



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

VANESSA CORRÊA ARANTES

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL ADITIVADA COM  
 $\text{SiO}_2$  E  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

CAMPINAS

2017

VANESSA CORRÊA ARANTES

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL ADITIVADA COM  
 $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Dissertação apresentada à faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Doubek

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Vanessa Corrêa Arantes, e orientada pelo Prof. Dr. Gustavo Doubek.

CAMPINAS

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Ar14c Arantes, Vanessa Correa, 1986-  
Caracterização de compósitos de borracha natural aditivada com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  / Vanessa Correa Arantes. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Gustavo Doubek.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Caracterização. 2. Borracha natural. 3. Alumina. 4. Sílica. 5. Compósito. I. Doubek, Gustavo, 1984-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Characterization of natural rubber composites with  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Palavras-chave em inglês:**

Characterization

Natural rubber

Alumina

Silica

Composite

**Área de concentração:** Ciência e Tecnologia de Materiais

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Gustavo Doubek [Orientador]

Manuela Lima Queiroz de Andrade Kaneko

Julio Roberto Bartoli

**Data de defesa:** 10-11-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Vanessa Corrêa Arantes e aprovada em 10 de novembro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Gustavo Doubek – FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli – FEQ/UNICAMP

---

Dra. Manuela Lima Queiroz de Andrade Kaneko – 3M do Brasil

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

*À Giovana, à Ana e ao Helton que me fortalecem todos os dias.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Gustavo Doubek, pela orientação, suporte e por contribuir em elevar meu conhecimento.

Ao Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli, pela orientação e pela paciência.

À Manuela Kaneko, por todo apoio e contribuição.

Ao Carlos, Douglas, Giuliana, Ricardo, Bianca, Brenda, Thais pela contribuição nas caracterizações e trocas de conhecimento.

À 3M do Brasil por ceder os equipamentos para realização dos experimentos e caracterizações.

A todos da minha família pelo suporte.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

## RESUMO

A borracha natural é um elastômero que vem sendo utilizado desde o final do século 18 na fabricação de compósitos de borracha para a indústria de pneus, adesivos, correias transportadoras, mangueiras e pneumáticos. Para as aplicações citadas, faz-se necessária a aditivação da borracha afim de se obter as propriedades desejadas. Neste trabalho foram preparados compósitos de borracha natural com diferentes proporções de dois tipos de cargas minerais: sílica e alumina trihidratada. O objetivo foi unir o uso da sílica que já é largamente utilizada como reforço de borracha natural com o uso da alumina trihidratada, um material que é geralmente utilizado em compósitos de borracha sintéticas. A sílica é largamente utilizada com o objetivo de se aumentar a resistência mecânica de compósitos e a alumina trihidratada como agente retardante de chamas. Além disso, as cargas foram previamente silanizadas para se obter uma boa interação entre as fases orgânicas e inorgânicas. Usualmente são encontrados trabalhos onde o interesse é estudar o reforço em compósitos de borracha natural vulcanizada, porém não são encontrados muitos artigos nos quais são estudadas as propriedades de compósitos não vulcanizados e as interações unicamente entre elastômero-carga, sendo este o objetivo principal deste trabalho. As amostras foram preparadas em um moinho de 2 rolos na temperatura de 70°C por 20 minutos resultando em uma manta de borracha. Após preparo as amostras foram caracterizadas quanto ao comportamento térmico por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e por Análise Termogravimétrica (TGA). A morfologia foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de se avaliar a dispersão da carga na matriz de borracha, e as propriedades reológicas por Reometria de Placas Paralelas. A reometria foi realizada em frequências que podem ser associadas com a aplicação de adesivos/fitas.

