



**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-graduação em**  
**Ciência e Engenharia de Materiais**  
**Campus I – Campina Grande - Paraíba**

# **“OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILAS ORGANOFÍLICAS/BORRACHA”**

**Adriana Almeida Silva**

**Campina Grande – PB**  
**Setembro - 2006**

---

**Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Programa de Pós-graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais  
Campus I – Campina Grande - Paraíba**

**Adriana Almeida Silva**

**“OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS  
ARGILAS ORGANOFÍLICAS/BORRACHA”**

---

**Campina Grande – PB**

**Setembro - 2006**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586o  
2006      Silva, Adriana Almeida  
            Obtenção de nanocompósitos argilas organofílicas/borracha/ Adriana  
Almeida Silva. — Campina Grande, 2006.  
            118f. il.

Referências.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Lisiane Navarro de Lima Santana e Francisco Rolando  
Valenzuela-Díaz.

1— Argila organofílica 2— Nanocompósitos 3- Borracha Natural 1—  
Título

CDU 678.7:661.184.2

# **OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILAS ORGANOFÍLICAS/BORRACHA**

**Adriana Almeida Silva**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

**Área de concentração:** Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais

**Linha de Pesquisa:** Materiais Cerâmicos Tradicionais

**Orientadores:** Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana  
Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz

**Campina Grande – PB**

**Setembro - 2006**

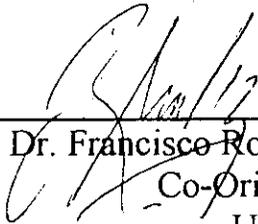
# OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILAS ORGANOFÍLICAS/BORRACHA

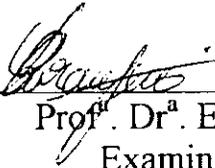
**Adriana Almeida Silva**

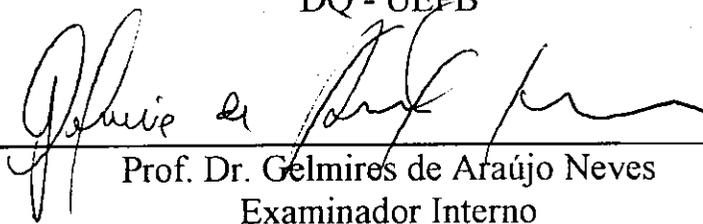
Dissertação defendida e aprovada em 06/09/2006, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores.



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Lisiane Navarro de Lima Santana  
Orientadora  
UAEMa – UFCG

  
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz  
Co-Orientador  
USP

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edilane Laranjeira  
Examinador Externo  
DQ - UEPB

  
Prof. Dr. Gelmiros de Araújo Neves  
Examinador Interno  
UAEMa – UFCG

Campina Grande – PB  
Setembro de 2006

A Deus pelo equilíbrio e força;

Às pessoas que dão razão à minha existência:

meu pai , minha mãe, aos meus irmãos, Nivson e  
a todos os membros da minha família.

Dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

Principalmente a Deus, pelo equilíbrio, pelo amparo, pela saúde e principalmente pela capacitação que me deste para vencer todos os obstáculos. Obrigada Senhor, porque tu és fiel! Toda honra e toda glória seja dada a ti, somente a ti!

Em especial, aos meus queridos pais (Egídio e Miriam), meus amados irmãos (Adriano e Alisson), meus avós (José Pedro e Inácia; José Egídio e Maria do Karmo), tios, primos e Zilma que sempre acreditaram no meu potencial e por me estimularem sempre nos momentos mais difíceis. Agradeço, acima de tudo pelo amor, estímulo, paciência, apoio incondicional que todos vocês sempre me deram... Amo muito todos vocês!

A Nivson, meu querido e amado namorado, agradeço pela dedicação, paciência, pelo carinho e apoio incondicional em todas as fases da minha vida.

Aos professores/orientadores/colaboradores Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz, Dr. Hélio Wiebeck e Dra. Meiry Gláucia F. Rodrigues, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação competente, espírito científico, pelo estímulo, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, análise e revisão do texto, bem como, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa dissertação e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira acadêmica.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, pelo repasse de conhecimentos necessários para conclusão desta.

Ao professor Dr. Pérsio de Souza Santos pelos valorosos ensinamentos sobre nanotecnologia em alguns momentos de conversa em sua sala.

A secretária da pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Márcia, pela total atenção desde do início do curso.

Aos membros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais integrantes do LPMSol (Laboratório de Matérias – Primas Particuladas e Sólidos Não – Metálicos) da EPUSP (Escola Politécnica de São Paulo) que gentilmente colaboraram para as análises de microscopia eletrônica de varredura e

espectroscopia por dispersão de energia. Em especial aos técnicos :Valquíria e Wilson e aos amigos do laboratório de análises da EPUSP: Alfredo, Kleber, Ricardo, Shirley, Marilda, Carol, Kelly, Alexandre, Nelson, Nathascha, Filipe, Nilton, Socorro e Fábio Éper, que facilitaram e colaboraram na realização da parte experimental desta dissertação.

A todos meus colegas de pós-graduação e graduação da UFCG: Alfredina, Marina, Jaqueline, Railda, Cassandra, Roberto, Heber, Delane, Itamara, Ramon, J., Renata, Elisângela, Kika, Héber, Klebson, Guevson, Edlúcio, Lamarck meus sinceros agradecimentos pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões, pela amizade e pelo companheirismo.

A minha grande e querida amiga de todas as horas: Kaline, agradeço pela fidelidade, eterna amizade, pelo companheirismo, pela dedicação, paciência, pelo incentivo, pela força e pela importante ajuda para conclusão dessa dissertação. A amizade é algo raro, é um presente de Deus! E eu dou glórias a Deus porque hoje tenho um amiga verdadeira como você!

A minha querida amiga Socorro que me ajudou de uma forma tão especial no período que estive na EPUSP. Obrigada por ter ido almoçar comigo todos os dias, por cuidar tão bem de mim dentro daquela universidade, pelos conselhos preciosos durante os momentos difíceis, enfim, agradeço-lhe de coração pelo seu amor e amizade. " Amigas para sempre é o que nós iremos ser..."

A minha amada Apóstola Rivanda e aos pastores (Bezerra, Daniel, Ana, Eneide e Rosene) da igreja INSEJEC (Igreja Nacional do Senhor Jesus Cristo), agradeço pela cobertura espiritual, orações, intercessões e acima de tudo por me fazerem compreender que Deus é quem está no controle da minha vida e que tudo só ocorre quando ele quer e da forma que ele quer, por isso temos que aprender a confiar na sua soberania. Para mim hoje não há nada mais importante do está servindo ao Senhor de todo meu coração. Obrigada Senhor, porque tu colocaste essas pessoas tão abençoadas para cuidar de mim!

Aos meus amados Samuel, Gabriel, Pastor Yudi e Geisa que mesmos distantes não se cansam de orar por mim e por todos da minha família. Agradeço pelo amor e por toda alegria que trouxeram para minha vida. Vocês sempre serão especiais no meu coração!

Às minhas queridas e amadas irmãs em Cristo: Germana, Magda, Aline, Valbamar, Vanessa, Andezza, Mariana ,Gabriela, Eveline, Larissa, Genifer, Fabiana,

Patrícia e Rosanea agradeço pelo amor e pelas orações. A Jacinta, Luciene, Branca, Zildete, Rejane , agradeço pelas interseções para a conclusão do mesmo.

A todas as moças que fazem parte da célula "As Queridas do Senhor", agradeço pela simplicidade dos seus corações, pelo apoio e pela verdadeira amizade.

A todos os meus amados alunos de reforço, que mesmo reclamando da minha falta de tempo para eles, devido as minhas inúmeras atividades, permaneceram sempre fieis e ao meu lado, incentivando, apoiando-me em todos os momentos difíceis e torcendo pela minha vitória.

A todos que me acolheram em São Paulo: Rosa, Maninha, Madrinha, Blanca, Margarethi, Peu, Alzira, Duda, Vanessa, Andréia, Dú, Margarida, Stephane e Lara agradeço pelo amor e carinho com o qual vocês me receberam.

À empresa Dolomil Industrial Ltda, nas pessoas do Sr.Marcelo Arruda, Sra. Rose Arruda, Sr. Renato Lago e Sr. George Arruda, que gentilmente nos forneceu as matérias-primas (argilas esmectíticas naturais e comerciais) para realização dessa dissertação, contribuindo de forma direta para o desenvolvimento da pesquisa no Brasil.

À Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda , pela possibilidade de desenvolver parte da etapa experimental dessa dissertação em suas instalações.

A todos que de alguma forma contribuíram na execução desta dissertação.

## **“Tudo posso naquele que me fortalece...”**

### **Filipenses 4:13**

*Essa foi a frase que Deus colocou no meu coração porque ele sabia o quanto seria difícil o caminho que eu teria que percorrer para chegar a conclusão desta dissertação. Então, crendo no seu infinito amor eu sabia que Ele iria me conduzir por todas essas etapas, mostrando-me quais os ensinamentos que eu deveria guardar após ter passado por todas essas experiências.*

*Ao passar por todas essas etapas eu pude perceber a soberania e a fidelidade de Deus sobre a minha vida, pude perceber também que : não há tristeza que Deus não a transforme em alegria; não há dificuldade, que Deus não a transforme em facilidade e não há obstáculos, que Deus não nos ajude a superá-los e transformá-los e em Vitória. Quando temos Deus em nossa vida, nos fortalecendo e nos guiando, podemos atingir e conquistar todos os nossos objetivos, porque Deus é o nosso pai, Ele é dono do ouro e da prata e não há nada que seja difícil ou impossível quando nós o deixamos governar a nossa vida. Creia nessa minha experiência e abra no seu coração um espaço para que Deus possa entrar e agir na sua vida, assim como ele fez comigo... Que você prove dos milagres e do sobrenatural de Deus.*

*Obrigada Pai, porque mesmo mediante à tantas circunstâncias dentro de mim estava a convicção que eu conseguira chegar ao fim desta caminhada com êxito, para que todos pudessem crer que o MEU DEUS É UM DEUS DO IMPOSSÍVEL e que Ele jamais deixa de cumprir as promessas que um dia fez aos seus filhos...Eu cri que podia e tu me deste a força e a capacitação para chegar ao término desta batalha...TÚ ÉS FIEL SENHOR...*

## RESUMO

As argilas organofílicas possuem um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, dentre elas podemos citar: como cargas de reforço em matrizes poliméricas, formando uma nova classe de materiais, que possuem um enorme potencial de uso e estão sendo foco de inúmeras pesquisas. As borrachas vulcanizadas são normalmente carregadas com negro de fumo, o qual proporciona um efeito de reforço às mesmas. O negro de fumo proporciona cor escura a borracha, além de gerar sérios problemas de poluição ao meio ambiente. Esta pesquisa busca desenvolver novos agentes de reforço (argilas organofílicas) para substituir o negro de fumo na borracha. Para tal finalidade, foram transformadas em organofílicas argilas esmectíticas nacionais, oriundas do município de Boa-Vista (PB) e utilizou-se um sal quaternário de amônio comercial brasileiro denominado: cloreto de hexadecil trimetil amônio (GENAMIN-CTAC50). Também foi realizado um estudo com uma amostra de argila organofílica comercial importada visando fazer uma análise comparativa de suas propriedades com argilas organofílicas preparadas em laboratório. Os materiais em estudo foram caracterizados tanto físico-quimicamente quanto mecanicamente. Os resultados obtidos confirmam que houve a formação de sistemas de nanocompósitos argila organofílica/borracha natural com evidências de estrutura esfoliada e que estes apresentaram notáveis melhorias de propriedades mecânicas da borracha quando comparados com a borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo.

Palavras-chave: nanocompósito, argila organofílica, borracha, negro de fumo.

## ABSTRACT

The organophilic clays have a great number of applications in the several technological areas such as reinforcement filler in polymeric matrix, which produces a new class of materials presenting a high potential to be used and it has been the aim of several researches. Vulcanized rubbers are normally filled with carbon black that improves mechanical strength. The carbon black, responsible for the black color of rubber, is obtained from petroleum and is also a serious environmental subject due to pollution caused by its use. The aim of the present research is to focus the attention for the development of reinforcement agents by organophilic clays, to substitute the black carbon in the rubber. For such purpose, national smectites from Boa Vista city, Paraiba, Brazil were modified to obtain organophilic clays. For this modification it was used a commercial Brazilian quaternary ammonium salt named: trimethyl hexadecyl ammonium chloride. It was also performed a study with an imported organophilic clay to compare with the organophilic clay prepared in laboratory. The samples were submitted to a physical-chemistry and mechanical characterization. The results confirm the formation of organophilic clay/rubber nanocomposites system and these materials presented better mechanical properties when compared to the rubber filled with the same amount of carbon black .

Key-word: nanocomposites, organophilic clay, rubber, carbon black.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da estrutura cristalina do argilomineral esmectítico. ....	26
Figura 2.2: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas. ....	26
Figura 2.3: Alguns cátions de sais quaternários de amônio. ....	30
Figura 2.4: Esmectitas que incham em água são transformadas em organofílicas por meio de reações de troca catiônica com sais quaternários de amônio. ....	31
Figura 2.5: Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis das argilas por estes sais. ....	32
Figura 2.6: Esquema ilustrativo da estrutura da borracha natural. ....	35
Figura 2.7: Ilustração do processamento de obtenção dos nanocompósitos. ....	44
Figura 2.8: Representação esquemática das possíveis estruturas, obtidas após a síntese de nanocompósitos silicato/polímero. ....	45
Figura 2.9: Representação esquemática para os padrões de Raios-X esperados para várias estruturas híbridas. ....	47
Figura 3.1: Amostras da argila esmectítica não modificada Chocobofe: (a) na forma bruta e (b) na forma moída (#200). ....	55
Figura 3.2: Amostras da argila esmectítica comercial sódica Fluid Gel. ....	55
Figura 3.3: Amostras da argila esmectítica organofílica comercial importada Cloisite 30B. ....	57
Figura 3.4: Estrutura química do Sal GENAMIN-CTAC50. ....	58
Figura 3.5: Amostras da borracha natural. ....	59
Figura 3.6: Fluxograma de preparação de argilas organofílicas utilizando argilas não modificadas. ....	61
Figura 3.7: Fluxograma de preparação de argilas organofílicas utilizando argila comercial. ....	62
Figura 3.8: Dispersões antes e após a troca catiônica pelo sal quaternário de amônio. ....	63
Figura 3.9: Amostra de borracha natural. ....	66
Figura 3.10: Esquema ilustrativo do processo de preparação das mantas. ....	67
Figura 3.11: (a) Manta antes da vulcanização e (b) Manta após vulcanização. ....	68
Figura 3.12: Corpos de prova. ....	68
Figura 4.1: Difratoograma da argila CB. ....	74
Figura 4.2: Difratoograma da argila FG. ....	74

Figura 4.3: Espectroscopia na região do infravermelho das argilas CB e FG.....	75
Figura 4.4: Micrografia da argila esmectítica CB com um aumento 1000X (a barra corresponde a 50µm).....	77
Figura 4.5: Micrografias da argila esmectítica FG com um aumento 1000X (barra corresponde a 50µm).....	77
Figura 4.6: Espectroscopia por dispersão energia da argila esmectítica CB.....	78
Figura 4.7: Espectroscopia por dispersão de energia da argila esmectítica FG.....	79
Figura 4.8: Difratoograma da argila organofílica CBO.....	80
Figura 4.9: Difratoograma da argila organofílica FGO.....	80
Figura 4. 10: Difratoograma da argila organofílica comercial importada C30B.....	81
Figura 4. 11: Análises conjuntas dos DRX de todas as argilas estudadas.....	82
Figura 4. 12: Espectroscopia na região do infravermelho das argilas CBO, FGO e C30B.....	83
Figura 4.13: Micrografia da argila esmectítica CBO com um aumento 1000X (A barra corresponde a 50µm).....	84
Figura 4.14: Micrografia da argila esmectítica FGO com um aumento 1000X (A barra corresponde a 50µm).....	85
Figura 4.15: Micrografia da argila organofílica comercial importada C30B com um aumento 1000X (a barra corresponde a 50µm).....	86
Figura 4. 16: Espectroscopia por dispersão de energia da argila CBO.....	87
Figura 4. 17: Espectroscopia por dispersão de energia da argila FGO.....	88
Figura 4. 18: Espectroscopia por dispersão de energia da argila C30B.....	88
Figura 4. 19: Resistência à tração dos sistemas estudados (a) Resultados das amostras estudadas ; (b) Resultados obtidos por Arroyo (2003).....	92
Figura 4. 20: Alongamento na ruptura dos sistemas estudados. (a) Resultados das amostras estudadas ; (b) Resultados obtidos por Arroyo (2003).....	94
Figura 4. 21: Dureza dos sistemas estudados. (a) Resultados das amostras estudadas ; (b) Resultados obtidos por Arroyo.....	96
Figura 4.22: Densidade dos sistemas estudados. (a) Resultados das amostras estudadas; (b) Resultados obtidos por Arroyo.....	98
Figura 4.23: Difratoogramas de raios-X dos sistemas estudados (intervalo 2 θ entre 3 e 30°).....	100

Figura 4. 24: Difratoigramas de raios-X dos sistemas estudados (intervalo do ângulo  $2\theta$  entre 2 e  $10^\circ$ ).....

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: Formulações estudadas.....	64
Tabela 4. 1: Composição química das amostras de argilas estudadas.....	72
Tabela 4. 2: Valores para as absorções características.....	76
Tabela 4. 3: Diâmetro médio dos aglomerados das argilas CB e FG estudadas contados a partir do programa MOCHA da Jandell (analisador de imagens).....	78
Tabela 4. 4: Variação das distâncias basais ( $d_{001}$ ) das argilas estudadas.....	82
Tabela 4. 5: Variação das dimensões dos aglomerados das argilas naturais e organofílicas contados a partir do programa MOCHA da Jandell (analisador de imagens).....	86
Tabela 4. 6: Propriedades mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica/borracha e negro de fumo/borracha.....	90
Tabela 4. 7: Propriedades mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica/borracha e negro de fumo/borracha obtidos por Arroyo (2003).....	91

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2. 1: Empresas beneficiadoras de esmectitas na Paraíba.....	29
Quadro 3.1: Breve descrição das amostras de argilas esmectíticas fornecidas pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda.....	56
Quadro 3. 2: Breve descrição da amostra de borracha natural.....	59

## SIMBOLOGIA

Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
BENTONISA	Bentonisa do Nordeste S/A
BUN	Bentonit União Nordeste Ltda
CB	Argila Chocobofo
CBO	Argila Organofílica Chocobofo
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CNBR	Borracha (Carboxilato de Acrilonitrila Butadieno)
CPC	Cloreto de Cetil Piridina
CT	Cátions Trocáveis
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
CTGás	Centro de Tecnologia do Gás
C30B	Argila Closite 30B
$d_{001}$	Distância Interplanar Basal
DDA	Cloreto de Dodecilamônio
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOLOMIL	Dolomita Minérios
DRX	Difração de Raios-X
DRESCON	Produtos de Perfuração
E	Esmectita
EBM	Empresa Beneficiadora de Minérios
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ENR	Borracha Natural Epoxizada
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FG	Argila Fluid Gel
FGO	Argila Organofílica Fluid Gel
FRX	Fluorescência de Raios-X

INPAL	Empresa Fabricante de Argila Organofílica
IV	Infravermelho
LMP SOL	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
MBTS	Disulfeto de Benzotiasil
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIBRA	Minérios Brasileiros
MMT	Argila Montmorilonita
MPL	Minérios de Pedra Lavrada
NERCON	Empresa Beneficiadora de Minérios
NBR	Borracha (Nitrila Butadieno)
NF	Negro de Fumo
NR	Borracha Natural
PBT	Poli(tereftalato) de Butileno
Pcr	Partes por Cem Partes de Resina
PE	Polietileno
PEGNOR	Pegmatito do Nordeste Ltda
PEBA	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEO	Poli(Óxido Etileno)
PET	Polietileno Tereftalato
PLNS	Nanocompósito Polímero/Silicato Laminado
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
Q	Quartzo
QUATs	Cátions Quaternários de Amônio
TMTD	Disulfeto de Tetrametilurama
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1.0 INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1 Objetivo Geral	23
1.2 Objetivos Específicos	23
1.3 Organização do trabalho	24
<b>2.0 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Argilas esmectíticas</b>	<b>25</b>
2.1.1 Importância dos cátions trocáveis nas argilas esmectíticas	27
2.1.2 Ocorrência das argilas esmectíticas	28
<b>2.2 Sais quaternários de amônio</b>	<b>29</b>
<b>2.3 Argilas organofílicas</b>	<b>30</b>
2.3.1 Emprego industrial das argilas organofílica	33
<b>2.4 Borracha</b>	<b>34</b>
2.4.1 Definição, origem e aplicação da borracha	34
2.4.2 Vulcanização da borracha	36
<b>2.5 Nanocompósitos</b>	<b>40</b>
2.5.1 Nanocompósitos silicato/polímero	43
2.5.1.1 Classificação dos nanocompósitos silicato/polímero	45
2.5.2 Técnicas de caracterização utilizadas para a identificação de nanocompósitos	47
2.5.3 Nanocompósitos argila organofílica/borracha	49
2.5.3.1 Alguns estudos de nanocompósitos	50
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>54</b>
<b>3.1 Materiais</b>	<b>54</b>
3.1.1 Argilas esmectíticas	54
3.1.1.1 Argilas esmectíticas nacionais	54
3.1.2 Argila esmectítica organofílica	56
3.1.2.1 Argila esmectítica organofílica preparada em laboratório	56
3.1.2.2 Argila esmectítica organofílica comercial importada	57
3.1.3 Sal quaternário	58

3.1.4 Borracha natural	58
<b>3.2 Métodos</b>	<b>59</b>
3.2.1 Etapa 1: Preparação das argilas organofílicas	60
3.2.2 Etapa 2: Formulações estudadas	64
3.2.2.1 Método de preparação dos corpos de prova (argila organofílica/borracha natural)	66
3.2.3 Etapa 3: Caracterização das argilas e dos prováveis nanocompósitos	68
3.2.3.1 Caracterização das amostras de argila	69
3.2.3.2 Caracterização dos prováveis nanocompósitos	69
3.2.3.3 Técnicas de caracterização	69
<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>72</b>
<b>4.1 Caracterização das matérias-primas</b>	<b>72</b>
4.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)	72
4.1.2 Difração de raios-X (DRX)	73
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	75
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.1.5 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	78
<b>4.2 Caracterização das argilas organofílicas</b>	<b>79</b>
4.2.1 Difração de raios-X (DRX)	79
4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	83
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	84
4.2.4 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	87
<b>4.3 Caracterização dos compósitos</b>	<b>89</b>
4.3.1 Propriedades mecânicas	89
4.3.2 Difração de raios-X (DRX)	99
<b>5.0 CONCLUSÕES</b>	<b>103</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>105</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>106</b>
-----------------------------------	------------

<b>ANEXOS</b>	<b>112</b>
---------------	------------

Anexo 01: Subdivisão natural do grupo das esmectitas	113
--	-----

Anexo 02: Ativadores e suas características	114
---	-----

Anexo 03: Aceleradores e suas características	115
---	-----

Anexo 04: O Banox H e suas principais características	116
---	-----

Anexo 05: O negro de fumo e suas características	117
--	-----

Anexo 06: especificações da argila organofílica Cloisite 30B	118
--	-----

## 1.0 INTRODUÇÃO

De acordo com Sharmasarkar *et. al.* (2000), as argilas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de bentonitas sódicas (altamente hidrofílica) com a adição de sais quaternários de amônio, contendo ao menos uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono, em uma dispersão aquosa. Nestas dispersões aquosas as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, no maior grau possível, separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão torná-las organofílicas (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

Nanocompósitos são materiais que se encontram sob intensa pesquisa a nível mundial devido ao fato de possuírem um amplo potencial de uso, principalmente nas indústrias automobilística e de embalagens (MOREIRA, 2004).

Enquanto os compósitos poliméricos convencionais, contendo cargas minerais, são baseados em dispersões micrométricas, os nanocompósitos silicato/polímero possuem partículas minerais com ao menos uma dimensão de ordem nanométrica. E devido às espessuras das lamelas dos argilominerais terem dimensões nanométricas, ao estarem separadas por material polimérico, nos nanocompósitos, é possível verificar os efeitos sinérgicos quanto às propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas, quando comparadas com os polímeros puros ou os compósitos micrométricos convencionais (KOJIMA *et. al.*, 1993).

Considerando ainda que, as borrachas vulcanizadas são normalmente reforçadas com negro de fumo (CAPONEIRO, 2002), e tendo em vista que este provém do petróleo e propicia, portanto a cor preta à borracha, além de gerar sérios problemas de poluição ao meio ambiente, é que pesquisadores têm focado atenção no desenvolvimento de novos agentes de reforço para substituir o negro de fumo (ARROYO *et. al.*, 2003). A sílica precipitada, assim como algumas argilas tais como caulins e sepiolitas têm sido estudados como cargas, porém as propriedades de reforço têm-se mostrado inferiores às obtidas com negro de fumo. A explicação para esse fato deve-se ao caráter inorgânico desses materiais, incompatível com as matrizes poliméricas. Poucos estudos foram realizados utilizando argilas organofílicas como cargas em borrachas. ARROYO *et. al.* (2003), realizaram estudos envolvendo uma esmectita modificada com sal quaternário de amônio e uma borracha natural e obtiveram nanocompósitos argila/borracha com notáveis

melhorias nas propriedades mecânicas da borracha vulcanizada quando comparada com a borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo.

Assim, quanto ao aspecto tecnológico, essa pesquisa possui alta relevância dado existirem poucos estudos, a nível mundial, sobre a obtenção de nanocompósitos argilas esmectíticas organofílicas /borrachas.

Além disso, outro fator motivante que deve ser ressaltado no desenvolvimento desta pesquisa é que o Brasil consome grande quantidade de borrachas, sendo que uma parte considerável é vulcanizada. Caso haja um determinado grau de substituição do negro de fumo por argilas organofílicas, por exemplo, na indústria de pneus, isso poderá proporcionar a essas indústrias ganhos importantes no custo/tempo de vida das peças. Essa medida também seria importante do ponto de vista ecológico dado que os pneus teriam uma vida mais longa (o que diminuiria a quantidade de peças descartadas) e também se estaria substituindo um produto derivado do petróleo (negro de fumo) com alto potencial de poluição, por um silicato, muito mais amigável do ponto de vista ecológico.

