

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

GABRIEL AKIO MORI DOS SANTOS

**NANOCOMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E ARGILA BRASILEIRA:
INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO DA ARGILA**

São Paulo

2025

GABRIEL AKIO MORI DOS SANTOS

**NANOCOMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E ARGILA BRASILEIRA:
INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO DA ARGILA**

Versão Original

Trabalho final do curso de Engenharia de
Materiais, da Escola de Politécnica da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Christiano Giansi Bastos
Andrade

São Paulo

2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

versão final revisada pelo orientador

Christiano Giansesi
Christiano Giansesi Bastos Andrade

Ficha Catalográfica

Santos, Gabriel Akio

Nanocompósito de borracha natural e argila brasileira: Influência da modificação da argila / G. A. Santos -- São Paulo, 2025.
64 p.

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

1.Bentonita 2.Borracha natural 3.Sodificação 4.Organofilização
5.Nanocompósito I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Cassia e Rogério, por me apoiarem em todas as etapas da minha vida e por cuidarem de mim e dos meus irmãos, muitas vezes abrindo mão do que desejavam apenas para nos verem sorrir.

Agradeço às minhas avós, Ida e Neusa, pois sei que elas não tiveram uma vida fácil e, apesar de todas as dificuldades, continuam se esforçando para nos ver conquistando nossas próprias vidas.

Agradeço à minha namorada, Yukimi, por estar ao meu lado tanto nos dias de sol quanto nos dias de chuva, ajudando-me a vencer minhas batalhas e comemorando comigo cada vitória.

Agradeço aos meus irmãos, Shinji e Namie, por serem minhas primeiras amizades, e tenho certeza de que as últimas também.

Agradeço aos meus amigos, aos meus familiares e à família da minha namorada, que tornaram a faculdade mais leve e divertida.

Agradeço à minha tia Seiko e ao meu avô Keiti, que, apesar de não completarem fisicamente essa jornada comigo, me acompanharam no meu coração.

Não posso deixar de agradecer aos funcionários e professores do PMT, especialmente à Regina, Joana e Alice, que desde o início trataram a mim e aos meus amigos como filhos.

Agradeço ainda à professora doutora Ticiane Sanches Valera e ao professor doutor Samuel M. Toffoli por aceitarem fazer parte da banca de avaliação deste trabalho.

Também agradeço ao pessoal técnico e aos alunos, em especial dos seguintes laboratórios da Escola Politécnica: Laboratório Pérsio de Souza Santos (LPSS), *Polymer Laboratory* (PolLab), Laboratório de Processamento Cerâmico (LPC), Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro), Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais (LME) e Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT).

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação tecnológica (PIBIC).

Por fim, agradeço ao meu orientador, professor doutor Christiano Giansi Bastos Andrade, por toda sua dedicação, disposição e verdadeiro compromisso em exercer seu trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo modificar uma argila esmectítica cálcica, tornando-a sódica e posteriormente organofílica, para analisar e comparar o uso dessas argilas na obtenção de nanocompósitos de borracha natural. A bentonita brasileira, uma argila naturalmente cálcica, precisou passar por um processo de sodificação antes de ser incorporada à borracha natural. Esse processo foi realizado utilizando o carbonato de sódio, com o intuito de trocar os íons de cálcio por sódio, o que aumenta a capacidade de inchar da argila e melhora sua dispersão. Após a sodificação, a argila foi modificada pelo processo de organofilização, no qual os íons de sódio são substituídos por sais quaternários de amônio, apresentando maior compatibilidade com a borracha natural. A proposta do estudo foi incorporar essas argilas (nas concentrações de 2,5 e 5 phr) à borracha natural para verificar seus desempenhos quanto às propriedades mecânicas e reológicas. Para a caracterização das argilas, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), análise de área superficial (BET), MEV/EDS e FTIR. Além disso, as argilas foram analisadas quanto às propriedades físicas, como densidade aparente seca, teor de umidade e capacidade de inchamento. Após a preparação dos nanocompósitos, foram realizados testes de tração, dureza e ensaios reológicos, a fim de avaliar o impacto da incorporação da argila na borracha. Estas análises e ensaios comprovaram que os processos de modificação realizados na argila foram eficazes, aumentando a dureza, tensão e módulo a 100 % de alongamento, além de melhorar as propriedades reológicas dos nanocompósitos.

Palavras-chave: bentonita, borracha natural; sustentabilidade; sodificação; organofilização.

ABSTRACT

This work aimed to modify a calcium smectite clay, making it sodium and subsequently organophilic, to analyze and compare the use of these clays in obtaining natural rubber nanocomposites. The Brazilian bentonite, a naturally calcium clay, needed to undergo a sodification process before being incorporated into natural rubber. This process was carried out using sodium carbonate, with the intention of exchanging calcium ions for sodium ions, which increases the clay's swelling capacity and improves its dispersion. After sodification, the clay was modified by the organophilization process, in which sodium ions are replaced by quaternary ammonium salts, exhibiting greater compatibility with natural rubber. The study's proposal was to incorporate these clays (at concentrations of 2.5 and 5 phr) into natural rubber to verify their performances regarding mechanical and rheological properties. For the characterization of the clays, X-ray diffraction (XRD), surface area analysis (BET), SEM/EDS, and FTIR techniques were used. Furthermore, the clays were analyzed for physical properties, such as bulk density, moisture content, and swelling capacity. After the preparation of the nanocomposites, tensile strength tests, hardness tests, and rheological assays were carried out in order to evaluate the impact of the clay incorporation on the rubber. These analyses and assays confirmed that the modification processes performed on the clay were effective, increasing the hardness, stress at 100 % elongation, and modulus at 100 % elongation, in addition to improving the rheological properties of the nanocomposites.

Keywords: bentonite; natural rubber; sustainability; sodification; organophilization.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado da pesquisa no Web of Science, trabalhos recentes sobre sodificação de argila cálcica	16
Tabela 2: Resultado da pesquisa no Web of Science, trabalhos recentes sobre organofilização de argila	18
Tabela 3: Nomenclatura das amostras - formulações utilizadas.....	33
Tabela 4: Aditivos utilizados no processo de vulcanização	33
Tabela 5: Densidade aparente seca, teor de umidade, BET e inchamento Foster	38
Tabela 6: Análise química semiquantitativa obtida por EDS das argilas natural e modificadas	44
Tabela 7: Principais Parâmetros Reométricos - RPA.....	46
Tabela 8: Dados de densidade de ligações cruzadas	47
Tabela 9: Dureza Shore A	49
Tabela 10: Ensaio de Tração	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura da esmectita	15
Figura 2: Representação esquemática dos tipos de estrutura de nanocompósitos poliméricos com argila	22
Figura 3: Fluxograma de processo de sodificação da argila natural	25
Figura 4: Fluxograma de processo de organofilização da argila modificada (sodificada)	25
Figura 5: Fluxograma de processo de obtenção do nanocompósito argila / borracha natural..	26
Figura 6: Agitação mecânica (500 rpm) do sistema	27
Figura 7: Secagem da argila em estufa – 60 °C.....	27
Figura 8: Argila sodificada após secagem.....	27
Figura 9: Processo de cominuição	27
Figura 10: Argila sodificada cominuída	27
Figura 11: Pesagem da argila da argila sodificada	27
Figura 12: Pesagem da argila para processo de organofilização	28
Figura 13: Agitação mecânica (1500 rpm) do sistema	28
Figura 14: CTAC – 50 %.....	28
Figura 15: Agitação mecânica - organofilização	28
Figura 16: Secagem em estufa (50 °C / 72 h).....	29
Figura 17: Argila organofilizada após secagem	29
Figura 18: Banbury	32
Figura 19: BN “mastigada”	32
Figura 20: Pré-mistura após cilindro aberto	32
Figura 21: Cilindro aberto	33
Figura 22: Processamento no cilindro aberto	33
Figura 23: Corpo de prova RPA	34
Figura 24: Detalhe da câmara - RPA.....	34
Figura 25: Prensa hidráulica	34
Figura 26: Borracha prensada no molde de aço	34
Figura 27: Ferramenta de corte - tração.....	35
Figura 28: Corpos de prova - tração	35
Figura 29: Detalhe da fixação dos corpos de prova para o ensaio de tração com extensômetro	35
Figura 30: Dureza Shore A	36

Figura 31: Triplicatas antes do inchamento.....	36
Figura 32: Triplicatas após inchamento.....	36
Figura 33: Rubber Process Analyzer (RPA)	37
Figura 34: Curvas de difração de raios X, argilas natural (CA) e modificadas (NA e ORG) ..	41
Figura 35: Espectros de FTIR – argilas natural (CA) e modificadas (NA e ORG).....	42
Figura 36: BCA – 1000x	43
Figura 37: BCA – 10000x	43
Figura 38: BCA – 35000x	43
Figura 39: BNA – 1000x	43
Figura 40: BNA – 10000x	43
Figura 41: BNA – 35000x	43
Figura 42: BORG – 1000x	43
Figura 43: BORG – 10000x	43
Figura 44: BORG – 35000x	43
Figura 45: Curvas de vulcanização a 150 °C - RPA	46
Figura 46: Densidade de ligações cruzadas da borracha natural e dos nanocompósitos.....	48
Figura 47: Dureza Shore A.....	49
Figura 48: Tensão a 100 % de alongamento.....	50
Figura 49: Alongamento na ruptura.....	51
Figura 50: Módulo a 100 %.....	51
Figura 51: RPA – Efeito Payne	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1	Borracha Natural.....	13
2.2	Argilas Naturais.....	14
2.3	Argilas Modificadas	16
2.4	Nanocompósito de Matriz Polimérica	21
3	OBJETIVOS	23
3.1	Objetivo Geral	23
3.2	Objetivos Específicos	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais	24
4.2	Métodos	24
4.3	Processo de Sodificação da Argila	26
4.4	Processo de Organofilização da Argila	27
4.5	Caracterização das Argilas	29
4.5.1	Densidade do Aparente Seca	29
4.5.2	Teor de Umidade	29
4.5.3	Ensaio de Área Superficial (BET)	30
4.5.4	Inchamento Foster	30
4.5.5	Difração de raios X (DRX).....	30
4.5.6	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS).....	31
4.6	Obtenção dos Nanocompósitos	31
4.7	Caracterização do Nanocompósito	35

4.7.1	Ensaio de Tração	35
4.7.2	Ensaio de Dureza (Shore A)	35
4.7.3	Densidade de Ligações Cruzadas	36
4.7.4	Reometria (Efeito Payne)	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	Caracterização física das argilas.....	38
5.2	DRX.....	40
5.3	FTIR	41
5.4	MEV/EDS.....	43
5.5	Reometria (RPA).....	45
5.6	Densidade de Ligações Cruzadas	47
5.7	Ensaio de Dureza (Shore A)	48
5.8	Ensaio de Tração	49
5.9	Efeito Payne – RPA.....	52
6	CONCLUSÕES.....	53
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
8	APÊNDICE	60

1 INTRODUÇÃO

A borracha natural (NR) é um polímero de base biológica, poli(cis-1,4-isopreno), muito utilizado em aplicações de engenharia devido às suas propriedades de elasticidade, resiliência e resistência ao desgaste (DAVIES, 1986). No entanto, para atingir propriedades mecânicas adequadas ao uso industrial, a borracha natural necessita da incorporação de cargas de reforço. Tradicionalmente, negro de fumo e sílica são utilizadas para essa finalidade. O negro de fumo, apesar de ser eficiente e ter baixo custo, é derivado de fontes fósseis e limita a coloração dos produtos finais (RIPPEL; BRAGANÇA, 2009). Em busca de alternativas, algumas pesquisas exploram o uso de nanocargas, que podem promover melhorias significativas nas propriedades mecânicas da borracha com um impacto ambiental menor (VAIA; WAGNER, 2004).

Neste contexto, os nanocompósitos poliméricos representam uma área de grande interesse tecnológico. As argilas do grupo das esmectitas, em particular a montmorilonita, são frequentemente utilizadas como nanocargas devido à sua estrutura lamelar, baixo custo e abundância na natureza (BASTOS ANDRADE, 2016; SILVA; FERREIRA, 2008). A bentonita é um filossilicato do tipo 2:1, cujas lamelas empilhadas possuem espessura da ordem de 1 nm, o que confere um elevado potencial de reforço quando adequadamente dispersas em uma matriz polimérica (CARLOS *et al.*, 2007).

A dispersão dessas lamelas pode resultar em estruturas intercaladas ou esfoliadas, gerando uma grande área interfacial entre carga e matriz, o que é fundamental para a melhoria das propriedades mecânicas. Contudo, a aplicação direta de argilas naturais em polímeros apolares, como a borracha natural, é dificultada pela sua natureza hidrofílica (FORINI, 2008).

No Brasil, os depósitos de bentonitas são do tipo cálcicos, que apresentam baixa capacidade de inchamento e dispersão em água, características desfavoráveis para o processamento (SILVA; FERREIRA, 2008). Para contornar essa limitação, um pré-tratamento de sodificação é frequentemente necessário. Esse processo consiste na troca dos cátions de cálcio por íons de sódio, geralmente utilizando carbonato de sódio, o que aumenta a capacidade de inchamento da argila e facilita a subsequente modificação (HAYAKAWA *et al.*, 2019; MAGZOUN *et al.*, 2017).

Mesmo após a sodificação, a argila permanece hidrofílica. Para torná-la compatível com a matriz apolar da borracha natural, é necessária uma segunda modificação química, a organofilização. Este processo consiste na troca dos cátions de sódio por cátions orgânicos,

tipicamente sais quaternários de amônio de cadeia longa (SILVA; FERREIRA, 2008). A organofilização reduz a energia superficial da argila, aumenta o espaçamento basal entre suas lamelas e confere um caráter hidrofóbico (organofílico) à sua superfície, o que facilita a penetração das cadeias poliméricas e promove uma melhor dispersão na matriz (CARLOS *et al.*, 2007; DE PAIVA, L. B.; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

Sendo assim, neste trabalho serão apresentados, além da revisão da literatura sobre borracha natural, argilas naturais, argilas modificadas e nanocompósitos de matriz polimérica, os métodos de obtenção das argilas modificadas (sodificação e organofilização) e as técnicas empregadas em sua caracterização, incluindo análise de propriedades físicas, difração de raios X (DRX), área superficial (BET), MEV/EDS e FTIR. Também serão descritos o método de preparação dos nanocompósitos e os ensaios de tração, dureza e reometria utilizados para avaliar o impacto da incorporação das argilas na matriz de borracha.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico será apresentada uma breve revisão da literatura sobre borracha natural, argilas naturais e modificadas e, por fim, nanocompósito de matriz polimérica.

2.1 Borracha Natural

A borracha natural (BN) é um tipo de material elastomérico que encontra ampla utilização em diversos campos da engenharia, empregada desde componentes de pequeno porte na engenharia mecânica até estruturas mais robustas na engenharia civil. Sua seleção para essas aplicações ocorre devido às suas propriedades notáveis, como a capacidade de retornar à sua forma original após sofrer deformação (resiliência), resistência à deterioração causada por esforços repetitivos (fadiga), baixa geração de calor durante o uso, adaptabilidade a uma ampla faixa de temperaturas, habilidade de aderir a metais e facilidade de fabricação (ALEX; NAH, 2006; DAVIES, 1986; LAKE, 1995). Essas propriedades são decorrentes da sua estrutura intrínseca, alta massa molecular e presença de componentes minoritários, como proteínas, carboidratos, lipídios e minerais, que estão presentes no látex (VAN BEILEN; POIRIER, 2007).

A borracha natural inicialmente enfrentava problemas como alteração de consistência com a temperatura. O processo de vulcanização, revolucionou seu uso, estabilizando a borracha ao reagir com enxofre para formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, tornando-a flexível, elástica e mais durável (DA COSTA et al., 2003).

A vulcanização da borracha depende da ação conjunta de aceleradores, óxido de zinco e ácido esteárico, cada um desempenhando uma função específica no sistema de cura. Os aceleradores aumentam a velocidade e a eficiência do processo, enquanto o óxido de zinco atua como ativador, tornando esses aceleradores mais reativos. O ácido esteárico, por sua vez, funciona como co-ativador ao reagir com o ZnO e formar estearato de zinco, que se dispersa melhor na matriz polimérica e facilita o mecanismo de formação das ligações cruzadas. Na prática, a sequência de incorporação começa com o polímero e as cargas, seguida da adição de ZnO e ácido esteárico, e finaliza com os aceleradores e o enxofre, garantindo boa dispersão e evitando cura prematura. (DA COSTA; VISCONTE; NUNES. REGINA C. R.; et al., 2003).

