Arg. Organofilizada (B) 10 PCR

Tabela 3.



Figura 5: Misturador de cilindros.

As amostras foram nomeadas da seguinte forma:

Conjunto A

- Amostra 1: NR – branco (A)
- Amostra 2: NR + Arg. Organofilizada (A)
- Amostra 3: NR + Celulose tipo 1 (A)
- Amostra 4: NR + Celulose tipo 2 (A)
- Amostra 5: NR + Celulose tipo 3 (A)
- Amostra 6: NR + Arg. Organofilizada + Celulose tipo 3 (A)

Tabela 2: Composições das amostras de borracha do conjunto A, em porcentagem (%)

Amostra	Am.1	Am.2	Am.3	Am.4	Am.5	Am.6
Borracha Natural (100 PCR)	88.89	83.92	86.33	86.33	86.33	81.63
Óxido de Zinco (5.0 PCR)	4.44	4.20	4.32	4.32	4.32	4.08
Estearina (4.0 PCR)	3.56	3.36	3.45	3.45	3.45	3.27
MBTS (1.0 PCR)	0.89	0.84	0.86	0.86	0.86	0.82
TMTD (0.5 PCR)	0.44	0.42	0.43	0.43	0.43	0.41
Enxofre (2.0 PCR)	1.78	1.68	1.73	1.73	1.73	1.63
Argila Organofilizada (6.7 PCR)		5.59				5.44
Celulose tipo 1 (3.3 PCR)			2.88			
Celulose tipo 2 (3.3 PCR)				2.88		
Celulose tipo 3 (3.3 PCR)					2.88	2.72

Conjunto B

- Amostra 1: NR – branco (B)
- Amostra 2: NR + Arg. Organofilizada (B) 6.7 PCR
- Amostra 3: NR + Celulose tipo 1 (B)
- Amostra 4: NR + Celulose tipo 3 (B) 6.7 PCR
- Amostra 5: NR + Cinza de Bagaço de Cana (B)
- Amostra 6: NR + Celulose tipo 3 (B) 3.3 PCR
- Amostra 7: NR + Celulose tipo 3 (B) 10 PCR
- Amostra 8: NR + Arg. Organofilizada (B) 3.3 PCR
- Amostra 9: NR + Arg. Organofilizada (B) 10 PCR

Tabela 3: Composições das amostras de borracha do conjunto B, em porcentagem (%)

Amostra	Am. 1	Am. 2	Am. 3	Am. 4	Am. 5	Am. 6	Am. 7	Am. 8	Am. 9
Borracha Natural (100 PCR)	92.17	86.83	86.83	86.83	86.83	89.42	84.39	89.42	84.39
Estearina (1.0 PCR)	0.92	0.87	0.87	0.87	0.87	0.89	0.84	0.89	0.84
Óxido de Zinco (5.0 PCR)	4.61	4.34	4.34	4.34	4.34	4.47	4.22	4.47	4.22
Enxofre (1.0 PCR)	0.92	0.87	0.87	0.87	0.87	0.89	0.84	0.89	0.84
Argila Organofilizada (3.3 a 10 PCR)		5.79						2.98	8.44
Celulose tipo 1 (6,7 PCR)			5.79						
Celulose tipo 3 (3.3 a 10 PCR)				5.79		2.98	8.44		
Cinza Bag Cana (6,7 PCR)					5.79				
MBTS (1.0 PCR)	0.92	0.87	0.87	0.87	0.87	0.89	0.84	0.89	0.84
TMTD (0.5 PCR)	0.46	0.43	0.43	0.43	0.43	0.45	0.42	0.45	0.42

As amostras foram então vulcanizadas na forma de uma placa (Figura 7), numa prensa hidráulica aquecida a 170°C e com 15 toneladas de força aplicada, como a da Figura 6. Esta vulcanização foi realizada segundo os tempos obtidos nas análises de reologia. Por fim, a partir das placas foram cortados os corpos de prova com geometria padronizada (Figura 8) para a realização do ensaio de tração.



Figura 6: Prensa hidráulica com resistências acopladas.

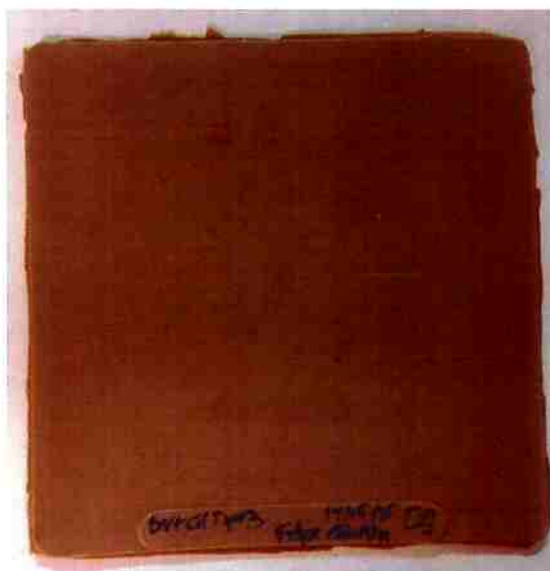


Figura 7: Placa de NR vulcanizada.

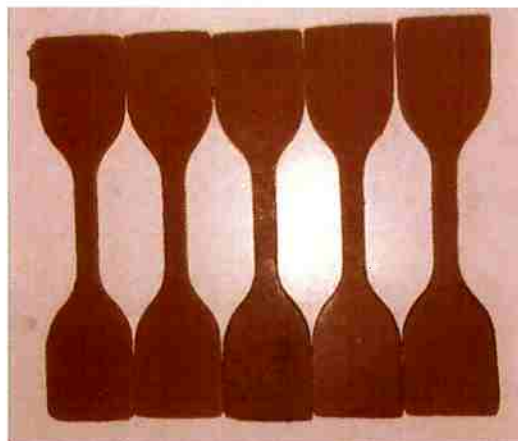


Figura 8: Corpos de prova cortados a partir da placa.

3.3 Análises

Neste trabalho foram utilizados 3 tipos de análise para avaliar as propriedades das composições produzidas, um ensaio de reologia, um ensaio de tração e análise MEV.

3.3.1 Ensaio de reologia

Para cada amostra de borracha produzida, foi realizado um ensaio de reologia em um reômetro de placas oscilantes, como o da Figura 9, para se determinar o tempo necessário de vulcanização, o gráfico resultante de um destes ensaios pode ser observado na Figura 10.

O ensaio de reologia submete à amostra de borracha à um cisalhamento oscilante à temperatura de 170°C. Durante o ensaio, a amostra de borracha, que contém enxofre em sua composição, reticula, tendo assim um aumento em sua viscosidade o que ocasiona um aumento do torque necessário para realizar uma mesma deformação. Quando o valor deste torque atinge um patamar, se tem o tempo necessário para a vulcanização da amostra.



Figura 9: Reômetro de placas oscilantes

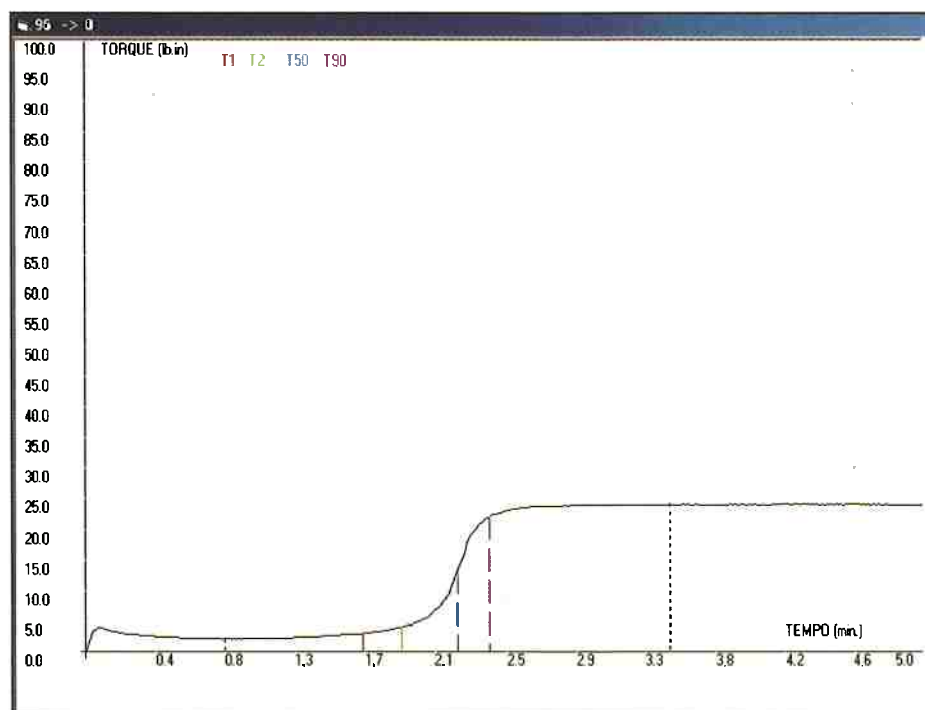


Figura 10: Exemplo de resultado de ensaio de reologia.

3.3.2 Ensaio de Tração

Para cada amostra de borracha, foram obtidos 10 corpos de prova que foram submetidos a ensaios de tração, em um equipamento como o da Figura 11. Após o corte dos corpos de prova, estes foram condicionados para o ensaio de tração sendo mantidos em repouso em condições de temperatura ambiente e umidade constante, por um período mínimo de 24 horas.

Neste ensaio, um corpo de prova de geometria padronizada é submetido a um esforço de tração, sendo coletados os valores de força e o deslocamento referente à esta força; estes dados, quando convertidos para tensão e deformação, permitem a análise de propriedades mecânicas do material.

Os resultados referentes aos corpos de prova que não romperam dentro de suas zonas estreitas foram excluídos. Um exemplo de resultado do ensaio de tração de uma das amostras de borracha pode ser observado na Figura 12. A partir das curvas não excluídas foi construída uma curva média, representativa da composição da amostra.



Figura 11: Máquina de ensaio de tração.