Nesta pesquisa, a argila organofílica foi empregada como carga reforçante e substituiu o negro de fumo, que vem sendo utilizado como carga nas borrachas vulcanizadas. Para esta finalidade foram preparadas argilas organofílicas, a partir de argilas nacionais, bem como, foi utilizada uma amostra de argila organofílica comercial importada como material de comparação. A matriz polimérica foi uma amostra comercial de borracha natural. As argilas não modificadas e as argilas modificadas organicamente foram caracterizadas por: Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). Os prováveis nanocompósitos foram caracterizados por: Difração de Raios-X (DRX) e Ensaio Mecânicos.

## 1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi obter nanocompósitos de argilas esmectíticas organofílicas/borracha natural, visando substituição ao negro de fumo, que vem sendo utilizado como carga na borracha vulcanizada.

## 1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar as argilas (não modificadas: Chocobofo, e comercial sódica: Fluid Gel) através de técnicas de: FRX , DRX , IV , MEV e EDS.
- Preparar e caracterizar argilas organofílicas através de técnicas de: DRX , IV , MEV e EDS, partindo-se da argila esmectítica não modificada: Chocobofo (policatiônica) e da argila esmectítica comercial sódica: Fluid Gel.
- Caracterizar através de técnicas de: DRX, IV, MEV e EDS, a argila organofílica comercial importada: Cloisite 30B.
- Elaborar formulações dos possíveis nanocompósitos, baseadas no trabalho de Arroyo, para possibilitar a conformação de mantas, utilizando uma amostra comercial brasileira de borracha natural e argilas não modificadas e modificadas organicamente (em laboratório e comercial importada).
- Realizar vulcanização das mantas citadas acima, obtendo-se a partir das mesma corpos de prova para a realização de diversos ensaios (microestruturais e mecânicos) ;
- Caracterizar os materiais obtidos através de técnicas de: DRX e ensaios mecânicos.

### 1.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho está organizado em 5 capítulos.

No Capítulo 1 é apresentada a introdução, descrevendo a justificativa para a realização desta pesquisa, bem como os seus objetivos geral e específicos. E é apresentada, também, a organização do trabalho descrevendo o conteúdo dos seus diversos capítulos.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão da literatura, onde se discorre brevemente sobre os temas relevantes para a pesquisa em questão (argilas esmectíticas, argilas organofílicas, borrachas e nanocompósitos argila organofílica/polímeros).

No Capítulo 3, estão descritos os materiais e a metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização mineralógica da argila não modificada (sem tratamento) Chocobofe, e da argila comercial sódica Fluid Gel, bem como, são abordados e discutidos os resultados para as amostras organofilizadas em laboratório: Chocobofe organofílica e Fluid Gel organofílica. Os resultados para a amostra de argila organofílica comercial importada Cloisite 30B. Por fim, são discutidos os resultados dos ensaios de caracterização dos compósitos obtidos a partir dos sistemas argilas organofílicas/borracha.

Logo em seguida encontram-se apresentadas às conclusões da pesquisa (Capítulo 5), onde são destacados os resultados mais relevantes confrontando-os com os objetivos propostos e os resultados alcançados, as sugestões para trabalhos futuros, referências bibliográficas e anexos.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo encontra-se detalhada a revisão da literatura que abordará algumas definições relevantes ao tema em estudo.

### 2.1 Argilas Esmectíticas

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. As argilas são rochas constituídas por argilominerais e por minerais acessórios. Quimicamente os argilominerais são formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Caulins, bentonitas, ball-clays, argilas refratárias, flints-clays e terras fuller são tipos especiais de argilas industriais que tem definições particulares, que podem apresentar variações, quer devido ao emprego tecnológico da argila, quer devido à origem geológica ou à composição mineralógica da argila (SOUZA SANTOS, 1992).

O grupo de argilas com maior variedade de empregos industriais é o das bentonitas (argilas esmectíticas), por causa das suas interessantes propriedades físico-químicas. Dos argilominerais esmectíticos, a montmorilonita é o mais abundante.

Os argilominerais do grupo das esmectitas (antigo grupo das montmorilonitas) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica (chamadas de camadas 2:1), unidas entre si por oxigénios comuns as folhas. As folhas são continuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhados umas sobre as outras com maior ou menor ordem segundo o tipo de argilomineral esmectítico (Figuras 2.1 e 2.2). As camadas 2:1 estão ligadas frouxamente entre si e moléculas de água podem penetrar entre elas, separando-as e podendo as deixar livres (quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40,0Å) (RAY & OKAMOTO, 2003).

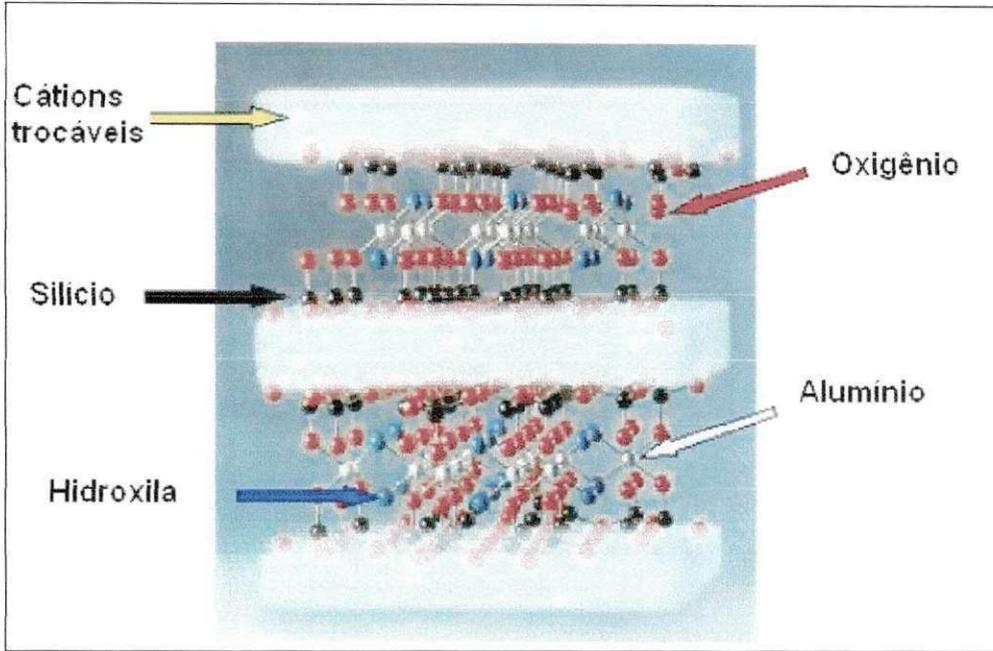


Figura 2.1: Esquema da estrutura cristalina do argilomineral esmectítico.  
 Fonte: Adaptada do Catálogo da Süd Chemie AG.

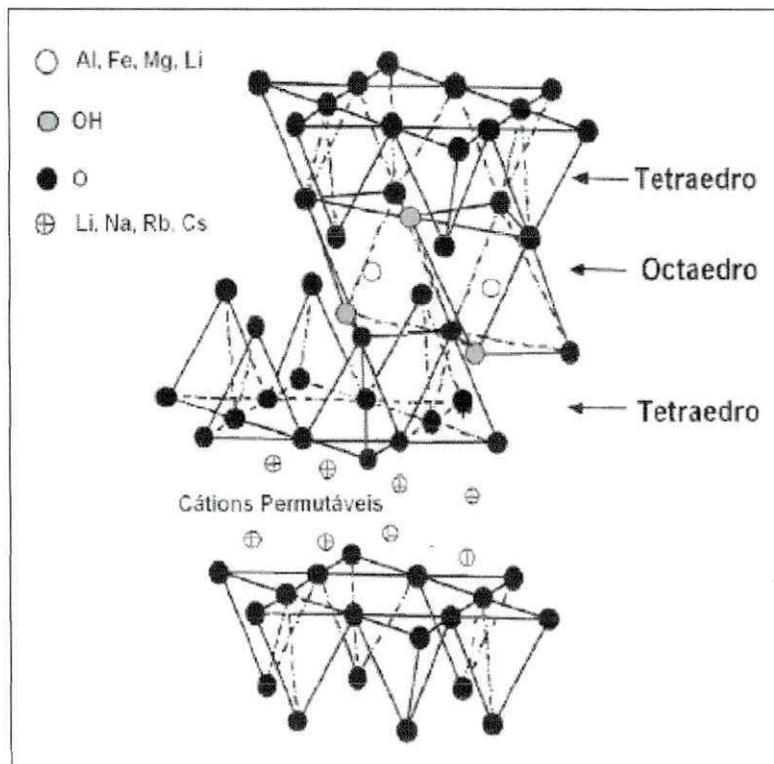


Figura 2.2: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.  
 Fonte: Adaptada de Ray & Okamoto, 2003.

Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) de silício por ferro e alumínio nas posições tetraédricas e para as posições octaédricas pode ocorrer substituição do alumínio por ferro e magnésio, isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas (das seis posições por cela unitária) podem ser preenchidas (formas trioctaédricas: saponita, sauconita e hectorita), ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas: montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita). Dadas estas substituições as camadas 2:1 ficam desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária; deficiência essa que é equilibrada por cátions hidratados entre as camadas estruturais, principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (SILVA *et. al.*, 2001 e GRIM, 1978). No Anexo 1, estão apresentadas a subdivisão natural do argilomineral do grupo da esmectita: esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas (SOUZA SANTOS, 1992).

### 2.1.1 Importância dos Cátions Trocáveis nas Argilas Esmectíticas

Em suspensões aquosas, os cátions interlamelares da argila podem permutar com os íons da solução, estes íons são então chamados de cátions trocáveis (CT). A quantidade de cátions adsorvidos à argila é expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC) (VAN OLPHEN, 1977).

A CTC e os CT são importantes propriedades das argilas esmectíticas, já que influem poderosamente nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas (REIS, 2004). Logo, os cátions trocáveis dos argilominerais constituem as variáveis mais importantes para a determinação das propriedades de interesse industrial das esmectitas.

As argilas podem ser chamadas de homoiônicas ou monocatiônicas quando um único tipo de cátion constitui a maior parte dos cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) e heterocatiônicas ou policatiônicas quando há diferentes proporções significativas dos vários cátions. As esmectitas mais frequentes são: (a) homocatiônica em sódio (por exemplo, esmectitas de Wyoming, EUA), (b) homocatiônica em cálcio (por exemplo, as esmectitas de Mississipi, EUA), (c)

policatiônicas (a maioria das ocorrências, como é o caso das esmectitas brasileiras encontradas no município de Boa Vista, Paraíba) (FRANCO, 2003).

As esmectitas sódicas são usadas como componentes tixotrópicos de fluidos para perfuração de poços de petróleo e água (WRIGHT, 1992), ligantes para areias para moldes de fundição de peças metálicas (BOLGER, 1996), ligantes para minérios de ferro e manganês (WRIGHT, 1992), granulados para disposição de rejeitos de animais domésticos (O'DRISCOLL, 1992), impermeabilização de lagos e disposição de materiais tóxicos (HARRIES-REES, 1993), matéria-prima para argilas organofílicas (RECK, 2000), componentes de rações animais (SAEED, 1996) e mais uma centena de usos menores.

As esmectitas cálcicas e as policatiônicas são usadas principalmente como ligantes em areias de fundição, para obtenção de esmectitas que incham em água; por meio de reação química de troca catiônica com carbonato de sódio (SOUZA SANTOS, 1992) e para obtenção de argilas ativadas com ácidos inorgânicos, para a produção industrial de argilas para descoramento de óleos (SANTAREM, 1993).

Industrialmente se efetuam diversos tipos de trocas catiônicas. Assim, no Brasil e em outros países que não dispõem de esmectitas naturalmente sódicas, se efetuam trocas catiônicas por sódio (VALENZUELA-DÍAZ e SOUZA SANTOS, 1994).

### **2.1.2 Ocorrências das Argilas Esmectíticas**

As reservas de esmectitas no Brasil totalizaram, em 2004, cerca de 123 milhões de toneladas, das quais 44,4% são relativas às reservas medidas. Com relação às reservas lavráveis temos os seguintes índices: a Bahia representa cerca de 7,49%, a Paraíba chega a cerca de 8,63%, o Piauí contribui com aproximadamente 40,50%, o Paraná apresenta cerca de 24,27%, o Rio de Janeiro representa aproximadamente 7,51% e São Paulo contribui com cerca de 11,59%. Em se tratando das reservas brutas e beneficiadas temos a seguinte relação: 93,03% PB, 0,23% PI, 0,28% PR e 6,45% RJ, já para a reserva beneficiada temos: 89,50% PB, 0,10% PI e 10,40% SP (Anuário Mineral Brasileiro, 2005).

Em relação à produção interna, a Paraíba tem sido o principal Estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas de mineração, conforme ilustra o Quadro 2.1.

consumo nos EUA é maior que 40.000 t/a. A Figura 2.3 mostra as estruturas moleculares de alguns sais quaternários de amônio.

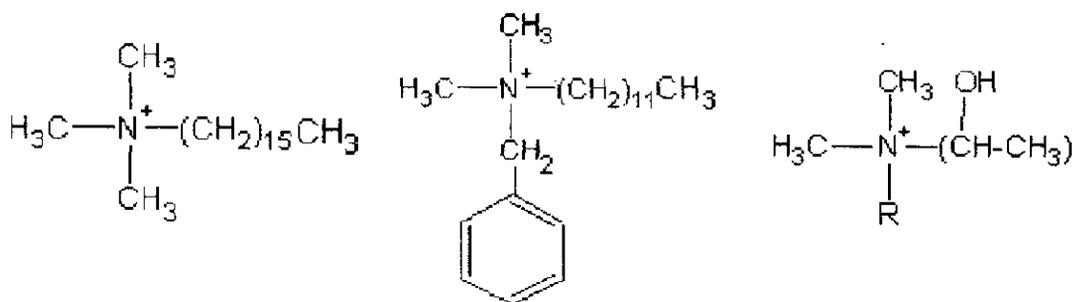


Figura 2.3: Alguns cátions de sais quaternários de amônio.

Fonte: Adaptado por Silva, 2005.

Os métodos de preparação dos sais quaternários de amônio são muitos e variados, dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes.

No Brasil, os principais fabricantes de sal quaternário de amônio são Clariant, Henkel e a Akzo (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

Os QUATS são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes; em uso doméstico, são empregados como amaciantes de tecidos “fabric softners”, como condicionadores de cabelo e como germicidas; são utilizados também em cosméticos, graxas, lubrificantes, tintas e fluidos de perfuração base óleo (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

### 2.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Segundo Grim (1978), as argilas cujos cristais estão recobertos por substâncias orgânicas são chamadas de “organic clad clays”, ou seja, argilas “encapadas” por material orgânico ou “organoargilas” (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas são geralmente incompatíveis com polímeros hidrofóbicos por causa da sua natureza hidrofílica. Visando aumentar a compatibilidade entre a argila e o polímero, as argilas são tratadas organicamente com sais quaternários de amônio, onde ocorre uma reação de troca iônica entre o sódio das montmorilonitas e o surfactante amônio do sal. A seleção do surfactante apropriado para modificação da argila é um importante fator a ser considerado durante o processo de obtenção de um nanocompósito principalmente para se obter uma excelente esfoliação. Vários

estudos sobre o efeito do surfactante na preparação do nanocompósito tem sido realizados (YANG, 2006).

A quase totalidade dos compostos “argilas + substâncias orgânicas” foram sintetizadas com esmectitas; dos argilominerais do grupo das esmectitas, a montmorilonita propriamente dita foi a mais usada. A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC (capacidade de troca de cátions) desses argilominerais, e isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas (SOUZA SANTOS, 1992).

Argilas organofílicas são aquelas “organoargilas” sintetizadas, geralmente, a partir de esmectíticas e de sais quaternários de amônio com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono. A síntese é geralmente efetuada em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas (ver Figura 2.4) (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

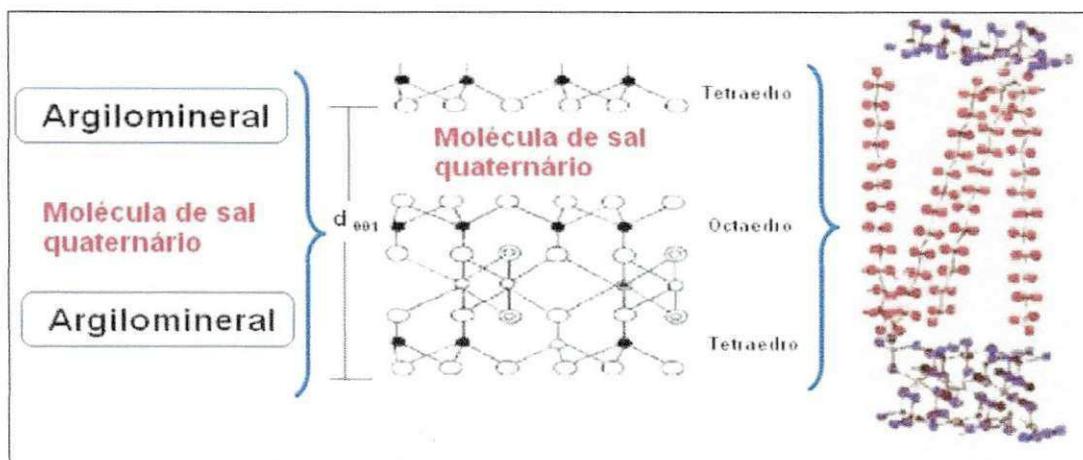


Figura 2.4: Esmectitas que incham em água são transformadas em organofílicas por meio de reações de troca catiônica com sais quaternários de amônio.

Fonte: Adaptado de Silva, 2005.

Silva (2002), Pereira (2003), José (2003) e Vianna (2005), mostraram em seus trabalhos que as argilas organofílicas são aquelas que apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Os solventes orgânicos em que uma dada argila organofílica apresentará a capacidade de inchamento, irá depender do tipo de esmectita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica (YANG, 2006).

Laba (1993) aborda que, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e que as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral.

Os cátions orgânicos são fortemente adsorvidos pelas superfícies dos silicatos por ligações iônicas, enquanto que os radicais alquilas são ligados por forças de Van der Waals. Como as forças de Van der Waals são fortes em alquilas de cadeias longas, a hidrofobicidade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia. Um aumento no comprimento da cadeia aumenta a adsorção do surfactante na superfície do sólido (RAMOS FILHO, 2004).

Para facilitar a introdução dos compostos orgânicos na estrutura da argila é necessário que se tenha uma dispersão aquosa de argila altamente delaminada (camadas separadas o máximo possível umas das outras). Em solução aquosa, os cátions quaternários de amônio (QUATs) podem ser adsorvidos pelas superfícies externas e interlamelares das partículas do argilomineral através de uma reação de troca iônica (FERREIRA, 2005). A substituição do cátion inorgânico por cátions quaternários reduz a hidratação da argila, pode aumentar o espaço interlamelar (caso o cátion quaternário não se posicione paralelamente à superfície do argilomineral) e simultaneamente diminui a área superficial do aluminossilicato. Como os cátions inorgânicos são progressivamente substituídos pelos cátions orgânicos, as propriedades da argila podem mudar consideravelmente de altamente hidrofílica a altamente hidrofóbica como ilustra a Figura 2.5.

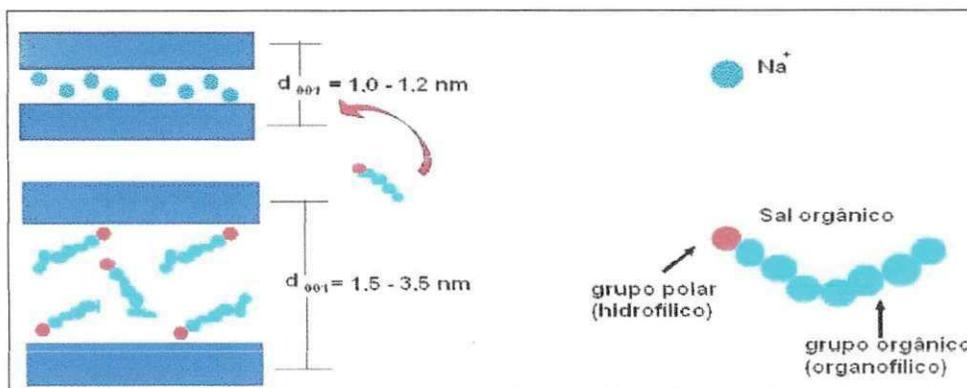


Figura 2.5: Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis das argilas por estes sais.

Fonte: Adaptada de Barbosa, 2005.

Ao observar a Figura 2.5, verificamos que a molécula do sal quaternário possui um grupo orgânico (organofílico extenso) e um grupo polar catiônico. A parte catiônica do sal ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as cadeias se situam entre as camadas do argilomineral. A introdução das moléculas do sal orgânico de tamanho grande pode aumentar a distância interplanar basal  $d_{001}$ ; fenômeno este facilmente verificado por DRX (RAMOS FILHO, 2004).

Apesar dos sais orgânicos serem os aditivos orgânicos mais utilizados, devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral; silanos e outras substâncias orgânicas, podem ser intercalados entre as lamelas do argilomineral. A função desses agentes, na obtenção de nanocompósitos argila/polímeros, é diminuir a energia superficial dos argilominerais e aumentar a sua molhabilidade pelo polímero. Podem conter grupos funcionais que reagem com o polímero, melhorando a adesão entre a fase inorgânica e a matriz (FERREIRA, 2005).

Outro fator que deve ser ressaltado é que a nível mundial, o Brasil praticamente não produz argilas organofílicas. Do nosso conhecimento há apenas duas pequenas empresas produtoras desse tipo de materiais no país (INPAL-RJ e SPECTROCHEM-SP). Logo, quanto ao aspecto tecnológico, torna-se interessante para a economia do Brasil que se desenvolva pesquisas sobre a obtenção de argilas organofílicas.

### 2.3.1 Emprego Industrial das Argilas Organofílicas

O emprego industrial de argilas organofílicas aumentou muito na América do Norte e na Europa desde 1975 (SOUZA SANTOS, 1992).

Atualmente, as argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas e devido à afinidade que possuem por orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos (JOSÉ, 2003). Podendo ser usada no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG e BOYD, 1998), tratamento de efluentes oleosos (SILVA, 2005), derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimentos de aterros (ZHANG *et. al.* 1993). Entre as demais, podemos citar também como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, nas indústrias de

fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos. Mais recentemente as argilas organofílicas têm sido empregadas como cargas de reforço em matrizes poliméricas, formando uma nova classe de matérias, os chamados nanocompósitos, estes, visam promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas.

Os compostos com argilas organofílicas obtidos a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

## **2.4 BORRACHA**

Até então, foi comentada nesta revisão da literatura, tópicos referentes aos minerais argilosos que serão utilizados nesta pesquisa como carga de reforço na matriz polimérica. A partir de agora, será dado ênfase à matriz polimérica em estudo, a borracha. Visando uma melhor compreensão do leitor sobre o tema, abordaremos algumas definições relevantes sobre borrachas, antes de ressaltarmos o tema que rege essa dissertação: nanocompósitos argila organofílica/borracha.

### **2.4.1 Definição, Origem e Aplicação da Borracha**

A borracha natural é um polímero obtido da seiva da seringueira, árvore de origem amazônica, que foi plantada no início do século com sucesso nas florestas tropicais ([www.econocenter.com.br](http://www.econocenter.com.br)).

As primeiras informações que se tem sobre a descoberta da borracha natural (NR), datam de 1743, quando em sua segunda viagem à América do Sul, Cristóvão Colombo observou nativos do Haiti brincando com bolas que eles faziam com uma seiva de cor branca leitosa e extraída de árvores (látex), que os nativos chamavam de “cau-uchu”, que na língua nativa significava a árvore que chora ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

O nome borracha “rubber” foi dado por John Priestly em 1770, quando ele usou este material para apagar marcas de lápis, riscadas em papel branco. No fim do século XVIII, na Europa e América eram utilizadas umas poucas toneladas de borracha por ano, principalmente para uso em tecidos.

O grande avanço da indústria de processamento da borracha deu-se por volta de 1899 quando John Dunlop inventou o pneu para bicicleta usando borracha

natural. Em 1913 a produção de borracha natural na Ásia, superava a do Brasil, condição que se mantém até os dias de hoje ([www.econocenter.com.br](http://www.econocenter.com.br)).

Para a extração da borracha natural são feitos pequenos cortes superficiais no caule da árvore através dos quais o látex é captado. Depois de sua coagulação e secagem, este material é aquecido e posteriormente processado com outras substâncias químicas transformando-se em borracha .

A borracha natural (Figura 2.6) é um hidrocarboneto com configuração de um poliisopreno, cujas moléculas apresentam a fórmula  $C_5H_8$  com carbonos ligados entre si por duplas ligações. O arranjo dos átomos se repete num ciclo regular, assim, a estrutura pode ser escrita como sendo um segmento que se repete  $n$  vezes. A borracha pertence a um grupo de materiais chamados de elastômeros ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

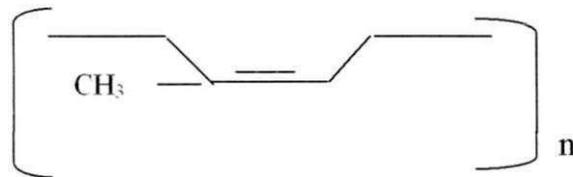


Figura 2.6: Esquema ilustrativo da estrutura da borracha natural.

Hoje utiliza-se preferencialmente o termo elastômero para designar as borrachas, com as variações próprias de cada idioma para designar os materiais naturais ou sintéticos que apresentam como característica notável a elasticidade ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

Com o passar do tempo, criou-se na Alemanha a tecnologia para produção da borracha sintética a partir do petróleo. A matéria-prima principal da borracha sintética é o gás butadieno que pode ser extraído do petróleo ([www.econocenter.com.br](http://www.econocenter.com.br)).

As principais características que fazem da borracha uma matéria prima indispensável à fabricação dos diversos itens atualmente conhecidos são: a sua elasticidade, resistência a abrasão, flexibilidade, impermeabilidade, resistência a corrosão provocada pela maioria dos produtos químicos e facilidade de adesão a tecidos e ao aço.

A borracha pode ser reforçada com outros materiais como rayon, poliéster, nylon resultando em materiais de ótima resistência e flexibilidade (Revista Borracha Natural,2003).