Na indústria, a proporção dos componentes utilizados nas formulações de compostos de borracha é comumente expressa na unidade phr (*parts per hundred rubber*), que significa “partes por cem partes de borracha”. Essa convenção estabelece que a quantidade de cada

aditivo é calculada com base em 100 partes em massa da borracha utilizada como matriz, o que permite a comparação direta entre diferentes composições e facilita a reprodução das misturas (RODGERS, 2016).

2.2 Argilas Naturais

As argilas são de grande importância para as indústrias devido às suas características, como por exemplo: elevada área específica, boa capacidade de adsorção, boas características reológicas, inércia química, além de toxicidade quase nula (CARRETERO, 2002).

As argilas são silicatos compostos essencialmente por argilominerais, além de minerais não argilosos, impurezas e matéria orgânica, sendo amplamente encontradas na natureza e caracterizadas por partículas com tamanho igual ou menor que 2 μm . Os argilominerais, formados principalmente por filossilicatos, possuem partículas finas que conferem plasticidade às argilas quando misturadas com água, pois a água penetra entre as lamelas e permite o deslizamento das partículas. Contudo, quando submetidas ao processo de queima, esses materiais perdem água estrutural, passam por transformações mineralógicas e se tornam cerâmicas (SOUZA SANTOS, 1989).

Esse processo inicia com a queima da matéria orgânica entre 300 e 500 °C, seguido da desidroxilação da caulinita por volta de 550–600 °C, e a consolidação cerâmica se desenvolve progressivamente até temperaturas próximas de 1200 °C, dependendo da composição da argila (MANGIERI *et al.*, 2011; MURRAY, 2007).

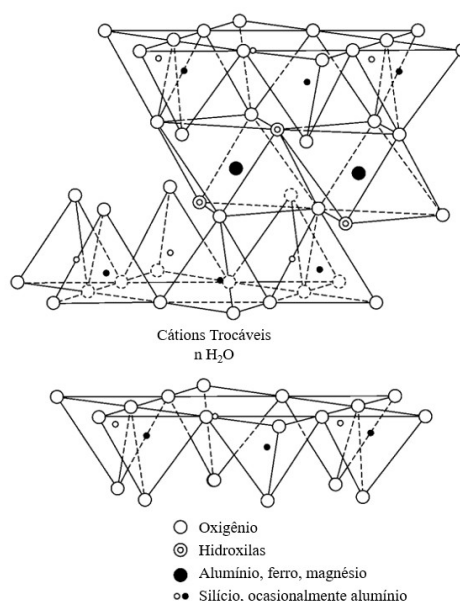
As argilas industriais são aquelas empregadas em processos específicos na indústria, uma vez que passam por etapas de extração, beneficiamento e processamento industrial, dentre elas, encontrando-se as bentonitas (BASTOS ANDRADE, 2016; VALENZUELA DIÁZ; SANTOS, 2001).

Bentonitas são rochas constituídas principalmente por minerais do grupo das esmectitas, responsáveis por suas propriedades características. Além das esmectitas, podem incluir minerais como quartzo, feldspatos, biotita, piroxênios e pequenas quantidades de zircão, dependendo da origem do depósito. As esmectitas possuem uma estrutura lamelar que apresenta alta capacidade de troca catiônica (CTC) devido às substituições isomórficas em suas camadas, além de permitir a intercalação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Essas características conferem às bentonitas grande versatilidade, possibilitando a produção de

materiais modificados e adequados a uma ampla gama de aplicações industriais. (ROSS; SNANNON, 1926; SILVA; FERREIRA, 2008).

A Figura 1 mostra uma representação esquemática da estrutura das esmectitas, que são compostos por duas folhas tetraédricas de sílica unidas a uma folha octaédrica central. Esse arranjo tridimensional permite que os minerais de esmectita, como a bentonita sódica, tenha propriedades únicas, como alta capacidade de troca catiônica e expansibilidade. Essas características os permitem diversas aplicações industriais, incluindo o uso em produtos como argilas organofílicas (MURRAY, 2007).

Figura 1: Representação esquemática da estrutura da esmectita



Adaptado de (MURRAY, 2007)

No Brasil, as bentonitas são encontradas principalmente na forma policatiônica, predominantemente cálcica. As bentonitas cálcicas são argilas cujos cátions intercalados predominantes são cálcio (Ca^{2+}), apresentando baixa capacidade de inchamento, pois adsorvem apenas pequenas quantidades de água. Como consequência, em meio aquoso, suas partículas tendem a se flocular e sedimentar rapidamente (BASTOS ANDRADE, 2016; CALLEGARO, 2017; VALENZUELA DIÁZ; SANTOS, 2001).

As bentonitas sódicas apresentam maior tendência à delaminação, ou seja, à separação individual das suas camadas. Quando entra em contato com a água, o cátion sódio (Na^+), por ser monovalente, favorece a troca iônica e aumenta o grau de hidratação, fazendo com que a argila possa expandir até cerca de vinte vezes o seu volume seco, formando um gel tixotrópico ou um sol. Além disso, a bentonita sódica costuma possuir uma área de superfície específica mais elevada relação às bentonitas cálcicas (SOUZA SANTOS, 1989).

2.3 Argilas Modificadas

As argilas podem ser modificadas por diferentes processos. Neste trabalho serão abordados os processos sodificação e organofilização, para obtenção de argila sodificada e organofilizada, respectivamente.

Conforme mencionado no item 2.2, as bentonitas brasileiras são cálcicas e podem ser modificadas pelo processo de sodificação, convertendo-as em bentonitas sódicas.

Nesse processo, os cátions de cálcio presentes na argila são substituídos por cátions sódio presentes em uma solução, o que o que aumenta sua capacidade de intercalação e exfoliação, resultando em uma considerável melhoria na capacidade de dispersão da argila na matriz polimérica. Esses processos são fundamentais para a obtenção de nanocompósitos que apresentam melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (MAGZOUN *et al.*, 2017; VALENZUELA DIÁZ; SANTOS, 2001).

Para aprimorar o entendimento sobre o impacto dos parâmetros de tratamento no processo de sodificação da argila cálcica, foi feita uma compilação dos estudos mais recentes, utilizando a base de dados *Web of Science* no período de 10 anos. A pesquisa empregou os termos “sodification” e “clay”, resultando em 27 achados. Deste total, selecionou-se as cinco publicações mais recentes apresentadas na Tabela 1, juntamente com suas respectivas condições de modificação (não foram identificados trabalhos publicados em 2024 ou 2025 que tratem especificamente do processo de modificação em si).

Tabela 1: Resultado da pesquisa no Web of Science, trabalhos recentes sobre sodificação de argila cálcica

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2017	Musaab I. Magzoub et al.	Agente sodificante: Na_2CO_3 Fração mássica de argila: 6 % Proporção de agente para 100g de argila: 2 g, 4 g e 12 g Tempo de agitação: 24 h, 12 h, 6 h, 4 h Temperatura: 70 °C	38
2018	Mohamed Basel Bazbouz e Stephen J. Russell	Agente sodificante: Na_2CO_3 Fração mássica de argila: não especificado Proporção de agente para 100g de argila: 4 g Tempo de agitação: não especificado Temperatura: não especificado	10

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2019	Takayuki Hayakawa et al.	Agente sodificante: Na_2CO_3 Fração mássica de argila: 25 % Proporção de agente para 100g de argila: 3 g Tempo de agitação: não especificado Temperatura: temperatura ambiente	12
2021	E. A. Silva Filho et al.	Agente sodificante: Na_2CO_3 Fração mássica de argila: 4 % Proporção de agente para 100g de argila: 20 g Tempo de agitação: não especificado Temperatura: não especificado	1
2023	Yan Qian et al.	Agente sodificante: Na_2CO_3 Fração mássica de argila: 10 % Proporção de agente para 100g de argila: não especificado Tempo de agitação: não especificado Temperatura: não especificado	1

Tabela autoral (2025)

Outro processo de modificação de particular interesse deste trabalho é a organofilização, que consiste na adição de sais quaternários de amônio, como o cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC), na estrutura das bentonitas sódicas utilizando para isso a sua capacidade de troca catiônica. Uma abordagem comumente adotada é o emprego de uma solução aquosa para introduzir moléculas orgânicas nas camadas da argila e, dessa forma, promover a formação de argilas organofílicas, ou *organoclays*, sendo amplamente utilizadas em diversas aplicações, como adsorventes, agentes de controle reológico, tintas, lubrificantes, cosméticos e fluidos de perfuração (DE PAIVA, L. B.; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008).

Uma das aplicações com um interesse significativo é a utilização das argilas organofílicas como aditivos funcionais em polímeros. Essas argilas têm sido amplamente empregadas na preparação de nanocompósitos poliméricos, sendo consideradas aditivos importantes nesse contexto (MARKARIAN, 2005; MARTÍN CORTÉS *et al.*, 2010).

A adição de argilas organofilizadas na matriz polimérica cria camadas dispersas que dificultam a permeabilidade de gases, melhorando a barreira contra oxigênio e dióxido de carbono. Esse benefício é especialmente importante em embalagens, como garrafas de bebidas carbonatadas, para manter a integridade do gás e prolongar a vida útil do produto. Além disso,

fortalecem a matriz polimérica, atuando como reforço estrutural e resultando em melhorias significativas nas propriedades mecânicas, como rigidez, resistência ao impacto, resistência ao desgaste e capacidade de suportar cargas mecânicas (MARKARIAN, 2005; VALENZUELA DÍAZ; SANTOS, 2001).

O processo de organofilização é preferível em argilas sódicas em comparação com as argilas cálcicas devido à eficácia da troca iônica e às propriedades resultantes da argila. Primeiramente, as argilas sódicas demonstram um maior poder de inchamento quando submetidas à troca de cátions, um fenômeno atribuído à facilidade com que as moléculas de água penetram nas camadas interlamelares, potencializado pela natureza monovalente dos cátions de sódio, esse processo é menos eficiente em argilas cálcicas, onde os cátions Ca^{2+} formam ligações mais fortes com a sílica tetraédrica, restringindo o inchamento (SOUZA SANTOS, 1989).

Ademais, a substituição de cátions de cálcio por sódio ou por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio aumenta a área superficial específica da argila, melhorando suas propriedades de absorção e capacidade de troca (DE PAIVA, L. B.; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008; LEE; LEE, 2004).

Semelhante para o processo de sodificação, uma busca foi realizada no site *Web of Science* para explorar as publicações relacionadas à organofilização de argila. Os termos utilizados para a pesquisa foram: “*organophilic*”, “*clay*” e “*bentonite*”, resultando em 153 estudos publicados, dos quais 67 foram publicados nos últimos 10 anos. Dentre estes estudos mais recentes, foram selecionados os 13 mais relevantes e são apresentados na Tabela 2, juntamente com suas respectivas condições de modificação (não foram identificados trabalhos publicados em 2025 que tratem especificamente do processo de modificação em si).

Tabela 2: Resultado da pesquisa no Web of Science, trabalhos recentes sobre organofilização de argila

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2020	D.B. França et al.	Sal utilizado: C12pyCl e C16pyCl Concentração: 100 % e 200 % da CTC (74.64 cmol/kg) Fração mássica de argila: 4 % Agitação: não especificado Temperatura: não especificado Secagem: 24 h 50 °C	61

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2020	Kelly L.N.P. Aguiar et al.	Sal utilizado: Hexadeciltrimetilamônio brometo, Tetrametilamônio brometo e Trimetilfenilamônio brometo Concentração: CTC 30, 60 e 100 % Fração mássica de argila: 1 % Agitação: 24 h Temperatura: 25 °C Secagem: 72 h 50 °C	9
2020	Kaique A. B. Pereira et al.	Sal utilizado: CTAB Concentração: CTC 100 % Fração mássica de argila: 1 % Agitação: 24 h Temperatura: 25 °C Secagem: 72 h 50 °C	25
2020	Carmen B. Molina	Sal utilizado: CTAB Concentração: CTC 50, 100 e 200 % Fração mássica de argila: 1 % Agitação: 4 h Temperatura: 80 °C Secagem: 16 h 110 °C	29
2021	Ricardo Felipe Resende et al.	Sal utilizado: CTAB Concentração: CTC 1:1 Fração mássica de argila: 10 % Agitação: 8 h Temperatura: não especificado Secagem: 24 h 60 °C	5
2021	Deepa Kodali et al.	Sal utilizado: não especificado Concentração: CTC 1,02 % Fração mássica de argila: 4,17 % Agitação: 20 min Temperatura: não especificado Secagem: 48 h 60 °C	9
2022	Debasis Borah, Harshajit Nath and Hemaprobha Saikia	Sal utilizado: DTAB Concentração: 0,8 M Fração mássica de argila: não especificado Agitação: 2 h Temperatura: 75 °C Secagem: 24 h 80 °C	23

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2022	Aniruddha Nag et al.	Sal utilizado: cloreto de dimetildioctadecilamônio Concentração: não especificado Fração mássica de argila: não especificado Agitação: não especificado Temperatura: não especificado Secagem: não especificado	4
2022	Fernando Manzotti de Souza e Onélia Aparecida Andreo dos Santos	Sal utilizado: CTAB Concentração: 1,25 % de água deionizada Fração mássica de argila: 2 % de água deionizada Agitação: 20 min Temperatura: 80 °C Secagem: 48 h 60 °C	2
2023	Ana Paula Capelezzo et al.	Sal utilizado: ODA Concentração: 85 mmol/100 g de bentonita Fração mássica de argila: não especificado Agitação: 1 h Temperatura: 60 °C Secagem: 24 h 80 °C	0
2023	Luís H. Oliveira et al.	Sal utilizado: CTAB Concentração: CTC 1:1 Fração mássica de argila: 6 % Agitação: 20 h Temperatura: 25 °C Secagem: 24 h 60 °C	0
2023	Zohra Taibi et al.	Sal utilizado: CTAB Concentração: 100 % e 300 % da CTC Fração mássica de argila: não especificado Agitação: 24 h Temperatura: não especificado Secagem: 24 h 80 °C	1

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2024	Pankam et al.	Sal utilizado: CTAB Concentração: 100 % CTC Fração mássica de argila: não especificado Agitação: 24 h Temperatura: 75 °C Secagem: 72 h 40 °C	1

Tabela autoral (2025)

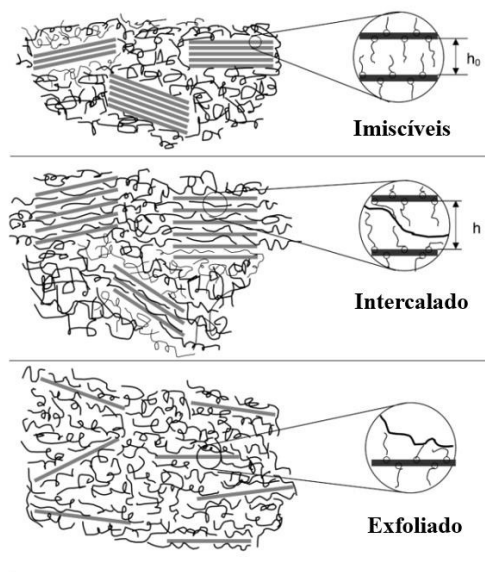
2.4 Nanocompósito de Matriz Polimérica

Os nanocompósitos de matriz polimérica são materiais formados pela incorporação de partículas em escala nanométrica (tipicamente entre 1 e 100 nm) em uma matriz polimérica, resultando em sistemas com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira significativamente superiores às de polímeros puros (MURRAY, 2007).

Essas nanopartículas podem assumir diferentes morfologias, como esferas, hastes ou placas, e quando bem dispersas na matriz, promovem elevada área de contato interfacial, o que aumenta a eficiência do reforço. Entre os nanomateriais mais utilizados destacam-se argilas esmectíticas, nanotubos, nanofibras e nanopartículas lamelares, que permitem a obtenção de materiais leves, resistentes e com desempenho aprimorado (VAIA; WAGNER, 2004).