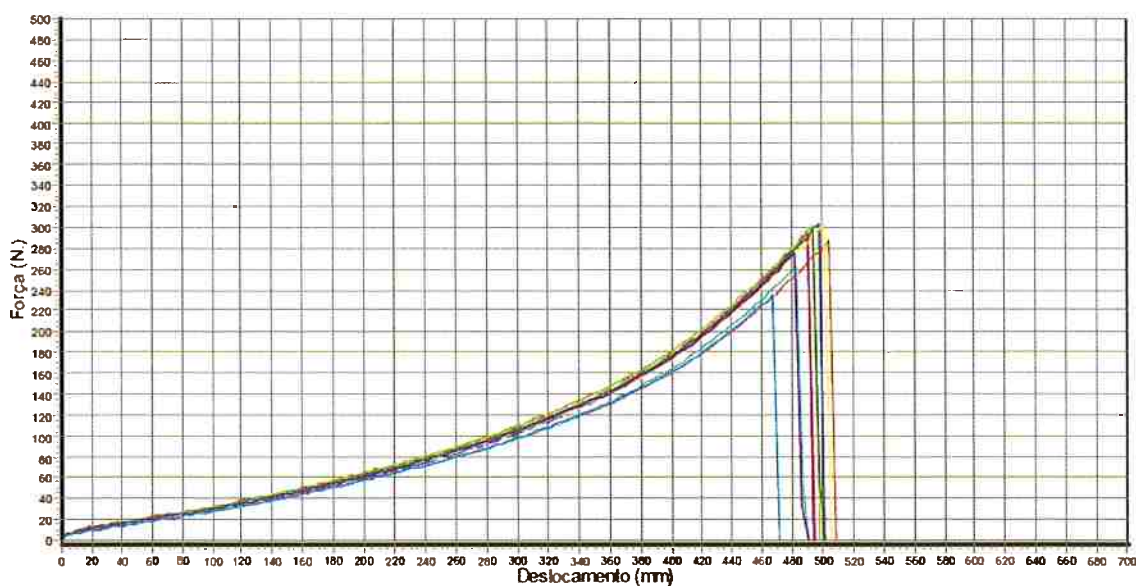


Figura 12: Exemplo de resultado de ensaio de tração.

3.3.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para algumas das cargas e das composições de borracha natural foram realizadas análises microestruturas em um microscópio eletrônico de varredura, em um equipamento do modelo MEV FEI-INSPECT S50, como o da Figura 13. Além da análise microestrutural, foram realizadas análises de composição química, em regiões de interesse, por meio do EDS acoplado ao equipamento.



Figura 13: MEV modelo FEI-INSPECT S50, utilizado para realizar as análises microestruturais.

Antes de realizar as análises de MEV, foi realizada a fratura criogênica das amostras de borracha natural, de forma a preservar a estrutura das superfícies de fratura. As amostras foram então metalizadas. As cargas a serem analisadas foram dispersadas em água em um banho ultrassônico, num equipamento como o da Figura 14, por 30 minutos e então depositados em uma fita de carbono colada sobre um porta-amostra, e então secas e metalizadas.



Figura 14: Banho Ultrassônico da marca AltSonic.

4. Resultados

4.1 Ensaios de Reologia

Algumas das amostras do conjunto A apresentaram resultados inconclusivos para o ensaio reológico, dessa forma, apenas serão analisados aqui os resultados referentes ao conjunto B de amostras. O comportamento reológico das 1 a 5 para o conjunto B pode ser observado na Figura 15, com alguns valores dos ensaios destacados na Tabela 4. As amostras 6 a 9 foram analisadas separadamente em outros 2 gráficos, comparando os teores máximos e mínimos das cargas de argila organofilizada e celulose tipo 3 com a amostra branco. Estes dois gráficos podem ser observados na Figura 16 e na Figura 17.

Observa-se que a adição de cargas na NR acarreta num aumento no torque necessário para cisalhar a amostra ao longo do ensaio. Para as amostras “NR + Arg Org (B)10g”, “NR + Cinza Bag Cana (B)”, “NR + Cel tipo 1 (B)” e “NR + Cel tipo 3 (B)10g” se teve aumentos no torque máximo de, respectivamente, 19%, 24%, 50% e 66% em relação à amostra “NR – Branco”.

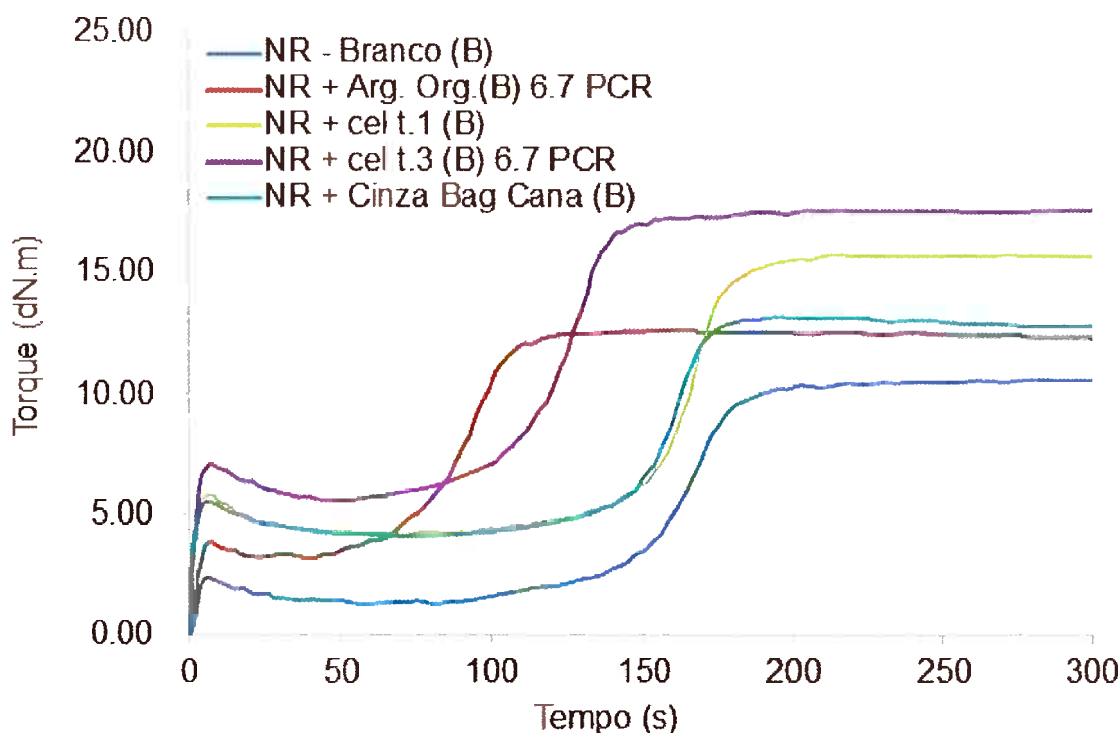


Figura 15: Gráfico de Torque X Tempo para o processo de vulcanização a 170°C das amostras 1 a 5 do conjunto B.

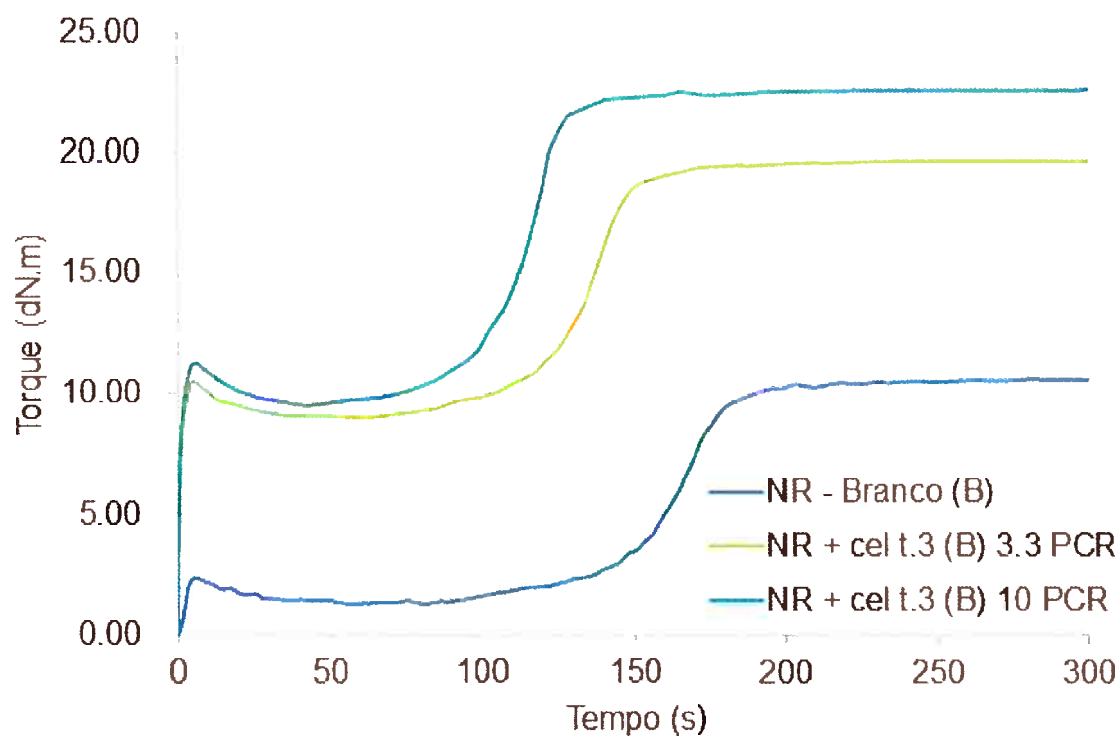


Figura 16: Gráfico de Torque X Tempo para o processo de vulcanização a 170°C das amostras 1, 6 e 7 do conjunto B.

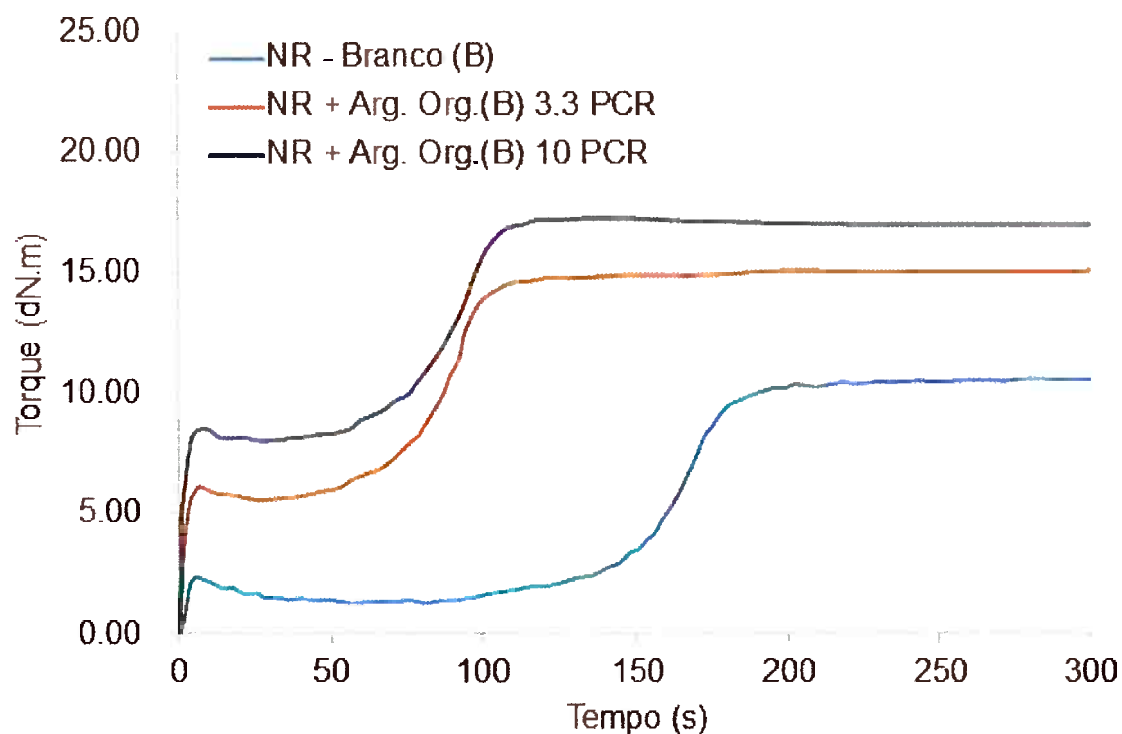


Figura 17: Gráfico de Torque X Tempo para o processo de vulcanização a 170°C das amostras 1, 8 e 9 do conjunto B.