Os maiores produtores de borracha natural do mundo são Tailândia, Indonésia e a Malásia, produzindo 70% do total mundial ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

Sob seus diversos tipos, a borracha pode ser encontrada numa infinidade de produtos utilizados pelas indústrias, seus principais usos são:

- Automobilística (pneus, câmaras de ar, coxins, guarnições, retentores, etc),
- Hospitais (cateteres, garrotes, luvas cirúrgicas, próteses, etc),
- Brinquedos (bolas, balões, máscaras, bonecos moldados, estilingues, bexigas, etc),
- Vestuário (elásticos diversos, tecidos emborrachados, meias, etc)
- Calçados (solados, sandálias, adesivos, etc)
- Serviços (luvas isolantes, luvas domésticas, isolantes diversos, etc)
- preservativos ,
- Tubos,
- Além de outras aplicações (Revista Borracha Natural,2003).

#### **2.4.2 Vulcanização da Borracha**

Em 1839, Charles Goodyear, observou que adicionando enxofre ao látex e submetendo a mistura a altas temperaturas ocorria uma completa modificação nas características daquele material, tornando-se elástico, podendo alongar-se mais de 1000% do seu tamanho original sem se romper, desta forma, foi então descoberta o fenômeno da vulcanização (ZHANG *et. al.*, 1993).

A vulcanização da borracha natural é realizada através de um mecanismo que resulta em ligações cruzadas entre as moléculas do elastômero com o enxofre. Esta estrutura cíclica do enxofre é rompida durante a vulcanização ([www.google.com.br](http://www.google.com.br)).

O estado de vulcanização afeta as diversas propriedades físicas do artefato final de diversas maneiras, de modo que a aceleração das ligações cruzadas das

macromoléculas da borracha deve ser um dos mais importantes parâmetros durante esta fase do processamento.

Diversos materiais são usados nas composições elastoméricas, visando alcançar diferentes características finais nos produtos acabados. Podem ser classificados de maneira geral da seguinte forma:

- Elastômeros naturais e sintéticos;
- Agentes de vulcanização enxofre, peróxidos orgânicos, doadores de enxofre e óxidos metálicos;
- Ativadores de vulcanização óxidos metálicos em sinergismo com ácido graxo;
- Aceleradores de vulcanização dividido em várias famílias de acordo com a velocidade de cura;
- Protetores contra envelhecimento (antioxidantes e antiozonantes);
- Agentes de processamento (plastificantes, amaciadores, agentes de pega);
- Resinas reforçantes;
- Cargas inertes e diluentes;
- Cargas reforçadoras;
- Materiais destinados a obter propriedades diversas (abrasivos, agentes de expansão, corantes, desodorantes, antichama e supressores de fumaça, etc).

Os componentes utilizados no processo de vulcanização dessa pesquisa foram:

#### **A) Ativadores**

Os ativadores de vulcanização são usados nas composições de borracha mais convencionais com o objetivo de ativar rapidamente os aceleradores de forma a acentuar a velocidade da vulcanização dos compostos. Os sistemas de ativadores mais comuns usados em composições de borrachas convencionais é a combinação de óxido metálico com um ácido graxo ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

Dentre os principais ativadores podemos citar o ácido esteárico e o óxido de zinco. Logo, entende-se basicamente que a ativação da vulcanização ocorre da seguinte maneira: A combinação de óxido de zinco com ácido esteárico, origina o estearato de zinco, que combina-se com os agentes aceleradores formando sais complexos, que por sua vez, facilitam e aceleram as ligações cruzadas das macromoléculas da borracha ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)). A descrição dos ativadores mais usados no desenvolvimento desta pesquisa encontra-se no Anexo 2.

## **B) Enxofre**

A utilização do enxofre marcou o início da moderna tecnologia industrial, tanto nos elastômeros naturais como sintéticos de uso geral. O enxofre foi o primeiro agente de vulcanização para a borracha, sendo ainda hoje o mais comumente usado, quando deseja-se a cura (vulcanização) de elastômeros que possuem cadeias moleculares insaturadas. No ato da vulcanização, seja, quando o composto de borracha está sob presença de altas temperaturas, o enxofre reage com as ligações olefílicas das cadeias moleculares principais ou, dependendo do tipo de borracha, com as cadeias periféricas das moléculas da borracha formando as reticulações, ocorrendo daí a cura, ou mudança para o estado elástico, do composto. Pode-se ainda dizer que, os átomos do enxofre reagem com os átomos das duplas ligações olefílicas de carbono, bem como, com os adjacentes, formando as ligações cruzadas (reticulações) entre as moléculas do elastômero. Com a borracha natural e algumas sintéticas, podemos conseguir dois tipos principais de vulcanizados, baseados no teor de enxofre presente na formulação: *Borrachas macias*: com teor não superior a 3 pcr; *Borrachas duras ou ebonites*: com teor de 25 pcr ou mais ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)). Nesta pesquisa o enxofre foi um dos aditivos utilizados na vulcanização das mantas estudadas.

## **C) Aceleradores**

Os aceleradores de vulcanização são ingredientes adicionadores aos compostos de borracha, que tem como principal objetivo reduzir significativamente o tempo de vulcanização dos artefatos, sem detrimento de suas características ótimas

requeridas, e sim, melhorando ainda mais as propriedades, em especial, a resistência ao envelhecimento dos artefatos ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

Num composto de borracha pode ser usado um único ingrediente acelerador, ou uma combinação de vários tipos de aceleradores. A descrição de alguns aceleradores utilizados nesta pesquisa encontra-se no Anexo 3.

#### **D) Antioxidante**

O aperfeiçoamento da eficiência dos antioxidante sintéticos nos últimos 20 anos foi suficiente para dar um adequado tempo de vida útil à borracha vulcanizada, submetida às condições de envelhecimento mais severas. O desempenho do antioxidante em produtos de borracha está relacionado à sua volatilidade em altas temperaturas, assim como, à presença de poliolefinas saturadas na sua constituição (COLLANTES, 1999).

Dependendo de suas estruturas químicas e de suas condições de aplicação, os aditivos estabilizantes podem atuar de várias formas. De acordo com os mecanismos de atuação, os estabilizantes estão divididos nas seguintes classes: a) antioxidantes primários; b) antioxidantes secundários (agentes de decomposição de hidroperóxidos) e desativadores de metais; c) agentes de ocultação (filtros); d) absorvedores de luz UV; e) capturadores de energia das moléculas excitadas (*quencher*). A termoxidação de polímeros envolve reações em cadeia de diferentes radicais livres formados na etapa de iniciação. Uma das maneiras de retardar este processo de degradação oxidativa é adicionar no sistema, estabilizantes adequados que irão reagir com os radicais livres  $POO\cdot$  e  $PO\cdot$ . Os estabilizantes que agem desta maneira são classificados como antioxidantes primários ou terminadores de cadeia. Os antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição ou combinação, por transferência de elétrons, ou mais frequentemente por transferência de hidrogênio. Assim, são classificados respectivamente em capturadores de radicais livres, doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio. Estão dentro desta classificação os antioxidantes do tipo amina, que são os mais efetivos na borracha além de serem manchantes e colorantes. Os antioxidantes doadores de hidrogênio, também denominados de estabilizantes térmicos, assim como os fenóis estericamente impedidos, são os aditivos mais utilizados em vários sistemas poliméricos (COLLANTES, 1999).

Uma classe importante de antioxidantes inclui aditivos que decompõem hidroperóxidos em produtos estáveis, portanto atua na etapa de iniciação do processo termoxidativo. Estes estabilizantes são conhecidos como antioxidantes secundários ou preventivos, sendo amplamente utilizados como antioxidantes secundários ou agentes de decomposição de hidroperóxidos (COLLANTES, 1999).

Como anti-oxidantes foi utilizado nesta pesquisa o Banox H. O Anexo 4 mostra as principais características dos anti-oxidantes.

### **E) Carga**

Sob o nome de cargas são listados os materiais que se adicionam aos elastômeros para alterar propriedades, já que são raros os casos que se usam elastômeros puros ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

As cargas devem conferir ao produto final: resistência mecânica, estabilidade térmica e dimensional, resistência química e atoxidez. E podem ser divididas em dois grupos: as reforçantes e as inertes.

As cargas reforçantes são aquelas que melhoram as propriedades físico-químicas, como: rigidez, resistência à tração compressão, deformação e rasgamento.

As cargas inertes ou materiais de enchimento, não melhoram as propriedades, porém aumentam o volume do material reduzindo assim os custos, além de melhorarem o processamento ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

Uma das cargas mais utilizadas em borrachas é o negro de fumo, devido à melhoria observada nas propriedades físicas e mecânicas das borrachas após a sua incorporação. Essas propriedades possibilitam a rápida recuperação da borracha quando submetida a grandes deformações. O Anexo 5 descreve as características do negro de fumo.

Nesta pesquisa são relatados os benefícios de se utilizar argilas organofílicas como cargas em substituição ao negro de fumo.

## **2.5 NANOCOMPÓSITOS**

Tendo em vista que o foco principal desta pesquisa é a obtenção de nanocompósitos serão abordados a partir de agora, definições, conceitos, propriedades e aplicações sobre os mesmos.

O uso de diversas cargas de enchimento na escala nanométrica para formação de compósitos poliméricos tem atraído nos últimos anos a atenção de pesquisadores, devido aos mesmos apresentarem muitas vantagens quanto à performance de suas propriedades mecânicas, demonstrando, conseqüentemente, a oportunidade de criação de novas tecnologias (TAKAHASHI *et. al.*, 2006).

Segundo Tombini (2004), devido à crescente necessidade de modernos materiais de engenharia e pelo fato de que polímeros puros não apresentam o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a serem estudados. A adição de cargas minerais em polímeros comerciais foi realizada principalmente com a finalidade de redução de custos e aumento na rigidez dos materiais, o que proporciona melhora nas propriedades de barreira, resistência ao fogo e à ignição ou simplesmente a redução de custos. Porém, no caso de partículas com dimensões micrométricas, uma grande quantidade de carga (geralmente maior que 20% em volume) é necessária para a obtenção de efeitos que estão sendo desejados. Isto produziria efeitos negativos em algumas propriedades da matriz polimérica, tais como a processabilidade, aparência, densidade e comportamento com relação ao envelhecimento, fragilidade e opacidade, além disso, um compósito com melhores propriedades e baixa concentração de partículas é muito desejado.

A combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir compósitos de alta performance. O grande objetivo por trás deste conceito é de fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas. Propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre os altos módulos de elasticidade e resistência mecânica de fibras cerâmicas micrométricas como a tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros, propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. Tais compósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial. Por outro lado, uma maior integração entre estes diferentes tipos de materiais componentes do compósito, abriria uma gama de oportunidades em termos de novas propriedades, ficando restrita à dimensão das fases envolvidas (micrométricas). Para uma maximização da interação entre os componentes do compósito, que significaria a utilização das potencialidades intrínsecas de cada

material, a ampliação do número de superfícies e interfaces se vê necessária. Tal observação levou ao surgimento do conceito de nanocompósitos.

Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais constituintes diferentes, que oferece propriedades que não são possíveis de se obter a partir dos seus componentes individuais.

Um nanocompósito, por outro lado, constitui uma nova classe de materiais bifásicos, onde pelo menos uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase.

Desde o desenvolvimento de poliamidas reforçadas com nanocompósitos pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos com silicatos lamelares têm recebido uma considerável atenção (WU *et. al.*, 2002; PEICHERT *et. al.*, 2000 e PINNAVAIA *et. al.*, 2000). Laboratórios acadêmicos (universidades), industriais e governamentais (WU *et. al.*, 2002) possuem atualmente centenas de grupos de pesquisa em todo o mundo a fim de se obter uma compreensão mais fundamental de suas propriedades. Esse interesse pode ser justificado pela possibilidade de se obter materiais com características pré-determinadas (CHEN *et. al.*, 2001), além de também poder desenvolver em uma variedade de aplicações a preços economicamente viáveis. Estas aplicações podem variar desde a automotiva, até embalagens de alimentos (SCHIMIDT *et. al.*, 2002), tanto quanto nas áreas de eletrônicos, transportes, construção e produtos de consumo (CHEN *et. al.*, 2001), cujas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira a gases, etc (GILMAN, 1999) são superiores às de produtos fabricados com compósitos convencionais (KONTONASAKI *et. al.*, 2002).

Um nanocompósito pode ser formado entre duas fases orgânicas, duas fases inorgânicas ou entre uma fase orgânica e outra inorgânica. A possibilidade de se combinar propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo.

Os nanocompósitos apresentam uma série de características que os diferenciam de outros compósitos, como: (a) apresentam capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior à de agentes de reforço tradicionais (partículas e fibras) para baixas concentrações de material inorgânico; (b) apresentam interface difusa entre fase orgânica e inorgânica (grande interação entre componentes); podem ser usados para fabricação de recobrimentos, fibras, etc.

Entre outras propriedades interessantes exibidas pelos nanocompósitos polímero/silicato laminados estão: o aumento na estabilidade térmica e a habilidade de promover a retardância à chama a partir de níveis de cargas muito baixos, entre 3% e 5%. A formação de uma camada de baixa permeabilidade e isolante térmica é responsável por estas melhoras nas propriedades (WU *et. al.*, 2002).

Estas vantagens aumentam como uma função da razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto) e da dispersão da fase inorgânica e estão limitadas em polímeros carregados por causa da distinção macroscópica de separação de duas fases. Isto é superado na nova classe de materiais conhecida como nanocompósitos polímero-silicato laminado (PLSN) pelo fato de que as partículas de fases dispersas, neste caso, são da ordem de poucos nanômetros (WU *et. al.*, 2002).

Quanto ao conceito de materiais híbridos orgânico/inorgânicos, este emergiu recentemente, com pesquisas em materiais mais sofisticados, com altos valores agregados. O estudo de nanocompósitos orgânico/inorgânicos expandiu este campo de investigação. Geralmente, os materiais orgânicos são “frágeis”, e sua estabilidade térmica está limitada a 250°C. Isto faz com que seja impossível a obtenção de qualquer tipo de material híbrido através de processos que envolvam altas temperaturas. A síntese e estudo das propriedades de novos nanocompósitos é uma área recente e emergente, com perspectivas fascinantes no campo das ciências dos materiais (WAN *et. al.*, 2003).

### **2.5.1 Nanocompósitos Silicato/Polímero**

Nanocompósitos silicato/polímero são compósitos com matrizes poliméricas e tendo como carga silicatos, com as partículas desses silicatos tendo ao menos uma dimensão da ordem de nanômetros e estando essas partículas embebidas na matriz polimérica (MOREIRA, 2004).

As partículas minerais mais utilizadas nos estudos sobre nanocompósitos silicato/polímeros são argilas esmectíticas (montmorilonita, saponita e hectorita), tendo as suas partículas com morfologia lamelar, com lados da ordem de um micrômetro e espessura de aproximadamente um nanômetro. É essa alta relação anisométrica é a responsável pelas propriedades diferenciadas dos nanocompósitos argilas/polímeros, como por exemplo, maior resistência ao calor,

menor permeabilidade a gases e a flamabilidade e aumento na biogradabilidade dos polímeros biodegradáveis e melhoria das propriedades mecânicas (RAY & OKAMOTO, 2003 e PINNAVAIA *et. al.*, 2000).

Conforme anteriormente mencionado, dentre os silicatos em camadas a montmorilonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos. A grande utilização dessa argila se deve a sua abundância, ao seu baixo custo e o mais importante à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada em meio aquoso por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (WAN *et. al.*, 2003). A troca iônica de cátions que ocorre entre as camadas da argila por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies e aumenta o espaçamento intercamada para intercalação do polímero. Esse tipo de troca iônica é muito importante, pois a esmectita em seu estado natural é hidrofílica e dispersará bem em polímeros fortemente polares em água. No caso de polímeros hidrofóbicos, apolares, tais como poliolefinas, o tratamento orgânico é necessário para cobrir as superfícies da esmectita com uma superfície hidrofóbica. Isso poderá permitir a argila tratada ser dispersa no polímero para dar origem a um nanocompósito.

Quanto à matriz polimérica, muitos materiais são utilizados para síntese de nanocompósitos: resinas epóxi, resinas de poliéster insaturado, poliuretano (PU), poli(óxido etileno) (PEO), polipropileno (PP), polietileno (PE) entre outros (RAMOS FILHO, 2004). Logo, de forma simplificada, pode-se dizer que o processo de obtenção de nanocompósito argila/polímero está baseado na inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais, conforme ilustrado através da Figura 2.7.

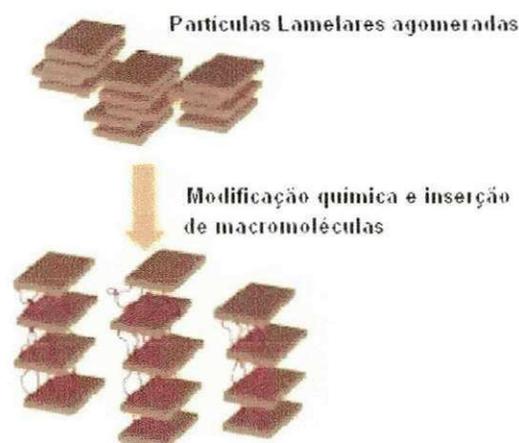


Figura 2. 7: Ilustração do processamento de obtenção dos nanocompósitos.

Fonte: [www.iq.usp.br](http://www.iq.usp.br)

Após essa inserção do polímero na estrutura do argilomineral há formação de uma nova classe de material denominado nanocompósito. Esse nanocompósito silicato/polímero são similares aos compósitos poliméricos normais, pois eles usam cargas para obter propriedades as quais não estão disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) a baixos níveis de carga (1-5% em massa) comparados com os compósitos convencionais. Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica através de elevadas áreas específicas (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

### 2.5.1.1 Classificação dos Nanocompósitos Silicato/Polímero

Os nanocompósitos silicato/polímero geralmente são classificados em três grupos de acordo com suas estruturas, conforme ilustra Figura 2.8.

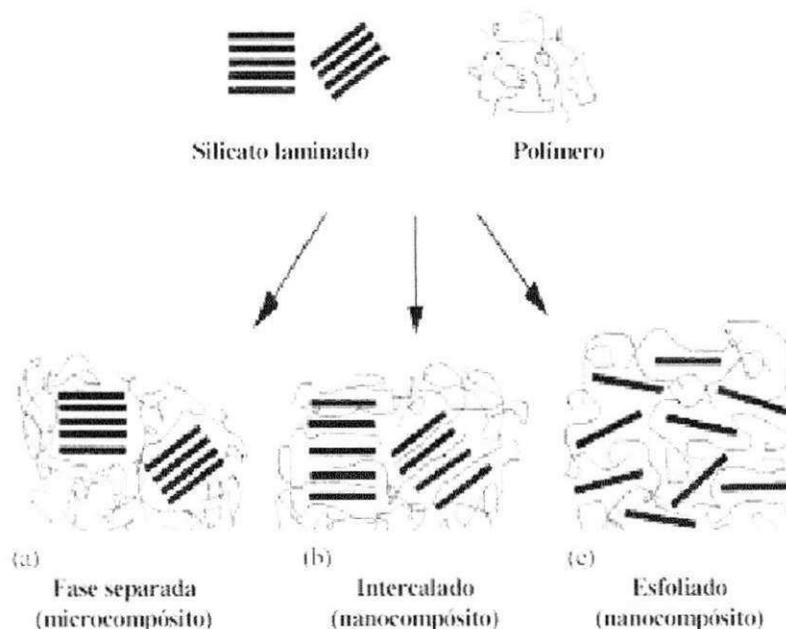


Figura 2. 8: Representação esquemática das possíveis estruturas, obtidas após a síntese de nanocompósitos silicato/polímero.

Fonte: Adaptada de Trombini, 2004.

a) Fases separadas: ocorre quando o polímero não estiver intercalado entre as camadas de silicato. Esse tipo de classificação é considerada por alguns autores como sendo microcompósitos e não nanocompósitos, pois os mesmos justificam que a não intercalação do polímero entre as camadas do silicato dá origem a estruturas com dimensões micrométricas e não nanométricas.

b) Intercalada: ocorre quando o polímero estiver entre as camadas de silicato estando às camadas empilhadas umas sobre as outras. Nesse caso a maioria dos autores considera ter havido a formação de um nanocompósito do tipo intercalado. A obtenção desse tipo de nanocompósito é considerada fácil pela comunidade científica.

c) Delaminada ou esfoliada: ocorre quando as camadas lamelares estão completamente e uniformemente dispersas com o polímero intercalado de uma forma desordenada entre as camadas (MORGAN & GILMAN, 2003 e SHARIF *et. al.*, 2004). Essa é a forma desejada pela maioria dos pesquisadores devido ao fato que a esfoliação das camadas exibem bem um nanocompósito com notáveis propriedades mecânicas, conseqüentemente, muitos esforços tem sido feitos pela comunidade científica no sentido de se obter nanocompósitos dessa natureza, ou seja, totalmente esfoliados. Esse tipo de nanocompósito é considerada de difícil obtenção.

As três classificações acima podem ser facilmente diferenciados por análises de DRX. No caso de fases separadas teremos as distâncias interplanares  $d_{001}$  características do argilomineral. No caso de nanocompósitos intercalados teremos valores de  $d_{001}$  maiores aos do argilomineral, dado haver um polímero intercalado entre as camadas do argilomineral o que provocará uma alteração na distância interplanar e no caso de nanocompósitos totalmente esfoliados não se observa o pico  $d_{001}$  devido as camadas estarem em desordem umas em relação às outras.

Uma quarta classificação citada apenas por algumas autores ( a mesma não está demonstrada pela Figura 2.8) são os nanocompósitos intercalados e esfoliados. Esse fenômeno ocorre apenas em alguns polímeros e sua ocorrência está realcionada ao processo de compatibilidade da matriz polimérica com o argilomineral (MORGAN & GILMAN, 2003).

## 2.5.2 Técnicas de Caracterização Utilizadas para Identificação de Nanocompósitos

Segundo Ray & Okamoto (2003) há dois métodos principais para se caracterizar a estrutura de nanocompósitos argila/polímeros, são eles: Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Devido a sua facilidade e disponibilidade, o DRX é o método mais comumente usado para investigar a estrutura de nanocompósitos. Por meio do monitoramento da posição, forma e intensidade da reflexão basal das camadas de aluminossilicato, a estrutura do nanocompósito (intercalada ou esfoliada) pode ser claramente identificada.

A Figura 2.9 ilustra a representação esquemática para os padrões de Raios-X esperados para os vários tipos de nanocompósitos.

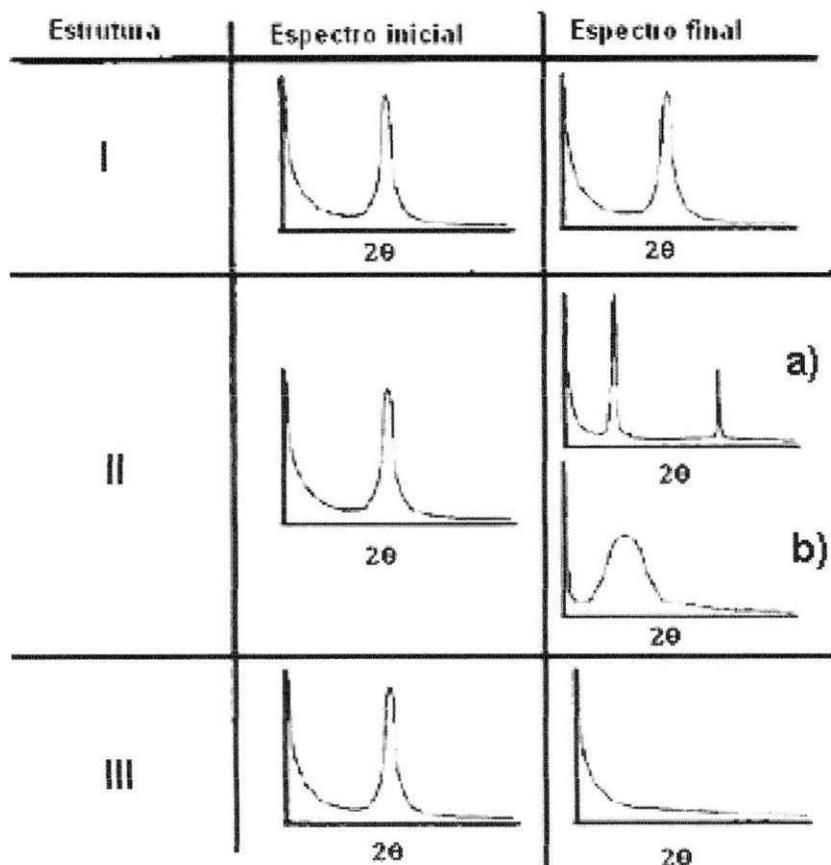


Figura 2. 9: Representação esquemática para os padrões de Raios-X esperados para várias estruturas híbridas.

Fonte: Adaptado de Trombini, 2004.

Ao observarmos a Figura 2.9 verificamos a mudança de espectro inicial (antes de haver a formação do nanocompósito, ou seja, nessa etapa observa-se apenas a distância interplanar  $d_{001}$  característica do argilomineral não modificado) para o espectro final (ou seja, após ter sido feita a inserção do polímero na estrutura do argilomineral).

Na situação I verifica-se que não houve alteração entre o espectro inicial e final. Esse comportamento demonstra que o polímero não foi intercalado na estrutura do silicato, logo, as fases do polímero e silicato estão totalmente separadas.

Na situação II observa-se dois casos: no caso **a** verifica-se a formação de um nanocompósito intercalado (considerado por alguns autores : um nanocompósito híbrido intercalado), pois a finita expansão associada à intercalação das moléculas poliméricas nas camadas do aluminossilicato resulta no deslocamento do pico correspondente à reflexão basal  $d_{001}$  para ângulos menores . Já no caso **b** observa-se que o comportamento do seu espectro faz referência à quarta classificação comentada na seção anterior (2.5.1.1), ou seja, nanocompósito intercalado e esfoliado. Ao observarmos o espectro final **b** percebe-se que além de ter ocorrido um deslocamento de pico correspondente a reflexão basal  $d_{001}$  houve um abaulamento de pico, comprovando haver uma certa desordem após intercalação do polímero entre as camadas do aluminossilicato.

Na situação III, verifica-se através do espectro final um comportamento característico de um nanocompósito esfoliado. A extensiva separação interlamelar associada com a delaminação das camadas do aluminossilicato em uma matriz polimérica resulta em eventual desaparecimento do pico correspondente a reflexão da distância basal (reflexão  $d_{001}$ ).