Os nanocompósitos poliméricos reforçados com argilas podem ser organizados de três formas principais, como mostra a Figura 2, imiscíveis, intercalados e exfoliados. Em sistemas imiscíveis, o polímero não penetra nas camadas e a argila permanece agregada ou empacotada, mantendo a estrutura original. Tais materiais não atingem as propriedades de um nanocompósito (CARLOS *et al.*, 2007). Nos sistemas intercalados, as cadeias poliméricas se inserem entre as camadas da argila, aumentando o espaçamento entre elas, mas mantendo sua organização em camadas. Por fim, nos sistemas exfoliados, as camadas do silicato são separadas e dispersas individualmente (totalmente delaminadas) na matriz polimérica, resultando em uma mistura uniforme em escala nanométrica (KRISHNAMOORTI; YUREKLI, 2001). Esta é a morfologia mais desejada, pois maximiza a área interfacial e, conseqüentemente, o reforço (FORINI, 2008; KRISHNAMOORTI; YUREKLI, 2001).

Figura 2: Representação esquemática dos tipos de estrutura de nanocompósitos poliméricos com argila



Adaptado de (KRISHNAMOORTI; YUREKLI, 2001)

Na obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica podem ser utilizados três métodos, polimerização *in situ* (com a carga), intercalação do polímero em solução e intercalação no polímero fundido. A polimerização *in situ* é eficaz para criar estruturas intercaladas ou esfoliadas, permitindo que as cadeias poliméricas cresçam entre as camadas dos nanofillers, o que resulta em propriedades mecânicas superiores (GUO *et al.*, 2018). A intercalação em solução, que utiliza solventes para dispersar as nanopartículas e introduzir o polímero, sendo um método eficaz, porém menos eficiente comercialmente devido ao uso de solventes e ao longo tempo de processamento. Por fim, a intercalação no polímero fundido, que é amplamente utilizada em processos industriais, como extrusão, por ser simples e não exigir solventes, mas depende de parâmetros de processamento, como temperatura e tempo de residência, para alcançar uma dispersão homogênea (ALBDIRY, 2023).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi comparar as propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos obtidos com a adição de argila natural e de argilas modificadas em uma matriz de borracha natural.

3.2 Objetivos Específicos

Têm-se como objetivos específicos deste trabalho:

- Caracterizar a argila natural (cálcica);
- Obter uma argila sodificada através da sodificação da argila cálcica;
- Obter uma argila organofilizada através da organofilização da argila sodificada;
- Caracterizar as argilas natural e modificadas (sodificada e organofilizada);
- Incorporar as argilas (natural e modificadas) na matriz elastomérica de borracha natural;
- Realizar os ensaios mecânicos e reológicos com os nanocompósitos obtidos;
- Analisar os resultados dos ensaios de todos os nanocompósitos;
- Avaliar a eficácia das modificações realizadas com as argilas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no processo de sodificação da argila cálcica, no processo de organofilização da argila sódica e na incorporação das cargas na borracha natural, além das demais atividades práticas realizadas nos laboratórios LPSS e PolLab, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Foram conduzidos os processos de sodificação bentonita cálcica e de organofilização da argila previamente sodificada. Posteriormente, foram preparados os nanocompósitos de matriz elastomérica utilizando tanto a argila natural quanto as argilas modificadas, que atuaram como cargas minerais para o nanocompósito.

4.1 Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi uma bentonita cálcica proveniente da região nordeste do Brasil (Paraíba). Para o primeiro processo de modificação da argila (sodificação) foi utilizado o carbonato de sódio PA da marca Casa Americana de Artigos para Laboratórios Ltda e água deionizada. Para a organofilização foi utilizado uma solução de 50 % de sal quaternário cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC) que possui o nome comercial de Sunquart CT 50.

A borracha natural utilizada foi do tipo crepe claro da marca Dlp Indústria e Comércio de Borracha e Artefatos Ltda. Para o composto de borracha foram utilizados ácido esteárico, óxido de zinco, enxofre e o acelerador MBTS (Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il), todos da marca Basile Química Industria e Comercio LTDA.

4.2 Métodos

Neste tópico são descritos os métodos utilizados nos processos de sodificação da argila esmectítica cálcica e de organofilização da argila previamente sodificada, nas etapas de preparação dos nanocompósitos, além das análises e ensaios realizados para a caracterização dos materiais obtidos. As Figuras 3, 4, e 5 apresentam, de forma esquemática, as etapas principais dos processos realizados, a partir delas será feito o aprofundamento de cada estágio.

Figura 3: Fluxograma de processo de sodificação da argila natural

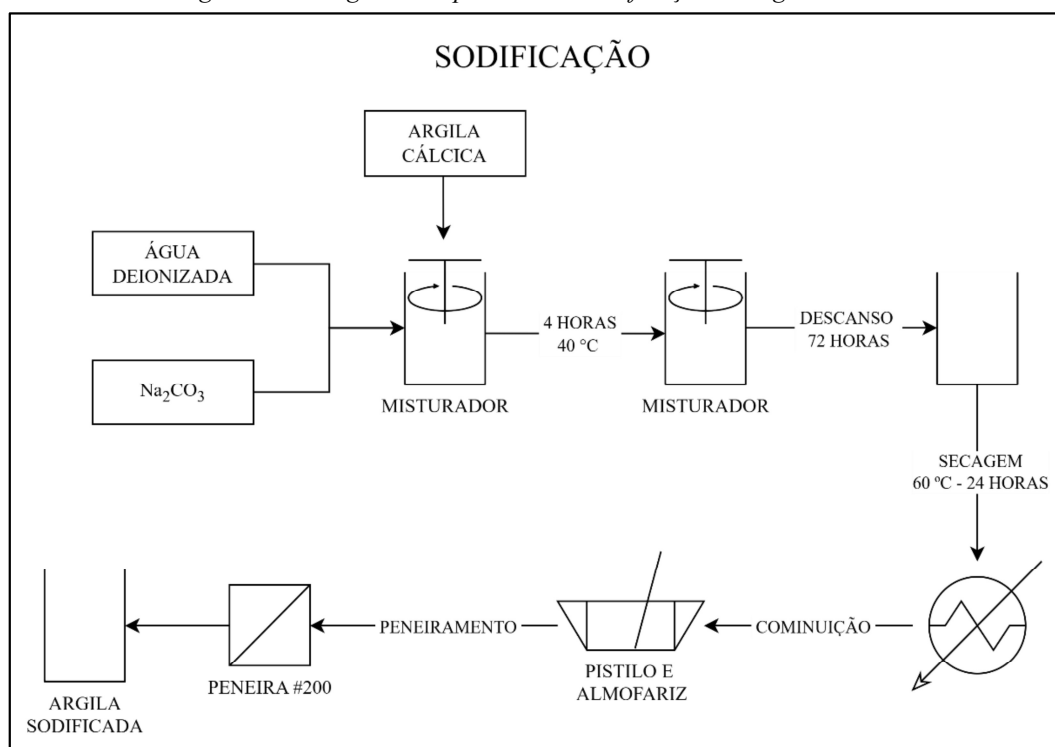


Imagem autoral (2025)

Figura 4: Fluxograma de processo de organofilização da argila modificada (sodificada)

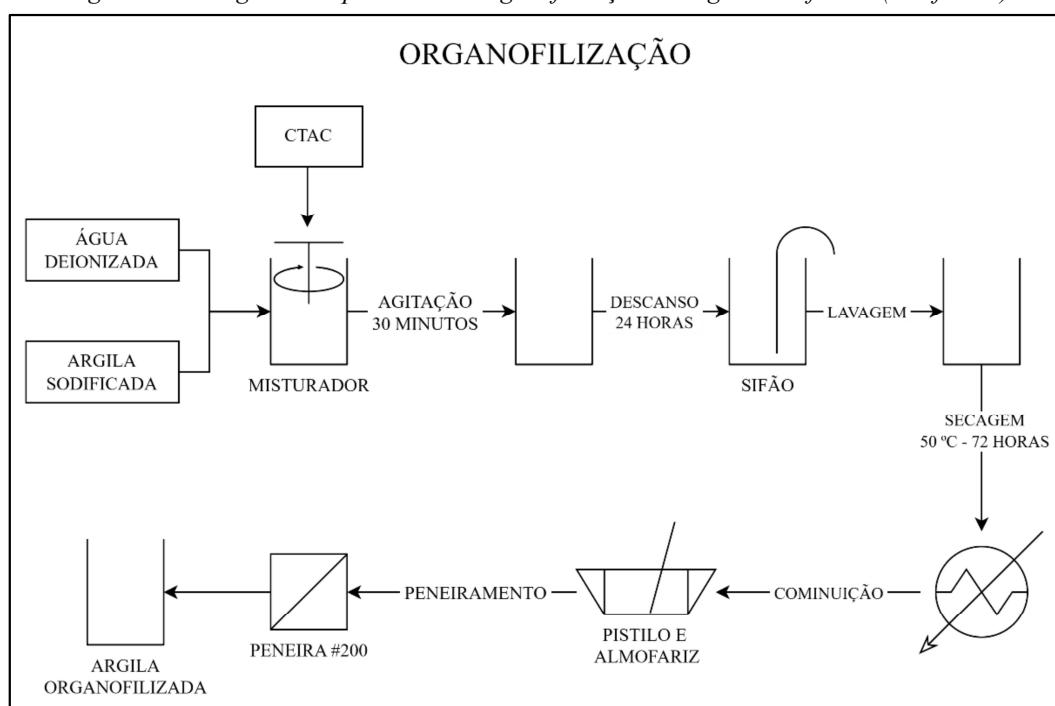


Imagem autoral (2025)

Figura 5: Fluxograma de processo de obtenção do nanocompósito argila / borracha natural

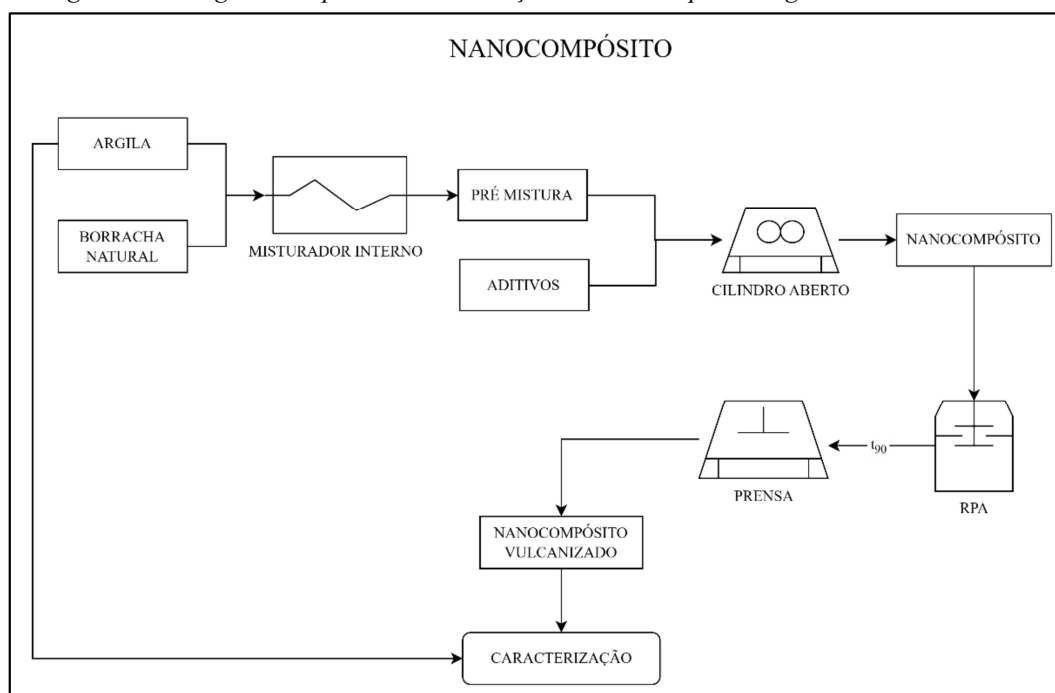


Imagem autoral (2025)

4.3 Processo de Sodificação da Argila

No processo de sodificação da argila foi utilizada uma solução de carbonato de sódio e água deionizada. A proporção utilizada foi de 6 g de argila para cada 100 mL de água deionizada e 5 g de Na_2CO_3 para cada 100 g de argila. Isso significa que ao utilizar 1800 mL de água deionizada, será utilizado 108 g de argila e 5,4 g de carbonato de sódio (VALENZUELA DIÁZ; SANTOS, 2001).

Em um béquer, foram adicionados 1800 mL água deionizada e 5,4 g de Na_2CO_3 . A dissolução do carboneto de sódio foi obtida com o auxílio de um misturador a uma velocidade de 500 rpm. A argila cálcica foi lentamente adicionada à essa solução que permaneceu sob agitação mecânica por 4 horas à 40 °C. A mistura permaneceu em repouso por 72 horas e seguiu para secagem em estufa com ar-circulante a uma temperatura de 60 °C por 24 horas. Em seguida passou para a etapa de cominuição, onde foi desagregada até sua granulometria ser suficiente para passar em uma peneira de #200 mesh. As imagens do processo são mostradas a seguir, nas Figuras 6 a 11.

Figura 6: Agitação mecânica (500 rpm) do sistema



Imagem autoral (2024)

Figura 7: Secagem da argila em estufa – 60 °C



Imagem autoral (2024)

Figura 8: Argila sodificada após secagem



Imagem autoral (2024)

Figura 9: Processo de cominuição



Imagem autoral (2024)

Figura 10: Argila sodificada cominuída



Imagem autoral (2024)

Figura 11: Pesagem da argila da argila sodificada



Imagem autoral (2024)

4.4 Processo de Organofilização da Argila

O processo de organofilização da argila sodificada consiste na troca de íons de sódio por íons de sais quaternários de amônio. Para tal processo foi adicionado uma solução de 50 % de CTAC em uma barbotina de argila sódica com água deionizada. Foi utilizada a proporção de 20 g de argila para 1000 mL de água deionizada. O cálculo da massa de sal quaternário foi realizado com base na capacidade de troca catiônica (CTC) da argila. Utiliza-se 1000 meq como referência que, para o CTAC, correspondem a 319,5 g de sal, aplica-se uma regra de três para

determinar a quantidade necessária para CTC igual a 100 meq/100 g de argila, resultando em 31,95 g de sal quaternário, correspondente a 63,9 mL da solução (DE PAIVA, L. B.; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008; VALENZUELA DIÁZ; SANTOS, 2001).

Em um béquer de plástico de 4000 mL foram adicionados 3000 mL de água deionizada e, sob agitação mecânica moderada, adicionou-se 60 gramas de argila sodificada. Após toda argila ser adicionada a rotação foi aumentada para 1500 rpm, e assim permaneceu por 30 minutos (Figuras 12 e 13).

Figura 12: Pesagem da argila para processo de organofilização



Imagem autoral (2024)

Figura 13: Agitação mecânica (1500 rpm) do sistema



Imagem autoral (2024)

Para a quantidade de 60 g de argila, foi adicionado 38 mL da solução de sal quaternário ainda sob rotação de 1500 rpm, e a agitação permaneceu por mais 30 minutos em temperatura ambiente (Figuras 14 e 15). A mistura seguiu para etapa de lavagem, na qual o excesso de sal foi retirado por meio de um sistema de sifonagem.

Figura 14: CTAC – 50 %

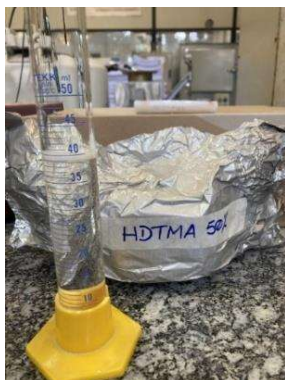


Imagem autoral (2024)

Figura 15: Agitação mecânica - organofilização



Imagem autoral (2024)

A argila lavada foi seca em uma estufa à 50 °C por 72 horas, e então cominuída e peneirada (#200 mesh). As Figuras 16 e 17 mostram a argila antes e após o processo de secagem, respectivamente

Figura 16: Secagem em estufa (50 °C / 72 h)



Imagem autoral (2024)

Figura 17: Argila organofilizada após secagem



Imagem autoral (2024)

4.5 Caracterização das Argilas

Para caracterização das argilas, foram realizados os testes de densidade aparente seca, teor de umidade, ensaio de área superficial específica (BET), inchamento Foster, difratometria por raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS).