Tabela 4: Resultados do ensaio de reologia para as amostras do conjunto (B).

	Torque em T01 (dN.m)	Torque em T02 (dN.m)	Torque em T50 (dN.m)	Torque em T90 (dN.m)	Torque Mínimo (dN.m)	Torque Máximo (dN.m)
NR – Branco (B)	2.49	3.62	5.99	9.69	1.36	10.62
NR + Arg Org (B) 10g	4.29	5.42	7.91	11.71	3.16	12.65
NR + Cel Tipo 1 (B)	5.31	6.44	10.06	14.76	4.18	15.93
NR + Cel Tipo 3 (B) 10g	6.78	7.91	11.64	16.43	5.65	17.63
NR + Cinza Bag Cana (B)	5.20	6.33	8.64	12.30	4.07	13.22
NR + Cel Tipo 3 (B) 3.3 PCR	10.17	11.30	14.29	18.50	9.04	19.55
NR + Cel Tipo 3 (B) 10 PCR	10.62	11.75	16.10	21.39	9.49	22.71
NR + Arg Org (B) 3.3 PCR	6.78	7.91	10.34	14.09	5.65	15.03
NR + Arg Org (B) 10 PCR	9.15	10.28	12.65	16.36	8.02	17.29

4.2 Ensaios Mecânicos

Os ensaios de tração forneceram o comportamento de Força X Deslocamento das amostras dos conjuntos A e B, os quais podem ser observados na Figura 18, Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

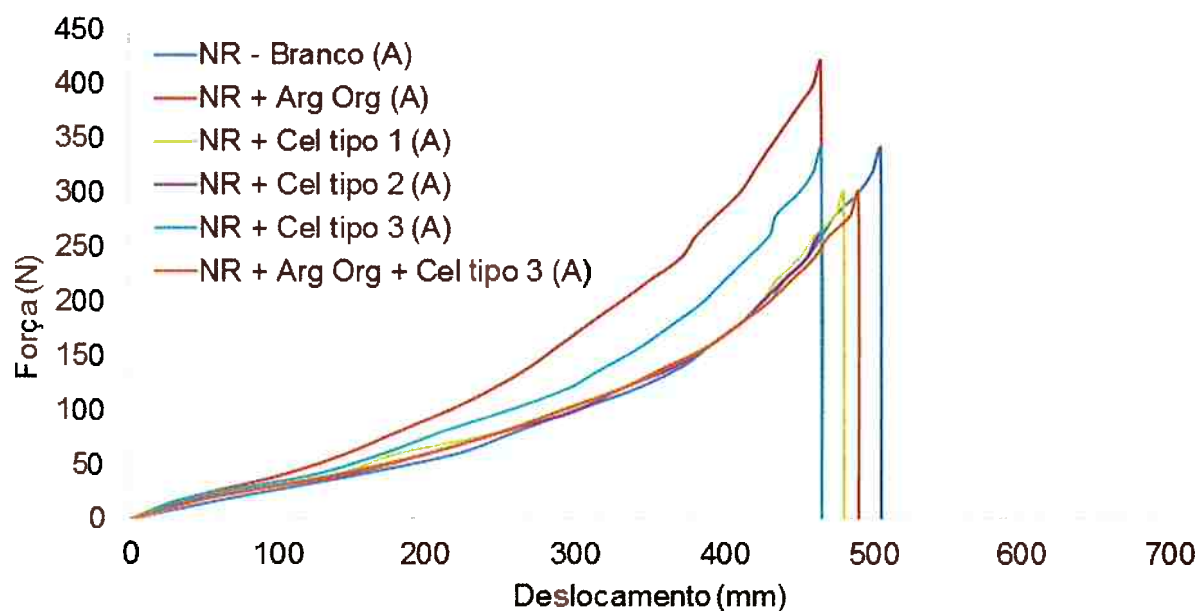


Figura 18: Gráfico de Força X Deslocamento para as amostras do conjunto A

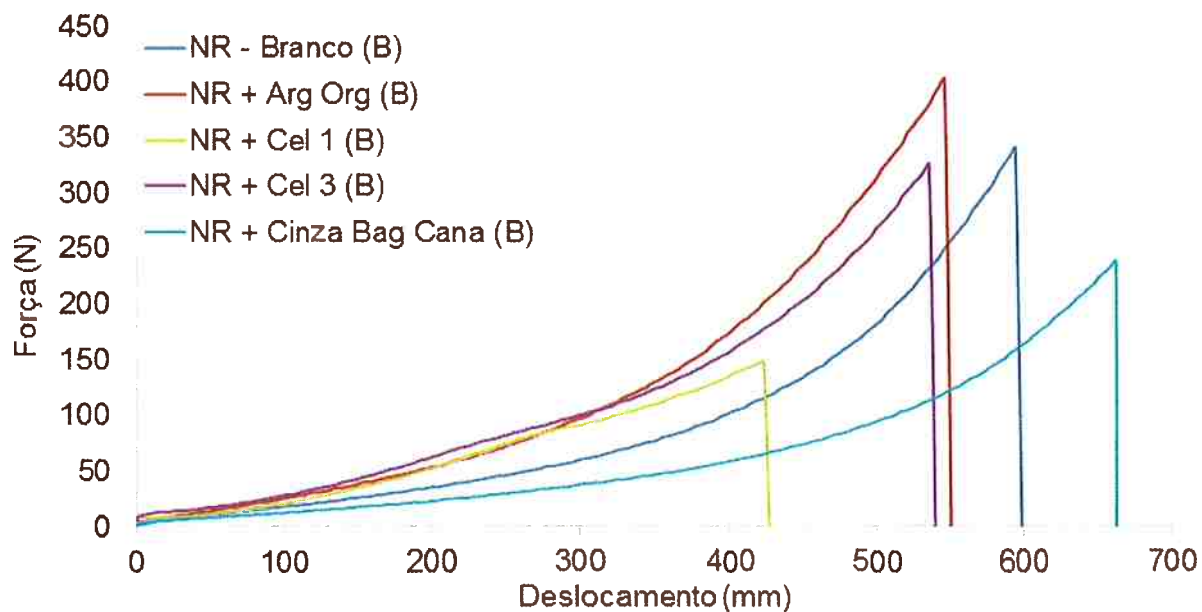


Figura 19: Gráfico de Força X Deslocamento para as amostras 1 a 5 do conjunto B

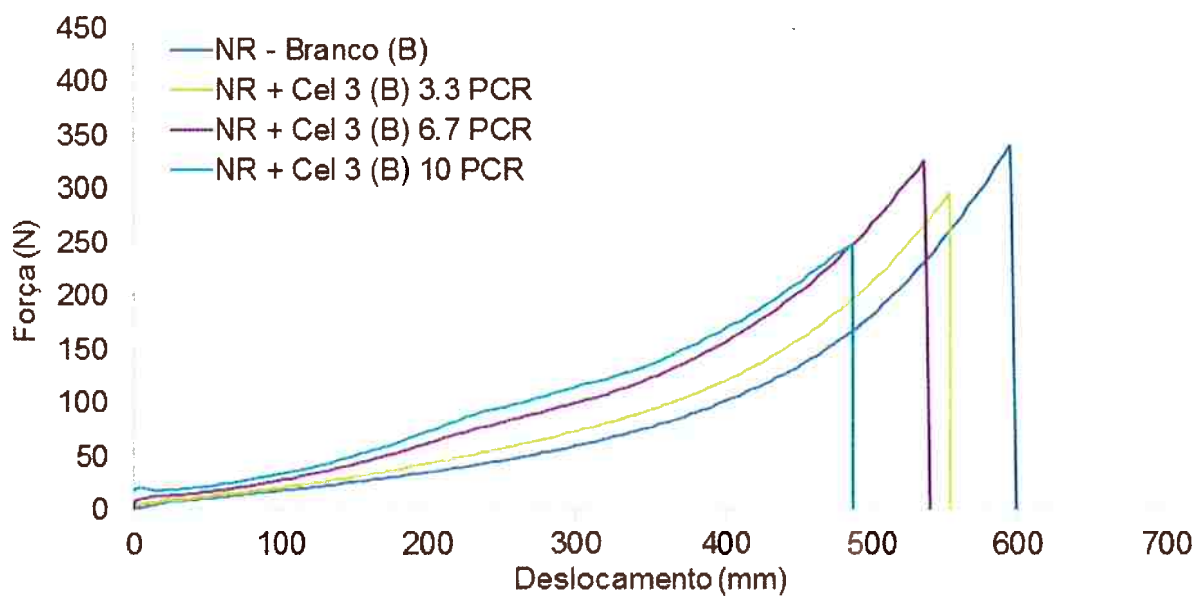


Figura 20: Gráfico de Força X Deslocamento para a amostra branco e as amostras contendo celulose tipo 3 do conjunto B

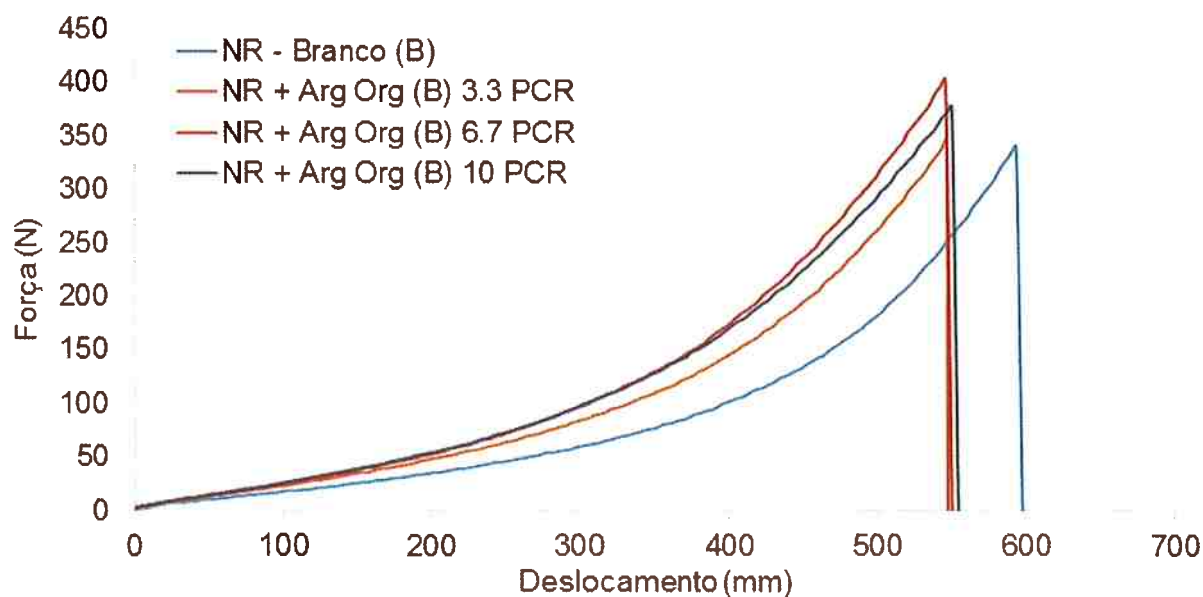


Figura 21: Gráfico de Força X Deslocamento para a amostra branco e as amostras contendo argila organofilizada do conjunto B

A partir dos dados obtidos de Força X Deslocamento, estes foram convertidos para Tensão X Deformação (ϵ), para melhor visualização de certas propriedades. Estes resultados podem ser visualizados na Figura 22, Figura 23, Figura 24 e Figura 25.