## **ABSTRACT**

Natural rubber is an elastomer that has been used since the end of 18th century for rubber compounds manufacture for the tire industry, adhesives, conveyor belts, hoses, etc. To obtain the mentioned properties it is necessary to include additives in the rubber compound. In this thesis, it was prepared natural rubber compounds with different amounts of two fillers: silica and alumina. The objective was to join silica (already used for natural rubber reinforcing) with alumina, a material that is commonly used in synthetic rubber compounds. Silica are widely used to improve mechanical properties of rubber compounds and alumina when trihydrated as flame retardant. It is known a little about alumina behavior in natural rubber compounds and the objective of that is to study and understand better its function mainly to verify new applications for that. Furthermore, the fillers were pre-treated to obtain good organic/inorganic phases interaction. Usually it was found articles interested on the studying of vulcanized natural rubber reinforcing, but it was not found too much focused on the properties of non-cured compounds and on the interactions only between elastomer and filler, being these, the main objective of this work. The samples were prepared in a two rolls mill processed in a temperature of 70°C for 20 minutes resulting in a rubber mat. After samples preparation the thermal behavior was characterized through DSC (Differential scanning calorimetry) and TGA (Thermogravimetric analysis). The morphology was studied through a Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to verify the filler dispersion inside the rubber matrix and the rheological properties through parallel plates rheometry. The rheometry was performed on frequencies that can be associated to adhesives/tapes applications.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA DA BORRACHA NATURAL .....	16
FIGURA 2. CORTE E EXTRAÇÃO DA BORRACHA NATURAL .....	17
FIGURA 3. DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA BORRACHA NATURAL ANTES E APÓS DIFERENTES TEMPOS DE PROCESSAMENTO/MASTIGAÇÃO .....	19
FIGURA 4. EXEMPLOS DE FALHAS ADESIVA E COESIVA .....	21
FIGURA 5. PROCESSO BAYER DE OBTENÇÃO DA ALUMINA ADAPTADA.....	26
FIGURA 6. PROCESSO BAYER DE OBTENÇÃO DA ALUMINA .....	26
FIGURA 7. QUÍMICA DE SUPERFÍCIE DA SÍLICA .....	29
FIGURA 8. MEV - SILICA FUMADA (ÁREA SUPERFICIAL 125 M <sup>2</sup> /G).....	30
FIGURA 9. MET - SILICA FUMADA (ÁREA SUPERFICIAL 200 M <sup>2</sup> /G).....	30
FIGURA 10. COMPORTAMENTO REOLÓGICO SBR COM NEGRO DE FUMO (CARBON BLACK).....	34
FIGURA 11. COMPORTAMENTO REOLÓGICO SBR COM SILICA .....	34
FIGURA 12. TANGENTE DELTA EM FUNÇÃO DE FREQUÊNCIA DOS COMPÓSITOS DE BETUME E BORRACHA DE PNEUS .....	35
FIGURA 13. CURVA GENÉRICA PARA UM EXPERIMENTO DE DSC. I) MUDANÇA DE LINHA DE BASE SEM PICO; II E III) PICOS ENDOTÉRMICOS; IV) PICO EXOTÉRMICO .....	37
FIGURA 14. TGA EVA E ALUMINA / EVA E ALUMINA E NANOCARGA .....	38
FIGURA 15. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E CORPOS DE PROVA .....	43
FIGURA 16. CURVAS DSC - FLUXO DE CALOR REVERSÍVEL (2º AQUECIMENTO).....	50
FIGURA 17. ANÁLISES ESTATÍSTICAS - CUBE PLOT TG.....	51
FIGURA 18. ANÁLISES ESTATÍSTICAS - INTERACTION PLOT TG .....	51
FIGURA 19. PERDA DE MASSA TOTAL (ATH, SILICA, BN) .....	52
FIGURA 20. GRÁFICO GERAL - CURVAS DE TGA DOS COMPOSTOS.....	53
FIGURA 21. CURVAS DE DERIVADA - ATH E COMPOSTO AL100 .....	54
FIGURA 22. CURVAS TGA - VARIAÇÃO ENTRE OS CPs.....	56
FIGURA 23. CURVAS TGA - INFLUÊNCIA PROPORÇÃO DE ATH.....	57
FIGURA 24. CURVAS TGA - INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DE SILICA.....	57
FIGURA 25. ANÁLISES INTERACTION PLOT - TEMPERATURA (°C) DA DERIVADA DE PERDA DE MASSA_PICO 1.....	58
FIGURA 26. ANÁLISES INTERACTION PLOT - TEMPERATURA (°C) DA DERIVADA DE PERDA DE MASSA_PICO 2.....	58
FIGURA 27. IMAGEM MEV - ATH .....	59
FIGURA 28. IMAGEM MEV - SILICA.....	60
FIGURA 29. IMAGEM MEV - BORRACHA NATURAL.....	61
FIGURA 30. IMAGEM MEV - AL100 .....	62
FIGURA 31. IMAGEM MEV - AL100/Si10 .....	62
FIGURA 32. IMAGEM MEV – AL150/Si35 (CP) .....	63
FIGURA 33. IMAGEM MEV – AL150/Si35 (CP) .....	63
FIGURA 34. IMAGEM MEV – AL150/Si35 (CP) .....	64
FIGURA 35. IMAGEM MEV – AL150/Si35 (CP) .....	64
FIGURA 36. IMAGEM MEV – AL150/Si60 .....	65
FIGURA 37. IMAGEM MEV – AL200/Si10 .....	65
FIGURA 38. IMAGEM MEV – AL200/Si60 .....	66
FIGURA 39. G' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (6,2 RAD/S).....	68
FIGURA 40. G'' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (6,2 RAD/S).....	68
FIGURA 41. TANDELTA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (6,2 RAD/S).....	70
FIGURA 42. G'/G'' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (6,2 RAD/S) .....	71

FIGURA 43. $G'/G''$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (6,2 RAD/S) .....	71
FIGURA 44. $G'$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 80°C.....	73
FIGURA 45. $G''$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 80°C.....	73
FIGURA 46. TANDELTA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 80°C.....	74
FIGURA 47. VISCOSIDADE COMPLEXA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.....	75
FIGURA 48. $G'/G''$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.....	75
FIGURA 49. GRÁFICO DE BOLHAS – ANÁLISE REOLÓGICA.....	76
FIGURA 50. $G'$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (0,6RAD/S) .....	85
FIGURA 51. $G''$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (0,6RAD/S).....	85
FIGURA 52. TANDELTA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (0,6RAD/S) .....	86
FIGURA 53. $G'$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (396RAD/S).....	86
FIGURA 54. $G''$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (396RAD/S).....	87
FIGURA 55. TANDELTA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (396RAD/S).....	87
FIGURA 56. $G'$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 25°C.....	88
FIGURA 57. $G''$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 25°C.....	88
FIGURA 58. TANDELTA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 25°C.....	89
FIGURA 59. $G'$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 150°C .....	89
FIGURA 60. $G''$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 150°C.....	90
FIGURA 61. TANDELTA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA A 150°C.....	90