4.5.1 Densidade do Aparente Seca

A densidade aparente seca é um parâmetro que quantifica o volume ocupado por uma massa de material, considerando os espaços e poros entre os grãos, sem pressionar para compactá-lo, apenas utilizando uma padronização de 10 batidas para “acomodar” o pó (SOUZA SANTOS, 1989). Esse valor é obtido dividindo o peso seco da amostra pelo seu volume aparente (DU *et al.*, 2023). No teste, 20 g de argila foram secos por 24 horas a 60 °C e, depois, colocados em uma proveta de 100 mL.

4.5.2 Teor de Umidade

O ensaio de teor de umidade visa medir a quantidade de água que se evapora após um período específico de tempo em que a amostra é mantida em uma estufa aquecida (MUHMED; MOHAMED; KHAN, 2022). Neste processo, 1 g de argila é aquecido a 110 °C por 24 horas. Posteriormente é calculado o teor subtraindo a massa seca da massa úmida, dividindo pelo peso seco, e multiplicando por 100 para obter a porcentagem de umidade.

4.5.3 Ensaio de Área Superficial (BET)

A técnica BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, é amplamente utilizada para medir a área superficial específica de materiais em pó. De modo geral, ela indica o quanto da superfície de um material está “exposta” e disponível para reações ou interações, sendo expressa em metros quadrados por grama (m^2/g). Essa propriedade é de grande relevância, pois quanto maior a área superficial, maior tende a ser a reatividade e a capacidade de interação do material com outras substâncias (BASTOS ANDRADE, 2016).

A determinação da área superficial específica foi realizada por meio da técnica BET de adsorção de nitrogênio (N_2), utilizando o equipamento Gemini III 2375 (Micromeritics Instrument Corporation). Antes das medições, as amostras de argilas natural e modificadas foram submetidas a um pré-tratamento a 140°C durante 24 horas sob vácuo (100 Pa), com o objetivo de eliminar umidade e gases previamente adsorvidos.

4.5.4 Inchamento Foster

O teste de inchamento Foster avalia a expansão de argilas quando imersas em um solvente, calculando essa expansão com base no volume inicial da argila seca. Esse processo é afetado por fatores como a composição da argila, o tamanho das partículas e o tipo de solvente utilizado, seja ele orgânico ou inorgânico (VALENZUELA DÍAZ, 1976). Para realizar o teste, 2 g de argila seca ao forno a 60°C por 24 horas é adicionada gradualmente a uma proveta contendo 50 mL de álcool etílico. Depois de deixar a argila em repouso por 24 horas, o volume por ela ocupado é medido para determinar o inchamento sem agitar. A argila é então agitada com um bastão de vidro, e após mais 24 horas, mede-se novamente o volume para calcular o inchamento após agitação.

4.5.5 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases minerais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), empregando o método de varredura, no qual a amostra em pó é submetida à incidência de raios X. As análises foram conduzidas em um difratômetro Empyrean (Malvern Panalytical), operando a 40 kV e 40 mA, com radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha$). As varreduras foram realizadas no intervalo de 3° a 70° (2θ), com incremento de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

4.5.6 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica que, ao analisar a absorção de luz infravermelha, revela a composição química da amostra, sendo uma técnica utilizada para identificar os minerais de argila específicos presentes em uma amostra (PALUSZKIEWICZ; HOLTZER; BOBROWSKI, 2008).

A caracterização foi realizada empregando a técnica de FTIR no modo de refletância total atenuada (ATR). As análises foram conduzidas em um espectrômetro Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific), registrando-se os espectros na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e total de 64 varreduras.

4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

As análises micrográficas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo, modelo Inspect F50, da FEI Company. O equipamento, acoplado a um sistema de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), possibilitou tanto a obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de argilas, quanto a determinação semiquantitativa de sua composição química (em óxidos).

4.6 Obtenção dos Nanocompósitos

Para a produção dos nanocompósitos, inicialmente foram preparadas as pré-misturas, nas quais as argilas foram incorporadas ao crepe claro brasileiro (borracha natural) utilizando um misturador interno do tipo Banbury (Taida Machinery Industry Co., modelo M2-58), com capacidade de 1000 mL (Figura 18). Antes do início do processamento, foi realizada a limpeza do equipamento com um pedaço de borracha nova (Figura 19) e jatos controlados de ar comprimido, a fim de remover resíduos de misturas anteriores e evitar contaminações. Em seguida, o Banbury foi aquecido até atingir 30 °C.

Figura 18: Banbury*Imagem autoral (2024)**Figura 19: BN “mastigada”**Imagem autoral (2024)*

Cada batelada foi preparada com massa correspondente a 70 % da capacidade do equipamento. Após o aquecimento, 700 g de borracha natural foram submetidos à mastigação por 1 minuto. Em seguida, as argilas foram adicionadas gradualmente ao longo de 2,5 minutos. Durante o processo, procedeu-se à limpeza das paredes internas do equipamento para eliminar possíveis partículas aderidas e garantir a homogeneidade da mistura. Após essa etapa, o Banbury foi reativado para um processamento adicional de 2,5 minutos, totalizando 6 minutos de mistura efetiva, além das pausas operacionais.

Ao término do ciclo, as pré-misturas obtidas foram passadas dez vezes em um cilindro aberto, a fim de promover maior uniformidade e facilitar o armazenamento (Figura 20).

Figura 20: Pré-mistura após cilindro aberto*Imagem autoral (2024)*

Com as pré-misturas prontas, foi feita a incorporação dos aditivos em um cilindro aberto, mantendo sempre 5 minutos de mistura para cada etapa, garantindo a mesma condição de processamento para todas as amostras (Figuras 21 e 22).

Figura 21: Cilindro aberto



Imagem autoral (2024)

Figura 22: Processamento no cilindro aberto



Imagem autoral (2024)

Primeiro, a pré-mistura foi passada no cilindro sem os aditivos, apenas com o intuito de abrir a massa e garantir uma boa homogeneização. Em seguida, foram adicionados os primeiros aditivos, ácido esteárico e óxido de zinco, que reagem formando estearato de zinco. Após 5 minutos, foi incorporado o acelerador MBTS. Por fim, adicionou-se o enxofre, também por 5 minutos, concluindo o processo de mistura. A nomenclatura e composição de cada amostra encontra-se na Tabela 3 e a quantidade de aditivos, em phr, é apresentada na Tabela 4.

Tabela 3: Nomenclatura das amostras - formulações utilizadas

Amostra	Nomenclatura	Composição
1	BNNAT	Borracha natural
2	BNCA25	Borracha natural + 2,5 phr de argila cálcica
3	BNCA50	Borracha natural + 5,0 phr de argila cálcica
4	BNNA25	Borracha natural + 2,5 phr de argila sódica
5	BNNA50	Borracha natural + 5,0 phr de argila sódica
6	BNORG25	Borracha natural + 2,5 phr de argila organofílica
7	BNORG50	Borracha natural + 5,0 phr de argila organofílica

Tabela autoral (2025)

Tabela 4: Aditivos utilizados no processo de vulcanização

Aditivo	Quantidade (phr)
Enxofre	2,0
Ácido esteárico	2,0
Óxido de zinco	5,0
MBTS	1,0

Tabela autoral (2025)

Após a incorporação dos aditivos, particionou-se um pedaço com 5 g de cada uma das 7 amostras para analisar os perfis de vulcanização. Foi utilizado um reômetro de disco oscilatório

(*Rubber Process Analyzer*, RPA, modelo Elite, TA Instruments Inc.). As medições foram conduzidas a 150 °C durante 60 minutos, conforme a norma ASTM D2084. Este equipamento fornece uma curva de torque por tempo, que nos permite avaliar o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), o índice de taxa de cura (CRI), o torque máximo (M_h), a diferença de torque (ΔM) e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), a partir desse tempo ocorrerá uma vulcanização excessiva (WANG *et al.*, 2023).

Figura 23: Corpo de prova RPA



Imagem autoral (2024)

Figura 24: Detalhe da câmara - RPA

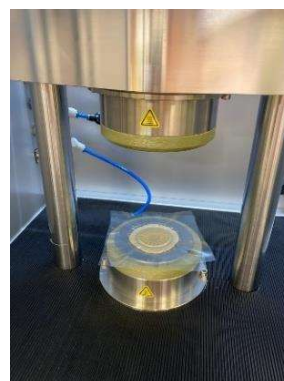


Imagem autoral (2024)

Com base no parâmetro obtido na etapa anterior, iniciou-se a preparação das amostras para vulcanização. Particionou-se uma porção de 60 g do nanocompósito para cada ciclo de prensagem, que foi realizada em uma prensa hidráulica (SIRMA S.A. Indústria e Comércio de Máquinas) (Figura 25) a uma temperatura constante de 150 °C, condição previamente estabelecida pelo resultado obtido no RPA e sob pressão de 160 kgf/m². O material prensado atingiu uma espessura aproximada de 2 mm. Foram feitas 3 placas de borracha de cada amostra para realização dos ensaios de dureza e tração (Figura 26).

Figura 25: Prensa hidráulica



Imagem autoral (2024)

Figura 26: Borracha prensada no molde de aço



Imagem autoral (2024)

4.7 Caracterização do Nanocompósito

4.7.1 Ensaio de Tração

Com as placas vulcanizadas, utilizou-se uma faca com formato específico (“gravatinha”) (Figura 27) para cortar os corpos de prova para o ensaio de tração. Com cada placa foi possível obter 5 corpos de prova (Figura 28), ensaiados conforme a norma ASTM D412-06, englobando a determinação da tensão a 100 % de alongamento, do alongamento na ruptura e do módulo a 100 % de alongamento. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios modelo KE-3000MP (Kratos Equipamentos Industriais Ltda), utilizando dez corpos de prova para cada condição. A

Figura 29 mostra o corpo de prova montado no sistema de fixação com extensômetro.

Figura 27: Ferramenta de corte - tração



Imagem autoral (2024)

Figura 28: Corpos de prova - tração

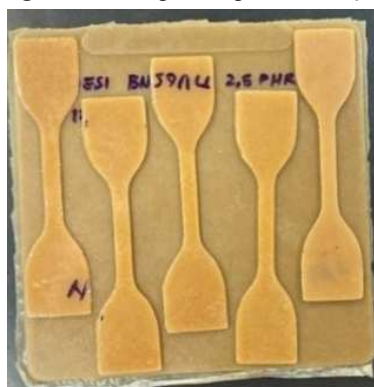


Imagem autoral (2024)

Figura 29: Detalhe da fixação dos corpos de prova para o ensaio de tração com extensômetro



Imagem autoral (2024)

4.7.2 Ensaio de Dureza (Shore A)

Os testes de dureza seguiram a norma ASTM D2240-15 e foram executados com um durômetro portátil analógico Shore A (Bareiss North America Inc.), modelo D-89610 (Figura

30). Para cada corpo de prova, foram efetuadas cinco medições, com intervalo de 1 segundo após a aplicação da carga.

Figura 30: Dureza Shore A

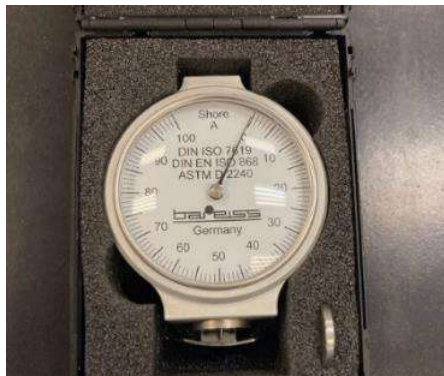


Imagem autoral (2024)

4.7.3 Densidade de Ligações Cruzadas

A densidade de ligações cruzadas foi determinada por ensaios de inchamento, seguindo a norma ASTM D2765. Inicialmente, os corpos de prova (Figura 31) foram pesados e imersos em tolueno por 72 h. Após a imersão, foram novamente pesados e, em seguida, secos em estufa a 60 °C por mais 72 h. Após a secagem (Figura 32), foi realizada uma última pesagem, e os dados obtidos foram utilizados na equação de *Flory-Rehner* para o cálculo da densidade de ligações cruzadas (FLORY; REHNER, 1943).

Figura 31: Triplicatas antes do inchamento



Imagem autoral (2024)

Figura 32: Triplicatas após inchamento



Imagem autoral (2024)

4.7.4 Reometria (Efeito Payne)

Utilizando o mesmo reômetro de disco oscilatório (*Rubber Process Analyzer – RPA*) (Figura 33) utilizado para analisar os perfis de vulcanização, foram realizados ensaios reológicos para identificar a possível presença do efeito Payne. Para tanto, particionou-se uma

amostra, agora com 5 g, para colocar no dispositivo, cujo principal objetivo foi adquirir as curvas do módulo de armazenamento (G') que é o módulo derivado do segmento da tensão que está alinhado temporalmente com a deformação e o fator de perda (Tan delta) que é a proporção entre a energia perdida por ciclo e a energia potencial máxima retida ao longo do ciclo (BARRA, 2013).

Figura 33: Rubber Process Analyzer (RPA)



Imagem autoral (2024)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentadas as discussões realizadas a partir da análise dos resultados obtidos, comparando as argilas em seu estado natural e após as modificações e seu efeito nos nanocompósitos produzidos. Serão apresentados os resultados de densidade aparente seca, teor de umidade, BET, inchamento Foster, DRX, FTIR e MEV/EDS das argilas natural e modificadas, assim como as curvas de vulcanização obtidas no RPA, os resultados de dureza, tração e as curvas obtidas pelo RPA.

5.1 Caracterização física das argilas

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos na caracterização física das argilas utilizadas neste estudo. Foram determinados os parâmetros de densidade aparente seca, teor de umidade, área superficial específica (BET) e inchamento Foster em álcool etílico, tanto com quanto sem agitação.

Tabela 5: Densidade aparente seca, teor de umidade, BET e inchamento Foster

Amostra	Densidade Aparente Seca (g/cm ³)	Teor de Umidade (%)	BET (m ² /g)	Inchamento Foster (mL/g) - álcool etílico	
				(Sem agitação)	(Com agitação)
BCA	0,79 ± 0,02	13,0 ± 0,2	77	1,8	1,8
BNA	0,58 ± 0,01	5,0 ± 0,4	39	3,1	3,5
BORG	0,60 ± 0,02	3,0 ± 0,5	10	4,1	4,1

Tabela autoral (2025)

A primeira coluna da tabela traz os valores de densidade aparente seca de cada um dos três tipos de argilas utilizadas neste trabalho. A densidade aparente seca de bentonitas cálcicas naturais provenientes de diferentes localidades da região nordeste do país, varia entre 0,93 e 1,15 g/cm³ (ALMEIDA SILVA, 2011). A diferença observada pode ser explicada pelo fato de que a densidade é afetada por diversos fatores, como a composição mineralógica da argila, sua granulometria e o teor de umidade.

A diminuição na densidade aparente seca das argilas modificadas está ligada ao tipo de cátion presente e à forma como suas partículas se organizam. A bentonita cálcica tem maior densidade porque os íons Ca²⁺ fazem com que as lamelas fiquem mais próximas e o material mais compacto. Já a bentonita sódica, com íons Na⁺, absorve mais água e se expande, formando uma estrutura menos densa. A argila organofílica possui, também, a influência de sais orgânicos

inseridos entre as camadas, que aumentam o espaçamento e reduzem a compactação (VALENZUELA DÍAZ, 1976).

Em relação ao teor de umidade (segunda coluna da Tabela 5), observou-se que os valores diminuíram à medida que as argilas foram modificadas. A bentonita cálcica apresentou o maior valor (13,0 %), enquanto a sódica e a organofílica mostraram valores menores (5,0 % e 3,0 %, respectivamente). Essa redução ocorre porque as modificações químicas alteram a estrutura e a afinidade da argila com a água (MURRAY, 2007).