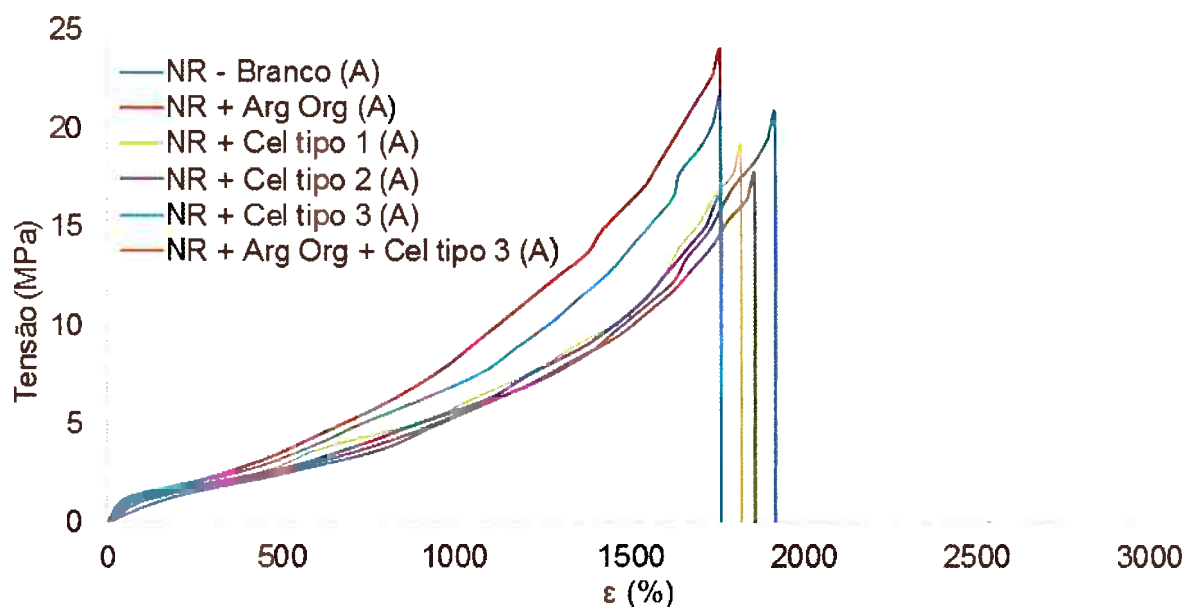


Figura 22: Gráfico de Tensão X Deformação para o conjunto A

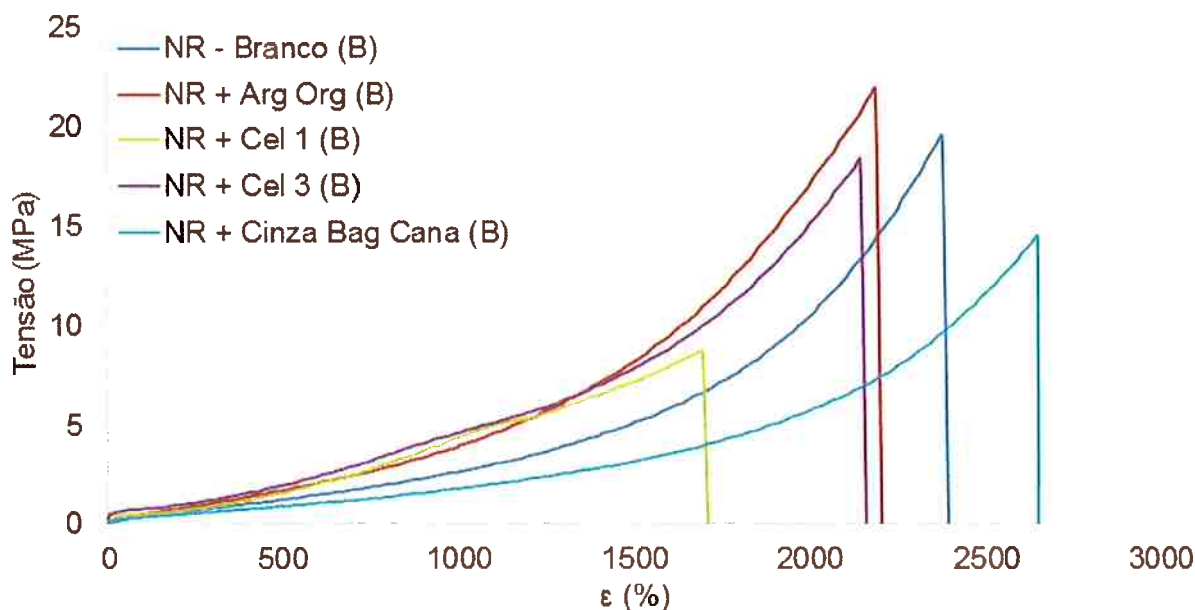


Figura 23: Gráfico de Tensão X Deformação para as amostras 1 a 5 do conjunto B

A partir da Figura 22 e da Figura 23, percebe-se a adição de qualquer carga reduz o alongamento do composto em relação à amostra sem carga, com exceção da cinza de bagaço de cana. Para o conjunto A, nas amostras “NR + Arg Org (A)” e “NR + Cel tipo 3 (A)”, houve um aumento da resistência a tração, enquanto que para as demais composições não ocorreu incremento da resistência à tração em relação à amostra sem carga, havendo apenas redução do alongamento.

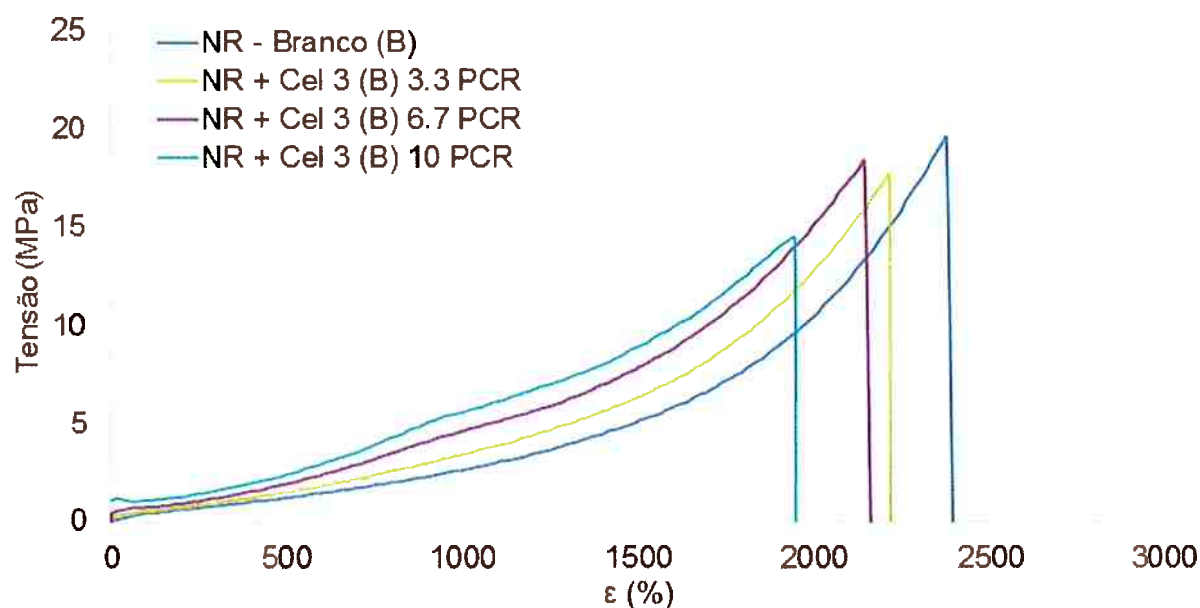


Figura 24: Gráfico de Tensão X Deformação para a amostra branco e as amostras contendo celulose tipo 3 do conjunto B

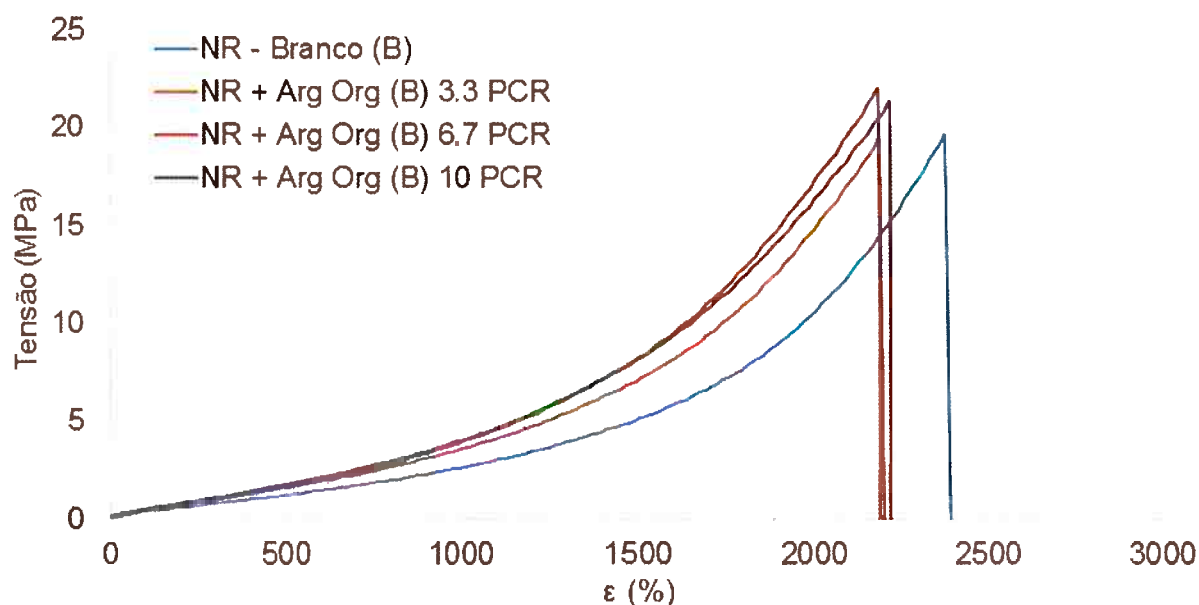


Figura 25: Gráfico de Tensão X Deformação para a amostra branco e as amostras contendo argila organofilizada do conjunto B

Para o conjunto B, observa-se na Figura 23 o efeito da tenacificação proveniente da adição das cargas de argila organofilizada e de celulose tipo 3 em relação à amostra branco. Extrapolando-se a área abaixo da curva “Tensão X ϵ ” para cada amostra por meio do software ImageJ, foram calculados os valores aproximados de incremento da tenacidade em relação à amostra branco para as amostras do conjunto B, estes resultados podem ser visualizados na Figura 26.