Então, embora o DRX seja um método conveniente para determinar a distância basal das camadas dos aluminossilicatos na argila no seu estado original e modificado, bem como a distância interplanar basal dos aluminossilicatos no nanocompósito intercalado (com  $d_{001} = 1 - 4$  nm), pouco pode ser dito a respeito da distribuição espacial das nanopartículas do argilomineral ou a respeito da formação de uma estrutura não homogênea no nanocompósito. Por isso, análises a respeito da estrutura de nanocompósitos baseadas somente em DRX não são totalmente conclusivas. Por outro lado, existe uma outra análise estrutural que poderá ser realizada nesses materiais que permitirá um entendimento qualitativo da estrutura

interna e distribuição espacial de várias fases através da visualização direta, essa análise é denominada de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

### 2.5.3 Nanocompósitos Argila Organofílica/Borracha

A maioria das aplicações dos elastômeros seria impossível sem a utilização de uma carga de reforço, pois a adição desse reforço a matriz polimérica além de reduzir custos, confere ao material vulcanizado melhoria no módulo, na dureza, e nas propriedades mecânicas ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

O negro de fumo, em especial, é um importante agente de reforço e apesar de ser um composto originado do petróleo e causar poluição ambiental ele ainda é bastante utilizado pela indústria de borracha (ARROYO *et. al.*, 2003). A possibilidade de substituir enchimentos escuros (pretos, por exemplo: negro de fumo) por enchimentos claros (por exemplo: argilas) tem sido uma das vantagens que tem desencadeado inúmeros estudos nessa área. Além disso, a partir da década de 80, as indústrias de borracha têm voltado sua atenção para o aspecto incessante por novos materiais que possam ser utilizados como carga, porém esses deverão poluir menos o ambiente, além de proporcionarem a borracha um maior tempo de vida útil, levando-se em consideração a qualidade, o desempenho e a durabilidade (ARROYO *et. al.*, 2003).

Materiais como caulins, sepiolitas, sílicas precipitadas têm sido estudadas como carga, porém, suas propriedades de reforço têm-se mostrado inferiores as obtidas com o negro de fumo (ARROYO *et. al.*, 2003). Todavia, um material que recentemente tem ressaltado a atenção dos pesquisadores têm sido as argilas organofílicas. A explicação para esse fato deve-se ao aumento da compatibilidade conferida por esse material a matriz polimérica. Estudos já mostraram que caso haja um determinado grau de substituição do negro de fumo por argilas organofílicas na borracha, as mesmas poderão proporcionar ganhos importantes nas indústrias de borracha no custo/tempo de vida das peças (ARROYO *et. al.*, 2003). Além de ser também muito mais amigável do ponto de vista ecológico e de possuir a possibilidade de se obter borracha de cores claras.

Diversas pesquisas utilizando essas argilas modificadas organicamente têm sucedido a intercalação das mesmas em vários polímeros (poliamida, polipropileno,

poliestireno, policarbonato, etc) para obtenção de nanocompósitos (TEH *et. al.*, 2004).

Existe vários métodos reportados pela literatura para obtenção de um nanocompósito silicato/ polímero (polimerização *in situ*, intercalação em solução, intercalação à quente, dentre outros) (QU *et. al.*, 2006), porém, especificamente, um dos métodos de obtenção de nanocompósitos argilas organofílica/borracha dar-se por um processo chamado de intercalação à quente (HWANG *et. al.*, 2004). Para o desenvolvimento dessa pesquisa utilizou-se para preparação do nanocompósito argila organofílica/borracha um processo de laminação a quente o qual facilitou a incorporação da argila organofílica na matriz de borracha.

O desenvolvimento de nanocompósitos argila/polímero tem criado novas tecnologias e oportunidades que podem ser aplicadas a borracha natural. Nanocompósitos Argila Organofílica/Borracha tem sido preparados utilizando procedimentos derivados dos utilizados por termoplásticos, ou seja, baseados na mistura da borracha sólida com a argila organofílica. A argila organofílica comporta-se como um agente de reforço para a borracha vulcanizada, mostrando-se um alto efeito de reforço quando comparado com o negro de fumo, além de retardar a elasticidade da borracha (VALADARES *et. al.*, 2006).

### 2.5.3.1 Alguns Estudos de Nanocompósitos

Alguns estudos importantes foram realizados utilizando argilas organofílicas como cargas em borrachas, dentre eles podem citar vários trabalhos.

Sharif *et. al.* (2004) estudou o sistema argila/borracha natural e investigou o efeito do tratamento com sal quaternário de amônio nas propriedades dos nanocompósitos produzidos. A argila utilizada foi uma esmectita sódica e os dois sais utilizados foram: o cloreto de dodecil amônio (DDA) e o cloreto de octadecilamina amônio (ODA). Os resultados evidenciaram que os nanocompósitos originados do sistema em que a argila foi tratada com o sal DDA apresentaram melhores propriedades mecânicas.

Teh *et. al.* (2004), pesquisou sobre dois sistemas de nanocompósitos, utilizando no primeiro a borracha natural (NR) como matriz e argila organofílica como carga reforçante, e no segundo como matriz borracha natural epoxizada (ENR) e como carga a mesma argila organofílica. O DRX e o MET confirmaram a boa

dispersão das partículas da argila no polímero. As propriedades mecânicas do segundo sistema (argila organofílica/ENR) se mostraram superiores às do primeiro sistema (argila organofílica/NR).

Hwang *et. al.* (2004) pesquisou sobre a preparação e as propriedades mecânicas de nanocompósitos silicato/NBR. A estrutura obtida foi parcialmente intercalada e parcialmente esfoliada, que foram reveladas por meio do DRX e do MET. Os resultados evidenciaram que as propriedades mecânicas do nanocompósito silicato/NBR foram maiores do que da NBR em 60%.

Valadares *et. al.* (2006) estudou um sistema envolvendo uma esmectita sódica e uma borracha natural e obteve nanocompósitos silicato/borracha. Através da técnica de difração de raios-X foi observado que as partículas dispersas no polímero tiveram uma orientação preferencial o que ocasionou a obtenção de um nanocompósito translúcido. As propriedades mecânicas se mostraram análogas ao sistema borracha pura.

Wu You-Ping *et. al.* (2004), estudou sobre o módulo de Young de nanocompósitos argila/borracha, utilizando as equações de Guth, Halpin-Tsai e Halpin-Tsai modificada, que são equações utilizadas universalmente para modelar compósitos reforçados. Os resultados mostraram que deveria ser introduzido um fator de correção de 0,66 para se predeterminar o módulo de Young dos nanocompósitos estudados através dessas equações.

Wu. You-Ping. *et. al.* (2005), realizou pesquisas sobre vários sistemas de nanocompósitos argila/borracha: argila/SBR, argila/NR, argila/NBR e argila/CNBR. O DRX e o MET revelaram que foram obtidos nanocompósitos de estruturas intercaladas e esfoliadas. Os resultados evidenciaram que o sistema argila/SBR foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas.

Varghese. S. *et. al.* (2003) realizou estudos sobre o sistema argila organofílica/borracha natural, onde a argila utilizada foi a esmectita que foi organofilizada utilizando-se sal quaternário de amônio. A fração estudada foi de 10 pcr de argila. A estrutura do nanocompósito foi analisada por MET e mostrou que foram obtidos dois tipos: uma parcialmente intercalada e outra parcialmente esfoliada. As propriedades mecânicas do sistema de estrutura intercalada se mostraram mais eficientes do que as do sistema de estrutura esfoliada.

Xiao *et. al.* (2005) estudaram sobre nanocompósitos de PBT (poli(tereftalato de butileno)) utilizando montmorilonita modificada com cloretos de cetil piridina

(CPC) e hexadecil trimetil amônio. A análise termogravimétrica mostrou que a argila modificada com CPC apresentou maior estabilidade térmica que a argila tratada com o hexadecil trimetil amônio. Os resultados de DRX evidenciaram a obtenção de uma estrutura intercalada/esfoliada.

Barber *et. al.* (2005) obtiveram nanocompósitos de iômeros de poli(tereftalato de etileno), PET/montmorilonita modificada organicamente via extrusão. Foram utilizados dois tipos de argilas organofílicas comerciais a Cloisite10A e a Cloisite 15A. Análises de DRX evidenciaram a formação de uma estrutura predominantemente esfoliada. As propriedades mecânicas do nanocompósito se mostraram superiores à do polímero utilizado como matriz.

Qu *et. al.* (2006) estudaram sobre morfologia e a estabilidade térmica de nanocompósitos de montmorilonita/PELBD, através das técnicas de DRX, MET, FTIR e TGA. Os resultados mostraram que foram obtidos nanocompósitos de estrutura intercalada/esfoliada. A estabilidade térmica do nanocompósito foi superior à do PELBD.

Kueseng *et. al.* (2006) investigou a obtenção de nanocompósitos de borracha natural e silicatos (SiC/NR). As propriedades mecânicas foram determinadas e evidenciaram que houve um aumento de 50% em relação às propriedades da borracha natural pura.

Yang *et. al.* (2006) investigou sobre o efeito dos surfactantes utilizados para a organofiliação de montmorilonitas para a obtenção de nanocompósitos de copolímero PEBA/MMT. As argilas foram tratadas com diferentes tipos de surfactantes de amônio com diferentes pesos moleculares. Os resultados mostraram que as argilas que foram tratadas com surfactantes que continham hidroxilas em suas estruturas, originaram nanocompósitos de melhores estruturas de intercalação/esfoliação.

Arroyo (2003) realizou uma pesquisa envolvendo uma esmectita modificada com sal quaternário de amônio e uma borracha natural e obteve nanocompósitos argila/borracha com notáveis melhorias nas propriedades mecânicas da borracha vulcanizada quando comparada com a borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo. Seus estudos mostraram ainda que utilizando somente 10pcr (partes por cem partes de resina) de argila organofílica eram necessários para conseguir uma força tensil comparável aos compostos carregados

com 40 pcr de negro de fumo. O tema dessa dissertação foi exatamente baseado nesse trabalho realizado por Arroyo *et al* (2003).

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhados os materiais e os métodos de ensaios utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. Estão descritos os materiais utilizados para a preparação das argilas organofílicas e para preparação dos possíveis nanocompósitos argila organofílica/borracha, esses materiais foram relacionados, indicando-se suas procedências e propriedades mineralógicas, bem como, a metodologia de preparação (das argilas organofílicas e possíveis nanocompósitos). Os métodos de caracterização utilizados encontram-se descritos e/ou referenciados.

#### 3.1 MATERIAIS

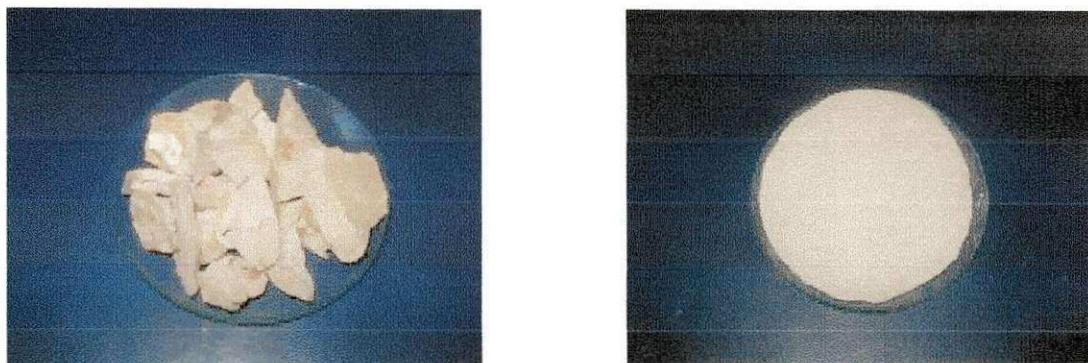
Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os materiais relacionados abaixo.

##### 3.1.1 ARGILAS ESMECTÍICAS

###### 3.1.1.1 Argilas Esmectíticas Nacionais

###### A) Argila Esmectítica Não Modificada

- Amostra de argila esmectítica não modificada nacional (policatiônica e predominantemente cálcica) proveniente do município Boa Vista, Estado da Paraíba, denominada de Chocobofo (uma breve descrição da amostra está apresentada na Tabela 3.1), fornecida na sua forma bruta pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda, situada na Rua Argemiro Figueiredo, s/n, município de Campina Grande, Paraíba. A mesma passou por um processo de moagem no LMPSol/PMT/USP (Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP), utilizando um moinho de facas da marca *Thomas Wiley modelo 4*, até passagem completa na peneira ABNT n° 200, com abertura de 0,075mm (Figura 3.1). Não foi necessário secar a amostra para efetuar a moagem.



(a)

(b)

Figura 3.1: Amostras da argila esmectítica não modificada Chocobofe: (a) na forma bruta e (b) na forma moída (#200).

### B) Argila Esmectítica Comercial Sódica

- Amostra de argila esmectítica comercial sódica nacional (Figura 3.2), denominada de Fluid Gel (uma breve descrição da amostra está apresentada na Tabela 3.1) foi fornecida na forma particulada, passando completamente na peneira ABNT nº 200 ( $0,075 \mu\text{m}$ ), pela empresa DOLOMIL Industrial .

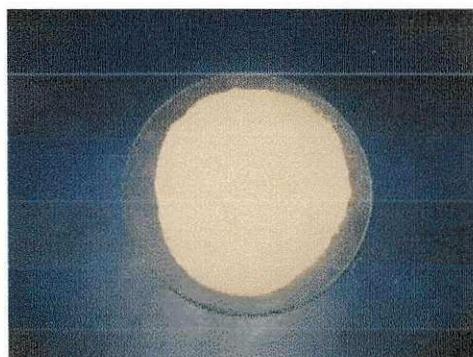


Figura 3.2: Amostras da argila esmectítica comercial sódica Fluid Gel.

O quadro 3.1 fornece uma breve descrição das amostras de argilas esmectíticas nacionais utilizadas nessa pesquisa.

Amostras	Mina	Local	Descrição da amostra	Quantidade fornecida	Data da aquisição
Chocobofe	Juá	Boa Vista-PB	Não modificada (sem tratamento). Fornecida na forma bruta. Cor: Chocolate clara. É composta pela mistura natural entre as argilas chocolate e bofe, ou seja, foi extraída da mina a fração que localizava-se entre o veio da argila chocolate e bofe, tendo originado portanto um tipo de argila denominada de Chocobofe	10kg	03/01/2005
Fluid Gel	-	Boa Vista-PB	Comercial (tratada industrialmente com carbonato de sódio). Fornecida com granulometria #200 Cor: Chocolate escura É composta pela argila Chocolate, oriunda da mina de Juá, tratada industrialmente com carbonato de sódio.	10kg	07/01/2005

Quadro 3.1: Breve descrição das amostras de argilas esmectíticas fornecidas pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda.

A denominação das amostras, antes de serem submetidas a tratamento com sal quaternário de amônio é a seguinte:

- Chocobofe não modificada = **CB**
- Fluid Gel Comercial = **FG**

### 3.1. 2 ARGILAS ESMECTÍTICA ORGANOFÍLICA

#### 3.1. 2.1 Argilas Esmectítica Organofílica Preparada em Laboratório

Visando tornar as argilas esmectíticas nacionais: Chocobofe (não modificada) e Fluid Gel (comercial sódica) mais compatíveis com a borracha (polímero) tornou-se necessário transformá-las em organofílicas (processo onde os íons de sódio presentes entre as lamelas das argilas são trocados pelo íon do sal quaternário de

amônio até originar a argila organofílica). Para essa finalidade foram realizados tratamentos distintos, descritos posteriormente na seção 3.2.1.

A denominação das amostras, após serem submetidas a tratamento com sal quaternário de amônio é a seguinte:

- Chocobofe Organofílica = **CBO**
- Fluid Gel Organofílica = **FGO**

### 3.1. 2. 2 Argila Esmectítica Organofílica Comercial Importada

Para a realização deste trabalho foi utilizado um tipo de argila esmectítica organofílica comercial importada denominada de Cloisite 30B (Figura 3.3), comercializada pela empresa Southern Clay e fornecida pelo Engenheiro Thiago Ribeiro Guimarães aluno do mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade de São Paulo. A ficha técnica dessa argila contendo suas principais propriedades encontra-se no Anexo 6.



Figura 3.3: Amostras da argila esmectítica organofílica comercial importada Cloisite 30B.

Essa argila foi utilizada como elemento comparativo nas caracterizações mineralógicas e mecânicas com as argilas obtidas neste trabalho. A sua denominação neste trabalho é a seguinte:

- Cloisite 30B = **C30B**

### 3.1.3 SAL QUATERNÁRIO

Com base em trabalhos realizados por José (2003), Pereira (2003) e Silva (2005) foram utilizadas para preparação de argilas organofílicas um tipo de sal quaternário de amônio comercial denominado: Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio (GENAMIN-CTAC50) fornecido pela empresa Clariant, localizada em São Paulo-SP. Tomando por base os resultados de inchamento em diversos solventes orgânicos, obtidos por José, Pereira e Silva, nesta pesquisa foi utilizada apenas uma relação argila/sal: 100meq/100g de argila.

A seguir são apresentados dados sobre o sal quaternário de amônio comercial utilizado no desenvolvimento dessa pesquisa.

- **Nome do Sal:** Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio
- **Nome comercial do Sal:** GENAMIN-CTAC50
- **Estrutura Química:** representada através da Figura 3.4.
- **Quantidade de matéria ativa:** ≈ 50%
- **Porcentagens em massa de cadeias com diferente número de carbonos:** 94% de C<sub>16</sub>, 5% de C<sub>14</sub> e 1% de C<sub>12</sub>
- **Fornecedor:** Clariant /SP

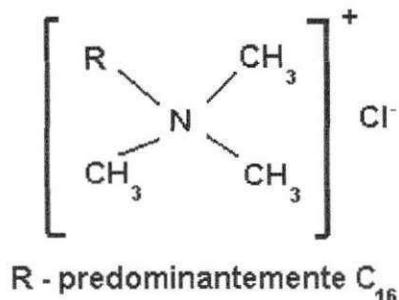


Figura 3.4: Estrutura química do Sal GENAMIN-CTAC50.

No desenvolver deste trabalho esse sal será citado apenas pelo seu nome comercial (GENAMIN-CTAC50).

### 3.1.4 BORRACHA NATURAL

A borracha natural (Figura 3.5) utilizada neste trabalho foi fornecida pela Ind. de Artefatos de Borracha Esper Ltda, localizada na Rua Caramuru, 255 – Vl.

Conceição – Diadema - São Paulo – SP. A mesma é fabricada e comercializada pela indústria Hevea Tec.



Figura 3.5: Amostras da borracha natural.

Alguns dados sobre a borracha natural são apresentados no Quadro 3.2.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Lote</b>	<b>Tipo</b>	<b>Data da fabricação</b>
Borracha Natural (Cis poli- isopreno)	Hevea Tec	1041	Tipo 1-GEB-1 (Granulado Escuro Brasileiro) Rast 2C/ 05	21/02/2005

Quadro 3. 2: Breve descrição da amostra de borracha natural.

Para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se como cargas argilas organofílicas e negro de fumo na matriz de borracha. As formulações para confecção dos nanocompósitos também serão detalhadas posteriormente (seção 3.2.2).

### 3.2 MÉTODOS

A metodologia desse trabalho está dividida em três etapas. Na primeira está descrito o processo de preparação das argilas organofílicas, realizado no LMP SOL/PMT/EPUSP. Na segunda etapa esta à descrição da preparação do nanocompósito (realizada na Indústria de Artefatos e Borracha Éesper Ltda). Na terceira etapa consta da descrição dos métodos de caracterização utilizados para as

amostras de argilas esmectítica não modificada, comercial e organofílicas (preparadas em laboratório e comercial importada), bem como dos materiais obtidos após vulcanização.

### 3.2.1-Etapa 1: Preparação das Argilas Organofílicas

Nesta etapa está descrito todo processo de preparação das argilas organofílicas partindo de argilas esmectitas não modificada e comercial (tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

De uma forma geral, a metodologia para a preparação das argilas organofílicas, utilizada neste trabalho segue a sistemática proposta por Pereira (2003), que consiste basicamente das seguintes etapas:

- a) desagregação da argila em almofariz,
- b) dispersão da argila em água com aquecimento e agitação mecânica concomitantes,
- c) transformação da argila não modificada em sódica (as comerciais não passaram por esta etapa),
- d) adição, após resfriamento natural, do sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila,
- e) filtração,
- f) secagem e
- g) desagregação.

A Figura 3.6 e Figura 3.7 descrevem de forma simplificada a metodologia de preparação das argilas organofílicas (PEREIRA, 2003).

Na Figura 3.6 está descrita, através de um fluxograma, a metodologia de preparação da argila organofílica a partir da argila policatiônica (Chocobofe não modificada). Por se tratar de uma amostra policatiônica, torna-se necessário antes de ser transformada em organofílica, que a argila passe por tratamento (em laboratório) com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tornando-se sódica.

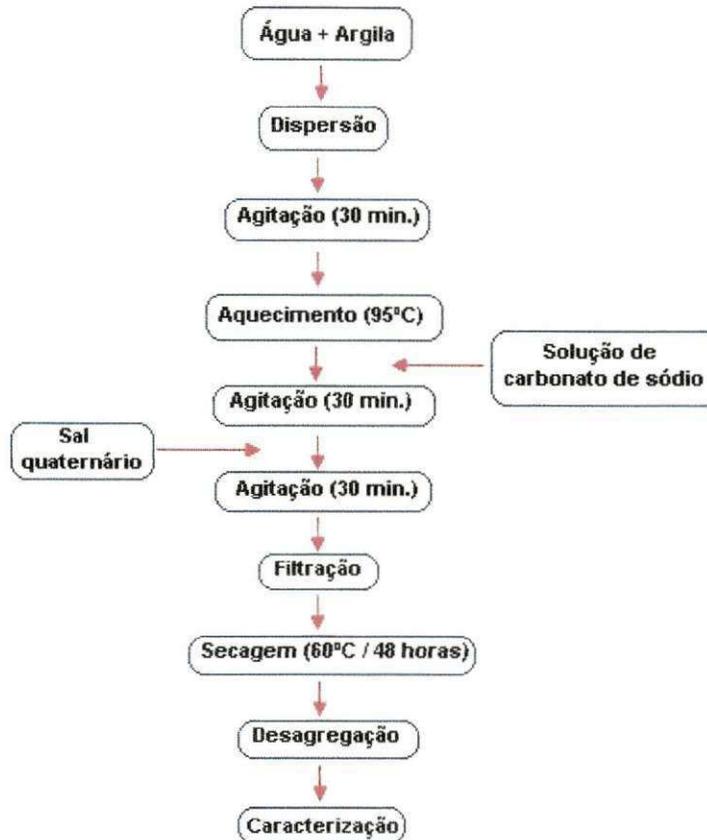


Figura 3.6: Fluxograma de preparação de argilas organofílicas utilizando argilas não modificadas.

Com base na metodologia desenvolvida por Pereira (2003), a preparação da argila organofílica, partindo-se da amostra Chocobofe foi a seguinte:

Inicialmente preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila desagregada e moída (VALENZUELA-DÍAZ, 1994). A dispersão foi preparada adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada. Após a adição da amostra, a agitação permaneceu por 30 minutos. Colocou-se o recipiente em chapa aquecida, mantendo-se a agitação mecânica, acrescentou-se à dispersão aquosa uma solução de carbonato de sódio concentrado (20,0g de carbonato de sódio em 100mL de solução, na proporção de 100meq de carbonato por 100g de argila moída). Mantendo-se a agitação mecânica a dispersão foi aquecida até 95°C, desligou-se o aquecimento e a dispersão foi agitada por mais 30 minutos. Adicionou-se, então, solução aquosa de sal quaternário de amônio a 25% e após adição completa do sal

à agitação prosseguiu por mais 30 minutos. Em seguida, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo, utilizando-se um papel de filtro comum. O material foi lavado com 4L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por um tempo mínimo de 48 horas e desagregado em almofariz manual (PEREIRA, 2003).

A Figura 3.7 mostra o fluxograma que descreve a metodologia de preparação de argilas organofílicas a partir da argila sódica comercial (Fluid Gel), segundo metodologia desenvolvida por Pereira (2003).

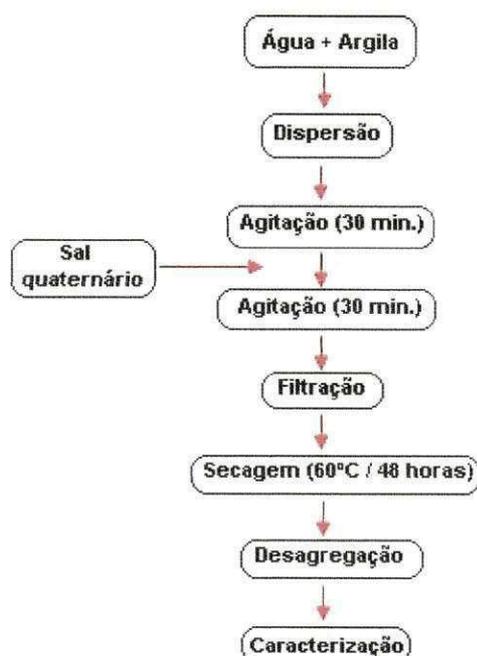


Figura 3.7: Fluxograma de preparação de argilas organofílicas utilizando argila comercial.

Analisando a Figura 3.7 percebe-se que por se tratar de uma amostra de argila comercial já previamente sódica (Fluid Gel comercial), torna-se desnecessário a realização da etapa de tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à quente, descrita na Figura 3.6.

Ao término da preparação das argilas organofílicas observou-se um comportamento similar para as amostras preparadas pela metodologia descrita tanto pela Figura 3.6 quanto pela Figura 3.7, ou seja, é possível verificar que a argila esmectítica deixou de ser hidrofílica e passou a ser organofílica (Figura 3.8).



Figura 3.8: Dispersões antes e após a troca catiônica pelo sal quaternário de amônio.

### 3.2.2 Etapa 2: Formulações Estudadas

A Tabela 3.1 apresenta as formulações empregadas no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 3. 1: Formulações estudadas.