Na bentonita cálcica, os íons Ca^{2+} possuem duas cargas positivas e conseguem atrair mais moléculas de água para a superfície das lamelas, o que aumenta a retenção de umidade. Já na bentonita sódica, os íons Na^+ , por serem monovalentes, exercem menor força de atração, o que faz com que parte da água adsorvida se perca mais facilmente durante a secagem. Por fim, na argila organofílica, a substituição dos íons inorgânicos por sais de amônio orgânicos reduz muito a afinidade com a água, pois essas moléculas orgânicas são hidrofóbicas. Dessa forma, quanto mais modificada a argila, menor sua capacidade de reter água (DE PAIVA, L. B.; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

A terceira coluna da tabela mostra os valores de BET e, assim como o teor de umidade, os valores vão diminuindo conforme as modificações das argilas. A bentonita cálcica apresentou uma área específica de $77 \text{ m}^2/\text{g}$ e as argilas sódica e organofílica apresentaram valores menores (39 e $10 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente).

A argila cálcica apresentou o maior valor por possuir uma estrutura lamelar aberta e por ser naturalmente hidrofílica, o que permite maior adsorção do gás N_2 durante a análise. Já na argila sódica, a troca dos íons Ca^{2+} por Na^+ causa uma reorganização das lamelas e uma possível redução dos poros acessíveis, diminuindo a área superficial medida (YILMAZ; YAPAR, 2004).

No caso da argila organofílica, a queda acentuada para $10 \text{ m}^2/\text{g}$ é resultado da substituição dos cátions inorgânicos por sais de amônio orgânicos, que se acomodam entre as lamelas e formam uma camada mais espessa e hidrofóbica. Essa camada bloqueia parte dos poros e impede que o gás N_2 acesse as superfícies internas, reduzindo o valor obtido no método BET. Apesar da diminuição da área superficial, esse resultado é desejado, pois confirma que a modificação foi bem-sucedida (AKÇAY, 2004; JIANG; COOPER; OUKI, 2001; LAWRENCE; KUKKADAPU; BOYD, 1998; YILMAZ; YAPAR, 2004).

As duas últimas colunas mostram os resultados obtidos no inchamento Foster, antes e após a agitação. Com estes resultados, pode-se perceber que a argila organofílica apresentou

um maior inchamento (tanto antes da agitação, quanto após agitação), a argila sodificada apresentou um valor intermediário e a argila cálcica apresentou os menores resultados.

De acordo com os critérios adotados pelo Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol/EPUSP), valores iguais ou inferiores a 2 mL/g correspondem a não-inchamento, entre 3 e 5 mL/g indicam baixo inchamento, e acima de 8 mL/g são classificados como alto inchamento. Assim, a argila cálcica é caracterizada como não inchante, enquanto as amostras das argilas sódica e organofilica apresentam baixo grau de inchamento (VALENZUELA DÍAZ, 1976).

A argila cálcica apresentou o menor valor devido à presença de íons Ca^{2+} , que aumentam as forças de atração interlamelar, dificultando a penetração do solvente e limitando a expansão. Já a argila sódica, com íons Na^+ , apresentou ligeiro aumento no inchamento, pois sua estrutura lamelar é mais aberta e menos coesa, permitindo maior entrada do álcool, especialmente sob agitação. A argila organofilica exibiu o maior inchamento, resultado da modificação com sais de amônio quaternário, que tornam a superfície hidrofóbica e ampliam o espaçamento basal. Apesar disso, o valor obtido ainda foi baixo, pois o etanol é um solvente polar e tem interação limitada com a fase orgânica (BARBOSA et al., 2020; VALENZUELA DÍAZ, 1976).

5.2 DRX

A Figura 34 mostra as curvas de difração de raios X das argilas estudadas, isto é, argila naturalmente cálcica (BCA) e após os processos de sodificação (BNA) e organofilização (BORG).

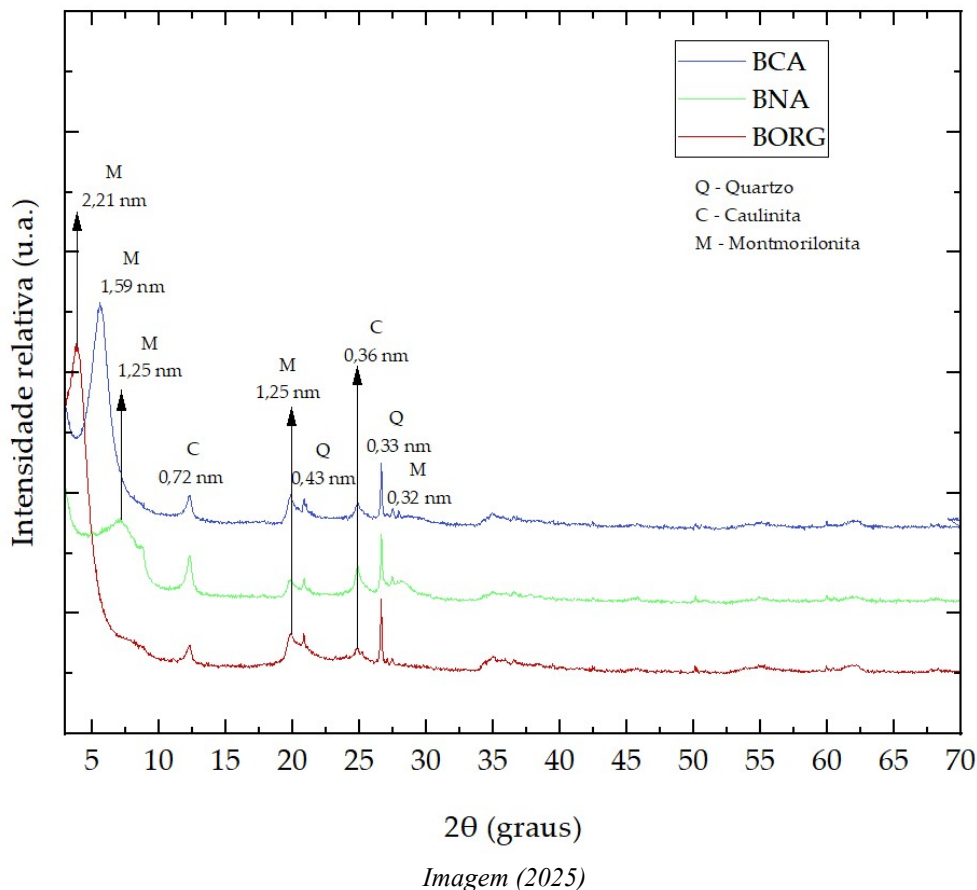
O primeiro pico observado em baixos ângulos (entre $2\theta = 3^\circ$ e 8°) corresponde ao plano (001) da bentonita, que indica a distância entre as camadas da estrutura da argila. Com essa distância é possível observar como o processo de sodificação e a organofilização alteraram a estrutura do material (DELBEM et al., 2010a; MURRAY, 2007).

Na argila sódica, o pico no gráfico aparece em $2\theta = 7,05^\circ$, o que corresponde a um espaçamento entre as camadas de 1,25 nm. Esse valor é característico de argilas hidratadas, ou seja, com água entre as camadas, o que faz a estrutura ser um pouco menos organizada.

Quando a argila é modificada com sais orgânicos (organofilização), o pico se desloca para $2\theta = 3,98^\circ$, o que indica um aumento do espaçamento entre as camadas para 2,21 nm. Esse deslocamento ocorre porque as moléculas do sal de amônio entram entre as camadas da argila, afastando-as e tornando a estrutura mais aberta. Esse aumento na distância e a leve

desorganização das camadas mostram que a modificação foi bem-sucedida (DELBEM *et al.*, 2010a).

Figura 34: Curvas de difração de raios X, argilas natural (CA) e modificadas (NA e ORG)



Além disso, os picos relacionados ao quartzo (Q) e à caulinita (C) permanecem praticamente iguais em todas as amostras, mostrando que esses minerais não foram alterados durante as modificações. Assim, pode-se concluir que a redução da distância entre as camadas na argila sódica e o aumento após a organofilização confirmam a eficácia dos processos realizados, em concordância com o que é descrito na literatura (DE PAIVA, L. B.; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

5.3 FTIR

A Figura 35 apresenta os espectros de FTIR das amostras de argila antes e depois das modificações químicas.

Figura 35: Espectros de FTIR – argilas natural (CA) e modificadas (NA e ORG)

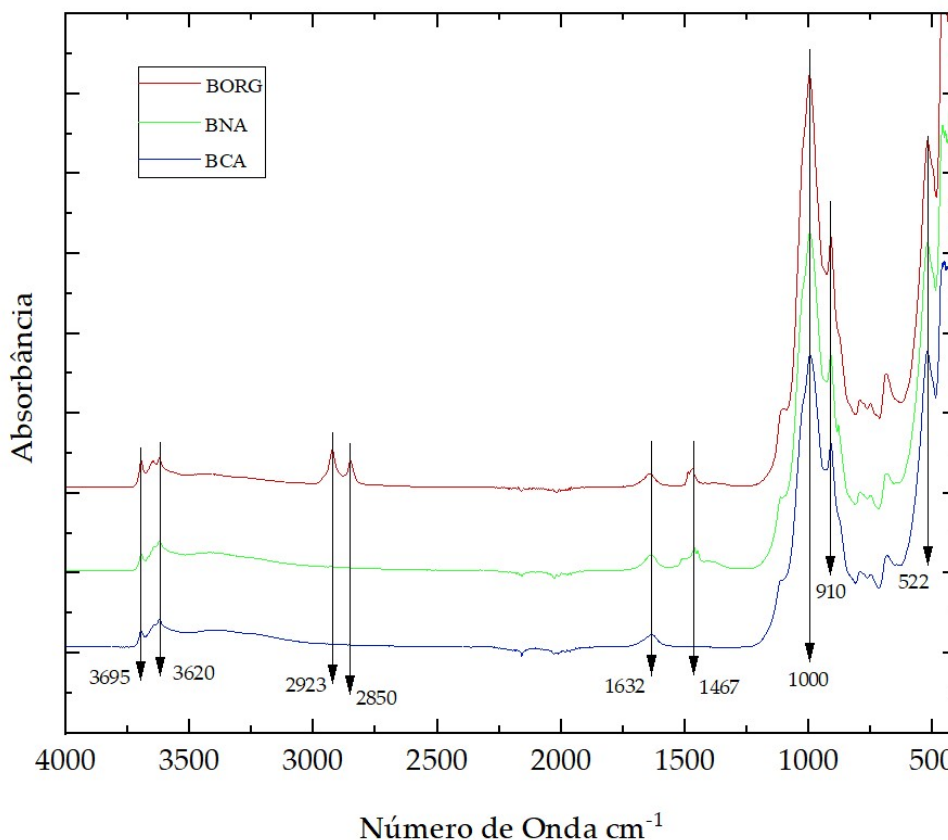


Imagem (2025)

As bandas em 3695 e 3620 cm^{-1} estão associadas aos movimentos característicos dos grupos O-H na estrutura da bentonita, e essas bandas aparecem em todas as amostras, indicando que a estrutura principal da argila foi preservada. O pico em 1632 cm^{-1} está relacionado à presença de água entre as camadas da argila, e sua intensidade maior na argila sódica indica que a troca de íons com Na^+ foi bem-sucedida, pois a bentonita sódica tende a reter mais água no espaço entre as camadas (DE PAIVA, LUCILENE BETEGA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

Na argila organofilizada, surgem novas bandas em 2923 e 2850 cm^{-1} , que correspondem aos movimentos das cadeias de carbono do sal CTAC, confirmando que o agente orgânico foi inserido entre as camadas da argila. Além disso, o pico intenso em 1000 cm^{-1} , que representa a ligação Si-O, mostra que a estrutura da argila se manteve estável após a modificação (CALLEGARO, 2017).

Esses resultados confirmam que os processos de sodificação (troca de cátions com Na^+) e organofilização com CTAC foram eficazes, preservando a integridade estrutural da bentonita e introduzindo os grupos esperados nas argilas modificadas (CHAKRABORTY *et al.*, 2010; DELBEM *et al.*, 2010b).

5.4 MEV/EDS

As imagens obtidas por MEV das argilas cálcica, sódificada e organofilizada são mostradas nas Figuras 36 a 44, com ampliações de 1.000, 10.000 e 35.000 vezes, os tamanhos das partículas foram determinados utilizando o *software* ImageJ (item A do Apêndice).

Figura 36: BCA – 1000x

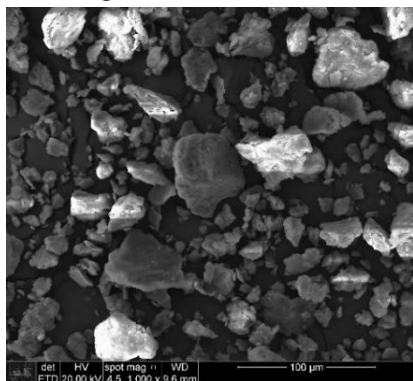


Imagem (2025)

Figura 37: BCA – 10000x

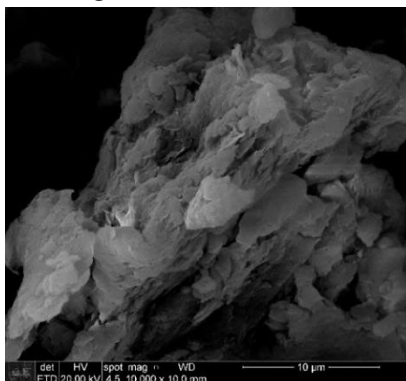


Imagem (2025)

Figura 38: BCA – 35000x

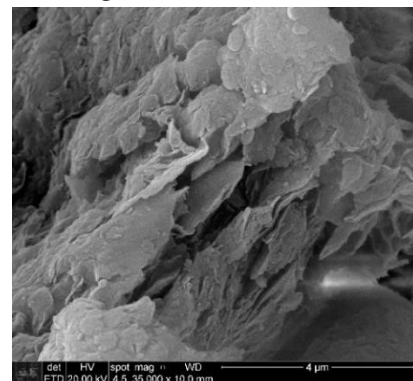


Imagem (2025)

Figura 39: BNA – 1000x

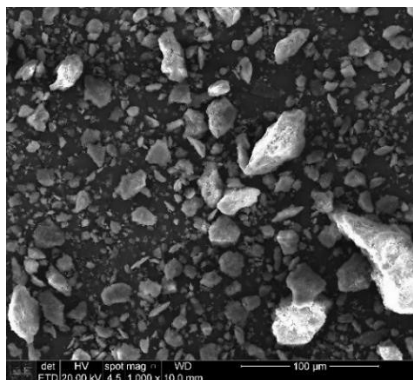


Imagem (2025)

Figura 40: BNA – 10000x

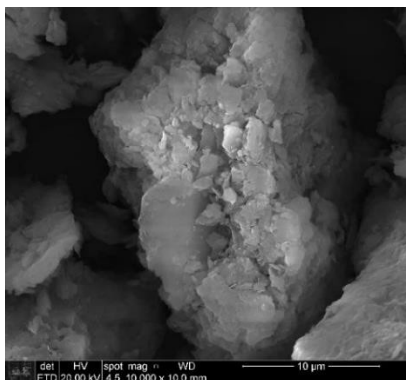


Imagem (2025)

Figura 41: BNA – 35000x

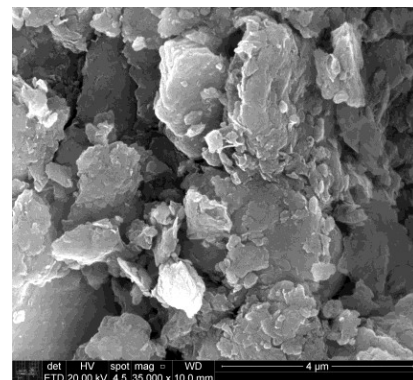


Imagem (2025)

Figura 42: BORG – 1000x

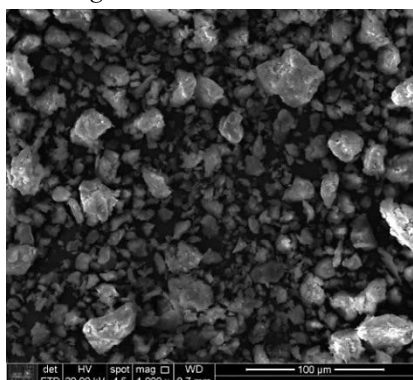


Imagem (2025)

Figura 43: BORG – 10000x

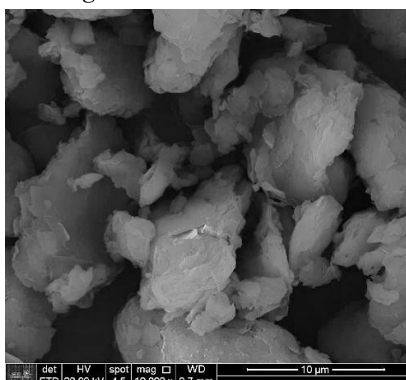


Imagem (2025)

Figura 44: BORG – 35000x

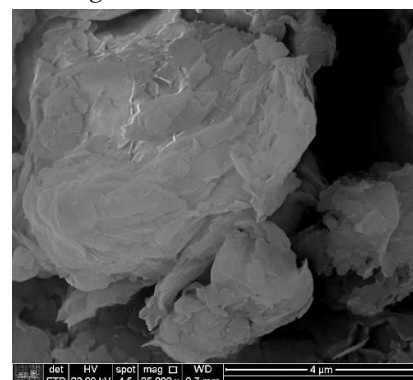


Imagem (2025)

A argila cálcica (BCA) apresenta a estrutura típica de bentonitas naturais, formada por camadas sobrepostas e partículas irregulares, semelhantes a flocos de 5 a 60 µm. Esse tipo de

organização é comum em argilas ricas em cálcio, pois os íons Ca^{2+} mantêm as camadas mais unidas, formando aglomerados mais compactos, como descrito para bentonitas brasileiras (CARLOS *et al.*, 2007).