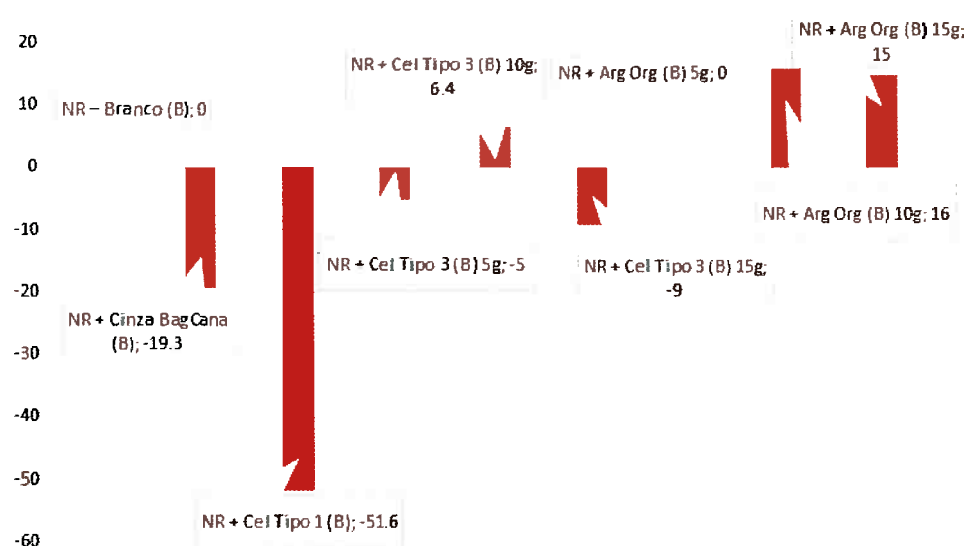


Figura 26: Incremento de tenacidade para as amostras do conjunto B, valores em %.

Verifica-se que apenas as amostras “NR + Cel t.3 (B)10g”, “NR + ArgOrg (B) 10g” e “NR + ArgOrg (B) 15g” obtiveram aumento na tenacidade em relação à amostra branco. As demais amostras resultaram em perda de tenacidade, aliada à perda de alongamento, com exceção da amostra “NR + Cinza Bag Cana (B)”, que apresentou aumento do alongamento, com redução do torque máximo e redução da tenacidade. Isto indica que a carga de cinza de bagaço de cana possui menor módulo de elasticidade e de maneira geral, piores propriedades mecânicas do que a matriz de NR.

Em relação a carga de celulose tipo 3, verifica-se que valores da ordem de 5g (3,33 PCR) não são suficientes para tenacificar o composto, enquanto que valores da ordem de 15g (10 PCR) já se mostram como valores de carga muito elevados, gerando redução das propriedades mecânicas da carga.

Para a carga de argila organofilizada, verifica-se que valores da ordem de 5g (3,33 PCR) não são suficientes para tenacificar o composto, gerando apenas perda de alongamento. Alternativamente, verifica-se que a partir de 10g de carga (6,66 PCR) se atinge um patamar de tenacificação, não se tendo nenhum ganho adicional de tenacidade para compostos contendo 15g (10 PCR) de carga.

Comparando os dois conjuntos de amostras, observa-se que o conjunto B apresenta melhores propriedades mecânicas para todas as amostras (com exceção da amostra “BN + Cel Tipo 1 (B)”, que apresentou problemas de rasgamento), verificando que esta composição de aditivos está otimizada.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas micrografias da Figura 27 e da Figura 28 é possível observar a microestrutura da borracha natural sem a adição de cargas. Pode-se observar a presença de precipitados pequenos, homoganeamente distribuídos, assim como precipitados grandes, distribuídos heterogeneamente. Por meio de análise EDS, verificou-se que os precipitados pequenos são constituídos de ZnO, enquanto que os precipitados grandes são constituídos de enxofre, como pode ser observado na Figura 29.

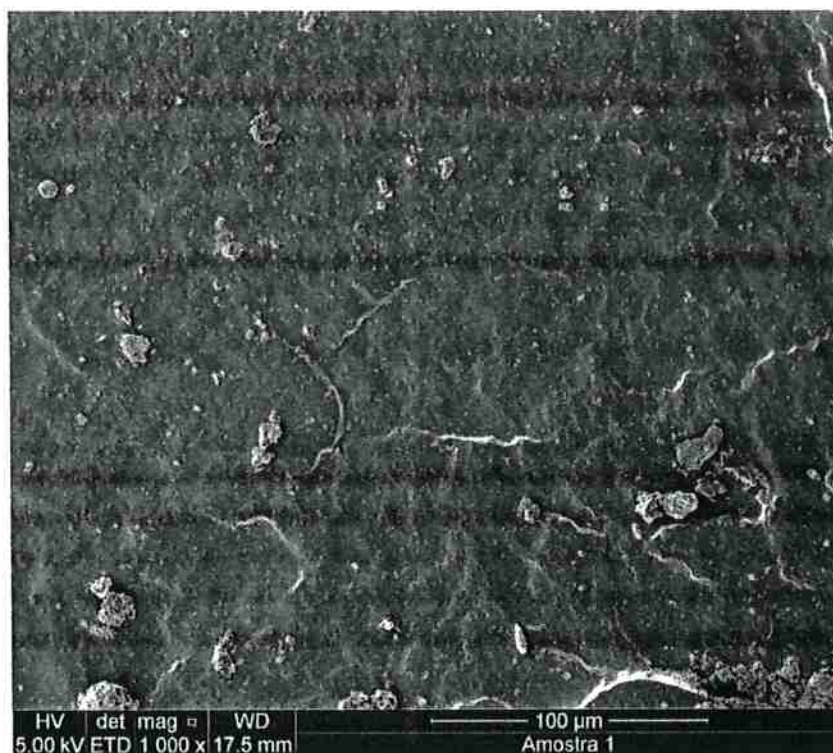


Figura 27: NR – Branco (A). Aumento de 1000x.

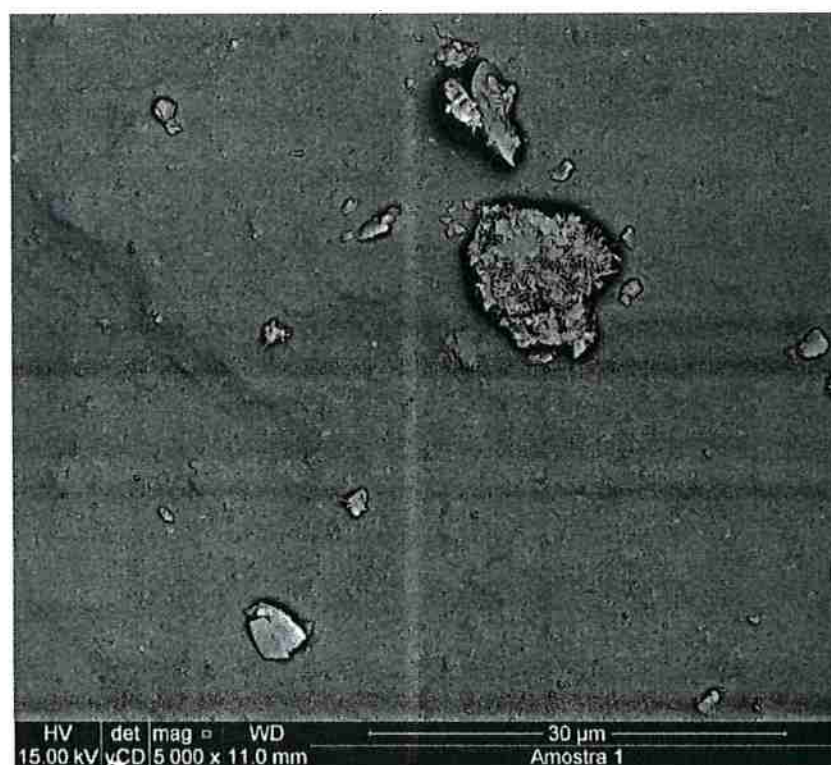


Figura 28: NR – Branco (A). Aumento de 5000x.

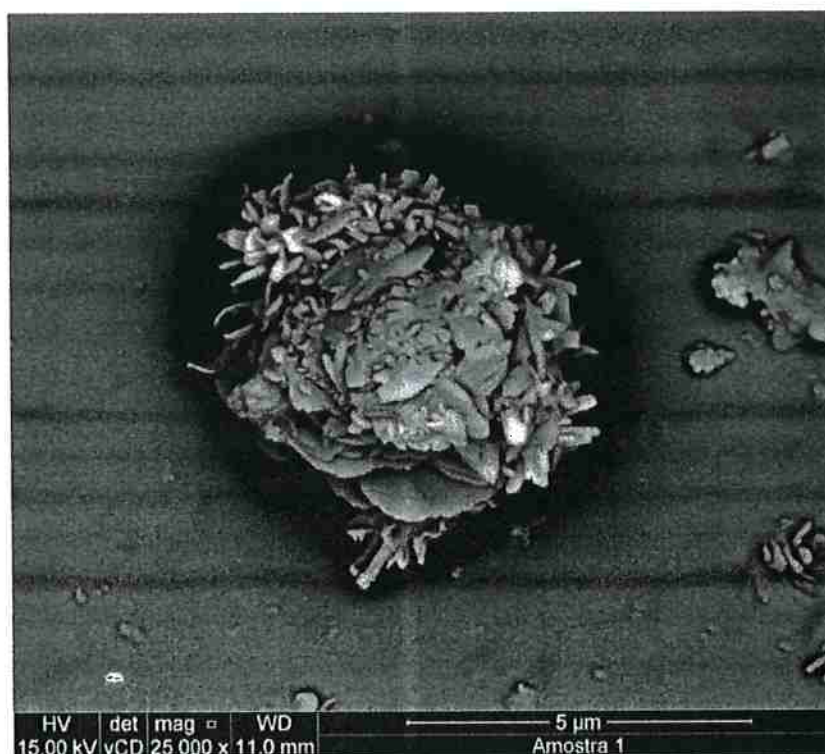


Figura 29: Aglomerado de S na amostra NR – Branco (A). Aumento de 25000x.