Reagentes	FORMULAÇÕES																							
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>	F <sub>9</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>14</sub>	F <sub>15</sub>	F <sub>16</sub>	F <sub>17</sub>	F <sub>18</sub>	F <sub>19</sub>	F <sub>20</sub>	F <sub>21</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	
Borracha Natural	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
MBTS	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
BANOX H	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CB	---	2,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---	---
FG	---	---	2,5	---	---	---	---	5,0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---
CBO	---	---	---	2,5	---	---	---	5,0	---	---	---	---	7,5	---	---	---	---	---	10	---	---	---	---	---
FGO	---	---	---	---	2,5	---	---	---	---	5,0	---	---	---	7,5	---	---	---	---	---	10	---	---	---	---
C30B	---	---	---	---	---	2,5	---	---	---	---	5,0	---	---	---	7,5	---	---	---	---	---	10	---	---	---
NF	---	---	---	---	---	---	2,5	---	---	---	---	5,0	---	---	---	7,5	---	---	---	---	---	10	---	20

MBTS- Disulfeto de benzotiasil

TMTD- Disulfeto de tetrametilurama

CB – Argila não modificada

FG – Argila não modificada (comercial sódica)

CBO – Argila organofílica fabricada em laboratório (partindo-se da amostra de argila não modificada)

FGO – Argila organofílica fabricada em laboratório (partindo-se da amostra de argila modificada comercialmente com sódio)

C30B – Argila organofílica comercial importada

NF- Negro de fumo

A unidade utilizada para quantificar todos os reagentes foi pcr (partes por 100 partes de resina). Nesta tabela 1pcr = 1g

Analisando as formulações apresentadas na Tabela 3.1 é possível verificar que não houve variação de alguns componentes das amostras, ou seja, os teores de borracha natural e aditivos foram fixados já que o estudo da influência desses teores sobre a composição do provável nanocompósito não era alvo dessa pesquisa. Logo, utilizou-se para todas as 23 formulações a quantidade fixa de:

- 100 pcr de Borracha Natural
- 1 pcr de Ácido Esteárico (ativadores )
- 5 pcr de Óxido de Zinco (ativadores )
- 0,5 pcr de Disulfeto de Benzotiasil (aceleradores)
- 0,5 pcr de Disulfeto de Tetrametilurama (aceleradores)
- 1 pcr de Banox H (antioxidante)

Para diferenciar essas composições foi variado o teor e o tipo de carga, visando analisar a influência dos mesmos sobre as propriedades mecânicas dos materiais obtidos. As cargas utilizadas foram:

- **CB** – Argila não modificada
- **FG** – Argila não modificada (comercial sódica)
- **CBO** – Argila organofílica fabricada em laboratório (partindo-se da amostra de argila não modificada)
- **FGO** – Argila organofílica fabricada em laboratório (partindo-se da amostra de argila modificada comercialmente com sódio)
- **C30B** – Argila organofílica comercial importada
- **NF** - Negro de fumo

Quanto aos teores de carga foi realizado um estudo para variarmos o teor de carga na proporção de 2,5 pcr de carga para 100 pcr de Borracha natural. Logo, para esse trabalho foram estudadas as seguintes proporções de carga: 2,5 pcr; 5,0 pcr; 7,5 pcr e 10 pcr para 100pcr de borracha natural. O teor de 20 pcr de negro de fumo apresentado na formulação de nº 23 (Tabela 3.1 –F23) serviu apenas como parâmetro de referência para compararmos os nossos resultados com os obtidos por Arroyo (2003).

Outro fato a ser observado é que a formulação de nº1 (Tabela 3.1 –F1), por se tratar de um material que não possui carga, foi utilizada como material comparativo no que se refere as propriedades mecânicas. A partir de todas essas 23 formulações foram conformadas mantas, posteriormente vulcanizadas, preparados os corpos de prova e submetidos à caracterização. Maiores detalhes sobre os mesmos, serão abordados na secção seguinte.

### 3.2.2.1 Método de Preparação dos Corpos de Prova (Argila Organofílica/ Borracha Natural)

Baseados em estudos anteriores (ARROYO, 2003) e utilizando as formulações descritas na Tabela 3.1, foram conformadas as mantas de borracha. Para esta finalidade, utilizou-se aproximadamente 0,1 kg (100 pcr) de borracha natural em todas as formulações. As mesmas foram processadas à quente por cerca de 5 min em um laminador de dois cilindros da marca Luxor e o modelo é MBL 500 por cerca de 5 min em um laminador (ver Figura 3.9). A temperatura variou de  $40^{\circ}$ - $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . A velocidade dos rolos foi de aproximadamente 17 rpm e 15 rpm para o primeiro e o segundo rolo respectivamente. A velocidade diferente é explicada pela relação de fricção que tem que ser mantida para que haja a quebra das estruturas da borracha.



Figura 3.9: Amostra de borracha natural.

Inicialmente todos os aditivos (ativadores, aceleradores e antioxidantes) foram pesados em um recipiente de polietileno (Figura 3.10), com exceção do enxofre.

Em seguida, após ter havido a quebra das estruturas da borracha, a mesma já se apresentava num formato de manta e começou-se então a adicionar os aditivos. Os mesmos ficaram sendo processados no laminador (à temperatura de  $40^{\circ}$ - $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ) por cerca de 10 min até atingirem uma homogeneização visual completa dos aditivos sobre a manta.

Após esse tempo foi adicionada a quantidade de carga específica para cada formulação (consultar Tabela 3.1) e por fim, foi adicionado o enxofre. O enxofre foi adicionado no final do processo por se tratar de um agente de vulcanização, pois o mesmo quando adicionado à borracha sob presença de temperatura reage com as ligações olefilicas das cadeias principais e periféricas das borrachas iniciando o processo de formação das reticulações (ligações cruzadas), ou seja, dando início ao fenômeno chamado de pré-vulcanização ([www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br)).

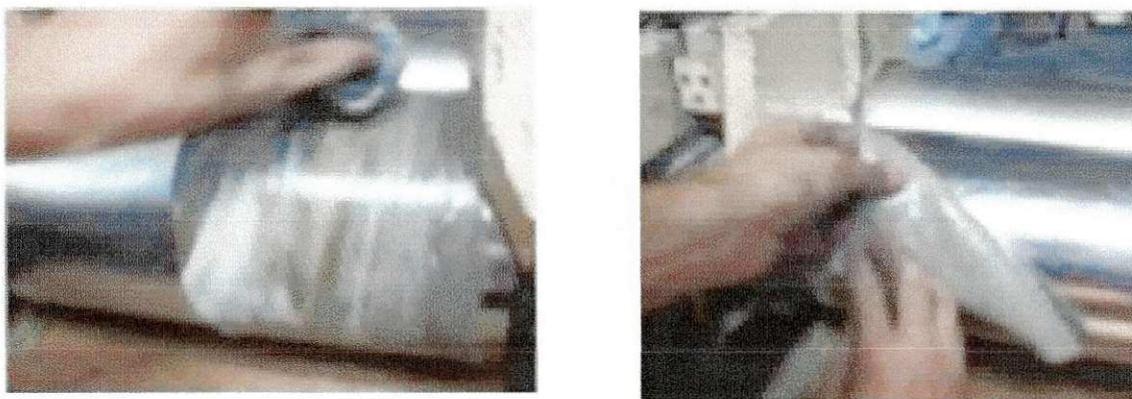


Figura 3.10: Esquema ilustrativo do processo de preparação das mantas.

Após 5 min de laminação do enxofre com a manta de borracha, verificou-se um aspecto visual bastante homogêneo, sendo, portanto encaminhadas para vulcanização (Figura 3.11 a).

A vulcanização foi efetuada em prensa aquecida a uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , originando no final do processo placas de borracha vulcanizada (Figura 3.11 b).

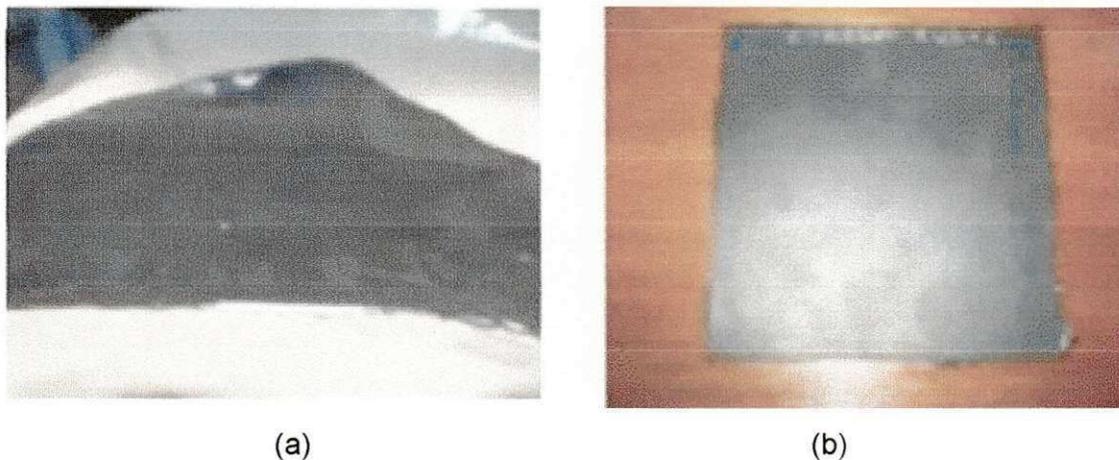


Figura 3.11: (a) Manta antes da vulcanização e (b) Manta após vulcanização.

Os corpos de prova foram cortados mecanicamente, mediante norma ASTM D 3182 (Figura 3.12) e encaminhados para realização dos ensaios mecânicos.

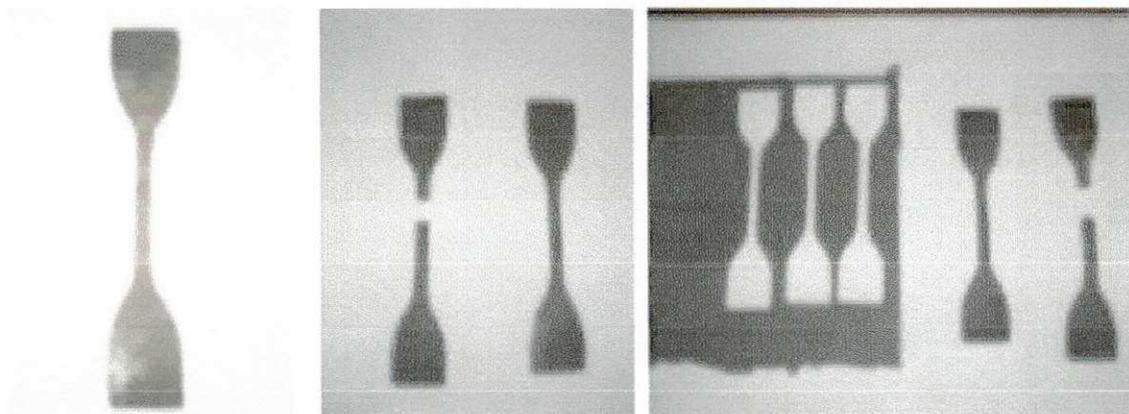


Figura 3.12: Corpos de prova.

### 3.2.3-Etapa 3: Caracterização das Argilas e dos Prováveis Nanocompósitos

Nesta etapa estão descritos os métodos de caracterização utilizados para as amostras de argilas esmectíticas não modificadas, comercial e organofílicas (preparadas em laboratório e comercial importada), bem como dos prováveis nanocompósitos obtidos.

### 3.2.3.1 Caracterização das Amostras de Argila

A caracterização da argila como recebida (não modificadas, comercial) e das argilas organofílicas (preparadas em laboratório e comercial importada), foram efetuadas utilizando as seguintes técnicas:

- FRX -Fluorescência de Raios-X;
- DRX- Difração de Raios-X;
- IV- Espectroscopia na região do infravermelho;
- MEV -Microscopia Eletrônica de Varredura e
- EDS- Espectroscopia por Dispersão de Energia.

### 3.2.3.2 Caracterização dos Prováveis Nanocompósitos

As caracterizações dos corpos de prova dos prováveis nanocompósitos foram efetuadas através das técnicas de:

- DRX- Difração de Raios-X;

Os mesmos também foram submetidos a ensaios mecânicos:

- Resistência a Tração;
- Alongamento na Ruptura;
- Densidade pelo Método Hidrostático;
- Dureza Shore A;

### 3.2.3.3 Técnicas de Caracterização

#### A) Fluorescência de Raios-X (FRX)

As composições químicas das argilas foram determinadas por espectrometria de Fluorescência de Raios-X, empregando amostras fundidas em matriz de borato.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia IGCE-Rio Claro, SP.

## B) Difração de Raios – X (DRX)

De forma geral, mediante a Difração de Raios – X é possível identificar o material cristalino e determinar variações da distância interlamelar dos argilominerais.

As amostras de argilas: não modificadas, comercial e organofílicas (preparadas em laboratório e comerciais importadas) foram caracterizadas através do método do pó. O aparelho de Raios-X utilizado pertence ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais – PMT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP e foi operado nas seguintes condições: 40kV-40mA; fonte de Cu (radiação  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,54(86 \text{ \AA})$ ); varredura em passo de 0,02 ( $2\theta$ ), com um tempo de acumulação de 1s por passo; faixa de varredura  $2^\circ$ - $30^\circ$  ( $2\theta$ ).

Porém as amostras dos prováveis nanocompósitos foram analisadas nos laboratórios do DEMa/CCT/UFCG, operando em condições similares a das amostras de argila, ou seja: 40kV-40mA; fonte de Cu (radiação  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,54(86 \text{ \AA})$ ); varredura em passo de 0,02 ( $2\theta$ ), com um tempo de acumulação de 1s por passo; faixa de varredura  $2^\circ$ - $30^\circ$  ( $2\theta$ ).

## C) Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais – PMT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, em um espectrômetro Nicolet Magma IR 560, acoplado a um microcomputador com registros da faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , fazendo 64 varreduras, purga com ar comprimido, com acessório de transmissão.

A preparação das amostras foi feita pela técnica da pastilha, misturando brometo de potássio em pó (KBr) á amostra finamente pulverizada e a seguir, a mistura foi pressionada (pressão = 1 t por 60 segundos) até a obtenção de um disco.

#### D) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras receberam recobrimento em ouro. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais –PMT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, e foram tiradas micrografias com aumento de 1000X para cada amostra.

#### E) Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos prováveis nanocompósitos foram analisadas através dos seguintes ensaios mecânicos:

- **Resistência a Tração e Alongamento a Ruptura** – Foi realizado na Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda, seguindo a norma ASTM D 412.
- **Densidade pelo Método Hidrostático** - Foi realizado na Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda, seguindo a norma ASTM D 297.
- **Dureza Shore A** - Esse ensaio foi realizado na Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda, seguindo a norma ASTM D 2240.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização (mineralógica e mecânica) para as matérias-primas, argilas organofílicas e compósitos.

### 4.1 Caracterização das Matérias-Primas

Nesta etapa serão abordados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização mineralógica das matérias-primas Chocobofoe (**CB**), argila esmectítica não modificada (sem tratamento) e Fluid Gel (**FG**), argila esmectítica sódica comercial.

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 4.1 foram apresentadas às composições químicas das amostras de argilas esmectíticas **CB** e **FG**

Tabela 4. 1: Composição química das amostras de argilas estudadas.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PR	Soma
<b>CB</b>	59,53	1,04	16,42	9,77	0,03	2,94	0,84	0,57	0,37	0,13	8,37	100,00
<b>FG</b>	59,64	0,90	15,27	8,38	0,05	2,87	2,29	2,31	0,05	0,08	7,71	99,99

PR – Perda ao Rubro

Fazendo uma análise desses resultados foi possível observar que: os teores de óxidos mais elevados foram SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, perfazendo assim mais de 75% de cada amostra, sendo provavelmente provenientes dos argilominerais e da sílica livre presente nas amostras, valores esses coerentes com a literatura (SOUZA SANTOS, 1992). Quanto aos valores de TiO<sub>2</sub>, verificou-se que os mesmos encontraram-se em torno de 1%, não devendo alterar significativamente as propriedades tecnológicas dessas argilas. Já os teores de MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> situaram-se abaixo de 0,2% para todas as amostras, não devendo ter, também, influência significativa nas propriedades tecnológicas das argilas.

Por se tratar de uma argila monocatiônica (sódica) a argila **FG** apresentou um valor de  $d_{001}$  de 15,8Å, evidenciando um espaçamento maior das lâminas da argila, devido ao tratamento industrial com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A expansão dessa distância interplanar basal deve-se à intercalação dos cátions  $\text{Na}^+$ , e as suas respectivas esferas de hidratação nos espaços interplanares.

Fazendo uma análise conjunta dos espectros de difração de raios-X, podemos confirmar que a argila **CB** e a argila **FG** tratam-se de amostras de argilas esmectíticas compostas predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas, provavelmente montmorilonita e que as mesmas apresentaram em sua composição o quartzo como mineral acessório.

#### 4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Na Figura 4.3 está apresentada a espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de argilas esmectíticas **CB** e **FG**.

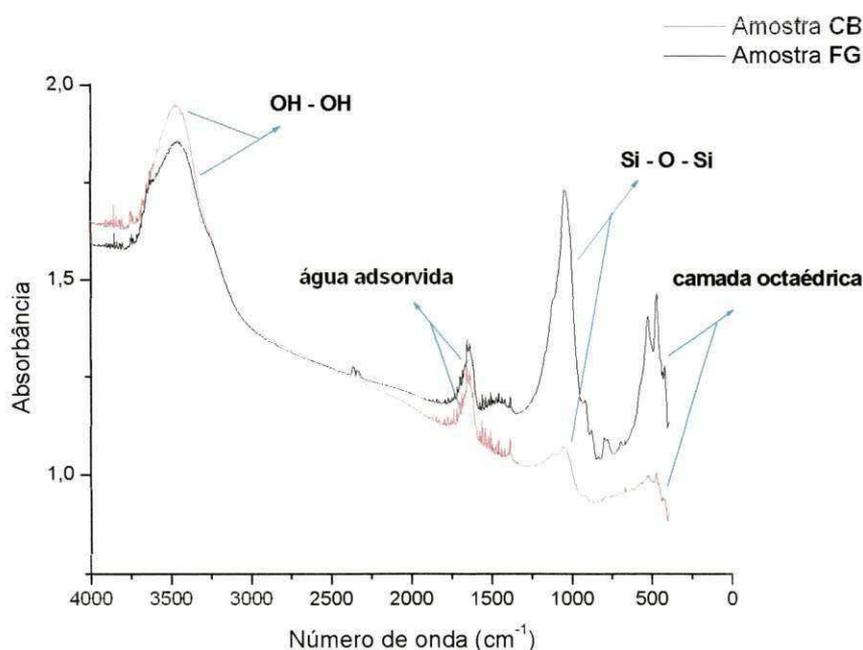


Figura 4.3: Espectroscopia na região do infravermelho das argilas **CB** e **FG**.

Através da observação da Figura 4.3 podemos destacar que para a amostra **CB** temos as seguintes absorções: a  $3510\text{ cm}^{-1}$  banda característica da presença de hidroxilas; a  $1655\text{ cm}^{-1}$  banda característica de água adsorvida; a  $1082\text{ cm}^{-1}$  banda característica de ligações Si-O-Si, e nas faixas de  $534$  e  $476\text{ cm}^{-1}$  banda

característica da camada octaédrica o que apenas vem a confirmar que esta amostra trata-se de uma argila esmectítica .

A amostra **FG** apresentou um espectro praticamente dentro da mesma faixa de comprimento de onda apresentado pela amostra **CB**. Comparando-se as amostras **CB** e **FG**, não foi percebida praticamente nenhuma alteração nas posições das bandas características das mesmas, já que ambas tratam-se de amostras de argilas esmectíticas oriundas da Paraíba.

Na Tabela 4.2 foram apresentados de forma resumida os valores para as seguintes absorções características: da presença de hidroxilas, de água adsorvida, das ligações Si-O-Si e da camada octaédrica.

Tabela 4. 2: Valores para as absorções características.

ARGILA	Banda característica da presença de hidroxilas (cm <sup>-1</sup> )	Banda característica da presença de água adsorvida (cm <sup>-1</sup> )	Banda característica da presença das ligações Si-O-Si (cm <sup>-1</sup> )	Banda característica da camada octaédrica (cm <sup>-1</sup> )
<b>CB</b>	3510	1655	1082	534 e 476
<b>FG</b>	3485	1657	1051	534, 476 e 444

Em resumo, percebeu-se através Tabela 4.2 que as amostras apresentaram bandas de absorção bastante semelhantes, o que é usual nas argilas esmectíticas da Paraíba.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de argilas esmectíticas **CB** e **FG**. A morfologia das argilas pode ser vista através das Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

Segundo José (2003) citado por Silva (2005) uma argila lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço:

- A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), no caso das esmectitas de espessura de aproximadamente 7Å (distância interplanar de aproximadamente 10 Å quando desidratadas, devido aos cátions interlamelares), e de diâmetro entre 1 e 2 µm.

- A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares.
- A terceira unidade é o aglomerado (grão), constituído por vários tactóides. Os aglomerados se organizam em “cachos” (clusters). Quando em dispersão aquosa, nas bentonitas sódicas que incham em água, com agitação mecânica adequada, os grãos vão se separando uns dos outros, formando-se em tactóides e estes vão se separando em empilhamentos contendo um pequeno número de lamelas empilhadas.

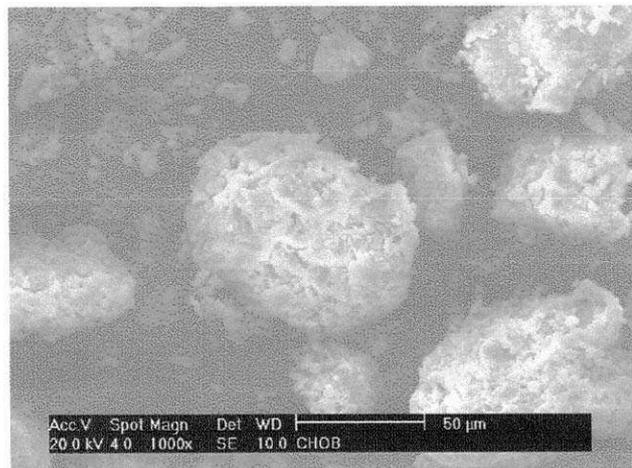


Figura 4.4: Micrografia da argila esmectítica **CB** com um aumento 1000X (a barra corresponde a 50µm).

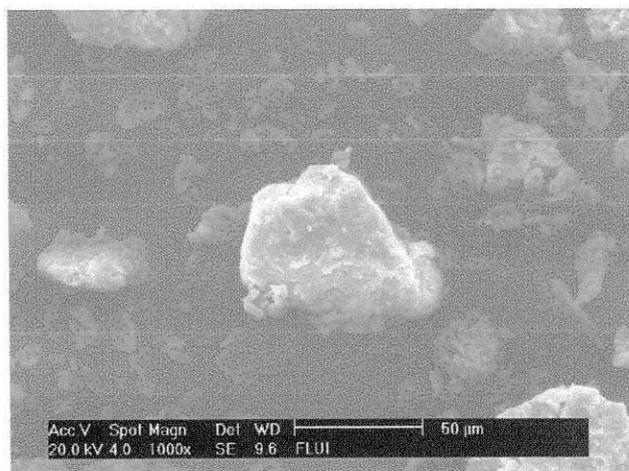


Figura 4.5: Micrografias da argila esmectítica **FG** com um aumento 1000X (barra corresponde a 50µm).

De forma geral, a partir das observações das micrografias (Figura 4.4 e 4.5) foi possível verificar que as amostras **CB** e **FB** apresentaram aglomerados com morfologia irregular, formados por tactóides não perfeitamente distinguíveis e com textura mais compacta na amostra **FG**. Nas duas amostras as dimensões dos aglomerados variaram entre aproximadamente 2 a 90 micrometros. Pelo analisador de imagens (Tabela 4.3) as partículas elementares da amostra **FG** apresentaram um diâmetro médio inferior (48,9 $\mu\text{m}$ ) ao da amostra **CB** (68,7 $\mu\text{m}$ ).

A Tabela 4.3 mostra o diâmetro médio dos grãos das amostras estudadas.

Tabela 4. 3: Diâmetro médio dos aglomerados das argilas **CB** e **FG** estudadas contados a partir do programa MOCHA da Jandell (analisador de imagens).

Amostra	Diâmetro médio dos aglomerados ( $\mu\text{m}$ )
CB	68,7
FG	48,9

#### 4.1.5 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

No mesmo microscópio onde foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura para as amostras **CB** e **FG**, foram realizadas de forma complementar e confirmar a análise de FRX, análises para a identificação dos elementos químicos presentes através do acessório de EDS anexado ao equipamento.

A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos para a amostra **CB**.

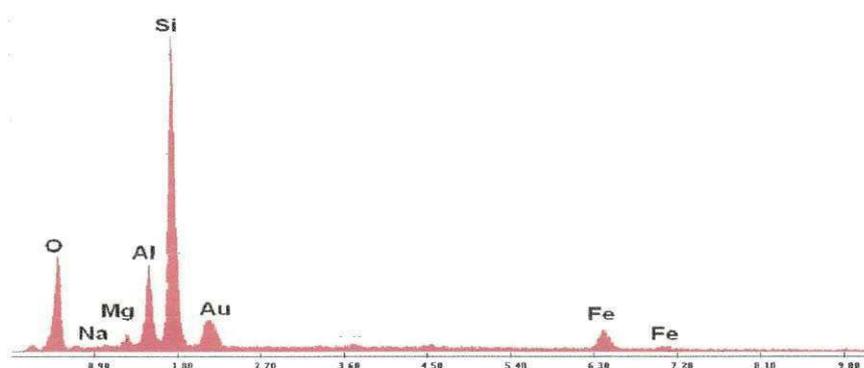


Figura 4.6: Espectroscopia por dispersão energia da argila esmectítica **CB**.

Através da análise de EDS verificou-se que a amostra **CB** apresentou em sua composição a predominância dos elementos Si e Al, traços de Na e Mg, bem como Fe, composição esta característica das argilas esmectíticas da Paraíba, conforme explicado anteriormente pela análise de FRX.

A presença do elemento Au deve-se ao recobrimento feito na amostra para a realização do ensaio.

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para a amostra **FG**.

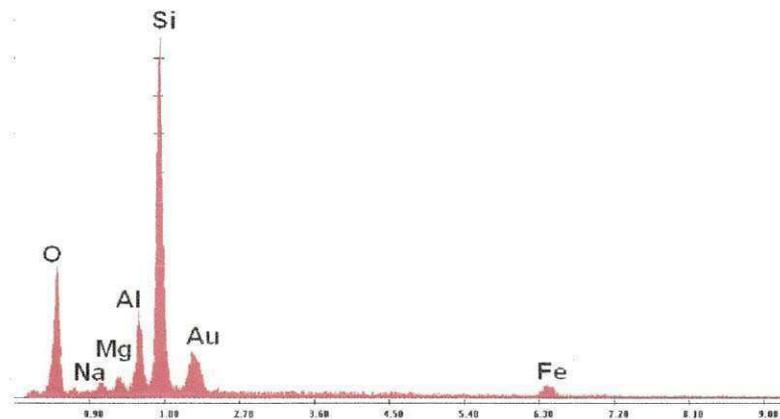


Figura 4.7: Espectroscopia por dispersão de energia da argila esmectítica **FG**.