Após o processo de sodificação, a argila passa a apresentar partículas menores (cerca de 10 a 20 μm) e mais dispersas. Isso ocorre porque os íons Na^+ reduzem a atração entre as camadas, deixando a estrutura menos compacta. Mesmo assim, ainda podem ser observadas regiões com partículas semelhantes às da argila natural, indicando que a modificação não ocorre de forma totalmente uniforme (HAYAKAWA *et al.*, 2019).

Na argila organofílica (BORG), as mudanças são ainda mais evidentes. As partículas variam entre 5 e 10 μm , mas também aparecem aglomerados maiores, chegando a 40 μm . A incorporação do sal CTAC introduz cadeias orgânicas entre as camadas, tornando a estrutura mais solta e permitindo certa separação entre elas (NAG *et al.*, 2022).

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise EDS, que identifica os elementos químicos presentes nas amostras. Esses dados permitem comparar a composição do material, antes e depois das modificações realizadas.

Tabela 6: Análise química semiquantitativa obtida por EDS das argilas natural e modificadas

Óxidos	BCA (%) mássica	BNA (%) mássica	BORG (%) mássica
SiO_2	58,85	58,50	57,69
Al_2O_3	21,37	21,12	25,27
Fe_2O_3	12,61	8,72	10,15
MgO	3,61	3,20	3,04
CaO	0,65	-	1,45
Na_2O	-	5,76	-
K_2O	1,19	1,09	-
Cl_2O_3	-	-	0,50
TiO_2	1,72	1,61	1,90
Total	100	100	100

Tabela autoral (2025)

Na argila cálcica, os principais elementos identificados foram silício (Si), alumínio (Al) e ferro (Fe), que fazem parte da estrutura básica da bentonita. Também foram encontrados magnésio (Mg), potássio (K) e cálcio (Ca). Essa composição confirma que a amostra é uma bentonita cálcica típica de depósitos brasileiros, e que o cálcio é o principal cátion trocável presente entre as lamelas (BASTOS ANDRADE, 2016).

Na argila sódica, o EDS mostra a redução do teor de cálcio e o aparecimento do sódio (Na), o que confirma que o processo de troca catiônica ocorreu com sucesso. Essa substituição está diretamente relacionada às mudanças observadas nas imagens de MEV, como a desaglomeração e o menor tamanho das partículas. Além disso, a presença do sódio indica que a argila está em uma forma mais hidratada.

Na argila organofilizada, a composição continua semelhante à da argila sódica, mas com a presença de cloro (Cl), proveniente do sal de amônio quaternário CTAC, utilizado na organofilização. Esse elemento confirma que o agente orgânico foi incorporado na estrutura da argila. As quantidades de Si, Al e Fe permanecem praticamente as mesmas, mostrando que o tratamento orgânico não alterou a estrutura mineral principal, apenas modificou a superfície e o espaço entre as camadas (DE PAIVA, LUCILENE BETEGA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

Esses resultados mostram que tanto a sodificação quanto a organofilização foram realizadas de forma eficiente. As análises de MEV indicam as mudanças morfológicas esperadas (menor tamanho de partícula, maior dispersão e início de esfoliação), enquanto o EDS confirma as alterações químicas correspondentes, com a substituição dos íons e a introdução dos compostos orgânicos. Assim, as duas técnicas se complementam e comprovam que as modificações foram bem-sucedidas.

5.5 Reometria (RPA)

A Figura 45 apresenta as curvas de vulcanização obtidas pelo RPA para as formulações de borracha natural contendo os diferentes tipos e teores de argila. A partir dessas curvas, foram determinados os principais parâmetros reométricos (Tabela 7) que permitem avaliar o comportamento de cura e a eficiência da vulcanização em função do tipo de argila adicionada.

Os parâmetros obtidos foram o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), que é o tempo em que o torque aumenta 1 dN.m acima do torque mínimo, o índice de taxa de cura (CRI), que é a velocidade média da reação de vulcanização, torque máximo (M_h), que é o torque mais alto atingido na curva, diferença de torque (ΔM) que é a diferença entre o torque máximo e o mínimo e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) que é o tempo necessário para atingir 90 % do torque máximo.

As formulações com argila cálcica apresentaram um atraso na vulcanização. O aumento dos tempos t_{s1} e t_{90} , somado à redução dos valores de M_h e ΔM , indica que os íons Ca^{2+}

dificultam a formação das ligações cruzadas. Esse efeito ficou mais evidente nas formulações com maior teor de argila cálcica, resultando em menor eficiência de cura e menor densidade de reticulação, atuando portanto como um retardante (YUHAI; YUANFANG; DEMIN, 2008).

Figura 45: Curvas de vulcanização a 150 °C - RPA

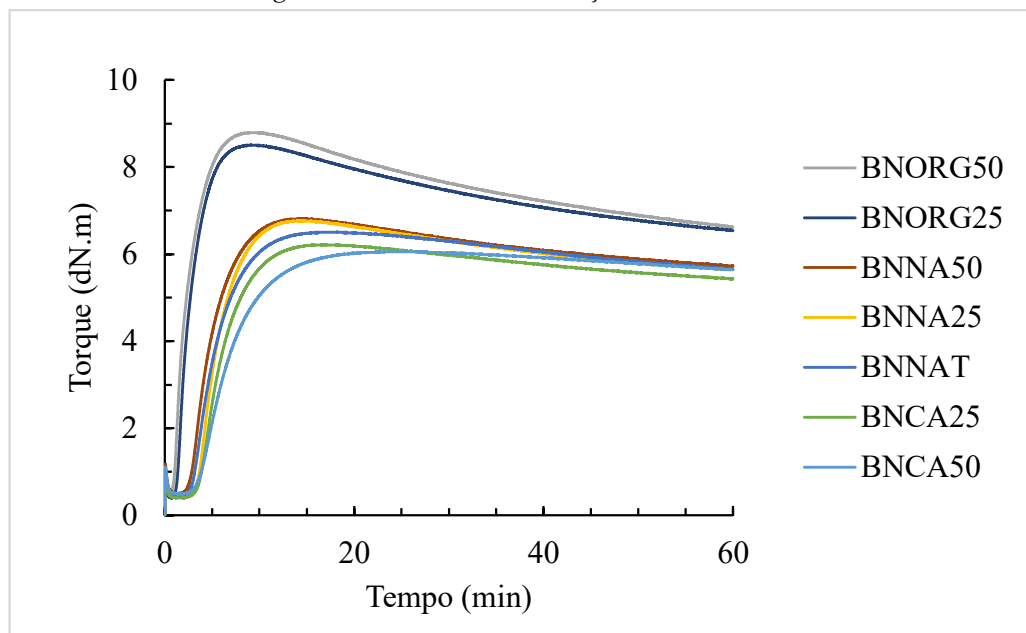


Imagem autoral (2025)

Tabela 7: Principais Parâmetros Reométricos - RPA

Amostra	t_{s1} (min)	t_{90} (min)	CRI	M_h (dN·m)	ΔM (dN·m)
BNNAT	3,5	9,3	17,0	6,5	6,1
BNCA25	4,2	9,7	18,1	6,2	5,8
BNCA50	4,4	12,1	13,0	6,1	5,6
BNNA25	4,0	8,8	20,8	6,8	6,3
BNNA50	3,2	8,2	20,0	6,8	6,3
BNORG25	1,5	5,0	28,9	8,5	8,1
BNORG50	1,2	5,0	26,7	8,8	8,3

Tabela autoral (2025)

Já as formulações com argila sódica mostraram comportamento oposto, com um processo de cura mais eficiente. Em 2,5 phr, o t_{s1} subiu um pouco, mas o t_{90} diminuiu, enquanto em 5 phr houve redução dos dois tempos. Os aumentos de M_h , ΔM e CRI sugerem maior formação de ligações cruzadas e cura mais rápida. Ainda assim, a interação entre a argila sódica e a borracha permanece limitada devido ao caráter hidrofílico da argila (YUHAI; YUANFANG; DEMIN, 2008).

Nas amostras com argila organofílica, o efeito sobre a vulcanização foi ainda mais intenso. Os tempos t_{S1} e t_{90} diminuíram de forma significativa e houve aumento de MH, ΔM e CRI com o teor de argila, indicando maior reticulação e aceleração da cura. Em concentrações mais altas, porém, o CRI diminuiu, provavelmente pela interferência do agente orgânico com os aditivos da vulcanização nas etapas finais do processo (LÓPEZ-MANCHADO; HERRERO; ARROYO, 2004).

De maneira geral, os resultados mostram que a argila cálcica atua como retardante, a argila sódica melhora a eficiência de cura mas tem interação limitada com a borracha, e a argila organofílica apresenta melhor compatibilidade e desempenho reológico, acelerando a vulcanização e aumentando a densidade de reticulação. Esses efeitos estão em concordância com a literatura, que relaciona o uso de argilas organofílicas a uma melhor dispersão na matriz polimérica e a um aumento na rigidez e nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de borracha natural (DE PAIVA, LUCILENE BETEGA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008; HRACHOVÁ *et al.*, 2013).

5.6 Densidade de Ligações Cruzadas

A Tabela 8 apresenta a densidade de ligações cruzadas para a borracha natural e para os nanocompósitos, na sequência, a Figura 46 mostra estes dados plotados em um gráfico. Esse parâmetro indica o grau de reticulação do material, ou seja, o número de ligações formadas entre as cadeias de borracha durante a vulcanização.

Tabela 8: Dados de densidade de ligações cruzadas

Amostra	Média	Desvio padrão
BNNAT	3,5E-05	6,9E-07
BNCA25	3,1E-05	1,7E-07
BNCA50	2,9E-05	1,6E-07
BNNA25	3,7E-05	2,5E-07
BNNA50	3,2E-05	1,4E-07
BNORG25	4,3E-05	2,8E-07
BNORG50	3,8E-05	2,5E-07

Tabela autoral (2025)

Figura 46: Densidade de ligações cruzadas da borracha natural e dos nanocompósitos

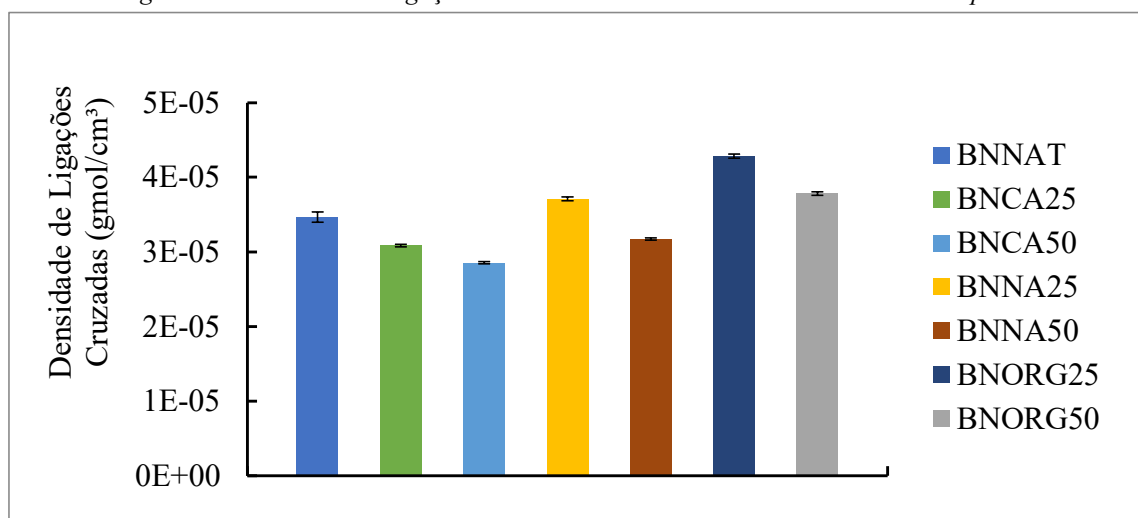


Imagem autoral (2025)

Fazendo uma comparação com a amostra de borracha natural sem carga, pode-se perceber que, e adição de argila cálcica reduziu progressivamente a densidade de ligações cruzadas, confirmando seu efeito retardante sobre o processo de cura. Isso ocorre porque o cálcio dificulta a formação de pontes de enxofre entre as cadeias poliméricas, diminuindo a eficiência da vulcanização (WU *et al.*, 2013).

Nas amostras com argila sódica e organofilizada, o acréscimo de 2,5 phr promoveu um aumento na densidade de ligações cruzadas, indicando que as argilas modificadas favoreceram a formação de uma rede de vulcanização mais densa. Esse efeito é mais evidente na argila organofilizada, resultado de uma melhor interação entre o material de enchimento e a matriz de borracha (BOKOBZA, 2019).

Entretanto, ao aumentar a concentração para 5 phr, ambas as argilas modificadas apresentaram redução da densidade de ligações cruzadas em relação à amostra com 2,5 phr. Esse comportamento sugere que o sistema atinge um ponto de saturação, reduzindo a eficiência da reticulação (RODGERS, 2016).

5.7 Ensaio de Dureza (Shore A)

A Tabela 9 mostra os valores médios de dureza e seus respectivos desvios padrão obtidos no ensaio de dureza realizado nas amostras de borracha natural pura e nos nanocompósitos e a Figura 47 é a representação gráfica desses dados. Os dados brutos serão inseridos no item A do Apêndice.

Tabela 9: Dureza Shore A

Amostra	Média	Desvio padrão
BNNAT	41	0,6
BNCA25	43	0,6
BNCA50	44	0,6
BNNA25	46	0,4
BNNA50	46	0,7
BNORG25	50	0,5
BNORG50	52	0,4

Tabela autoral (2025)

Observou-se um aumento geral na dureza de todos os nanocompósitos após a adição das argilas. Esse aumento foi gradual, variando progressivamente da borracha natural sem carga até a borracha natural com 5 phr de argila organofilizada. A argila sodificada aumentou a dureza em cerca de 12 %, enquanto a argila organofilizada causou o maior aumento, com aproximadamente 27 % a 5 phr. Isso demonstra que a adição de argilas contribui para o endurecimento da borracha, com a argila organofilizada mostrando o maior efeito devido à sua melhor compatibilidade com a matriz de borracha (HRACHOVÁ; KOMADEL; CHODÁK, 2009; NAG *et al.*, 2022).