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. SUBSTÂNCIAS CONTIDAS NA BORRACHA NATURAL SECA .....	17
TABELA 2. PROPRIEDADES DAS BORRACHAS .....	18
TABELA 3. MODO DE FALHA ADESIVO/INFERÊNCIA.....	21
TABELA 4. PROPRIEDADES DOS MINERAIS DAS ROCHAS BAUXITAS.....	25
TABELA 5. DIFERENÇA DE COMPOSIÇÃO ENTRE BAUXITA METALÚRGICA E NÃO METALÚRGICA.....	25
TABELA 6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA DIATOMITA EM BASE SECA .....	28
TABELA 7. PROPRIEDADES DA SÍLICA DE USO INDUSTRIAL .....	28
TABELA 8. PROPRIEDADES TÍPICAS DA SÍLICA FUMADA E PRECIPITADA .....	29
TABELA 9. VARIAÇÃO DE ENTALPIA EXOTÉRMICA E ENDOTÉRMICA DEPENDENDO DO FENÔMENO .....	37
TABELA 10. TENSÃO E ALONGAMENTO NA RUPTURA E MÓDULO A 100% DOS COMPÓSITOS DE SBR/ALUMINA/NEGRO DE FUMO .....	39
TABELA 11. PROPRIEDADES DA ALUMINA .....	42
TABELA 12. PROPRIEDADES DA SÍLICA .....	42
TABELA 13. DOE DE FORMULAÇÕES.....	44
TABELA 14. FORMULAÇÃO (GERAL).....	44
TABELA 15. VALORES DE TG RESULTANTES DA ANÁLISE DE DSC .....	50
TABELA 16. TEMPERATURAS - PERDA DE MASSA.....	55
TABELA 17. DADOS PONTOS CENTRAIS (DESVIO PADRÃO).....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SBR – Borracha de Estireno Butadieno

EVA – Vinilacetato de Etileno

ATH – Alumina –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – Alumina trihidratada

BN – NR - Borracha natural

DOE – *Design of experiments* ou Planejamento de experimentos

CP – *Center point* ou ponto central

Tg – Temperatura de transição vítrea

PSA – Adesivo sensível a pressão

UV – Ultravioleta

EPDM – Monômero de Etileno Propileno Dieno

phr – Partes por cem de resina

NF – Negro de fumo

mag. – Magnificação

det – Detector

G' – Modulo elástico

G'' – Modulo viscoso

Tan $\delta$  – tangente do ângulo delta

$\omega$  - Frequência

n\* - viscosidade complexa

Al0/Si0 – borracha natural sem carga

Al100 – Al100/Si0 – Compósito de borracha natural e 100 phr de alumina

Al100/Si10 – Compósito de borracha natural, 100 phr de alumina e 10 phr de sílica

Al100/Si60 – Compósito de borracha natural, 100 phr de alumina e 60 phr de sílica

Al200/Si10 – Compósito de borracha natural, 200 phr de alumina e 10 phr de sílica

Al200/Si60 – Compósito de borracha natural, 200 phr de alumina e 60 phr de sílica

CP - Al150/Si35 – Compósito de borracha natural, 150 phr de alumina e 35 phr de sílica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1. JUSTIFICATIVA.....	14
1.2. OBJETIVO .....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1. BORRACHA NATURAL.....	16
2.2. ADESIVOS.....	20
2.2.1. Adesivos de borracha PSA .....	22
2.3. CARGAS MINERAIS.....	23
2.3.1. Alumina - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ .....	24
2.3.2. Sílica amorfa .....	27
2.3.3. Silanização de Cargas.....	31
2.4. COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E CARGAS .....	31
2.4.1. Análise reológica em compósitos .....	32
2.4.2. Análise térmica em compósitos .....	36
2.4.3. Propriedades mecânicas de compósitos .....	39
2.4.4. Processamento de compósitos de borracha natural .....	40
2.4.5. Morfologia de compósitos .....	40
2.4.6. Planejamento de experimentos e análises estatísticas.....	41
3. METODOLOGIA.....	41
3.1. MATERIAIS .....	41
3.2. MÉTODOS.....	42
3.2.1. Planejamento Experimental.....	43
3.2.2. Processamento das misturas e preparação das mantas.....	45
3.2.3. Caracterização térmica por DSC .....	45
3.2.4. Caracterização térmica por TGA .....	46
3.2.5. Caracterização morfológica .....	47
3.2.6. Caracterização reológica.....	48
4. RESULTADOS .....	49
4.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	49

4.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	52
4.3. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	59
4.4. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA .....	66
5. CONCLUSÕES .....	77
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80
6. ANEXOS .....	85

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. JUSTIFICATIVA

A borracha natural é largamente utilizada por possuir excelentes propriedades de resistência mecânica, resiliência, adesão quando comparada às borrachas sintéticas disponíveis no mercado. Essas propriedades são conferidas pela borracha natural quando aditivada com materiais específicos para cada necessidade. Como exemplo, a propriedade de adesão pode ser melhorada em compósitos de borracha natural quando a ele são adicionadas resinas taquificantes. [1]

Devido a necessidade crescente de produtos com elevadas propriedades de resistência mecânica e térmica em compostos flexíveis (elastômeros), é encontrado na literatura estudos dessas propriedades sendo obtidas através da aditivação da borracha com cargas e fibras.

As aplicações da borracha natural na indústria são diversas: em equipamentos pneumáticos, na fabricação de pneus conferindo alta resistência mecânica e a abrasão após vulcanização, correias transportadoras, mangueiras industriais, calçados, revestimento de cilindros, utensílios domésticos, apoios e absorvedores de impacto, em formulações de adesivos para fitas isolantes, fitas de empacotamento e adesivos para juntas de duas superfícies.