Para a amostra 2 do conjunto A, contendo argila organofilizada, temos que a microestrutura resultante foi similar à microestrutura da amostra sem carga, com a exceção da presença de pequenos precipitados aderidos à matriz polimérica, constituídos de argila. Na Figura 30 e na Figura 31 e podemos observar que os precipitados de argila se encontram enterrados na matriz de NR e distribuídos de maneira homogênea. Assim, como na amostra 1 do conjunto A, existem alguns aglomerados de enxofre de grande tamanho, com uma menor quantidade de grandes aglomerados de argila que se encontram não aderidos à matriz, um destes aglomerados pode ser observado na Figura 32.



Figura 30: NR + Arg. Organofilizada (A). Aumento de 5000x.

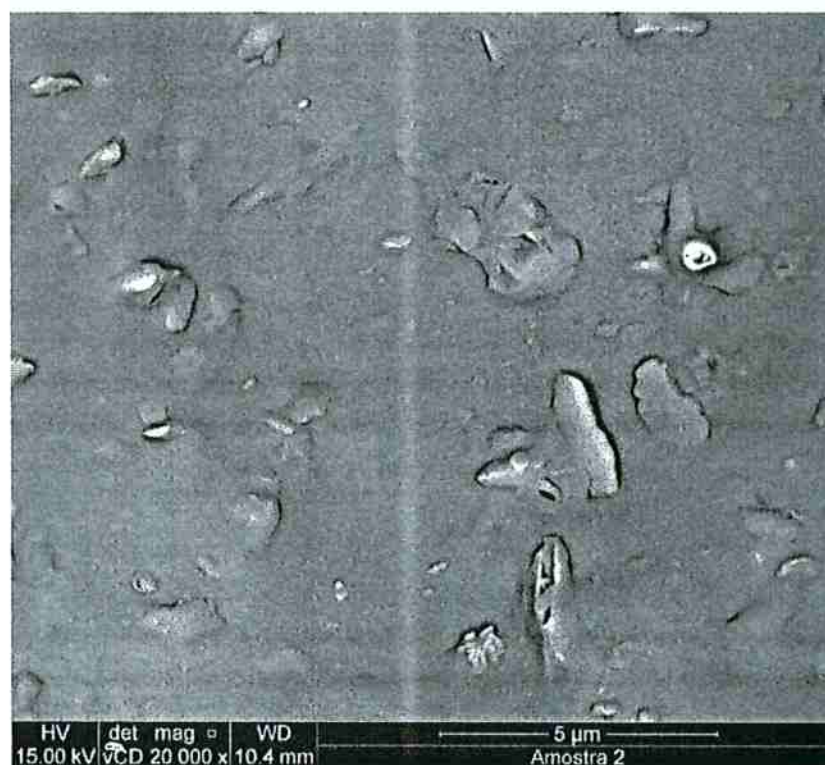


Figura 31: NR + Arg. Organofilizada (A). Aumento de 20000X.



Figura 32: NR + Arg. Organofilizada (A) com precipitado de Argila. Aumento de 20000x.

Tem-se que para as amostras contendo celulose, obteve-se microestruturas semelhantes, podendo se observar a presença das fibras de celulose, normais à superfície de fratura, na Figura 33, Figura 34 e Figura 35.

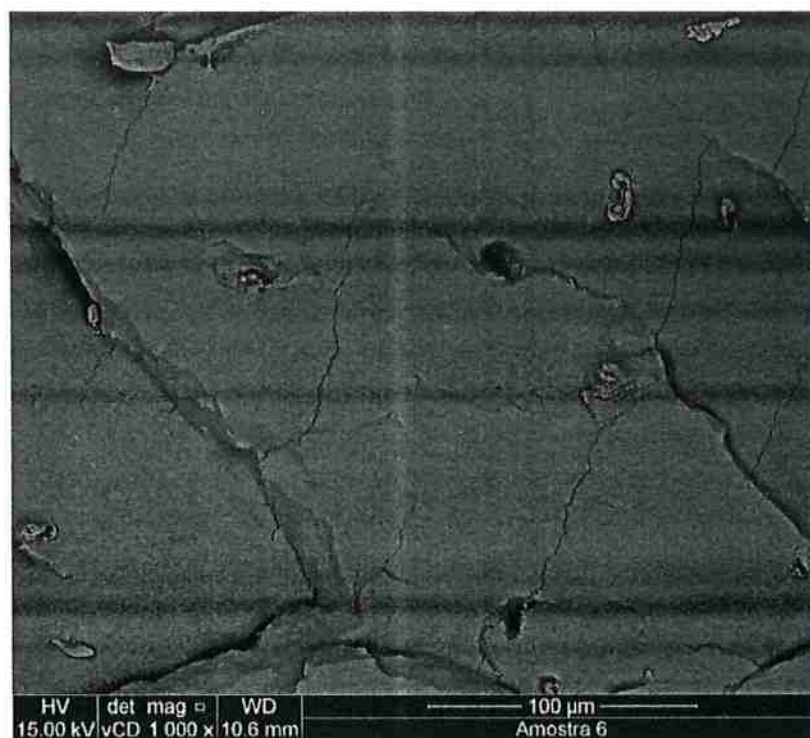


Figura 33: NR + Cel. Tipo 1 (A). Aumento de 1000X.

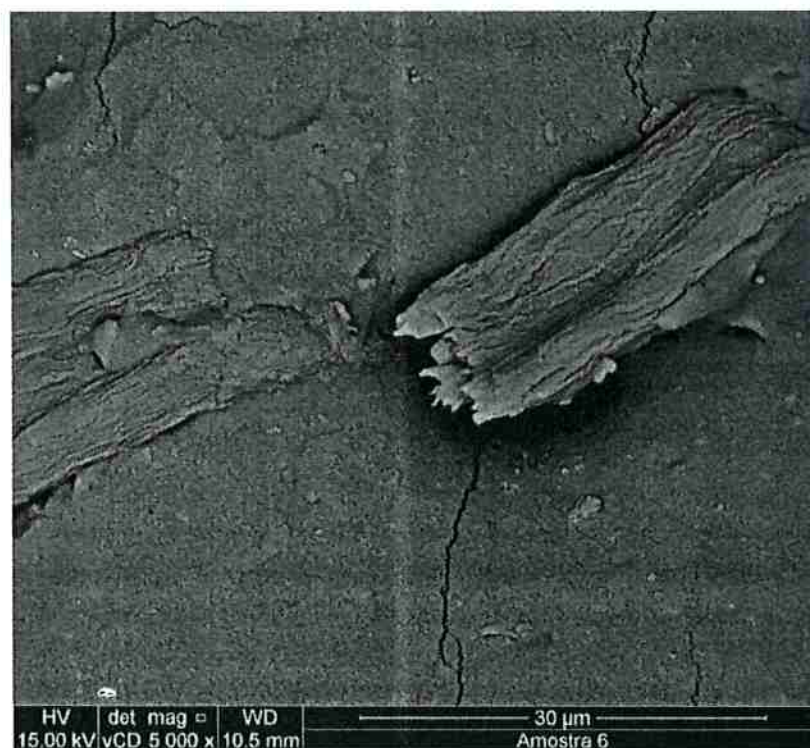


Figura 34: NR + Cel. Tipo 1 (A). Aumento de 5000X.

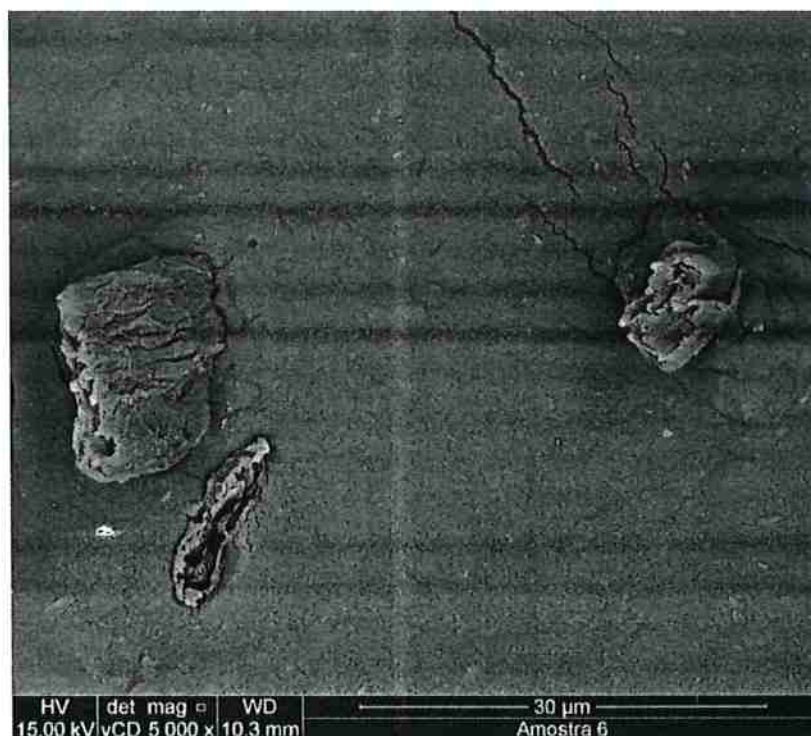


Figura 35: NR + Cel. Tipo 1 (A). Fibras de celulose fraturadas. Aumento de 5000X.

Na Figura 36, é possível observar a estrutura de uma fibra de celulose.

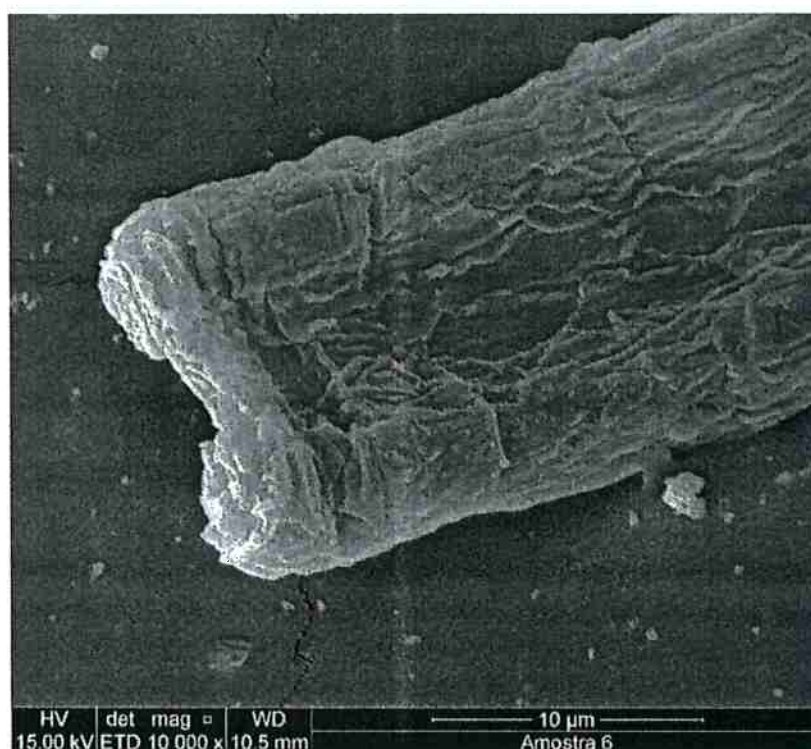


Figura 36: NR + Cel. Tipo 1 (A). Fibra de celulose. Aumento de 10.000X.