Comportamento análogo ao da argila **CB** pode ser verificado para a argila **FG**, onde esta apresentou em sua composição, basicamente, Si e Al, traços de Na, Mg e Fe.

## 4.2 Caracterização das Argilas Organofílicas

Nesta etapa serão abordados e discutidos os resultados das amostras de argilas organofílicas (**CBO e FGO**) organofilizadas em laboratório, bem como, para a argila organofílica comercial importada (**C30B**).

### 4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados dos difratogramas das argilas organofílicas: **CBO, FGO** e **C30B**, foram apresentados nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10.

A Figura 4.8 apresenta o difratograma da argila organofílica **CBO**.

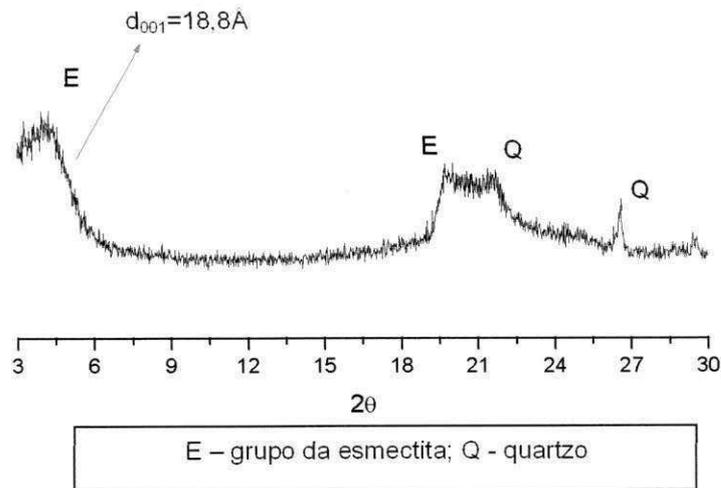


Figura 4.8: Difratoograma da argila organofílica **CBO**.

Conforme discutido anteriormente, a argila **CB** apresentou uma distância basal de 12,3Å. Quando modificada com o sal GENAMIN – CTAC50, a argila agora denominada **CBO**, passou a ter uma distância de aproximadamente 18,8Å, o que pode ser verificado na Figura 4.8. Estes resultados evidenciaram que houve um aumento da distância basal para essa amostra, logo, podemos dizer que o sal quaternário de amônio foi intercalado nos espaços lamelares da argila **CB**.

A Figura 4.9 apresenta o difratograma da argila organofílica **FGO**.

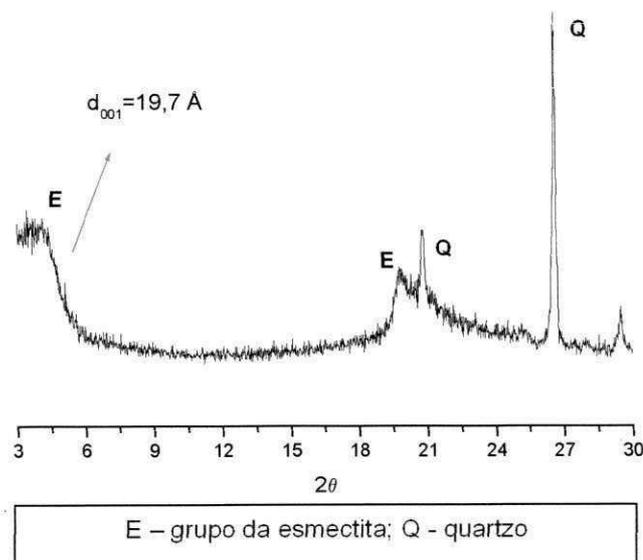


Figura 4.9: Difratoograma da argila organofílica **FGO**.

Conforme discutido na seção 4.1.2 a argila **FG** apresentou uma distância basal de 15,8Å. Após ter sido modificada por um processo de organofilização obteve-se a argila **FGO**, cujo valor da sua distância basal aumentou para 19,7Å, como mostra a Figura 4.9. Estes resultados podem ser atribuídos à introdução dos cátions quaternários na estrutura da argila Fluid Gel.

A Figura 4.10 apresenta o difratograma da argila organofílica comercial importada **C30B**.

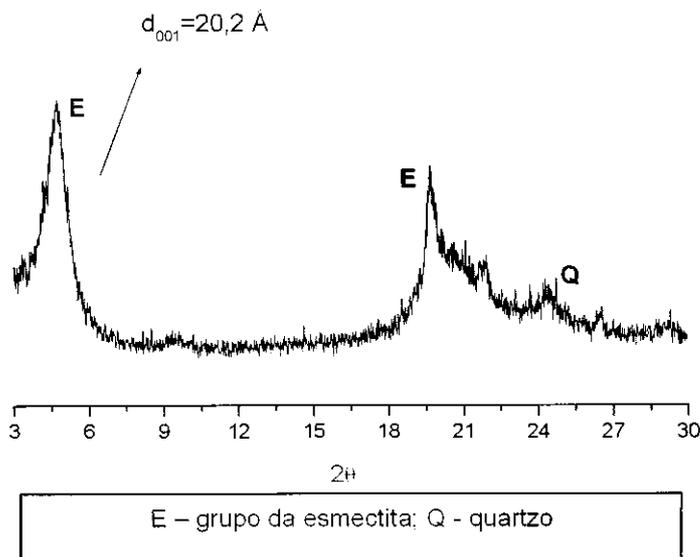


Figura 4. 10: Difratograma da argila organofílica comercial importada **C30B**.

A argila organofílica comercial importada **C30B**, apresentou uma distância interlamelar basal  $d_{001}$  de 20,2Å, evidenciando que a mesma é de natureza organofílica. Quando comparada com as amostras **CBO** e **FGO** percebeu-se que a **C30B** apresentou um maior valor de  $d_{001}$ . A explicação para esse fato deve-se provavelmente ao tipo de argila utilizado, ao tipo de sal e ao processo de organofilização industrial aplicado para obtenção da mesma, pois a distância interlamelar depende do tipo da superfície da argila, isto é, da densidade de carga e do tipo de sal quaternário de amônio (quanto maior a cadeia carbônica existirá uma maior tendência de se obter maiores valores de  $d_{001}$ ). A Tabela 4.4 mostra de forma resumida a variação das distâncias basais ( $d_{001}$ ) das argilas estudadas

Tabela 4. 4: Variação das distâncias basais ( $d_{001}$ ) das argilas estudadas.

Amostra	Distâncias basais ( $d_{001}$ ) (Å)			
	Sem Tratamento	Comercial	Organofílica Preparada em laboratório	Organofílica comercial importada
CB	12,3	---	---	---
FG	---	15,8	---	---
CBO	---	---	18,8	---
FGO	---	---	19,7	---
C30B	---	---	---	20,2

Para uma melhor compreensão destes resultados, A Figura 4.11 abaixo mostra a análise conjunta das amostras não modificada e após modificação com o sal quaternário de amônio.

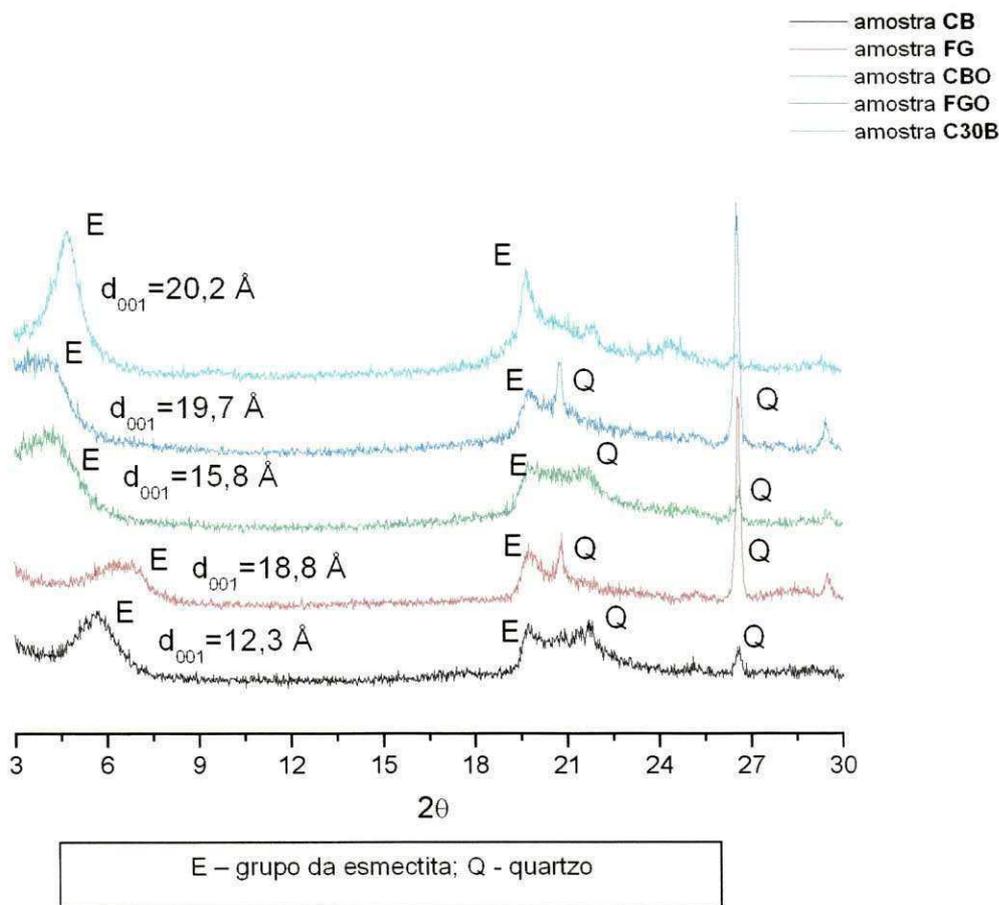


Figura 4. 11: Análises conjuntas dos DRX de todas as argilas estudadas.

Analisando a Figura 4.11, podemos confirmar que para as amostras modificadas em laboratório (**CBO** e **FGO**), ocorreu um deslocamento do pico referente à distância interplanar  $d_{001}$ , para ângulos menores quando comparadas com suas respectivas formas não modificadas (**CB** e **FG**). Podemos ainda verificar que em comparação com a argila **C30B**, tida como referência, as amostras modificadas em laboratório obtiveram distâncias interplanar  $d_{001}$  com valores relativamente compatíveis na faixa de 18-20Å. Confirmamos também a presença do grupo da esmectita (E) em todas as amostras estudadas, bem como a presença também do mineral acessório (Q).

#### 4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Na Figura 4.12 estão apresentadas as espectroscopias na região do infravermelho para as amostras de argilas organofílicas **CBO**, **FGO** e **C30B**.

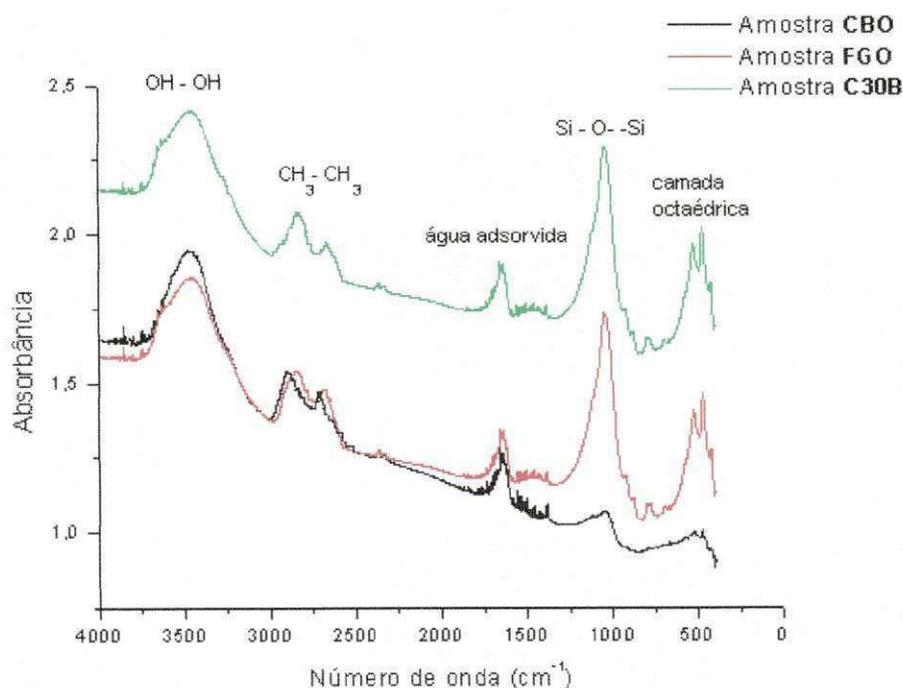


Figura 4. 12: Espectroscopia na região do infravermelho das argilas **CBO**, **FGO** e **C30B**.

O espectro de absorção na região do infravermelho das argilas **CBO** e **FGO** após o tratamento com o sal quaternário de amônio, revelou a presença de novas

bandas entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações dos grupos  $\text{CH}_3$ , que fazem parte da estrutura química do sal que foi incorporado na argila.

Comparando as amostras **CBO**, **FGO** (amostras de argilas organofilizadas em laboratório) com a amostra **C30B** (amostra de argila organofílica comercial importada) pode-se verificar que houve semelhança em seus espectros, todas essas amostras passaram por um processo de organofilização, fato este evidenciado através de seus espectros de infravermelho, que exibiram a presença do grupo  $\text{CH}_3$ .

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de argilas organofílicas preparadas em laboratório (**CBO** e **FGO**), bem como para a argila organofílica comercial importada (**C30B**). A morfologia das argilas pode ser vista através das Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

A micrografia eletrônica de varredura para a amostra **CBO** está apresentada na Figura 4.13.

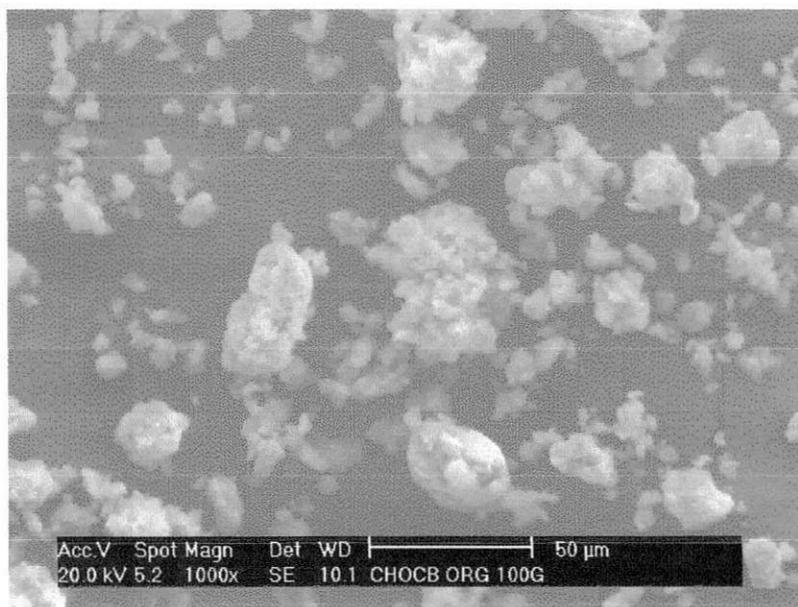


Figura 4.13: Micrografia da argila esmectítica CBO com um aumento 1000X (A barra corresponde a  $50\mu\text{m}$ ).

A partir de observações diretas da microscopia eletrônica de varredura acima (Figura 4.13), foi possível verificar que a amostra de argila organofílica **CBO**, não apresentou uma distribuição homogênea do tamanho dos aglomerados, pois

variaram de  $2\mu\text{m}$  a  $55\mu\text{m}$ . No entanto em comparação com a argila **CB**, podemos destacar uma redução no tamanho médio de aglomerados.

Verificou-se ainda uma morfologia mais “aberta” (menos compacta), ou seja, notou-se, também a presença de aglomerados, porém, os mesmos apresentaram espaços vazios maiores.

A microscopia eletrônica de varredura para a amostra **FGO** está apresentada na Figura 4.14.

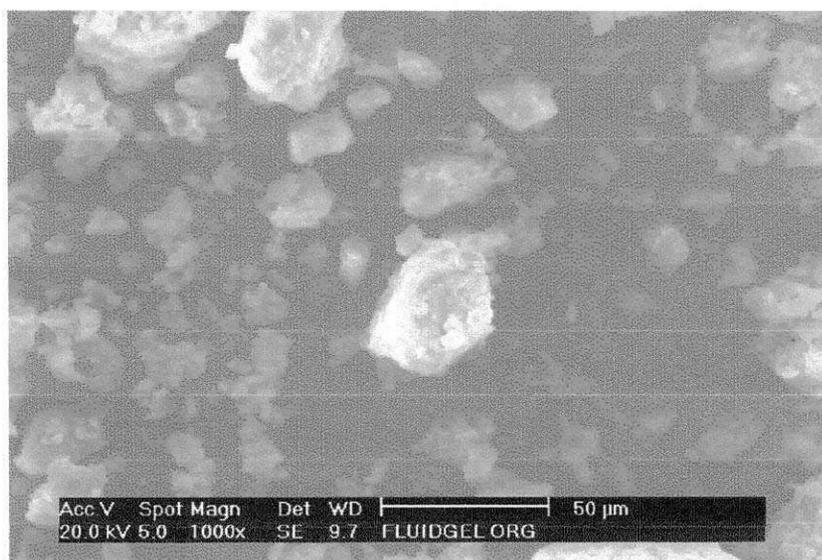


Figura 4.14: Micrografia da argila esmectítica **FGO** com um aumento 1000X (A barra corresponde a  $50\mu\text{m}$ ).

A partir da microscopia eletrônica de varredura apresentada através da Figura 4.14, foi possível verificar que a amostra de argila organofílica **FGO**, não apresentou uma distribuição homogênea de aglomerados, pois apresentou aglomerados de diversos tamanhos, variando, na micrografia, de aproximadamente  $2\mu\text{m}$  a  $43\mu\text{m}$ . Em comparação com a argila **FG**, podemos destacar uma redução no tamanho médio dos aglomerados.

Verificou-se ainda, a presença de aglomerados com estruturas mais “aberta”, porém, os mesmos apresentaram espaços vazios maiores, comportamento esse provável ao fato da intercalação do sal quaternário de amônio nas lamelas da argila, ocasionando um aumento do diâmetro da distância basal entre os planos  $d_{001}$ , conforme mencionando anteriormente nos resultados de DRX. Este efeito foi menor do que o observado na amostra **CBO**.

A microscopia eletrônica de varredura para a amostra **C30B** está apresentada na Figura 4.15.

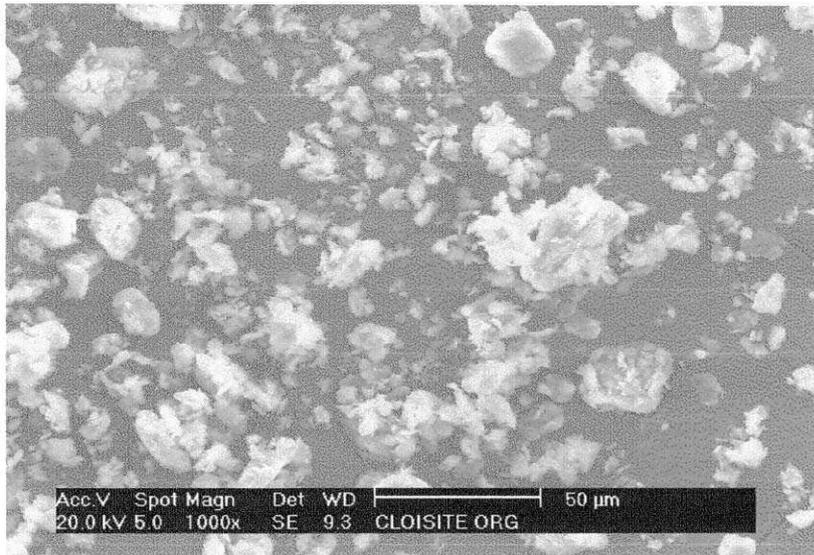


Figura 4.15: Micrografia da argila organofílica comercial importada **C30B** com um aumento 1000X (a barra corresponde a 50µm).

A amostra de argila organofílica comercial importada **C30B**, apresentou aglomerados com morfologia irregular, com dimensões variando aproximadamente entre 1µm e 36µm e diâmetro médio de aproximadamente 26µm. Observou-se também uma estrutura mais aberta do que nas amostras organofílicas preparadas em laboratório, principalmente aglomerados de menores dimensões.

De forma resumida a Tabela 4.5, mostra os diâmetros médios dos aglomerados para todas as amostras de argilas organofílicas estudadas.

Tabela 4. 5: Variação das dimensões dos aglomerados das argilas naturais e organofílicas contados a partir do programa MOCHA da Jandell (analisador de imagens).

Amostra	Sem Tratamento	Diâmetro médio dos aglomerados (µm)		
		Comercial	Organofílica Preparada em laboratório	Organofílica comercial importada
CB	68,75	---	---	---
FG	---	48,90	---	---
CBO	---	---	30,48	---
FGO	---	---	35,44	---
C30B	---	---	---	26,11

Através da análise dos resultados da Tabela 4.5, pudemos verificar que as amostras de argilas esmectíticas não modificadas apresentaram diâmetros médios maiores aos das respectivas amostras organofilizadas. Este comportamento indicou que o processo de organofilização provocou uma diminuição no tamanho dos aglomerados.

As amostras de argilas organofílicas obtidas em laboratório (**CBO** e **FGO**) apresentaram diâmetro médio de aglomerados maior do que a amostra de argila organofílica comercial (**C30B**).

### 4.2.3 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

No mesmo microscópio onde foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura para as amostras **CBO**, **FGO** e **C30B**, foram realizadas análises para a identificação dos elementos químicos presentes através do acessório de EDS anexado ao equipamento.

A Figura 4.16 apresenta os resultados obtidos para a amostra **CBO**.

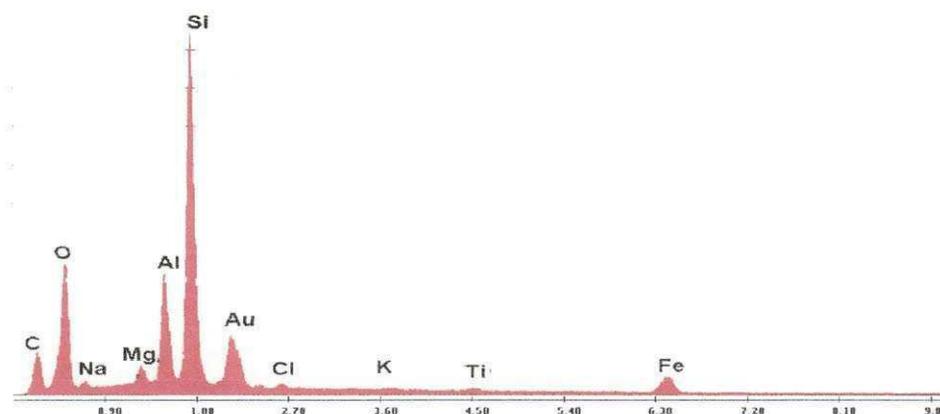


Figura 4. 16: Espectroscopia por dispersão de energia da argila **CBO**.

Através da análise de EDS verificou-se que a amostra **CBO** apresentou em sua composição, basicamente, Si e Al, característico de argilas esmectíticas da Paraíba. Além de traços de Na, K, Ti, Mg e Fe, também foi detectado em sua composição a presença de Cl e C confirmou a organofilização da argila.

A Figura 4.17 apresenta os resultados obtidos para a amostra **FGO**.

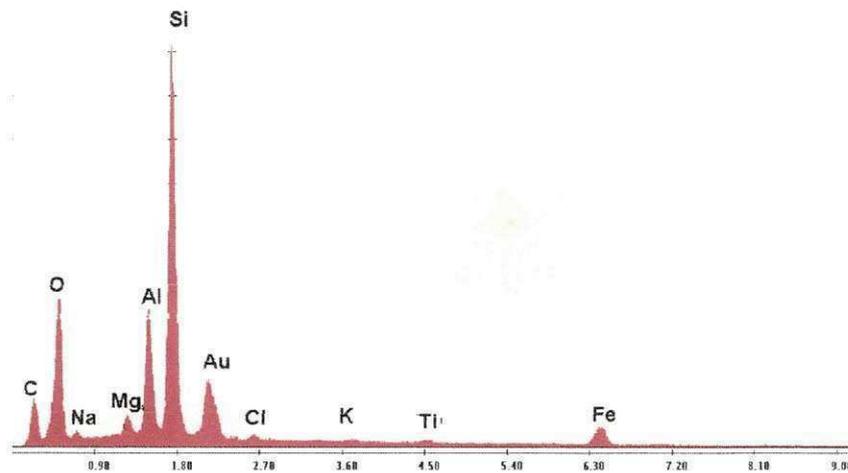


Figura 4. 17: Espectroscopia por dispersão de energia da argila **FGO**.

Comportamento análogo ao da argila **CBO** pôde ser verificado para a argila **FGO** que apresentou em sua composição, basicamente, Si e Al, característico de argilas esmectíticas. Traços de Na, K, Ti e Mg, também foram apresentados em sua composição além do Fe. Mais uma vez a presença de Cl e C confirmou a organofilização da argila.

A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos para a amostra **C30B**.

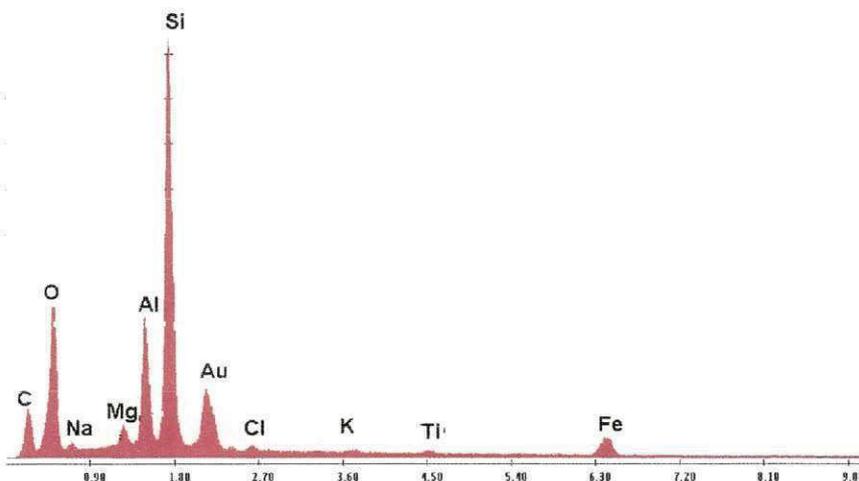


Figura 4. 18: Espectroscopia por dispersão de energia da argila **C30B**.