Figura 47: Dureza Shore A

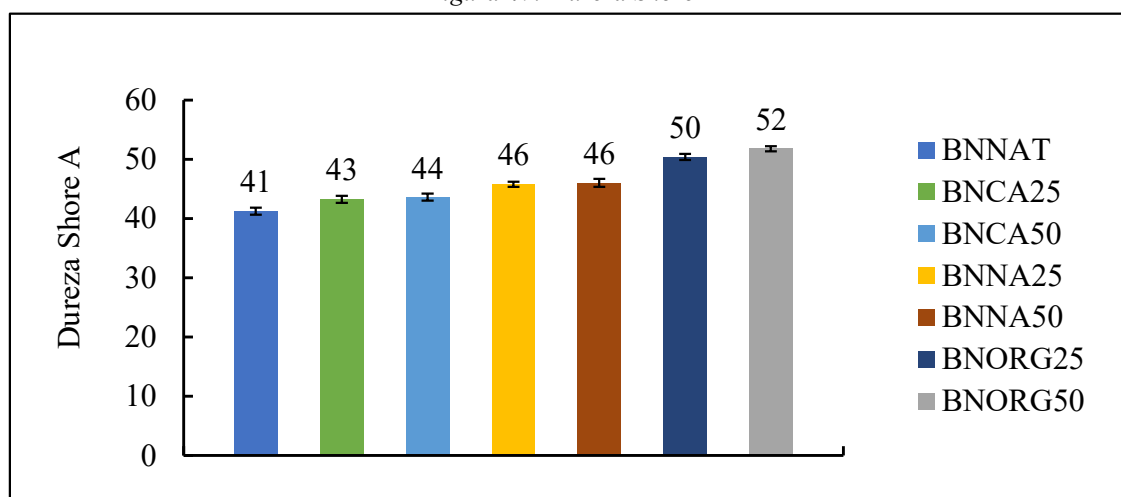


Imagem autoral (2025)

5.8 Ensaio de Tração

A Tabela 10 mostra os valores obtidos no ensaio de tração (tensão a 100 % de alongamento, alongamento na ruptura e módulo a 100 % de alongamento, respectivamente) para a borracha natural e para os nanocompósitos e as figuras 48, 49 e 50 são as representações gráficas desses dados. Os dados brutos serão inseridos no item C do Apêndice.

Tabela 10: Ensaio de Tração

Amostras	Tensão a 100 % de Alongamento (MPa)		Alongamento na Ruptura (%)		Módulo a 100 % de Alongamento (MPa)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
BNNAT	24,4	1,4	821,3	19,0	0,51	0,08
BNCA25	24,6	1,5	793,2	22,8	0,50	0,03
BNCA50	22,9	1,2	788,0	45,3	0,48	0,04
BNNA25	24,6	1,7	736,9	15,5	0,59	0,02
BNNA50	25,9	1,4	751,3	24,2	0,56	0,03
BNORG25	31,3	1,8	668,3	29,2	0,85	0,02
BNORG50	32,0	1,6	644,6	30,5	1,08	0,03

Tabela autoral (2025)

Figura 48: Tensão a 100 % de alongamento

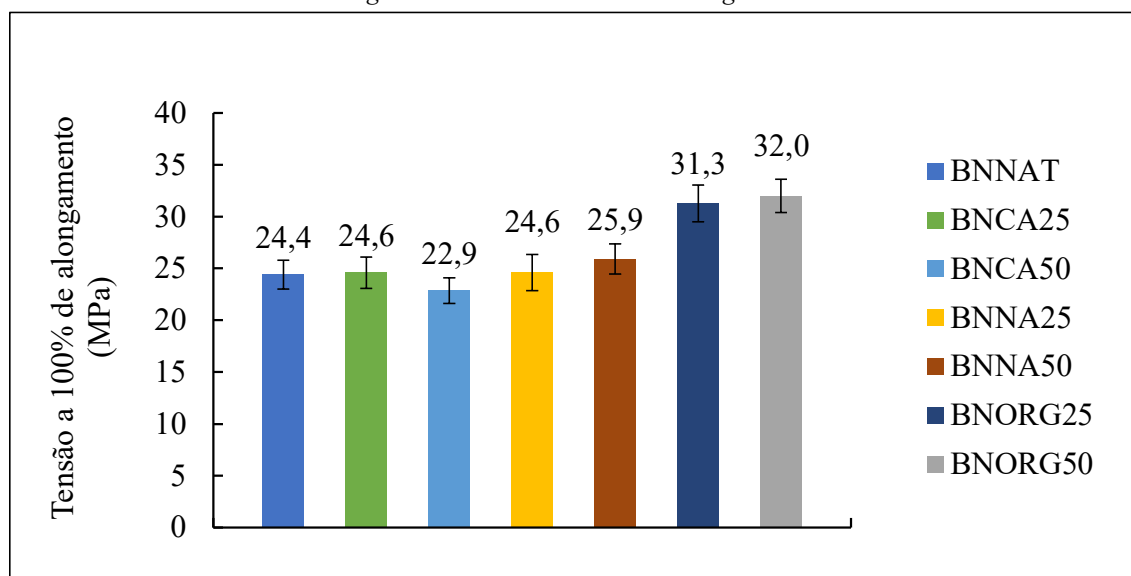


Imagem autoral (2025)

A tensão a 100 % de alongamento, no geral, aumentou com a adição de argila. Valores semelhantes foram alcançados com 2,5 phr de argila sódica ou argila cálcica, enquanto 5 phr de argila sódica proporcionaram um aumento adicional. O maior valor de tensão foi obtido com 2,5 e 5 phr de argila organofilizada, sendo que a última obteve um incremento de 31 % em relação à borracha natural pura. A única exceção foi o nanocompósito com 5 phr de argila cálcica, que apresentou uma diminuição de 6 % em relação à borracha pura, provavelmente devido à má dispersão da argila na matriz de borracha (QIAN *et al.*, 2023).

Figura 49: Alongamento na ruptura

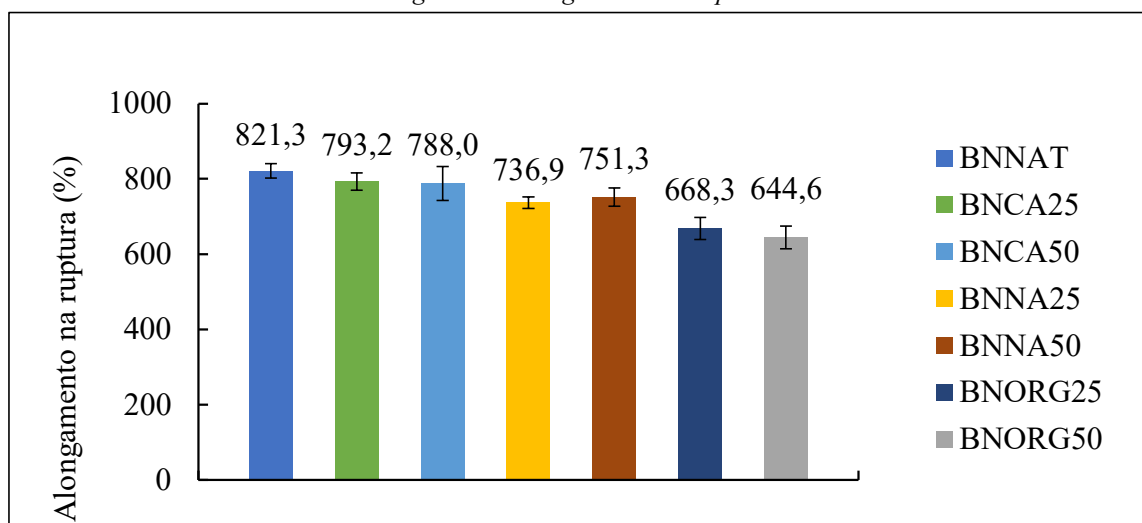


Imagem autoral (2025)

O alongamento na ruptura seguiu a tendência oposta à tensão a 100% de alongamento. Houve uma redução progressiva no alongamento à medida que a quantidade de carga aumentava, como era esperado. Isso indica que a adição de argila, enquanto aumenta a resistência à tração, também diminui a capacidade de alongamento do material antes da ruptura (YUHAI; YUANFANG; DEMIN, 2008).

Figura 50: Módulo a 100 %

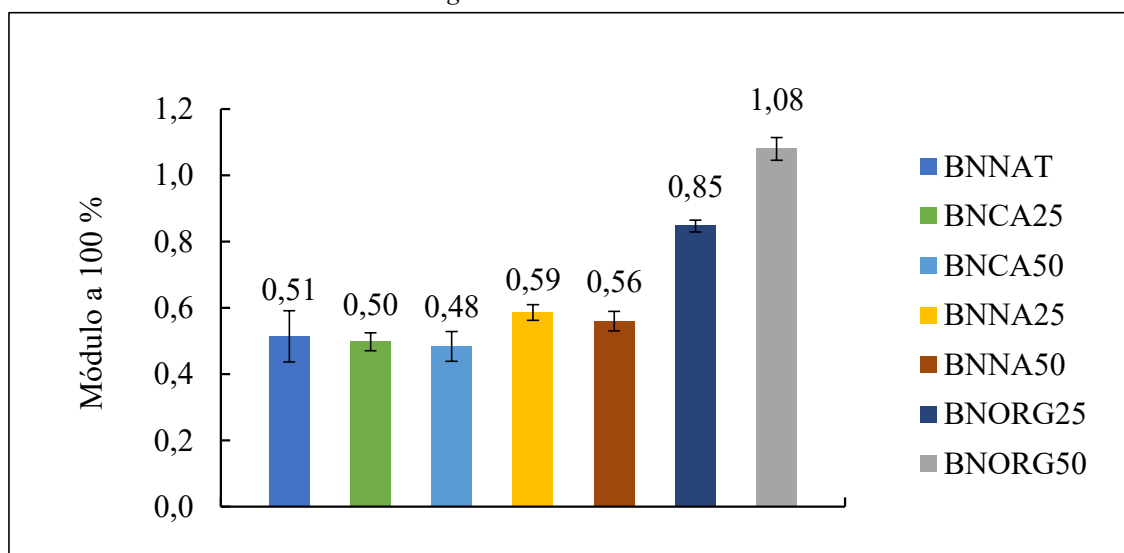


Imagem autoral (2025)

O módulo a 100 % de alongamento (indicando a rigidez do material) foi significativamente afetado pela adição de argila. Tanto a argila sódica quanto a argila organofilizada contribuíram para o aumento da rigidez do composto de borracha, com o efeito mais pronunciado observado no nanocompósito contendo 5 phr de argila organofilizada.

5.9 Efeito Payne – RPA

A Figura 51 mostra o módulo de armazenamento (G') obtido a partir dos testes de varredura de deformação para o composto de borracha natural e os nanocompósitos, realizados no *Rubber Process Analyzer* (RPA).

Figura 51: RPA – Efeito Payne

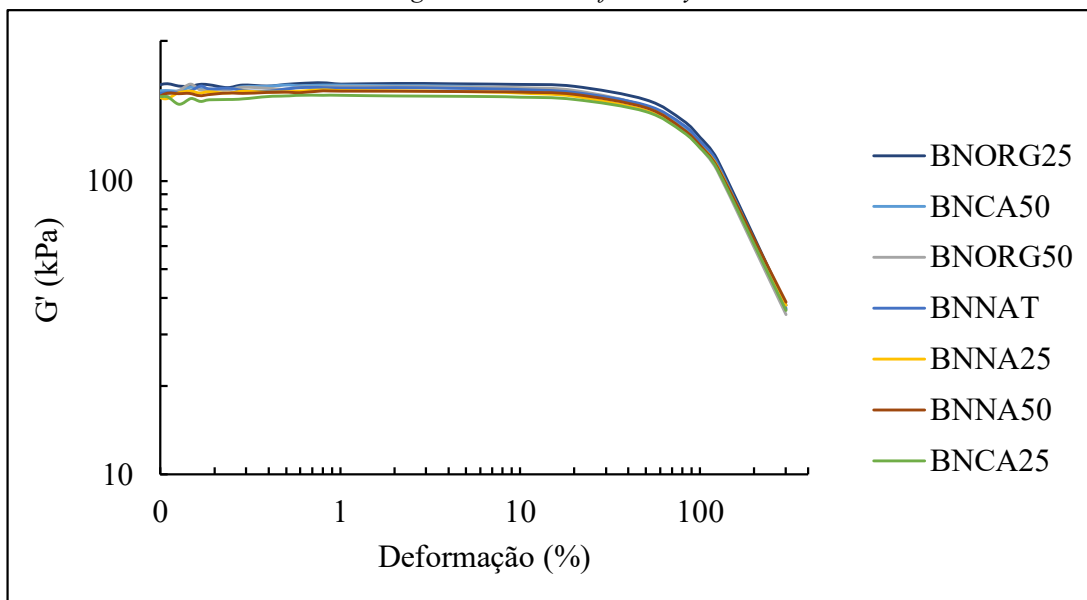


Imagem autoral (2025)

O efeito Payne é algo que acontece em borrachas com cargas, onde a rigidez da borracha diminui à medida que ela é deformada. Isso ocorre porque as partículas da carga se deslocam ou as ligações dentro da borracha se rompem.

Nos nanocompósitos de borracha natural com argila que foram testados, o comportamento da rigidez (medido pelo módulo de armazenamento, G') foi muito parecido com o da borracha pura. Não houve um aumento na queda da rigidez (que seria esperado com o efeito Payne) mesmo com mais argila no composto. Ou seja, o efeito Payne não foi observado, pois, embora a borracha tenha suavizado com a deformação, isso não foi causado pela formação de uma rede de partículas de argila, como normalmente é observado (LION; KARDELKY, 2004).

6 CONCLUSÕES

Com os resultados deste trabalho, foi possível perceber que os processos de sodificação e organofilização da bentonita brasileira foram bem sucedidos, o que ficou comprovado pelas alterações estruturais observadas, principalmente, nas análises de DRX, FTIR e MEV/EDS, bem como no desempenho dos nanocompósitos nos ensaios mecânicos e reológicos.

A sodificação substituiu eficientemente os íons cálcio por íons de sódio, o que permitiu uma maior expansão interlamelar, tornando a argila um pouco mais compatível com a matriz elastomérica. Já a organofilização, realizada com sal quaternário de amônio (CTAC), promoveu a substituição dos cátions de sódio por cátions orgânicos reduzindo a polaridade da argila e elevando sua compatibilidade com a borracha, o que resultou em melhor interação com a matriz de borracha natural, maior densidade de ligações cruzadas e valores mais elevados na dureza, módulo e resistência à tração.

Por outro lado, alguns aspectos limitantes também foram observados. Em teores mais elevados (5 phr), a presença excessiva de argila (principalmente da organofilizada) dificultou a difusão de aditivos vulcanizantes na matriz, diminuindo a quantidade de ligações cruzadas.

De modo geral, os resultados comprovam a eficácia dos processos de modificação e validam a viabilidade da argila brasileira como uma alternativa nacional e sustentável para nanocompósitos de borracha natural.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKÇAY, Mehmet. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 2, p. 299–304, 15 dez. 2004.

ALBDIRY, Mushtaq. Effect of melt blending processing on mechanical properties of polymer nanocomposites: a review. *Polymer Bulletin*, v. 81, n. 7, p. 5793–5821, 1 maio 2023.

ALEX, R.; NAH, C. Studies on natural rubber/acrylonitrile butadiene rubber/organoclay nanocomposites. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 35, n. 5, p. 219–225, 2006.

ALMEIDA SILVA, Adriana. *Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista estado da Paraíba*. 2011. 0–282 f. Pós-graduação – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BARRA, Guilherme. Apostila de Processos 4: Parte 1: Fundamentos de Reologia de Materiais Poliméricos. *Instituto Federal da Bahia*, p. 1–68, 2013.

BASTOS ANDRADE, Christiano Giansi. *Bentonitas brasileiras submetidas à ataques ácidos leves visando uso industrial*. 2016. 1–152 f. Doutorado – Escola Politécnica, São Paulo, 2016.

BOKOBZA, Liliane. Natural rubber nanocomposites: A review. *Nanomaterials*, v. 9, n. 1, 1 jan. 2019.

CALLEGARO, Renata. *Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira*. 2017. 1–104 f. Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CARLOS, Antonio *et al.* Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

CARRETERO, M. Isabel. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21, v. 21, p. 155–163, 20 jun. 2002.