Na Figura 39 e na Figura 40, é possível observar a estrutura das fibras de celulose. Verifica-se que o tamanho destas fibras fica na ordem de décimos de

milímetros (de cerca de 300 μm a 1000 μm). Nestas figuras é possível observar a presença de precipitados ao longo das cadeias, a estrutura destes precipitados pode ser observada com maior aumento na Figura 41. Após realizar microanálise EDS nos precipitados, verificou-se que eles são primariamente constituídos de CaCO_3 , material utilizado como pigmento na produção do papel sulfite.

Analizando a superfície de fratura da amostra NR + Cel. Tipo 3, na Figura 37 e na Figura 38, verifica-se que a microestrutura de ambas as amostras contendo celulose são muito similares. Ademais, verifica-se que com exceção da presença de fibras de celulose, o restante da microestrutura das amostras contendo celulose é similar às demais amostras.

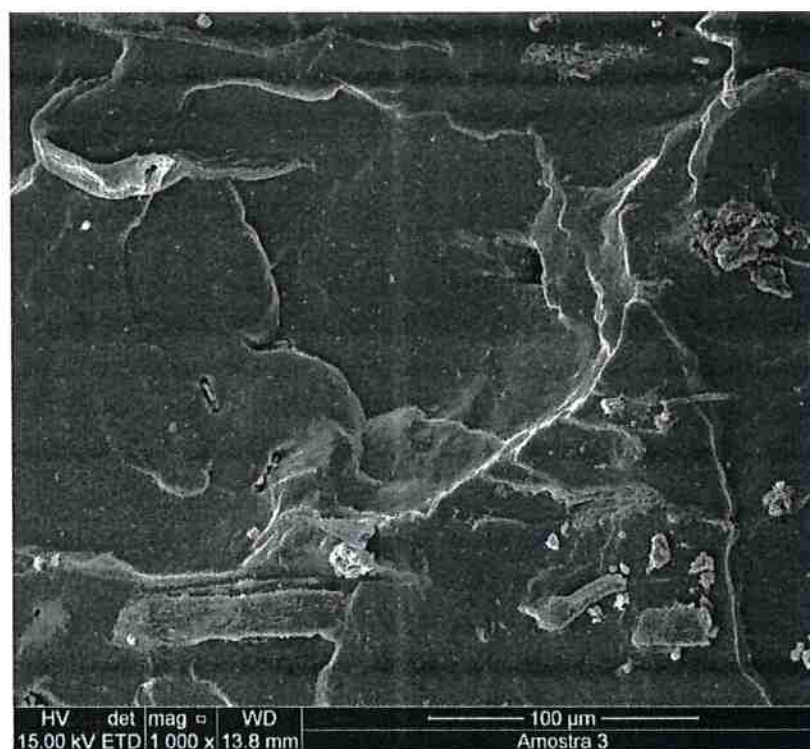


Figura 37: NR + Cel. Tipo 3 (A). Aumento de 1000X.

--

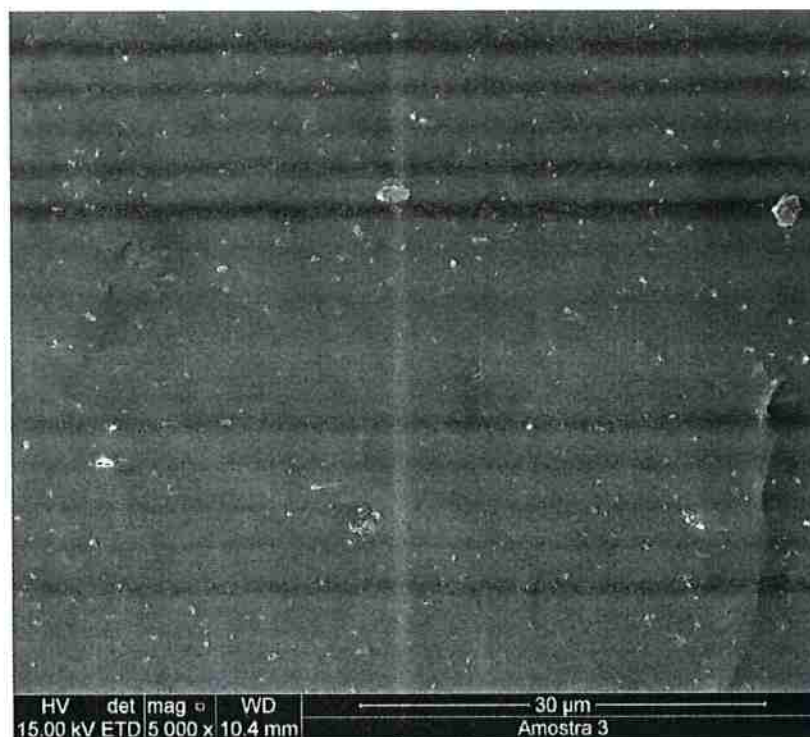


Figura 38: NR + Cel. Tipo 3 (A). Aumento de 5000X.

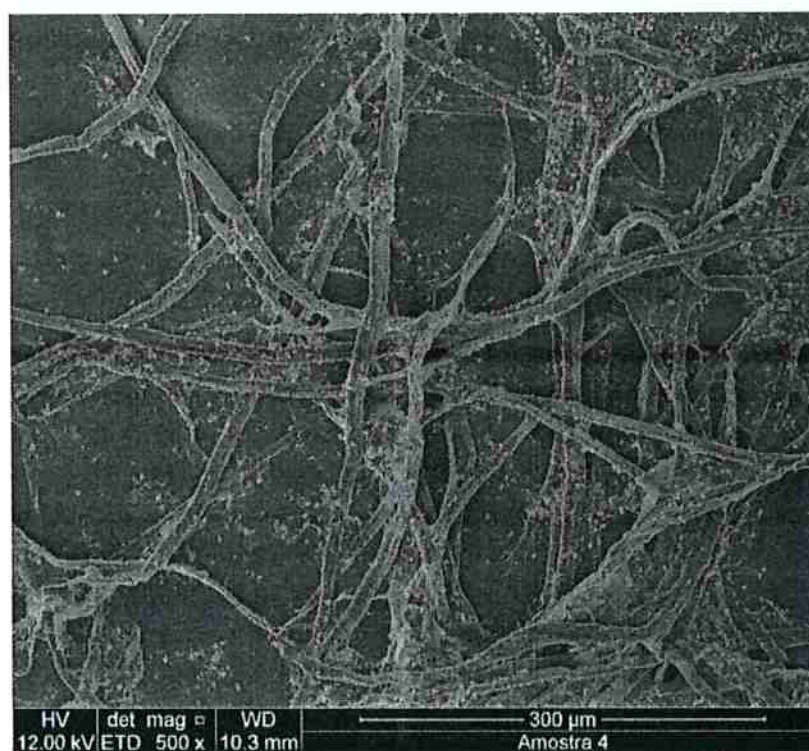


Figura 39: Celulose tipo 1. Aumento de 500X.

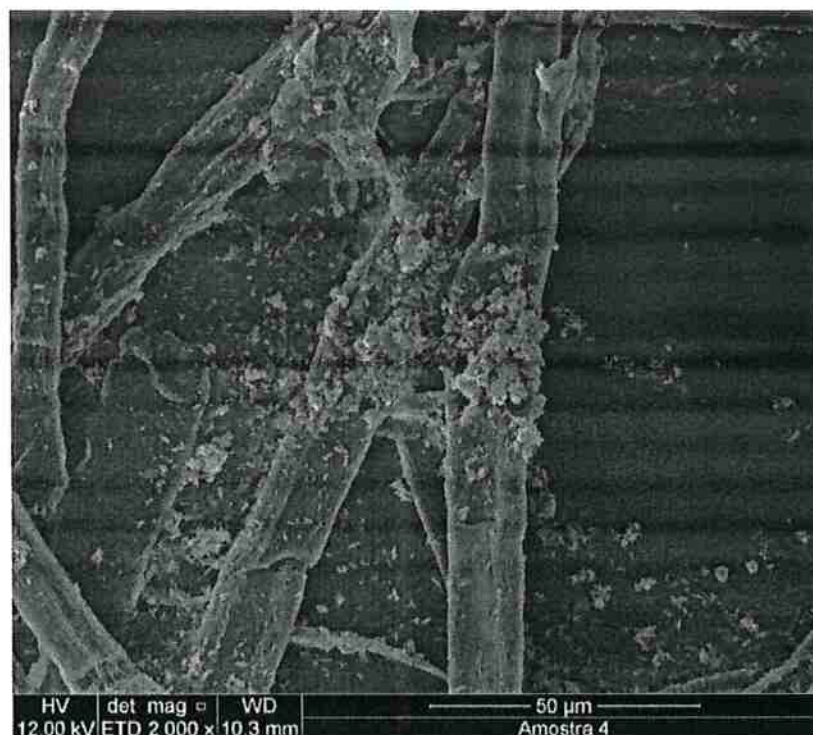


Figura 40: Celulose tipo 1. Aumento de 2000X.



Figura 41: Celulose tipo 1. Precipitados de CaO. Aumento de 10.000X.

Na Figura 42 e na Figura 43, pode ser observada a estrutura da argila organofilizada. Observamos que a argila se dispõe na forma de pequenos agregados; na Figura 44 é possível observar lamelas individuais das partículas de argila.



Figura 42: Argila Organofilizada. Aumento de 5000X.



Figura 43: Argila Organofilizada. Aumento de 10.000X.

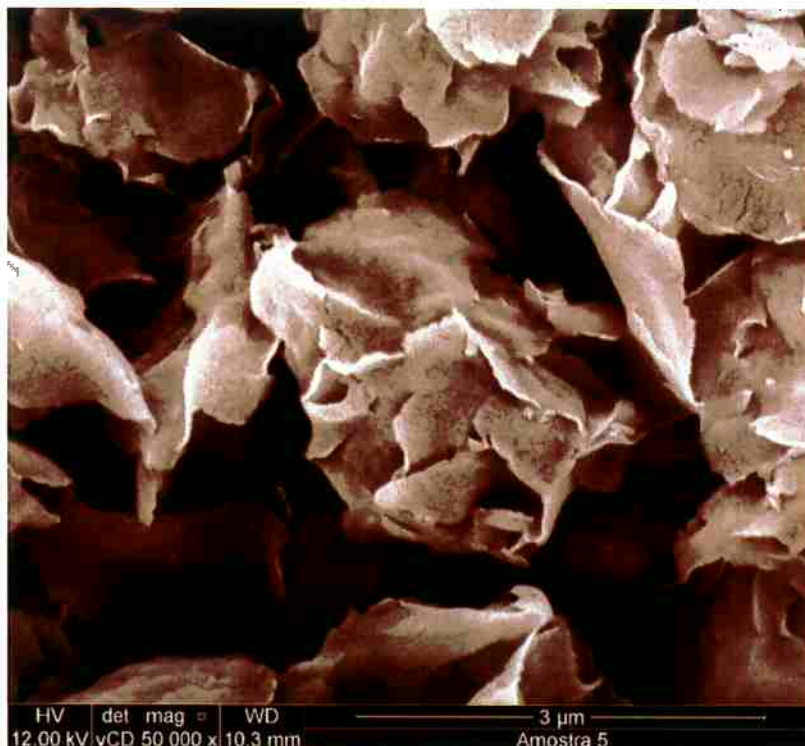


Figura 44: Argila Organofilizada. Aumento de 50.000X.