Especificamente na aplicação em adesivos, os compósitos de borracha natural são muito utilizados em adesivos sensíveis a pressão (PSA). Os adesivos sensíveis a pressão são laminados com diversos filmes, papéis e principalmente em superfícies de difícil aderência com o objetivo de se construir fitas, etiquetas e produtos que requerem a garantia de que o dorso (filme, papel) esteja bem aderido à superfície exercendo alguma função, por exemplo garantir que uma fita de empacotamento vai manter a caixa fechada. Em adição a essa função do adesivo, os PSA possuem a característica de fácil remoção com suas forças de ligação relativamente fracas, podendo ser quebradas sem danificar o substrato. [2]

Outro ponto importante a ser avaliado é o comportamento reológico dos materiais elastoméricos pois estes apresentam tanto características de materiais sólidos como de líquidos, sendo considerados materiais viscoelásticos. Tanto nas operações de processamento quanto no uso final, esses materiais são submetidos a vários tipos de tensões e deformações e suas respostas podem ser caracterizadas através de ensaios reológicos.[30] As caracterizações reológicas realizadas em elastômeros sem carga ou em composições não vulcanizadas são de grande importância pois medem a resistência desses materiais as forças aplicadas e asseguram um processamento uniforme, uma boa vulcanização e principalmente a obtenção das propriedades necessárias ao produto final.

Devido ao exposto acima é de grande importância científica estudar e entender o mecanismo de reforço da borracha através da mistura das cargas, além disso o trabalho busca, além de reforçar a literatura com trabalhos relacionados a interação da sílica com a borracha, ao conhecimento das propriedades conferidas pela alumina trihidratada como reforço de borracha natural. Apesar de a alumina trihidratada ser amplamente utilizada na indústria, principalmente com função de retardante de chamas, pouco se descreve seu uso como reforço de borracha natural, trazendo uma nova abordagem para esse tema.

## **1.2. OBJETIVO**

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar o efeito do uso de cargas como reforço de borracha natural frente as respostas mecânicas e térmicas em diferentes condições de uso.

Especificamente buscou-se avaliar:

- As propriedades de fluxo e deformação do material aditivado não vulcanizado;
- O impacto da adição das cargas na resistência térmica dos compósitos;
- A influência da adição das cargas no valor de Tg dos materiais;
- A morfologia dos compósitos, bem como a dispersão das cargas na matriz elastomérica.



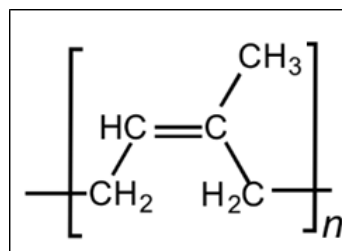
## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. BORRACHA NATURAL

A formulação de compósitos de borracha deve ser feita de modo que a escolha dos materiais resulte nas propriedades finais desejadas para cada aplicação. É importante que seja feita uma boa escolha da borracha ou da blenda de borrachas a serem utilizadas e também dos aditivos a serem adicionados para atingir as características necessárias para a aplicação final do compósito, por exemplo: resistência ao UV, retardância a chama, abrasão e resistência mecânica. [3]

A borracha natural é um polímero de cis-1,4-poliisopreno (estrutura ilustrada na Figura 1) obtido a partir de certas árvores, particularmente do látex da árvore *Hevea Brasiliensis*. [4] Essa árvore é originária da Amazônia, porém mudas foram levadas para a Ásia no passado e plantadas em locais de climas quentes e úmidos onde essa espécie melhor se desenvolve. Atualmente os principais países produtores são Malásia, Indonésia, Tailândia, Índia, China e Sri Lanka. [3]

Figura 1. Estrutura da borracha natural [3]



No processo de obtenção da borracha natural é feito um corte no tronco da árvore por onde é drenada a sua seiva (Figura 2). A seiva quase branca é coletada e coagulada com um ácido forte, por exemplo, ácido sulfúrico. O látex drenado consiste entre 30-35% de borracha, 60% de sêrum aquoso e de 5-10% de outros constituintes. [3]

Figura 2. Corte e extração da borracha natural [4]



A borracha natural possui aproximadamente 94% de poliisopreno, sendo o restante considerado como sujidade (composição mostrada na Tabela 1). Essa sujidade pode influenciar na formulação dos compósitos, pois afeta negativamente no processo de vulcanização podendo gerar compósitos, por exemplo, com resistência mecânica inferior. [1]

Tabela 1. Substâncias contidas na borracha natural seca. Adaptada [1]

HIDROCARBONETOS DE BORRACHA	~93,7%
PROTEÍNAS	~2,2%
CARBOIDRATOS	~0,4%
LIPÍDEOS NATURAIS	~2,4%
GLICOLIPÍDIOS + FOSFOLIPÍDIOS	~1,0%
MATERIAIS INORGÂNICOS	~0,2%
OUTROS	~0,1%

Primariamente, devido a sua estrutura molecular e alta massa molar ( $>10^6$ g/mol), a borracha natural possui diversas vantagens quando comparada com borrachas sintéticas: alta estabilidade estrutural com alta elasticidade, boa flexibilidade ao frio, excelentes propriedades dinâmicas, resistência a abrasão e dispersão de calor. As desvantagens estão relacionadas a baixa resistência a óleos e resistência térmica. [5]

Na Tabela 2 abaixo são apresentadas algumas propriedades físicas de diferentes elastômeros:

Tabela 2. Propriedades das borrachas Adaptada [3]