Através do resultado de EDS da argila **C30B**, verificou-se a presença predominante do Si e Al, devido à natureza esmectítica. A presença do C e Cl, deve-se a esta ser uma argila organofílica comercial importada. Percebeu-se ainda a presença de Na, Ti, K, Mg e Fe em sua composição.

### 4.3 Caracterização dos Compósitos

Nesta etapa serão abordados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização dos compósitos obtidos a partir do sistema argilas organofílicas/borracha.

Inicialmente serão descritos os resultados dos ensaios mecânicos dos prováveis nanocompósitos e posteriormente, a caracterização microestrutural daqueles que apresentaram os melhores desempenhos nas suas propriedades mecânicas.

#### 4.3.1 Propriedades Mecânicas

Tanto a borracha pura, quanto às mantas argila organofílica/borracha, foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar: resistência à tração, alongamento na ruptura, densidade e dureza, com base nas normas especificadas na secção 3.2.3.3. A partir desses resultados, foram selecionadas as quatro melhores composições, ou seja, aquelas composições que originaram os materiais com as melhores propriedades mecânicas. Dentre as 23 formulações exibidas através da Tabela 3.1, as amostras geradas a partir das formulações F19, F20, F21 e F22 foram as que apresentaram um maior destaque, evidenciando melhorias significativas de suas propriedades mecânicas. Para esse trabalho, também será dado uma maior ênfase a formulação F<sub>1</sub> que por se tratar de um material que não possui carga será utilizado nas discussões desses resultados como material comparativo no que se refere às propriedades mecânicas.

A Tabela 4.6 apresenta os valores referentes às propriedades destes materiais selecionados, como também, da borracha pura obtidos nessa pesquisa.

Tabela 4. 6: Propriedades mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica/borracha e negro de fumo/borracha.

<b>Material</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Dureza (shore A)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>F<sub>1</sub></b>	8,82±0,2	750±20	42±1,0	0,97±0,1
<b>F<sub>19</sub></b>	16,76±0,2	650±20	50±1,0	1,01±0,1
<b>F<sub>20</sub></b>	17,64±0,2	650±20	52±1,0	1,01±0,1
<b>F<sub>21</sub></b>	14,60±0,2	675±20	47±1,0	1,01±0,1
<b>F<sub>22</sub></b>	10,49±0,2	625±20	45±1,0	1,09±0,1

F1 – borracha sem carga

F19 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila não modificada (CBO)

F20 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila comercial sódica (FGO)

F21 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica comercial importada (C30B)

F22 – borracha carregada com 10 pcr de negro de fumo

Ao observarmos a Tabela 4.6 foi possível verificar que os maiores valores das propriedades mecânicas foram apresentados pelos materiais que em sua formulação continham 10 pcr de carga (argila organofílica ou negro de fumo) por 100pcr de borracha, ou seja, estes materiais (F19, F20, F21 e F22) foram os que provavelmente tiveram uma maior interação do polímero com suas respectivas carga, conseqüentemente maiores valores de suas propriedades mecânicas. Esse fato poderá ser confirmado e visualizado através dos difratogramas de DRX, apresentados e discutidos na secção 4.3.2 mostrando que esses materiais provavelmente apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada, o que comprova a afinidade do polímero (borracha) com a carga (argila organofílica ou negro de fumo), fazendo com que os mesmos exibissem notáveis melhorias em suas propriedades mecânicas.

A Tabela 4.7 apresenta os valores referentes às propriedades destes materiais selecionados, como também, da borracha pura obtidos por Arroyo (6).

Tabela 4. 7: Propriedades mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica/borracha e negro de fumo/borracha obtidos por Arroyo (2003).

<b>Material</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Dureza (shore A)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	4,25	>700	28,8	0,975
<b>A<sub>2</sub></b>	15,0	>700	43,5	1,004
<b>A<sub>3</sub></b>	4,93	464	30,5	1,014

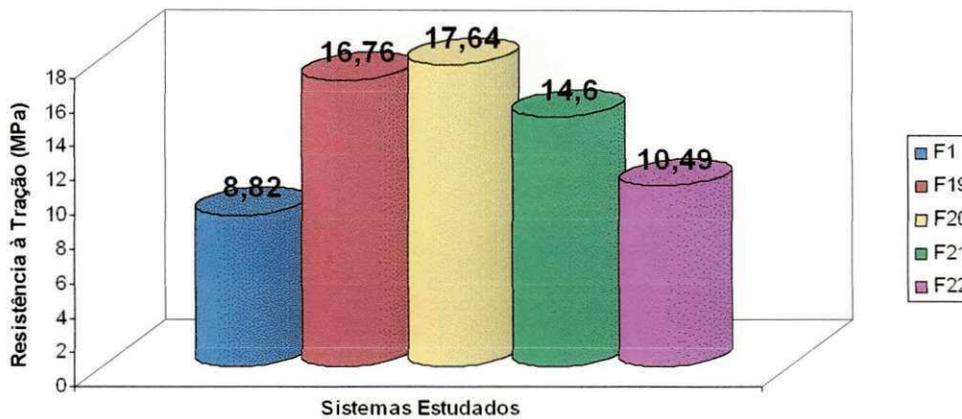
A1 – borracha sem carga

A2 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica

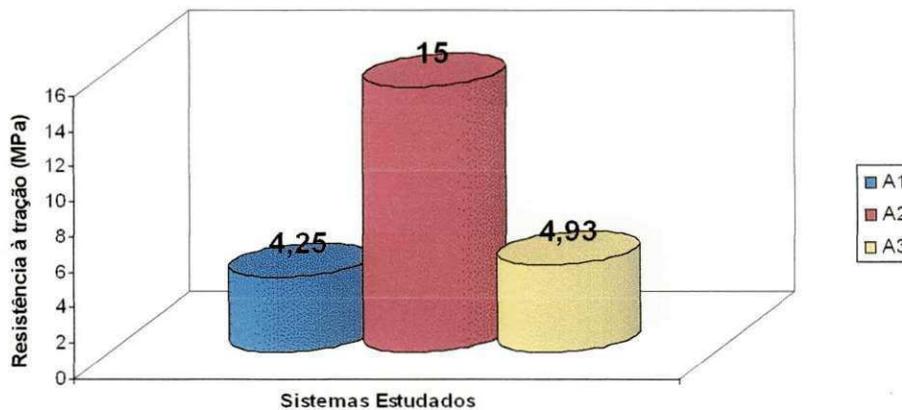
A3 – borracha carregada com 10 pcr de negro de fumo

Fazendo agora uma análise dos dados contidos na Tabela 4.6 e 4.7 acima, observou-se que os resultados desta pesquisa encontraram-se de acordo com os reportados por Arroyo (2003) e que realmente houve notáveis diferenças entre os sistemas de borracha sem e com carga. Para uma melhor compreensão dessas propriedades mecânicas, as mesmas serão analisadas separadamente através de gráficos (Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22).

A Figura 4.19 (a) e (b) ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação à resistência à tração.



(a)



(b)

Figura 4. 19: Resistência à tração dos sistemas estudados (a) Resultados das amostras estudadas ; (b) Resultados obtidos por Arroyo (2003).

Analisando o gráfico acima (Figura 4.19) verificou-se que os valores apresentados para as amostras F1, F19, F20, F21 e F22 referentes à resistência à tração sofreram alterações significativas.

A amostra F1, por se tratar de uma borracha sem carga, apresentou um valor inferior (8,82 MPa) de resistência a tração quando comparada aos demais sistemas (carregados com partículas minerais), esse comportamento encontra-se de acordo com o reportado por Ray e Okamoto (2003), e a provável explicação para esse fato deve-se a existência de interações entre matriz polimérica e o mineral,

gerando, portanto, materiais com maiores valores de sua resistência mecânica a tração. Para as amostras que utilizaram como cargas argilas organofílicas F19, F20, F21 verificou-se que houve um aumento de quase 100% para resistência mecânica a tração e para a carregada com o negro de fumo F22 houve uma melhoria na faixa de 20%. Portanto, as argilas organofílicas foram (atuaram como cargas) mais eficientes na matriz de borracha, atuando como cargas.

Dentre as amostras F19, F20, F21 percebeu-se que a amostra F20, que utilizou na sua composição uma argila organofílica preparada em laboratório, apresentou um maior valor de resistência à tração (17,64 MPa). A diferença nos valores observados entre as amostras que utilizaram em sua composição argilas organofílicas preparadas em laboratório e argila organofílica comercial importada deve-se provavelmente ao fato de ter havido uma maior compatibilidade do polímero com as argilas modificadas em laboratório. O sal quaternário tem grande influência na interação da carga com a matriz e vários estudos estão sendo realizados verificando-se os efeitos dos sais nas preparações de nanocompósitos. Provavelmente, também houve uma melhor dispersão da argila (carga) no polímero proporcionando, portanto uma melhor interação do polímero/carga, ocasionando um aumento de resistência à tração desse material. Esse resultado torna-se interessante para esta pesquisa porque mostrou que houve uma interação do sal utilizado com a argila e que os métodos de obtenção de argila organofílica quando comparado ao da amostra de argila organofílica comercial importada foram eficientes.

Ao analisarmos a amostra F22, que utilizou o negro de fumo como carga, percebemos que quando comparada à amostra F1 a mesma apresenta destaque com relação à melhoria na resistência a tração, porém, o mesmo comportamento não foi observado quando comparada às demais amostras. As argilas organofílicas atuaram como melhores cargas de reforço o que pode estar relacionado com o menor tamanho de partícula, assim como com os fatos citados anteriormente.

Fazendo uma comparação dos resultados de tração na ruptura obtidos nessa pesquisa com os resultados obtidos por Arroyo (2003), verificou-se que os mesmos encontraram-se coerentes com os reportados por Arroyo, pois as amostras sem cargas apresentaram valores de resistência à tração inferiores as demais amostras. Observou-se ainda que há um aumento significativo dessa propriedade para as amostras que utilizaram argilas organofílicas como cargas.

A Figura 4.20 (a) e (b) ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação ao alongamento na ruptura.

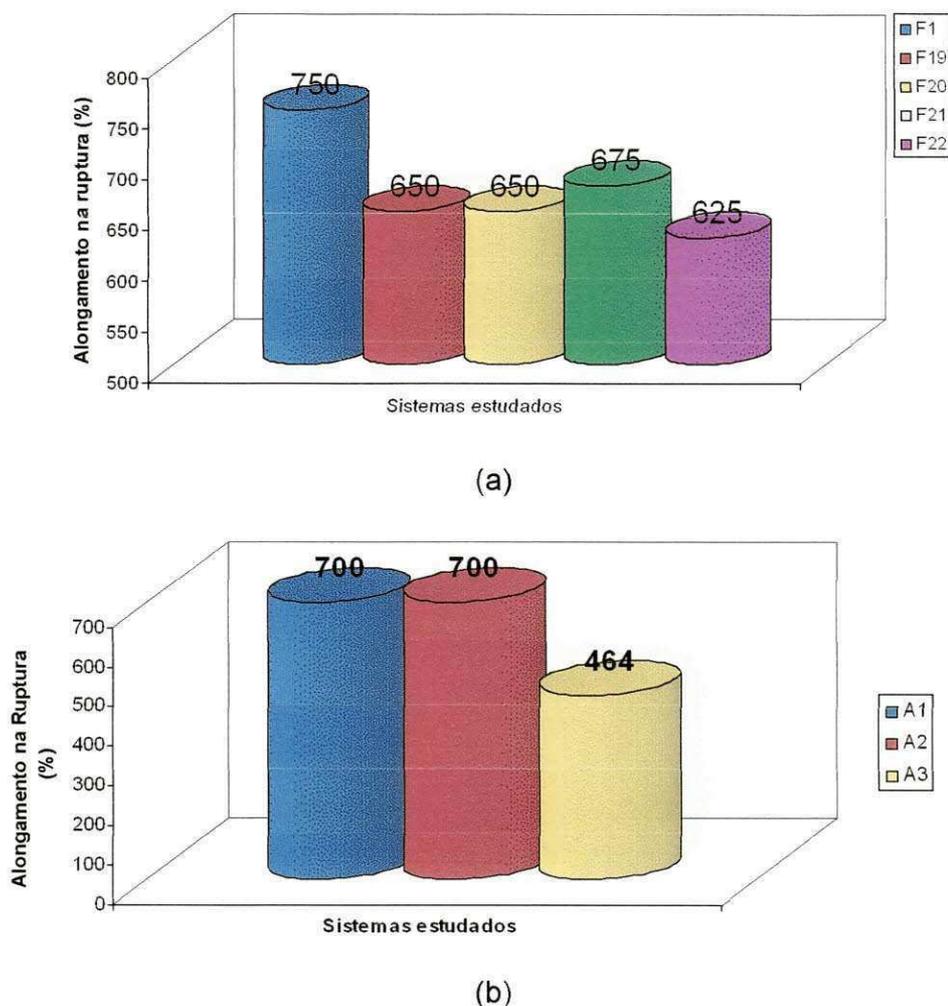


Figura 4. 20: Alongamento na ruptura dos sistemas estudados. (a) Resultados das amostras estudadas ; (b) Resultados obtidos por Arroyo (2003).

Para a propriedade de alongamento na ruptura, ilustrada na Figura 45, verificou-se alterações significativas de valores entre os materiais com e sem adição de cargas.

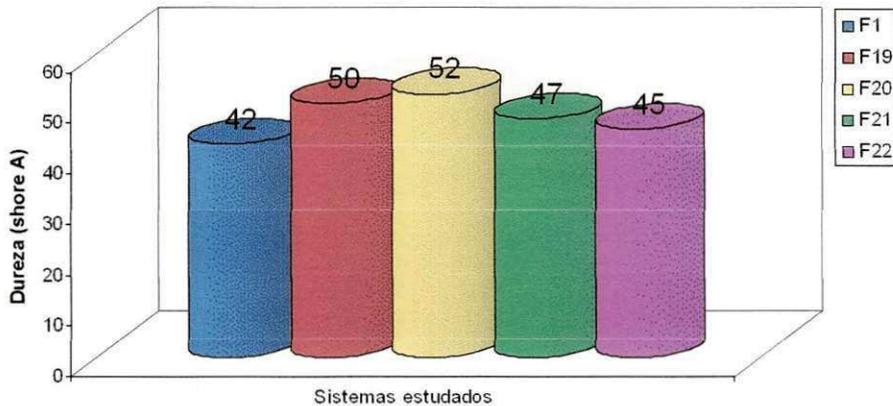
Como já era esperado, o material que apresentou um maior valor de alongamento (750%) na ruptura foi o material considerado puro denominado F1, pois por se tratar de um material sem carga, o mesmo apresenta uma maior deformação, portanto, pode alongar-se mais do que os materiais que possuem carga em sua composição.

As amostras que possuíam com cargas argilas organofílicas (F19, F20, F21) não apresentaram alterações significativas no seu alongamento à ruptura. Nas amostras que continham argila organofílica preparada em laboratório, F19 e F20, percebeu-se que não houve alteração no módulo, ficando na faixa de 650% de alongamento na ruptura. Já a amostra F21, que continha em sua composição argila organofílica comercial importada, apresentou um pequeno aumento de valor (675%) quando comparada com as anteriores (F19 e F20). Esse resultado mais uma vez vem comprovar que realmente há uma influencia direta relacionada ao processo de preparação e ao tipo de sal incorporado nessas argilas sobre as propriedades mecânicas dos sistemas. Isso pode ser atribuído também a maior difusão de alguns segmentos moleculares do polímero dentro das camadas da argila tratada com diferentes sais. Pois as amostras de argilas organofílicas preparadas em laboratório foram tratadas com um sal denominado Genamim-CTAC50, enquanto a amostra de argila organofílica comercial importada foi tratada com o sal MT2ETOH (Anexo 6), que apresenta longos grupos alquil conduzindo a uma fraca interação entre o polímero e as camadas da argila e facilitando portanto o alongamento do material.

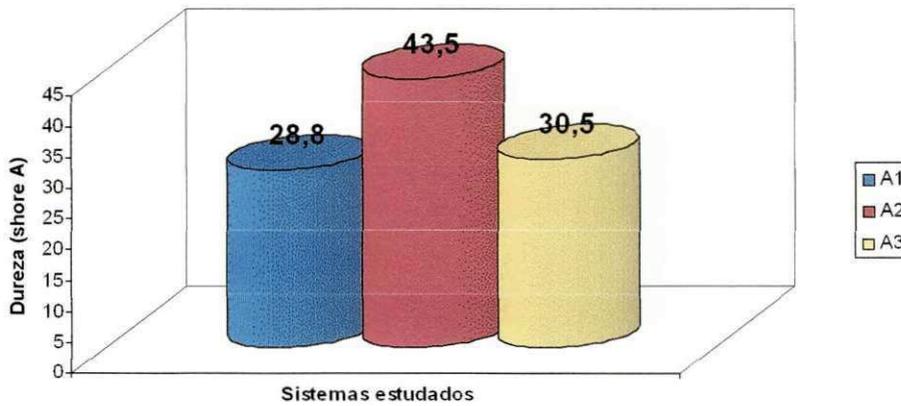
Percebeu-se ainda que a amostra F22 foi a que apresentou um menor valor de alongamento na ruptura. Apesar dessa amostra apresentar carga em sua composição (negro de fumo), verificou-se que seu valor de alongamento é inferior ao das amostras que continham argilas organofílicas como cargas. Esse fato pôde ser explicado levando-se em consideração que o negro de fumo trata-se de uma carga que apresenta partículas esféricas na faixa nanométrica, enquanto que as argilas organofílicas apresentam partículas lamelares geralmente também na faixa nanométrica. As partículas lamelares provavelmente favorecerem uma melhor interação da matriz com a carga, o que pode ser observado através da melhoria das propriedades mecânicas quando do uso das mesmas.

Analisando os resultados de alongamento na ruptura discutidos anteriormente, com os resultados obtidos por Arroyo (2003), verificou-se que os mesmos encontraram-se dentro da faixa reportada por Arroyo, ou seja, as amostras sem cargas apresentaram valores mais significativos de alongamento (superiores a 700MPa), quando comparadas às amostras com cargas (inferiores a 700MPa). Observou-se ainda diferenças significativas para as amostras com cargas organofílicas e com negro de fumo.

A Figura 4.21 (a) e (b) ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação à dureza.



(a)



(b)

Figura 4. 21: Dureza dos sistemas estudados. (a) Resultados das amostras estudadas ; (b) Resultados obtidos por Arroyo.

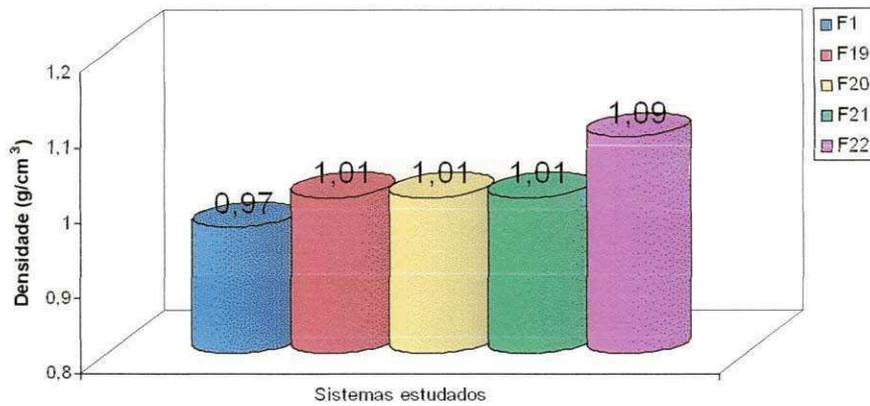
Analisando a Figura 4.21(a) verificou-se que a amostra F20 apresentou maior valor de resistência a penetração, ou seja, apresentou maior dureza (Shore A). Percebemos ainda a existência de variações entre os valores apresentados pelos materiais com carga e sem carga. A amostra F1, por se tratar de um material que não apresenta carga, possui uma dureza inferior aos demais sistemas, evidenciando, portanto, como comentado anteriormente que as cargas atuam como reforço, fazendo com que o material resista a deformação permanente, ou seja, penetração.

Para as amostras que utilizaram como carga argilas organofílicas, também percebeu-se novamente a existência de uma influencia no tratamento da argila organofílica, pois as amostras F19 e F20 (por se tratarem de amostras que possuem em suas composições um percentual de argila organofílica preparada em laboratório) apresentaram maiores valores de dureza, na faixa de 50 e 52 respectivamente. Esse resultado está de acordo com os resultados mostrados pelos ensaios de resistência a tração e alongamento na ruptura, pois como esses materiais apresentaram maiores valores para a resistência a tração e menores alongamentos na ruptura isso evidencia que provavelmente sua dureza será elevada devido ao fato do material conter partículas de silicatos como cargas, o que favorecem interações com a borracha. Então, basicamente pôde-se observar que dois fatores influenciam significativamente as propriedades mecânicas em nanocompósitos argila/borracha: a dispersão da argila no polímero e interação entre o polímero e as camadas da argila, pois quanto melhor for a dispersão da argila no polímero e mais forte for a interação entre o polímero e as camadas da argila maiores valores de suas propriedades mecânicas serão alcançadas.

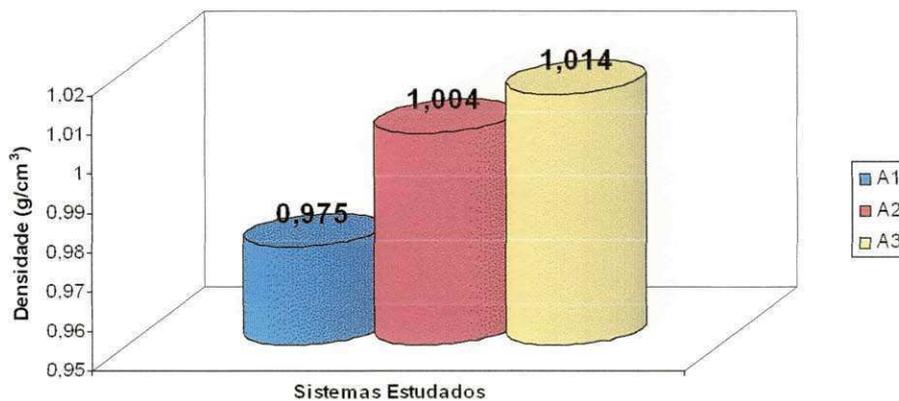
Quanto à amostra F22, que é uma amostra carregada com negro de fumo, pelas mesmas razões explicadas anteriormente, essa amostra F22 apresentou um valor superior a amostra F1. A pequena diferença de seu valor quando comparada com as amostras que continham argilas organofílicas como carga (F19, F20 e F21) também se deve ao fato das diferenças morfológicas discutidas anteriormente quando comentou-se sobre a propriedade de alongamento na ruptura.

Com relação aos resultados de dureza obtidos nessa pesquisa, verificou-se que quando comparados com os resultados obtidos por Arroyo (2003), os mesmos encontraram-se coerentes com os reportados pelo mesmo, pois as amostras sem cargas apresentaram valores de dureza inferiores as demais amostras. Observou-se ainda que houve um aumento da dureza quando carregado com o negro de fumo, mas, quando carregadas com argilas organofílicas há um aumento significativo dessa propriedade.

A Figura 4.22 (a) e (b) ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação à densidade.



(a)



(b)

Figura 4.22: Densidade dos sistemas estudados. (a) Resultados das amostras estudadas; (b) Resultados obtidos por Arroyo.

Observando os valores de densidade apresentados na Figura 4.22 (a) verificou-se que amostra F1 apresentou um valor inferior ( $0,97\text{g/cm}^3$ ) aos demais sistemas, devido ao fato da mesma se tratar de uma amostra de borracha pura, ou seja, sem cargas incorporadas a sua estrutura.

Entre as amostras F19, F20, F21 percebeu-se não ter havido alteração de valor na sua densidade, pois ficaram na faixa de  $1,01\text{ g/cm}^3$ . Esse fato pôde ser explicado se levarmos em consideração que apesar das amostras terem passado por tratamentos de organofilização diferentes, mas as matérias-primas utilizadas para preparação das mesmas não mudou, ou seja, todas essas argilas são do grupo

das esmectitas, logo é de se esperar que as mesmas não apresentassem muitas discrepâncias nos seus valores de densidade.

Para os resultados de densidade obtidos nessa pesquisa, verificou-se que quando comparados com os valores obtidos por Arroyo (2003), haver uma semelhança nos valores reportados pelo mesmo, ou seja, materiais sem cargas apresentaram valores de densidade inferiores aos materiais que utilizaram como cargas com o negro de fumo ou argilas organofílicas.

Por fim, fazendo uma análise comparativa conjunta de todas as propriedades mecânicas para as amostras com carga F19, F20, F21 e F22 com a F1 sem carga, observou-se que todas as amostras que possuíam argilas organofílicas como cargas (F19, F20, F21) apresentaram um desempenho de suas propriedades mecânicas superiores as amostras carregadas com a mesma quantidade (10pcr) de negro de fumo (F22) e a amostra sem carga (F1).

Esses resultados confirmaram o que já foi descrito por Arroyo (2003), ou seja, materiais que continham argilas organofílicas como cargas exibiram melhores propriedades mecânicas quando comparados aos com cargas convencionais (negro de fumo).

Outro fato que deve-se ressaltar é a possibilidade de termos obtidos nanocompósitos argila organofílica/borracha, devido a essas melhorias expressivas verificadas em suas propriedades mecânicas. Porém, para confirmação desse fato faz-se necessário a realização de uma caracterização microestrutural, envolvendo principalmente as técnicas de DRX e MET (razões já discutidas e justificadas anteriormente na secção 2.5.2).

#### **4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)**

Uma das técnicas indicadas para identificar a formação de um nanocompósito é a difração de raios-X (DRX).

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas de raios-X dos sistemas: borracha pura ( $F_1$ ), argila organofílica/borracha ( $F_{19}$ ,  $F_{20}$  e  $F_{21}$ ) e negro de fumo/borracha ( $F_{22}$ ).