CHAKRABORTY, Sugata *et al.* Study of the properties of in-situ sodium activated and organomodified bentonite clay - SBR rubber nanocomposites - Part I: Characterization and rheometric properties. *Polymer Testing*, v. 29, n. 2, p. 181–187, abr. 2010.

DA COSTA, Helson M; VISCONTE, Leila L Y; NUNES, Regina C R; *et al.* Aspectos Históricos da Vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 2, p. 125–129, 2003.

DA COSTA, Helson M.; VISCONTE, Leila L. Y.; NUNES, REGINA C. R.; *et al.* Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 2, p. 102–106, 2003.

DAVIES, Barbara. Natural Rubber-its Engineering Characteristics. *Materials & Design*, v. 7, n. 2, p. 68–74, 1986.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

DE PAIVA, Lucilene Betega; MORALES, Ana Rita; VALENZUELA DÍAZ, Francisco R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, dez. 2008.

DELBEM, Maria Flávia *et al.* Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Quim. Nova*, v. 33, n. 2, p. 309–315, 2010a.

DELBEM, Maria Flávia *et al.* Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Quim. Nova*, v. 33, n. 2, p. 309–315, 2010b.

DU, Jiawei *et al.* Modeling microstructural mechanical behavior of expansive soil at various water contents and dry densities by molecular dynamics simulation. *Computers and Geotechnics*, v. 158, 1 jun. 2023.

FLORY, Paul J.; REHNER, John. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, n. 11, p. 521–526, 1943.

FORINI, Sérgio Henrique. *Estudo da Dispersão e Incorporação de Argilas Esmectíticas em Plastisol*. 2008. 1–127 f. Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GUO, Feng *et al.* A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 8, n. 9, 19 set. 2018.

HAYAKAWA, Takayuki *et al.* Preparation of sodium-type bentonite with useful swelling property by a mechanochemical reaction from a weathered bentonite. *Applied Clay Science*, v. 175, p. 124–129, 1 jul. 2019.

HRACHOVÁ, Jana *et al.* Properties of organo-clay/natural rubber nanocomposites: Effects of organophilic modifiers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 5, p. 3447–3455, 5 mar. 2013.

HRACHOVÁ, Jana; KOMADEL, Peter; CHODÁK, Ivan. Natural rubber nanocomposites with organo-modified bentonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 57, n. 4, p. 444–451, ago. 2009.

JIANG, Jia-Qian; COOPER, Colin; OUKI, Sabeha. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. p. 711–716, 2001.

KRISHNAMOORTI, Ramanan; YUREKLI, Koray. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, n. 5–6, p. 464–470, 2001.

LAKE, G. J. Fatigue and Fracture of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 68, n. 3, p. 435–460, 1995.

LAWRENCE, Monique A M; KUKKADAPU, Ravi K; BOYD, Stephen A. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium-and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 13, p. 13–20, 1998.

LEE, J. Y.; LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 85, n. 2–3, p. 410–415, 15 jun. 2004.

LION, A.; KARDELKY, C. The Payne effect in finite viscoelasticity: Constitutive modelling based on fractional derivatives and intrinsic time scales. *International Journal of Plasticity*, v. 20, n. 7, p. 1313–1345, jul. 2004.

LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B.; ARROYO, M. Organoclay-natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods. *Polymer International*, v. 53, n. 11, p. 1766–1772, nov. 2004.

MAGZOUB, Musaab I. *et al.* Effects of sodium carbonate addition, heat and agitation on swelling and rheological behavior of Ca-bentonite colloidal dispersions. *Applied Clay Science*, v. 147, p. 176–183, 1 out. 2017.

MANGIERI, Carolina *et al.* *Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe*. 2011. 1–82 f. Mestrado – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

MARKARIAN, Jennifer. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plastics, Additives and Compounding*, v. 7, n. 6, p. 18–21, 2005.

MARTÍN CORTÉS, Guillermo R. *et al.* Synthesis and characterization of organophilic clay from Cuban Chiqui Gomez bentonite. *Materials Science Forum*, v. 660–661, p. 1093–1098, 2010.

MUHMED, Asma; MOHAMED, Mostafa; KHAN, Amir. The Impact of Moisture and Clay Content on the Unconfined Compressive Strength of Lime Treated Highly Reactive Clays. *Geotechnical and Geological Engineering*, v. 40, n. 12, p. 5869–5893, 1 dez. 2022.

MURRAY, Haydn H. *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. 1. ed. Bloomington: Elsevier, 2007. v. 2.

NAG, Aniruddha *et al.* Organophilic Clay with Useful Whiteness. *Langmuir*, v. 38, n. 9, p. 2979–2985, 8 mar. 2022.

PALUSZKIEWICZ, C.; HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A. FTIR analysis of bentonite in moulding sands. *Journal of Molecular Structure*, v. 880, n. 1–3, p. 109–114, 27 maio 2008.

QIAN, Yan *et al.* Preparation and Properties of Organically Modified Na-Montmorillonite. *Materials*, v. 16, n. 8, 1 abr. 2023.

RIPPEL, Márcia Maria; BRAGANÇA, Fábio do Carmo. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 818–826, 2009.

RODGERS, Brendan. *Rubber Compound Chemistry and Applications*. 2. ed. Boca raton: CRC Press, 2016.

ROSS, Clarence S; SNANNON, Earl V. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 9, n. 2, p. 77–96, 1926.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.2, p. 26–35, 2008.

SOUZA SANTOS, Pêrsio. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda., 1989. v. 1.

VAIA, Richard A; WAGNER, H. Daniel. Framework for nanocomposites. *Material Today*, v. 7, n. 11, p. 32–37, 2004.

VALENZUELA DÍAZ, Francisco. *Estudos, em escala de laboratório, visando corrigir a viscosidade plástica de esmectita de cor verde-lodo, de Lages, Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*. 1976. 1–178 f. 1976.

VALENZUELA DIÁZ, Francisco R.; SANTOS, Pêrsio de Souza. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Revisão Quim. Nova*, v. 24, n. 3, p. 345–353, 2001.

VAN BEILEN, Jan B.; POIRIER, Yves. Establishment of new crops for the production of natural rubber. *Trends in Biotechnology*, v. 25, n. 11, p. 522–529, nov. 2007.

WANG, Kongshuo *et al.* Influence of process parameters of a continuous final mixer on the properties of carbon black/rubber composites. *International Polymer Processing*, v. 38, n. 2, p. 133–144, 1 maio 2023.

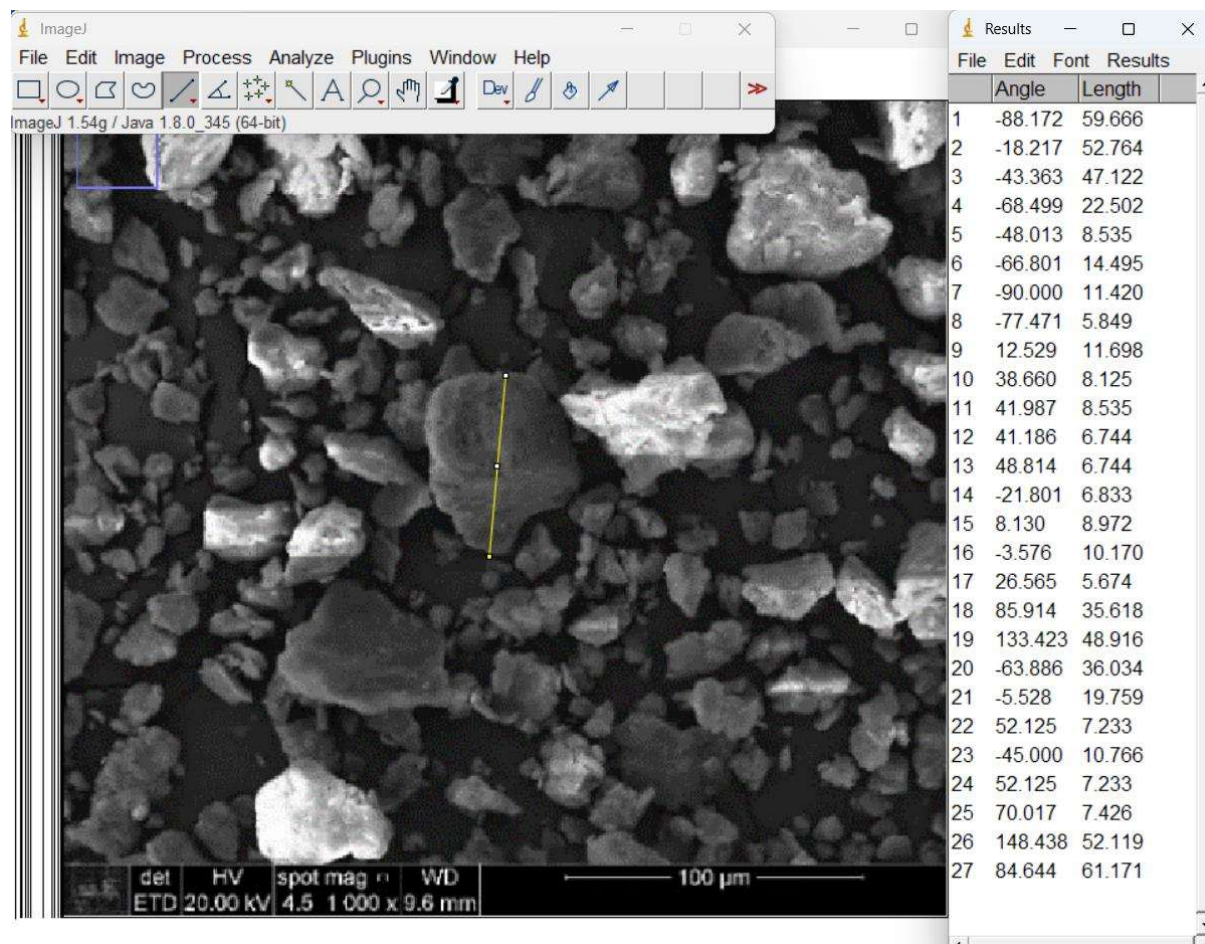
WU, Jinrong *et al.* Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. *Polymer*, v. 54, n. 13, p. 3314–3323, 7 jun. 2013.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*, v. 27, n. 3–4, p. 223–228, dez. 2004.

YUHAI, Sun; YUANFANG, Luo; DEMIN, Jia. Preparation and properties of natural rubber nanocomposites with solid-state organomodified montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, n. 5, p. 2786–2792, 5 mar. 2008.

8 APÊNDICE

A. Exemplo da utilização do *software* ImageJ



B. Valores brutos - Dureza Shore A

Medida	BNNAT	BNCA25	BNCA50	BNNA25	BNNA50	BNORG25	BNORG50
1	39	42	42	45	45	50	52
2	39	42	43	45	46	50	52
3	41	43	44	46	46	50	53
4	42	43	44	46	46	50	52
5	41	42	44	46	46	50	52
6	41	42	43	46	47	50	52
7	41	43	44	46	45	51	52
8	41	43	43	46	47	51	52
9	41	43	43	46	46	52	52
10	42	43	44	46	47	51	51
11	41	44	43	46	47	50	53
12	42	44	43	47	46	51	52
13	40	44	44	45	46	50	51

Medida	BNNAT	BNCA25	BNCA50	BNNA25	BNNA50	BNORG25	BNORG50
14	40	43	43	46	47	50	51
15	41	43	44	46	46	50	52
16	42	43	44	46	46	50	52
17	41	44	44	45	45	50	52
18	41	43	44	46	46	50	52
19	41	43	44	45	45	50	51
20	42	44	42	46	46	51	53
21	41	44	44	46	46	51	52
22	41	43	42	46	45	51	51
23	42	43	44	46	46	51	52
24	42	44	44	46	46	51	52
Média	41	43	44	46	46	50	52
Desvio padrão	0,6	0,6	0,6	0,4	0,7	0,5	0,4

C. Valores brutos - Ensaio de Tração

Amostra	Tensão a 100 % de Alongamento (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100 % de Alongamento (Mpa)
BNNAT_01	23,0	825,6	0,61
BNNAT_02	23,6	791,6	0,65
BNNAT_03	25,2	811,2	0,54
BNNAT_04	25,8	842,0	0,51
BNNAT_05	23,3	846,8	0,46
BNNAT_06	23,5	827,2	0,45
BNNAT_07	23,7	814,8	0,48
BNNAT_08	24,0	798,0	0,49
BNNAT_09	27,2	834,4	0,41
BNNAT_10	17,1	765,2	0,43
Média BNNAT	24,4	821,3	0,51
Desvio padrão BNNAT	1,4	19,0	0,08
BNCA25_01	21,9	782,4	0,50
BNCA25_02	26,8	820,8	0,51
BNCA25_03	24,7	802,0	0,53
BNCA25_04	24,5	760,4	0,49
BNCA25_05	23,1	806,4	0,45
BNCA25_06	23,1	764,8	0,53
BNCA25_07	25,0	783,6	0,52
BNCA25_08	26,0	829,2	0,50
BNCA25_09	24,6	802,4	0,49

Amostra	Tensão a 100 % de Alongamento (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100 % de Alongamento (Mpa)
BNCA25_10	25,9	779,6	0,46
Média BNCA25	24,6	793,2	0,50
Desvio padrão BNCA25	1,5	22,8	0,03
BNCA50_01	24,2	716,0	0,56
BNCA50_02	22,2	813,6	0,47
BNCA50_03	23,2	799,6	0,41
BNCA50_04	22,6	816,0	0,45
BNCA50_05	21,7	768,4	0,48
BNCA50_06	23,1	869,2	0,45
BNCA50_07	21,6	773,6	0,50
BNCA50_08	21,4	750,4	0,47
BNCA50_09	23,1	747,2	0,54
BNCA50_10	25,4	825,6	0,51
Média BNCA50	22,9	788,0	0,48
Desvio padrão BNCA50	1,2	45,3	0,04
BNNA25_01	23,4	748,0	0,59
BNNA25_02	23,3	740,8	0,56
BNNA25_03	25,5	741,6	0,57
BNNA25_04	25,9	761,2	0,61
BNNA25_05	27,5	724,4	0,61
BNNA25_06	22,8	739,6	0,59
BNNA25_07	23,0	716,8	0,57
BNNA25_08	23,5	725,6	0,62
BNNA25_09	20,4	720,8	0,59
BNNA25_10	29,7	742,0	0,55
Média BNNA25	24,6	736,9	0,59
Desvio padrão BNNA25	1,7	15,5	0,02
BNNA50_01	26,5	774,8	0,59
BNNA50_02	24,8	756,8	0,59
BNNA50_03	23,1	756,8	0,56
BNNA50_04	24,4	784,0	0,54
BNNA50_05	28,4	776,0	0,59
BNNA50_06	26,7	723,2	0,55
BNNA50_07	25,2	718,0	0,57
BNNA50_08	24,0	729,2	0,57
BNNA50_09	27,1	746,0	0,53
BNNA50_10	26,0	754,0	0,51
Média BNNA50	25,9	751,3	0,56

Amostra	Tensão a 100 % de Alongamento (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100 % de Alongamento (Mpa)
Desvio padrão BNNA50	1,4	24,2	0,03
BNORG25_01	34,8	723,6	0,85
BNORG25_02	31,5	657,6	0,87
BNORG25_03	30,1	654,4	0,83
BNORG25_04	31,7	661,2	0,85
BNORG25_05	28,4	635,6	0,86
BNORG25_06	30,2	650,4	0,85
BNORG25_07	32,3	641,2	0,86
BNORG25_08	31,7	692,8	0,82
BNORG25_09	29,6	659,6	0,86
BNORG25_10	32,2	706,8	0,82
Média BNORG25	31,3	668,3	0,85
Desvio padrão BNORG25	1,8	29,2	0,02
BNORG50_01	29,4	618,0	1,02
BNORG50_02	31,6	618,0	1,04
BNORG50_03	32,7	656,0	1,10
BNORG50_04	32,9	656,8	1,09
BNORG50_05	29,9	632,0	1,10
BNORG50_06	33,5	697,6	1,10
BNORG50_07	33,8	668,8	1,07
BNORG50_08	34,2	649,2	1,20
BNORG50_09	32,6	609,2	1,12
BNORG50_10	32,7	754,8	1,06
Média BNORG50	32,0	644,6	1,08
Desvio padrão BNORG50	1,6	30,5	0,03