Elastômero	Densidade	Dureza Shore A	Resistência a tração Mpa (25°C)	Alongamento % 25°C	Resiliência	Taxa de Compressão	Impermeabilidade a gases
Borracha Natural (NR)	0,93	30-100	27,6	750	Excelente	Boa	Razoável
Cis- Poliisopreno	0,92	30-100	24,1	750	Excelente	Razoável	Razoável
Borracha Estireno-Butadieno (SBR)	0,94	35-100	20,7	600	Boa	Boa	Razoável
Butílica	0,92	30-90	17,2	700	Pobre-Razoável	Pobre-Razoável	Excelente
Polibutadieno	0,91	45-80	17,2	500	Excelente	Razoável	Razoável
Monomero Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)	0,86	30-90	20,7	600	Boa	Boa	Razoável
Cloropreno	1,23	35-95	20,7	600	Boa-Excelente	Razoável-Boa	Razoável-Boa
Nitrílica	1	30-100	20,7	600	Razoável-Boa	Boa	Boa
Polissulfeto Líquido (Thiokol)	1,25-1,35	20-80	10,3	450	Pobre-Razoável	Pobre-Razoável	Excelente
Uretano	1,02-1,25	55-100	55,2	750	Razoável-Excelente	Boa-Excelente	Pobre-Razoável
Silicone	0,98-1,60	25-90	10,3	800	Razoável-Boa	Boa-Excelente	Pobre-Razoável
Polietileno Clorosulfonado	1,12-1,28	40-95	20,7	600	Razoável-Boa	Razoável	Boa
Fluorcarbono	1,85	55-95	20,7	450	Razoável	Boa-Excelente	Boa-Excelente
Epicloridrina	1,27-1,36	40-90	17,2	400	Razoável-Boa	Razoável	Excelente

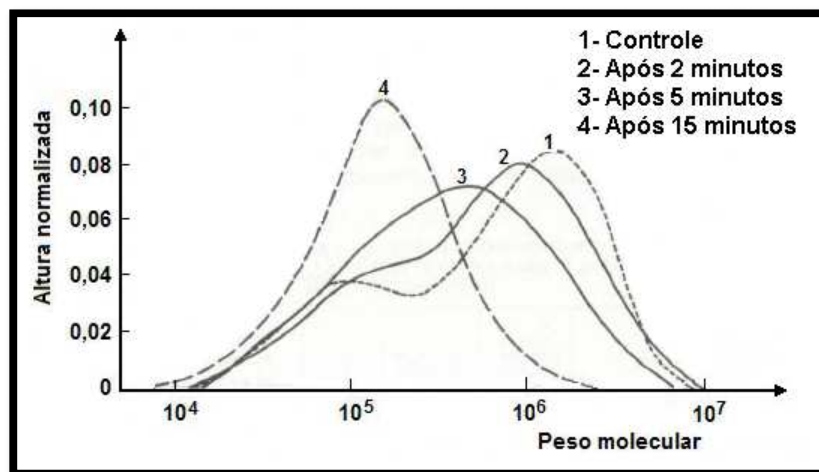
A 20°C a borracha natural possui uma densidade de 0,906-0,916 g/cm<sup>3</sup>, calor específico de 1,905 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> e índice de refração 1.5191. O calor de combustão é de -45,2 kJ/kg. A absorção de UV de um filme de borracha fino começa em 310 nm e a absorção completa ocorre abaixo de 225 nm. As propriedades elétricas são afetadas principalmente pelos componentes não borrachosos presentes e solúveis em água. A condutividade térmica é de 2x10<sup>-15</sup> a 1x10<sup>-13</sup> S/m. [5]

A massa molar da borracha natural apresenta uma ampla faixa de distribuição, porém com tratamentos químicos realizados antes da coagulação do látex pode-se obter uma distribuição mais controlada. Estão disponíveis comercialmente diversos *grades* (incluindo *grades* com maior controle de massa molar) dependendo da propriedade que se deseja e da influência de algumas propriedades da borracha na aplicação final. [6]

No sentido de ser efetivamente usada em diferentes formulações poliméricas, a massa molar da borracha natural deve ser diminuída na casa de milhares. [7]

O processo de mastigação, ou seja, processamento da borracha geralmente realizado em um moinho de dois rolos para redução da distribuição de massa molar da borracha, desloca a curva de distribuição para regiões de massa molar menor e quanto mais tempo o material é processado, mais estreita é essa distribuição. (Figura 3) [6]

Figura 3. Distribuição de massa molar da borracha natural antes e após diferentes tempos de processamento/mastigação [6]



Para se obter produtos de aplicação comercial, a borracha natural é misturada à uma variedade de químicos e vulcanizada até a forma final desejada. Charles Goodyear descobriu em 1839 que adicionando enxofre a borracha e aquecendo a mistura na temperatura adequada resultaria em aumentar as propriedades físicas da borracha, melhorando por exemplo a resistência a óleo que é muito baixa na borracha crua, além disso, o tempo de serviço do produto final aumenta significativamente. [8] Os agentes de cura típicos ainda são baseados em enxofre, porém contém também aceleradores de vulcanização (geralmente mercaptobenzotiazol, ditiocarbamato e seus derivados), óxido de zinco e ácido graxo para ativar o acelerador. Além disso uma formulação de borracha contém também antioxidantes, antiozonantes, cargas de reforço e certos aditivos de processo. [9]

Devido a sua baixa estabilidade térmica, a borracha natural deve ser aditivada com antioxidantes para que não haja degradação do composto durante a sua processabilidade além de aumentar sua efetividade em longos períodos de tempo.