Por fim, dado que os aglomerados de celulose, dos compostos contendo celulose tipo 1, 2 e 3 se encontravam em escala macroscópica, foi feita uma imagem fotográfica de uma superfície de fratura contendo um grande aglomerado de celulose, o qual pode ser observado na Figura 45. Estes aglomerados ficaram na ordem de 0,5 a 5mm de comprimento, estando presentes em praticamente todas as superfícies de fratura dos corpos de prova que falharam fora de suas zonas estreitas.



5 mm

Figura 45: Exemplo de aglomerado de celulose num composto de NR contendo carga de celulose tipo 1.

5. Discussão

5.1 Resultados reológicos

O grande aumento do torque para as cargas de celulose em relação à carga de argila organofilizada pode ser explicado pelo fato de que as cargas de celulose são constituídas de fibras longas, as quais geram uma maior resposta de dificuldade ao cisalhamento. O fato da celulose tipo 3 deixar a NR mais viscosa do que a celulose tipo 1 se dá pelo fato de que a primeira carga é mais compatível com a matriz polimérica de NR.

Verifica-se também que as cargas contendo argila organofilizada e celulose tipo 3 possuíram tempos de vulcanização menores do que as demais amostras. Isso poderia ser explicado pelo maior teor de sal quaternário nestas amostras, o qual estaria atuando como um acelerador para a reação de cura. Conforme observado na Figura 16 e na Figura 17, quanto maior o teor de carga no composto, maior é o efeito de aumento de torque e de redução do tempo de vulcanização.

5.2 Resultados de propriedades mecânicas

Verificou-se que apenas foi possível obter a tenacificação dos compostos contendo como carga a argila organofilizada e a celulose tipo 3. Uma possível explicação para esse resultado seria que a celulose tipo 3, por ter em sua composição um sal quaternário, foi mais compatível com a borracha natural, resultando numa melhor homogeneização do que as celuloses de tipo 1 e 2. Ao mesmo tempo, as celuloses 1 e 2, sendo menos compatíveis com a borracha, formaram aglomerados macroscópicos que atuaram como defeitos nos corpos de prova, diminuindo suas propriedades mecânicas e os deixando mais suscetíveis a fraturas. Estes aglomerados macroscópicos variam de tamanho, de cerca de 0,5 mm até valores da ordem de 5,0 mm; um destes aglomerados pode ser observado na Figura 45.

Houve também um problema de rasgamento nas composições contendo celulose; existem 2 possíveis explicações para este comportamento. A primeira hipótese seria a formação de um caminho para cisalhamento do material pela presença de uma série de aglomerados de celulose próximos uns dos outros. A segunda hipótese seria a que o longo comprimento das fibras de celulose gerou

caminhos para o cisalhamento das cargas. Este comportamento é facilmente observado para a amostra “NR + Cel tipo 1 (B)”, na Figura 19 e na Figura 23, sendo que todos os corpos de prova para esta composição fraturaram de maneira prematura.

5.3 MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura revelaram que os problemas de compatibilidade das amostras de celulose, responsáveis por reduzir o comportamento mecânico destes compostos, ocorrem em escala macroscópica, dado que a microestrutura de compostos contendo celulose tratada (cel tipo 3) e não tratada (cel tipo 1) ficaram muito semelhantes. Os aglomerados de celulose, sempre presentes nas superfícies de fratura dos corpos de prova que romperam fora da área crítica se encontram em escala macroscópica, estando na ordem de 0,5 a 5,0 mm.

6. Conclusão

Conseguiu-se comprovar a possibilidade de produzir uma borracha com significativo teor de celulose, que além de baratear o custo final da borracha também possibilitaria ganhos de propriedades mecânicas. Observa-se que esse ganho se deu devido à compatibilidade da carga com a celulose, ressaltando o importante papel da homogeneização dos componentes da borracha durante o processamento da mesma.

Em relação às amostras contendo celulose, embora as micrografias eletrônicas de varredura das mesmas tenham ficado similares, as diferenças entre os comportamentos mecânicos das mesmas ocorreram devido à presença de aglomerados macroscópicos de celulose, os quais não foram possíveis de serem visualizados nas análises MEV, devido ao fato de não estarem presentes nas superfícies de fratura analisadas. Ademais, a partir dos resultados de micrografia das amostras do conjunto A, verificou-se a necessidade de melhorar a homogeneização do enxofre nos compósitos, que foi realizada pela alteração da ordem de adição desta substância na etapa de produção das amostras do conjunto B, de forma que o enxofre fosse melhor homogeneizado.

Por fim, verificou-se que existe uma correlação de propriedades mecânicas com o teor de carga utilizada nos compostos. Teores crescentes de carga fazem com que se tenha eventual ganho de propriedades mecânicas, até que se chegue a um ponto de saturação, a partir do qual não se terá mais ganhos de propriedade, e sim perdas pela formação de agregados no composto. O teor máximo de carga que pode ser utilizado em um composto será tão maior quanto melhor for a compatibilidade da carga com a matriz.

7. Referências

1. BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 1. ed. Orleans Cedex, França: Elsevier, v. I, 2006.
2. JOHN M, T. S. Biofibres and biocomposites. **CARBOHYDRATE POLYMERS**, Kerala, v. 71, p. 343-364, 2008.
3. SUÁREZ, D. S. T. E. A. **BORRACHA NATURAL E BORRACHA SINTÉTICA**. UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS. BLUMENAU, p. 16. 2010.
4. KOWALSKI, E. L. **ESTUDO DA BORRACHA NATURAL POR MEIO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE DIELÉTRICOS**. Universidade Federal do Paraná. CURITIBA, p. 199. 2006.
5. MARTINS, A. B. E. A. **DESENVOLVIMENTO DE ARGILAS BENTONÍICAS ORGANOFILIZADAS PARA USO EM FLUIDOS NÃO AQUOSOS DE BAIXO CONTEÚDO AROMÁTICO**. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Campinas: ABPG – Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. 2007. p. 10.
6. MAIOLINO, S. **Resultados do Setor de Celulose e Papel**. BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel. São Paulo, p. 5. 2014.
7. **RECICLAGEM de papel. BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel.** Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/172>>. Acesso em: 02 JAN 2015.
8. Disponível em: <http://www.panstone.com.br/wb/media/bakery/images/item65/prod_03.jpg>. Acesso em: 26 JAN 2015.

9. Disponível em:
<http://www.emic.com.br/fotos/produtos/files/dl200_frontal_recortada02_20140217115515.jpg>. Acesso em: 26 JAN 2015.
10. P.J. HERRERA-FRANCO*, A. V.-G. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, Yucatán, México, v. 36, n. 8, p. 597-608, Dezembro 2005.

8. Anexos

8.1 Anexo A – Data sheet da borracha natural utilizada

MATERIAL SAFETY DATA SHEET	
MSDS NO. STR01/2002	DATE OF ISSUE : 5/02/2002
1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE AND COMPANY	
PRODUCT NAME	STANDARD THAI RUBBER (STR 10, 20)
COMPANY IDENTIFICATION	SPI TRANG AGRO-INDUSTRY PUBLIC CO., LTD 10 SOI 10 PHETKASEM ROAD, HADYAI, SONGKLA, THAILAND 90110 TEL: 05-74-344-663
2 COMPOSITION/INFORMATION ON THE COMPONENTS : NATURAL STANDARD THAI RUBBER	
3 HAZARDS INFORMATION	
EXPLOSIVE	: N/A TOXICITY : N/A
FLAMMABLE	: YES HAZARDOUS : NO KNOWN HAZARDOUS
REACTIVITY	: STABLE UNDER NORMAL CONDITIONS
4 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES	
FORM	: CRUMBABLE
COLOR	: BROWN
ODOR	: RUBBER
SOLUBILITY	: INSOLUBLE
DENSITY	: N/A
MELTING POINT	: N/A
5 HEALTH INFORMATION	
PRIMARY ROUTES OF ENTRY	SKIN CONTACT
PRECAUTIONARY INFORMATION	N/A
6 FIRST AID MEASURES	
SKIN CONTACT	: NO PROCEDURES ARE EXPECTED TO BE REQUIRED FOR THIS MATERIAL.
7 PRECAUTIONS FOR SAFE HANDLING AND USE	
TECHNICAL PROTECTION MEASURE	: N/A
PERSONAL PROTECTIVE MEASURE	: AVOID CONTACT WITH SKIN WASH THOROUGHLY AFTER HANDLING
8 MATERIAL STORAGE	
KEEP AWAY FROM EXCESSIVE HEAT AND OPEN FLAME.	
STORE IN DRY PLACE.	
KEEP AWAY FROM SUNSHINE AND RAIN.	
9 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES	
ENVIRONMENTAL PROTECTION MEASURES	: DO NOT ALLOW ENTERING SEWERAGE SYSTEM
10 STABILITY AND REACTIVITY	
CONDITION TO BE AVOIDED	: MATERIAL IS STABLE
SUBSTANCE TO BE AVOIDED	: NON EXPECTED
HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCT	: CARBONMONOXIDE AND CARBONDIOXIDE
11 TOXICOLOGICAL INFORMATION	
ACUTE TOXICITY	: N/A
SUBACUTE TO CHRONIC TOXICITY	: N/A
12 ECOLOGICAL INFORMATION	
THIS PRODUCT HAS NOT BEEN TESTED FOR ECOLOGICAL (PHYSICAL AND BIOLOGICAL) HAZARDS OR NOT KNOWN.	
13 DISPOSAL CONSIDERATION	
PRODUCT	: RECYCLE IF POSSIBLE
PACKAGING	: RECYCLE IF POSSIBLE
14 TRANSPORT INFORMATION	
NOT CLASSIFIED AS A SUBSTANCE HAZARDOUS FOR TRANSPORT	
15 REGULATION INFORMATION	
NOT CLASSIFIED AS A SUBSTANCE HAZARDOUS FOR SUPPLY.	
16 OTHER INFORMATION	
FOR FIRE FIGHTING	
EXTINGUISHING MEDIA	: WATER, ALL PURPOSE DRY CHEMICAL, CO2, FOAM
SPECIAL FIRE-FIGHTING	: DURING EMERGENCY CONDITION, OVEREXPOSURE TO THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS MAY CAUSE A HEALTH HAZARD. AN APPROVED, SELF-CONTAINED BREATHING APPARATUS SHOULD BE WORN
UNUSUAL FIRE & EXPLOSION HAZARD	: WHEN EXPOSED TO EXCESSIVE HEAT OR OPEN FLAMES, EMITS ACRID FUMES AND/OR SMOKE. NO EXPLOSIVE HAZARDS ARE EXPECTED