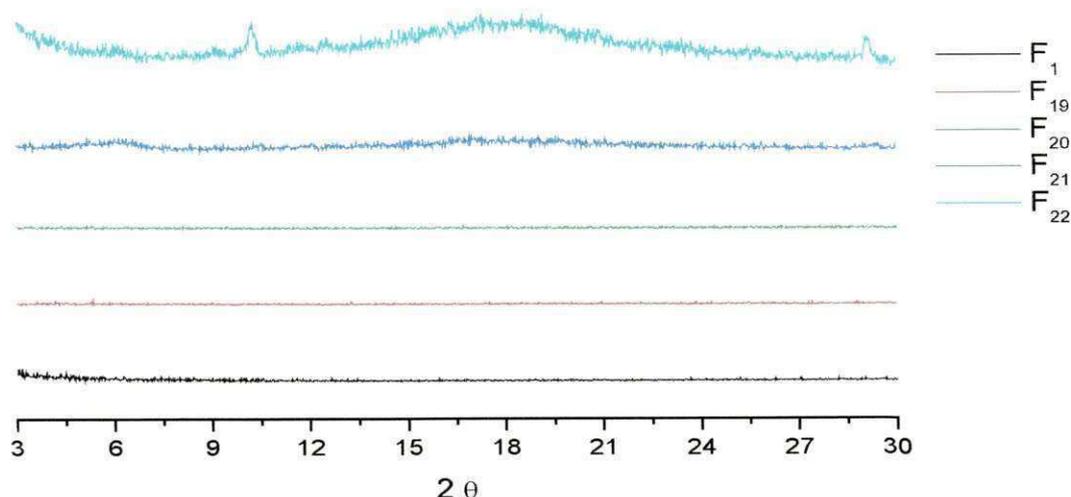


Figura 4.23: Difratogramas de raios-X dos sistemas estudados (intervalo  $2\theta$  entre 3 e 30°).

Analisando os difratogramas acima, observou-se que para todos os sistemas estudados, não há a reflexão basal referente ao plano  $d_{001}$ . Com relação ao sistema F<sub>1</sub>, pode-se afirmar que este fenômeno ocorre devido ao fato deste sistema ser composto apenas de “borracha pura” e sendo este um polímero (amorfo) logo não deve apresentar a reflexão basal referente ao plano  $d_{001}$  e não havendo portanto o aparecimento de nenhum pico.

Para o sistema F<sub>22</sub> (negro de fumo/borracha), a falta da reflexão basal do plano  $d_{001}$  já era esperado. E deve-se ao fato deste ser comprovadamente um compósito já bastante estudados pela literatura (RAY & OKAMOTO, 2003). Essa amostra foi utilizada como material de referência para se efetuar comparação de propriedades mecânicas nesta pesquisa.

Quanto aos sistemas F<sub>19</sub>, F<sub>20</sub> e F<sub>21</sub> (argila organofílica/borracha – CBO/borracha, FGO/borracha e C30B/borracha – respectivamente) pôde-se observar que estes sistemas também não apresentaram nenhuma reflexão basal do plano  $d_{001}$  (o que antes ocorria nas respectivas argilas organofílicas antes de serem incorporadas à borracha), sendo, portanto, uma forte evidência de que esses materiais tratam-se realmente de nanocompósitos do tipo parcialmente esfoliado ou delaminado. O não aparecimento de picos significa que as camadas lamelares estão completamente e uniformemente dispersas com o polímero intercalado de uma forma desordenada entre as camadas, comprovando que provavelmente o objetivo

principal deste estudo, foi atingido, ou seja, foi possível a obtenção de nanocompósitos argilas organofílicas/borracha.

Visando ainda comprovar a ausência da reflexão basal do plano  $d_{001}$ , que poderia ter se apresentado e em pequenas intensidades e em ângulos menores do que o de costume e por isso estarem “mascarados” na Figura 4.23 pelo intervalo relativamente grande o ângulo  $2\theta$ , decidiu-se fazer uma ampliação do referido intervalo, para investigar o aparecimento de prováveis picos referentes ao plano  $d_{001}$ .

A Figura 4.24 apresenta os difratogramas de raios-X dos sistemas estudados em um intervalo menor para o ângulo  $2\theta$ .

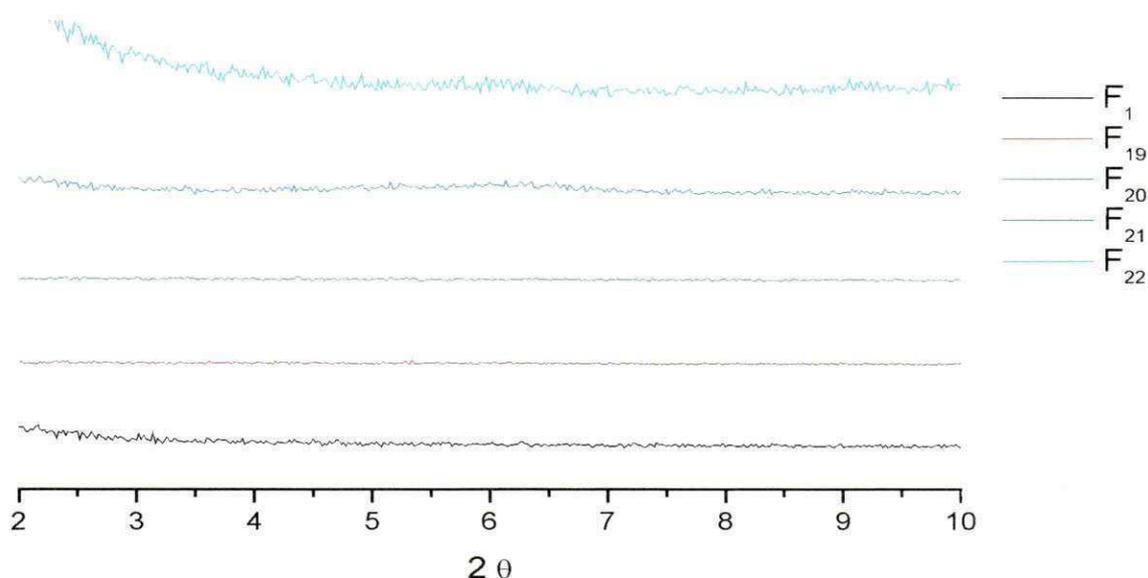


Figura 4. 24: Difratogramas de raios-X dos sistemas estudados (intervalo do ângulo  $2\theta$  entre 2 e  $10^\circ$ ).

Então, analisando a Figura 4.24, comprovou-se que realmente não houve reflexão basal do plano  $d_{001}$ , para nenhuma das amostras estudadas, o que evidenciou a obtenção de nanocompósitos. Quanto da classificação podemos observar que por ter havido um desaparecimento da reflexão basal  $d_{001}$  deve ter ocorrido devido extensiva separação interlamelar associada com a delaminação das camadas do aluminossilicato na matriz polimérica, assim temos uma forte evidência que obtivemos um nanocompósito do tipo esfoliado ou parcialmente esfoliado. Esse fato ainda pode ser melhor comprovado quando associado ao intenso ganho nas

propriedades mecânicas dos sistemas de argila organofílica/borracha estudados ( $F_{19}$ ,  $F_{20}$  e  $F_{21}$ ), quando comparados com o compósito negro de fumo/borracha ( $F_{22}$ ).

## 5.0 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo intitulado: “**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ARGILAS ORGANOFÍLICAS/BORRACHA**”, chegou-se as seguintes conclusões:

### PARA AS MATÉRIAS-PRIMAS

- As argilas esmectíticas, Chocobofe não modificada (**CB**) e Fluid Gel comercial sódica (**FG**) apresentaram, após caracterização, resultados típicos de argilas bentoníticas oriundas do município de Boa vista, Paraíba.

### PARA AS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

- Os resultados de DRX indicaram que para as amostras organofilizadas em laboratório (**CBO e FGO**), houve um aumento nas distâncias basais do argilomineral, o que evidenciou a intercalação do cátion orgânico. Para a amostra organofilizada industrialmente (**C30B**), verificou-se que a mesma apresentou um maior valor de  $d_{001}$  quando comparada com as amostras **CBO e FGO**.
- Os espectros de infravermelho para as argilas organofílicas sintetizadas em laboratório e industrialmente evidenciaram a intercalação dos cátions quaternários de amônio, verificada a partir da presença de bandas características dos sais.
- A curvas de análises térmicas (ATD e TG) mostraram que houve um aumento na perda de massa quando incorporado o sal quaternário de amônio nas amostras.
- As micrografias eletrônicas de varredura revelaram uma morfologia com estruturas abertas (menos compacta).

- Pela a análise de EDS verificou-se a presença de elementos característicos da composição de argilas esmectíticas da Paraíba, além da presença do Cl e C o que evidenciou a intercalação dos cátions quaternários de amônio nos argilominerais componentes das argilas estudadas.

## **PARA OS NANOCOMPÓSITOS**

- O tipo de argila esmectítica afeta as propriedades mecânicas dos sistemas argila organofílica/borracha.
- Das 23 formulações estudadas, aquelas que originaram materiais com melhores propriedades mecânicas foram as geradas com 10pcr de carga em 100pcr de borracha ( F19,F20,F21 e F22).
- Observou-se que as amostras que utilizaram argilas organofílicas como cargas apresentaram melhor desempenho de suas propriedades mecânicas quando comparadas às amostras com o mesmo teor de negro de fumo.
- Os resultados de DRX indicaram que os sistemas argila organofílica/borracha natural provavelmente são estruturas de nanocompósitos parcialmente esfoliados.

Resumidamente, conclui-se que, foi possível desenvolver com êxito nanocompósitos argila organofílica/borracha natural e que assim como Arroyo (2003), os nanocompósitos obtidos nessa pesquisa apresentaram notáveis melhorias nas propriedades mecânicas quando comparados com a borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o desempenho de outras variedades mineralógicas das jazidas de Boa Vista-PB no estudo de nanocompósitos;
- Estudar outros tipos de sais quaternários, bem como, outros teores de sal para obtenção de uma argila organofílica que apresente melhores propriedades;
- Estudar o uso de outros tipos de borrachas sintéticas no processo de formulação dos nanocompósitos;
- Aprofundar mais os estudos referentes à obtenção de nanocompósitos argila organofílica/borracha, realizando mais ensaios de caracterização desses materiais (por exemplo: MET), pois este pode vir a ter uma grande importância para as indústrias de borrachas.
- Verificar a influencia da temperatura no processo de incorporação da carga na borracha.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. –Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, 2000.

Anuário Mineral Brasileiro, 2005, Departamento Nacional da Produção Mineral, Parte III: Estatística por Substância, p. 34-46, 2005.

ARROYO, M., LÓPEZ-MACHADO, M. A., HERRERO, B. –Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, 44, 2447-2453, 2003.

BARBER, G. D.; CALHOUN, B. H.; MOORE, R. B. - Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocompósitos produced via melt extrusion, *Polymer*, v. 46, p. 6706-6714, 2005.

BARBOSA, R. – Efeitos de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonítica nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Campina Grande, 2005.

BOLGER, R. *Foundry Minerals, Industrial Minerals*, (351), 29-39, 1996.

CAPONERO, J. –Reciclagem de Pneus, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

CHEN, G.; MA, Y.; Qi, Z. – Preparation and morphology study of an exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocompósitos. *Scripta Materialia*, 44, 125-128, 2001.

CHEN, W.; XU, Q.; YUAN, R. Z. – The influence of polymer state on the electrical properties of polymer/layred-silicate nanocompósitos. *Composites Science and technology*, 61, 935 – 939, 2001.

COLLANTES H. D. C. - Desenvolvimento do processo de fabricação de tubos hospitalares por RVNRL: otimização e protótipo de extrusão a baixas temperaturas. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares. São Paulo 1999.

Disponível em: [www.iq.usp.br](http://www.iq.usp.br). Acesso em: Setembro de 2005.

Disponível em: [www.vulcanizar.com.br](http://www.vulcanizar.com.br) Acesso em: Maio de 2005.

Disponível em: [www.econocenter.com.br](http://www.econocenter.com.br) . Acesso em: Maio de 2006.

Disponível em: [www.google.com.br](http://www.google.com.br). Sulfur of Peroxide cross-liked. Acesso em: Maio de 2006.

FERREIRA, H. S. – Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I. Campina Grande, 2005.

FRANCO, J. H. R. Obtenção e caracterização de compósitos mineral/material carbonoso partindo-se de argila esmectítica, rejeito usado no descoramento de óleo de soja e sílica gel. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2003.

GILMAN, J. W. – Flammability and thermal atability studies of polymer layred-silicate (clay) nanocompósitos. Applied Clay Science, 15, 31-49, 1999.

GRIM, R. E. – Bentonites, Elsevier, Amsterdam, 1978.

HARRIES-REES, K. -Minerals in waste and effluent treatment, Industrial Minerals, 29-39, 1993.

HWANG, W. G.; WEI, K. H.; WU, C. M. - Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites. Polymer, 45, 5729–5734, 2004.

JOSÉ, C. V., Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

KOJIMA, Y.A.; USUKI, K.; KAWASUMI, A.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KARAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6/clay hybrid. Journal of Materials Research, v. 6, 1017-1022, 1993.

KONTONASAKI, E. et. al., Hydroxy carbonate apatite formation on particulate bioglass in vitro as function of time. Cryst. Res. Technol. v.37, N.11, p.1165-1171, 2002.

KUESENG, K.; JACOB, K. I. - Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes. *European Polymer Journal*, v. 42, p. 220–227, 2006.

LABA, D. *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. New York: Editora Marcel Dekker, 1993.

MORGAN, A.B.; GILMAN, W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 8, p. 1329-1338, 2003.

MOREIRA, A. G. *Preparação e caracterização de nanocompósitos poli(vinil butiral)/argila esmectítica*. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

O'DRISCOLL, M. -European cat litter- *Industrial Minerals*, 46-65, 1992.

PEICHERT, P.; NITZ, H.; KLINLE, S.; BRANDSCH, R.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. - Poly(propylene)/organoclay nanocomposites formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromol. Mater. Eng.*, 275, 8-17, 2000.

PEREIRA, K. R. O, RODRIGUES, M.G.F. *Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba* ., Dissertação de Mestrado, Campina Grande- PB, Março de 2003.

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. - *Polymer-clay nanocomposites*. Jhon Wiley & Sons, Ltd. Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, 3-98, 2000.

QU, B.; CHEN, W.; QIU, L. - Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites. *Polymer*, v. 47, p. 922–930, 2006.

RAMOS FILHO, F. G. - *Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: Avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica*. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I. Campina Grande, 2004.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M. - *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Progress in Polymer Science*, 28, 1593-1641, 2003.

RECK, R. A. -Quaternary ammonium compounds- em *Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., vol. 19, p. 521, 2000.

REIS, D. R. Obtenção e caracterização de nanocompósitos Argilomineral/Material Carbonoso. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2004.

Revista Borracha Natural, Ano VII, nº 45, Edição março/abril de 2003.

SAEED, A. –Bentonite in animal feed, Industrial Minerals, (346), 47-51, 1996.

SANTAREM, J. –European market developments for absorbent clays, Industrial Minerals, (304), 35-47, 1993.

SCHIMIDT, D.; SHAH, D.; GIANNELIS, E. P. – New advances in polymer/layered silicate nanocompósitos. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6, 205-212, 2002.

SHARIF, J.; YUNUS, W. M. Z. W.; DAHLAN, K. Z. H. M.; AHMAD, M. H. - Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. Polymer Testing, 23, 1-7, (53), 2004.

SILVA, A. A. – estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Capina Grande, 2005.

SILVA, A. A., KOZIEVITCH, V. F. J., TOFFOLI, S. M., FERREIRA, M.S., RODRIGUES, M. G. F., LIRA, H. L., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação e análise do inchamento de argilas organofílicas em tolueno, óleo diesel e etanol partindo-se de bentonitas da Paraíba, Univap, 2002.

SILVA, A.A, RODRIGUES, M.G.F., SILVA, M.C., Craqueamento do N-Heptano sobre Catalisadores. Relatório final de iniciação científica PIBIC/CNPq, Apresentada à Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande- PB, Agosto de 2001.

SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. Water air and soil pollution, v. 119, n. 1-4, p. 257-273, 2000.

SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites. Clays and Clay Minerals, v. 46, p. 10-17, 1998.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2.ed. São Paulo, Edgar Blucher, 1992.

TAKAHASHI, S. et al. – Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings. Polymer, 47, 3083-3093, 2006.

TEH , P.L.; MOHD ISHAK, Z.A.; HASHIM, A.S.; KARGER-KOCSIS, J.; ISHIAKU, U.S. - Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber–organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 40, 2513–2521, 2004.

TROMBINI, R. C. – Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama. Tese de doutorado apresentada a UFSCar, 2004.

VALADARES, L.F.; LEITE, C.A.P.; GALEMBECK, F. - Preparation of natural rubber–montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer–platelet adhesion. *Polymer*, 47, 672-678, 2006.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. –Obtenção, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 1994.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P. – Método para desenvolvimento de viscosidade plástica Fann em argila tipo “Bofe” do Estado da Paraíba, *Revista Anais da Associação Brasileira de Química*, 43 (3-4), 134-137, 1994.

VAN OLPHEN, H. – An Introduction to clay colloid chemistry. Second edition, Interscience, New York, 1977.

VARGHESE.S. et. al. Melt compounds epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: struture -properties relationships. *Elservier Polymer* 44 ,3977-3983. 2003.

VIANNA, M. M. G. R. Ad/absorção de tolueno, etilbenzeno e xilenos por argilas organofílicas. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2005.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 22, p. 453-461, 2003.

WRIGHT Jr, F. B. Bentonite markets, *Industrial Minerals*, (298), 43-52 ,1992.

WU, C. L.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; FRIEDRICH, K. – Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Composite Science and Technology*, 62, 1327 – 1340, 2002.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. - Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1030-1035, 2005.

YANG, I. K.; TSAI, P. H. - Intercalation and viscoelasticity of poly(ether-block-amide) copolymer/montmorillonite nanocomposites: Effect of surfactant. *Polymer*, v. 47, p. 5131-5140, 2006.

YOU-PING WU et al. Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composites theories. *Polymer Testing* 23. 903-909.2004.

YOU-PING WU et al. Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology* 65., 1195-1205.2005.

ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environmental Science & Technology*, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

## ANEXOS

## Anexo 01: Subdivisão natural do grupo das esmectitas

Subdivisão dos argilominerais do grupo da esmectítica	Alguns Argilominerais do grupo da esmectita	Fórmula	Comentário
Dioctaédrica	Montmorilonita propriamente dita	$M^{+}_{0,67} (Al_{3,33} Mg_{0,67}) (Si_8) O_{20} (OH)_4$	O argilomineral do grupo da esmectítica dioctaédrico mais conhecido e abundante é a montmorilonita propriamente dita (antigamente usada para dar nome ao grupo das esmectitas). A fórmula teórica de cela unitária está ilustrada na coluna anterior, sendo $M^{+}$ um cátion trocável hidratado, ou hidratável reversivelmente em presença de água líquida ou na forma de vapor, com carga +1, +2 ou +3 (SOUZA SANTOS, 1992).
	Beidelita:	$M^{+}_{0,67} (Al_4) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	Um outro argilomineral do grupo da esmectita esmectítico dioctaédrico é a beidelita, a qual não contém $Mg^{2+}$ ou $Fe^{2+}$ na camada octaédrica; a carga negativa da camada 2:1 é devida à substituição do $Si^{4+}$ por $Al^{3+}$ nas duas folhas tetraédricas. A fórmula teórica da cela unitária está ilustrada na coluna anterior, e contém um grau de substituição isomórfica de 0,67 da CTC por cela unitária (SOUZA SANTOS, 1992).
	Nontronita	$M^{+}_{0,67} (Fe^{3+}_4) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	As nontronitas apresentam alto conteúdo de ferro na camada octaédrica (SOUZA SANTOS, 1992).
	Saponita	$M^{+}_{0,67} (Mg_6) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	
Trioctaédrica	Hectorita	$M^{+}_{0,67} (Mg_{5,33} Li_{0,67}) (Si_8) O_{20} (OH)_4$	
	Sauconita	$M^{+}_{0,67} (Zn_6) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	

(\*)  $M^{+}$  é um cátion monovalente que fica entre as camadas basais para neutralizar o desbalanceamento de cargas na estrutura cristalina proveniente das substituições nas camadas octaédricas.

**Anexo 02: Ativadores e suas características**

Ativador	Características
Ácido Esteárico (C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH)	<p>Extraído normalmente do sebo de gado, onde é encontrado sob a forma de glicerídeo (estearina), junto com outros ácidos como o palmítico e o oléico. Geralmente a extração é feita por hidrólise do glicerídeo e os sólidos são separados dos líquidos por pressão. A cada uma destas operações elimina-se uma fração de ácidos líquidos obtendo deste modo ácido esteárico mais puro. O ácido esteárico é solúvel em álcool, éter, clorofórmio e sulfeto de carbono. Suas características ácidas não atrasam a vulcanização. Com a incorporação do ácido esteárico antes do óxido de zinco, este último incorpora-se mais facilmente (<a href="http://www.vulcanizar.com.br">www.vulcanizar.com.br</a>);</p>
Óxido de Zinco	<p>Geralmente em sua grande maioria, o óxido de zinco é utilizado como ativador de cura juntamente com o ácido esteárico. Normalmente é adicionado no início da mistura, logo após a adição do ácido esteárico, pois no processo invertido sua incorporação será mais demorada. Usualmente é utilizado em conjunto com o ácido esteárico na proporção de 5:1, porém dependendo da qualidade do óxido, poderá ser maior ou menor a quantidade a ser utilizada. Na maioria dos elastômeros é utilizado como participante do sistema de ativação das borrachas vulcanizadas com enxofre onde age em sinergismo com o ácido esteárico. Como carga o óxido de zinco é utilizado em composições claras, quando se deseja obter ótimas propriedades com baixa deformação permanente à compressão, resistência ao calor, boas propriedades elétricas, mas apresenta o inconveniente de proporcionar o aumento da densidade da composição e apresentar custo relativamente alto (<a href="http://www.vulcanizar.com.br">www.vulcanizar.com.br</a>).</p>

**Anexo 03:** Aceleradores e suas características.

Aceleradores	Características
TMTD	Dissulfeto de tetrametil tiuran: acelerador não manchante, de uso geral. Pode ser empregado como acelerador primário obtendo-se composições com menor resistência à pré-vulcanização quando comparado com o TMTM. Utilizado em composições com baixo enxofre ou não, atua como agente de vulcanização dispensando o enxofre. Os compostos com baixo teor de enxofre ou sem enxofre apresentam melhores propriedades ao envelhecimento, além de melhores características de deformação permanente, além de não apresentarem afluoramento ( <a href="http://www.vulcanizar.com.br">www.vulcanizar.com.br</a> ).
MBTS	Dissulfeto de benzotiazila: acelerador de uso geral não manchante, apresentando propriedades semelhantes ao MBT no que se refere à velocidade de vulcanização. Proporciona maior resistência à pré-vulcanização que o MBT. Em alguns casos é utilizado como retardador em compostos de policloropreno. Em algumas particularidades é utilizado juntamente com o MBT, para melhor balanceamento entre a resistência à pré-vulcanização e o tempo ótimo de cura ( <a href="http://www.vulcanizar.com.br">www.vulcanizar.com.br</a> ).

**Anexo 04:** O Banox H e suas principais características.

Anti-oxidante	Características
BANOX H	É um anti-oxidante de uso geral para borrachas e látex, tanto natural como sintética, como SBR,NBR,BR,IR,CR,etc. Não aflora. Dá excelente proteção contra calor e oxidação, nas condições mais severas. Ativa na vulcanização de CR, porém não tem efeito sobre a velocidade de vulcanização para outras borrachas. Quando usado em porcentagens menores é praticamente não-manchante ( <a href="http://www.vulcanizar.com.br">www.vulcanizar.com.br</a> ).

**Anexo 05: O negro de fumo e suas características.**

Carga	Características
Negro de Fumo	<p>Entre as cargas de reforço, o negro de fumo ocupa um lugar de destaque na indústria por diversas razões entre as quais: melhora sensível de propriedades físicas e mecânicas dos compostos e artefatos, faz com que o composto tenha seu custo reduzido, não aumenta de forma considerável a densidade da composição quando comparado com as cargas orgânicas atua também como pigmento além de outras variações nas diversas propriedades. O negro de fumo é considerado um carbono industrial puro, e difere tanto do grafite como do diamante por apresentar arranjo molecular diferente .</p> <p>O negro de fumo é composto praticamente de carbono puro, (carbono elementar com 90-99% de C), em forma de agregados de dimensões coloidais, provenientes de óleo raro, subproduto do petróleo. Outros materiais que podem estar presentes em pequenas proporções são: hidrogênio, enxofre, oxigênio e cinzas. Apresentam-se sob a forma final de grânulos pretos, sendo utilizado tanto como pigmento como agente de reforço em diversos tipos de indústrias. A produção de negro de fumo no mundo, em 2002 foi de aproximadamente 6,8 milhões de toneladas, para uma capacidade instalada estimada em 7,1 milhões t/ano. No Brasil, o consumo é de cerca de 27000 toneladas anuais, com um crescimento estimado de 4% ao ano, muito semelhante à evolução da América do Sul. Em termos mundiais, a Américas do Norte, a Europa Ocidental e o Japão devem crescer de 1% a 2%, enquanto a Ásia, capitaneada pela China pode atingir até 6% de evolução anual. No mercado interno, a maior demanda é dos segmentos de pneus e de bandas de recauchutagem (camelback ou pré-moldados). Os 10% restantes são distribuídos em vários segmentos, entre eles as indústrias de tintas em geral, tintas de impressão, fibras e papel, onde o negro de fumo é usado como pigmento preto. Na indústria de plástico, o produto funciona como pigmentação preta e cinza (<a href="http://www.vulcanizar.com.br">www.vulcanizar.com.br</a>).</p>

**Anexo 06:** Especificações da argila organofílica Cloisite 30B.**Description:**

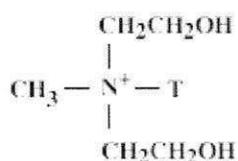
Cloisite® 30B is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

**Not registered for supply to the European Union****Designed Used:**

Cloisite® 30B is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

**Typical Properties:**

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 30B	MT2EtOT	90 meq/100g clay	< 2%	30%



Where T is Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

**Typical Dry Particle Sizes:** (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2μ	6μ	13μ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Specific Gravity, g/cc
14.25	22.71	1.98