Devido a isso antioxidantes são comercialmente disponíveis e podem ser divididos em três classes gerais: aminas secundárias, fenólicos e fosfitos. De modo geral as aminas são mais efetivas que os fenólicos que por sua vez, são mais efetivos que os fosfitos. No presente trabalho optou-se pelo uso do antioxidante fenólico. Apesar deste ser suscetível a degradação por exposição a luz, ele apresenta uma boa ação antioxidante sendo adicionado em concentração pequena na formulação. [10]

A borracha natural é solúvel em praticamente todos os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e particularmente em hidrocarbonetos halogenados sendo por isso largamente aplicada em adesivos a base de solvente para fitas e etiquetas. [11]

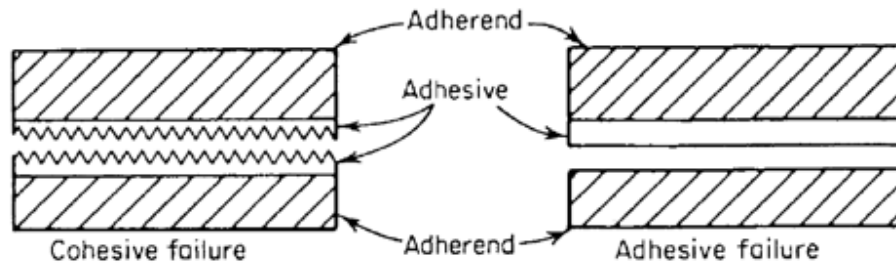
Devido às características mencionadas acima com relação a borracha natural e considerando a necessidade de maiores resistências mecânica e térmica nas aplicações industriais nas quais ela é usada, torna-se importante entender o comportamento de seus compósitos.

## **2.2. ADESIVOS**

Adesivo é uma substância capaz de unir pelo menos duas superfícies de uma maneira forte e permanente. Em alguns casos, como em adesivos não-estruturais essa força e permanência é menor e geralmente são utilizados para fixação temporária ou para unir superfícies fracas, por exemplo filmes sensíveis a pressão, elastômeros e selantes. [12]

Os adesivos possuem duas principais propriedades: a adesão e a coesão. A adesão está relacionada a atração entre dois diferentes substratos resultando em forças intermoleculares entre as substâncias. A coesão envolve forças de atração intermolecular entre uma única substância, sendo primariamente forças de van der Waals. A figura 4 abaixo apresenta exemplos de falha adesiva e coesiva. [12]

Figura 4. Exemplos de falhas adesiva e coesiva [12]



O substrato refere-se ao material a ser ligado por um adesivo, sendo também chamado de aderente. A área entre o adesivo e o aderente é chamada de região de interfase, sendo crítica para a qualidade de uma ligação adesiva. [12]

Diferentes materiais podem ser aplicados dentro da interfase com o objetivo de aumentar a interação entre o substrato e o adesivo, por exemplo, primer ou promotor de adesão, e a essa região é dado o nome de interface. [12]

O modo de falha apresentado pelo adesivo é uma inferência a qualidade da ligação conforme tabela 3.

Tabela 3. Modo de falha adesivo/inferência. [12]

Failure mode	Inference
Adhesive failure (interfacial)	Cohesive strength > interfacial strength
Cohesive failure (bulk)	Interfacial strength > cohesive strength
Adhesives/cohesive (mixed failure mode)	Interfacial strength $\approx$ cohesive strength

O usuário de um produto adesivo deve se preocupar não somente com as características do adesivo imediatamente após a aplicação, é importante que se tenha garantia de vida útil do produto, seja em diferentes condições ambientais e de temperatura. As diferenças que ocorrem com o adesivo ao longo do tempo não devem afetar a força e permanência da junção entre os substratos.

Adesivos orgânicos, por exemplo base borracha natural, possuem bom desempenho em temperaturas até aproximadamente 80°C, porém podem degradar em temperaturas mais elevadas. A adição de partículas inorgânicas, se bem interagidas na matriz elastomérica, podem aumentar essa resistência térmica, que é requerida dependendo da aplicação do adesivo. [13]

Adesivos são materiais viscoelásticos e precisam apresentar três critérios básicos: em uma primeira etapa apresentar-se como um líquido para ser aplicado e fazer contato com o substrato; após apresentar-se como um sólido com rigidez adequada para suportar e distribuir tensões mecânica e por último resistir as condições ambientais, de processamento e de vida útil. [14]

Adesivos a base de borracha são formulados a partir de um elastômero base e outros aditivos (taquificantes, plastificantes, cargas, antioxidantes, agentes de cura) de acordo com as propriedades desejadas para cada aplicação.

### **2.2.1. Adesivos de borracha PSA**

Adesivos sensíveis a pressão são utilizados em diferentes aplicações como fitas, etiquetas, na laminação de filmes, papéis especialmente em superfícies de difícil aderência. [2]

Uma das principais aplicações de adesivo sensível a pressão é em fitas adesivas. Um range de 200-400 diferentes variações de fitas podem ser encontradas no mercado. São divididas de acordo com sua construção em fitas de tecido, de papel, filmes, não tecido, de espuma, dupla face e fitas transferíveis. [2]

A função dos PSAs é garantir adesão instantânea após aplicação de uma leve pressão sem a necessidade de ativação, por exemplo com calor ou solventes, além de ser facilmente removido quando aplicada uma leve força de remoção. Os PSAs devem possuir propriedades viscosas para fluírem e serem capazes de dissipar energia durante o processo de aplicação do adesivo, e também serem elásticos para resistirem a essa tendência à fluidez após aplicado, além de armazenarem energia, conferindo assim boas propriedades de remoção e tack. [15]

Os adesivos a base de borracha natural foram os primeiros produtos autoadesivos utilizados na manufatura de PSAs. Apesar de a borracha natural ser autoadesiva, muitos elastômeros podem ser transformados em viscoelastômeros para apresentarem sensibilidade a pressão através do uso de aditivos como por exemplo, taquificantes. Adesivos de borracha natural são também formulados com diferentes aditivos como taquificantes, plastificantes, antioxidantes, cargas, com o intuito de melhorar suas propriedades e vida útil após aplicado. [13]

Alguns adesivos de borracha precisam de vulcanização para obter máxima resistência e adesão ao substrato, porém essa propriedade de reforço pode ser melhorada com a utilização de aditivos como por exemplo cargas minerais.

As principais características que um adesivo PSA deve possuir são:

- Grande faixa de substratos nos quais pode ser aplicado;
- Flexibilidade;
- Alta resistência a remoção;
- Possuir versatilidade de formulação;
- Alta força de ligação imediatamente após aplicação. [2]

Algumas propriedades de adesivos podem ser alteradas com a adição de agentes de cura, são elas: tack, resistência a água e umidade, flexibilidade, custo, isolamento térmico e elétrico. [12]

### **2.3. CARGAS MINERAIS**

Cargas são compósitos minerais quimicamente estáveis que podem ser extraídas de jazidas ou obtidas por processos industriais. Cada vez mais é buscado o desenvolvimento de formulações nas quais os componentes possuam alta interação entre eles e por isso a importância de se entender a função de cada matéria prima



adicionada, no caso, a função das cargas para se obter produtos que atendam às necessidades de cada aplicação. [16]

O reforço com uso de cargas minerais ocorre de maneira similar nos elastômeros, porém a ação de cada uma dessas cargas é diferente e por isso as cargas são tratadas separadamente. As cargas brancas variam por sua interação com o elastômero. Algumas propriedades das cargas influenciam na sua interação com a borracha e na sua característica de reforço, são elas: a área superficial, a morfologia dos agregados, a porosidade e as características de química de superfície. [17]

Cargas com áreas superficiais menores (abaixo de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ) apresentam menores característica de reforço. O tamanho de partícula está diretamente ligado a área superficial for simples considerações de geometria, na ausência de porosidade. [17]

Referente a morfologia, as cargas podem apresentar estruturas esféricas que são geralmente encontradas de forma aglomeradas e irregulares. Os aglomerados se formam devido a forças de atração tipo van der Waals e são determinantes para definir a capacidade de reforço da borracha. [17]

Geralmente as partículas são porosas. Em particular, a presença de microporos de diâmetro abaixo de  $0,5 \text{ nm}$ , excluem o contato da superfície da carga com moléculas maiores dos elastômeros, influenciando na capacidade de reforço. [17]

A presença de sítios ativos na superfície da partícula permitem a interação com a borracha, e sua remoção pode diminuir as propriedades mecânicas do composto final. [17]

### **2.3.1. Alumina - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

O trihidróxido de alumínio é principal mineral constituinte de rochas bauxita. Essas rochas possuem coloração avermelhada a branca e foram descobertas em 1821 por Berthier na localidade de LesBaux, no sul da França e são compostas de uma mistura de minerais de alumínio, sendo o mais importante chamado de gibbissita, ou trihidróxido de alumínio, além do diásporo  $\text{AlO}(\text{OH})$  e da boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ . A rocha bauxita apresenta

algumas impurezas como óxidos de ferro, argila, sílica, etc e para ser aproveitável deve ter teor mínimo de 30% de alumínio para obtenção de diferentes tipos de alumina. [18]

Na Tabela 4 constam os três principais minerais da bauxita e suas propriedades e na Tabela 5 a diferença na composição da bauxita metalúrgica e não metalúrgica. [19]

Tabela 4. Propriedades dos minerais das rochas bauxitas Adaptada de [19]

<b>Minerais contidos nas bauxitas</b>			
<b>Mineral</b>	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
<b>Fórmula química</b>	Al(OH) <sub>3</sub> - g	AlOOH - g	AlOOH - a
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>O</b>	1:3	1:1	1:1
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
<b>Dureza Moh</b>	2,5-3,5	3,5-4,0	6,5-7,0
<b>Densidade</b>	2,42	3,01	3,44
<b>Índice de refração</b>	1,568	1,649	1,702
<b>Temperatura (°C) de desidratação</b>	150	350	450
<b>Produto da desidratação</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - c	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - a
<b>Solubilidade (g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L)*</b>	128	54	<u>Insolúvel</u>
<b>(*) Em solução de Na<sub>2</sub>O a 100g/L, em 125°C</b>			

Tabela 5. Diferença de composição entre bauxita metalúrgica e não metalúrgica Adaptada de [19]

<b>Constituintes</b>	Não metalúrgica	Metalúrgica
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,5% (máximo)	11-12%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	5-7%	< 4,0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	50%	> 48

A bauxita não metalúrgica é utilizada para a fabricação de cargas minerais, já a bauxita metalúrgica é utilizada na fabricação de metais (alumínio). [19]

Em 1888, Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou o processo que se tornou o pilar na indústria de produção de alumínio. O processo Bayer como foi chamado, é utilizado para refinar bauxita para o grau fundido da alumina. Esse processo envolve a digestão de bauxita em soluções de hidróxido de sódio concentrado em temperaturas até 270°C. Nessas condições, a maior parte do alumínio contido no minério é dissolvido, composto principalmente por óxidos metálicos, sílica, aluminosilicato de sódio, aluminato/carbonato de cálcio e traços de dióxido de titânio, os quais são removidos por

filtração. Após a separação dos sólidos, a gibbissita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) é precipitada resfriando a solução e semeando a gibbissita, essencialmente revertendo o processo inicial de dissolução. A gibbissita é então removida e lavada (processo de digestão) previamente ao processo de calcinação, no qual a gibbissita é convertida em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O processo de produção da alumina é um processo intermediário a produção do alumínio metálico. A figura 5 e 6 mostram o processo Bayer até a etapa de produção da alumina e as equações envolvidas, respectivamente. [20]

Figura 5. Processo Bayer de obtenção da alumina Adaptada [19]

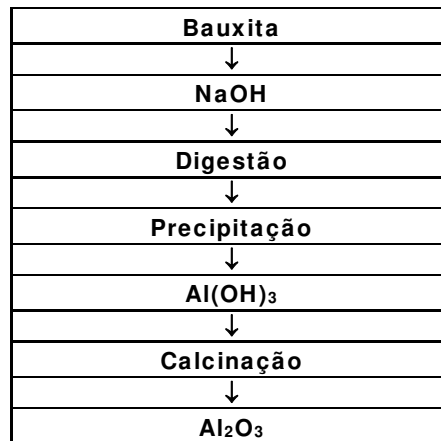
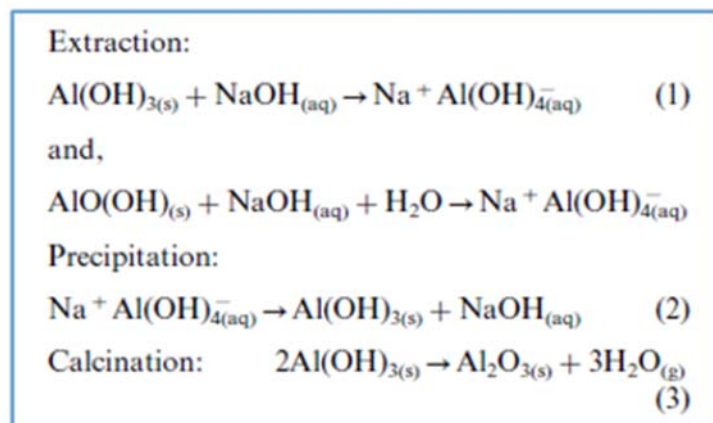


Figura 6. Processo Bayer de obtenção da alumina [20]



A produção anual de bauxita é superior a 120 milhões de toneladas sendo mais de 30 milhões de toneladas feita através deste processo, obtendo o  $\text{Al(OH)}_3$ , e após a calcinação o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [19]

Os minerais contidos na bauxita podem ser produzidos em laboratório utilizando vários métodos. Dependendo das condições de temperatura e pH, esse polimorfos, ou seja, compósitos que podem mudar de forma/arranjo são obtidos por precipitação aquosa de sais de alumínio. Uma mistura de diferentes produtos é frequentemente recuperada com mais ou menos estrutura amorfa. Outra rota de síntese é por método hidrotermal no qual pressão de vapor de água e temperatura são os parâmetros chaves par controle da natureza dos polimorfos gerados. [21]

O Alumina trihidratada é muito utilizado na indústria como agente anti-chama e supressor de fumaça. O  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  contém 34,6% de água quimicamente ligada, e sua atuação como agente anti-chama se deve à liberação dessa água para retardar ou inibir a ignição do polímero, diluindo desta forma a concentração de combustíveis. Essa decomposição endotérmica absorve o calor do material e retarda a sua velocidade de decomposição térmica. Para que ele tenha esse efeito na formulação faz-se necessária a adição de uma quantidade alta dessa carga, que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas. [22]

### **2.3.2. Sílica amorfa**

A sílica amorfa é o principal constituinte do mineral diatomita, no entanto outros componentes também podem estar presentes como alumina, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio e outros, em menores proporções. [19]

A produção brasileira de diatomita beneficiada e comercializada, no ano de 2003 foi de 6920 ton, sendo metade destinada à carga industrial e metade à filtração. A maior parte desse mineral (87%) é produzido no estado da Bahia e o restante vem do Rio Grande do Norte. [19]

A diatomita apresenta-se como um material leve, poroso e de estrutura alveolar, que ocorre em terrenos de origem sedimentar, especialmente em zonas marinhas. Sua composição química em base seca de diatomita bruta é mostrada na Tabela 6. [19]

Tabela 6. Composição química da diatomita em base seca Adaptada de [19]

<b>Compostos</b>	<b>(%)</b>
SiO <sub>2</sub> total-----	88,2
SiO <sub>2</sub> amorfa-----	70,5
SiO <sub>2</sub> quartzo-----	7,0
SiO <sub>2</sub> caulinita-----	10,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	9,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	0,5
<b>Perda ao fogo</b>	<b>2,2</b>

A peculiaridade da estrutura particulada, a alta capacidade de absorção e resistência a alta temperatura são propriedades conferidas pelo uso da sílica em diversas aplicações na indústria: formulação de tintas, controle de cor no processo de fabricação de papel, abrasivos de ação moderada em compósitos para polimento, estabilização de explosivos, reforço de polímeros, entre outras. As propriedades da sílica para uso industrial (Tabela 7) são semelhantes para as aplicações citadas e a granulometria é bem menor quando comparado a carga utilizada como auxiliar de filtração, por exemplo. [19]

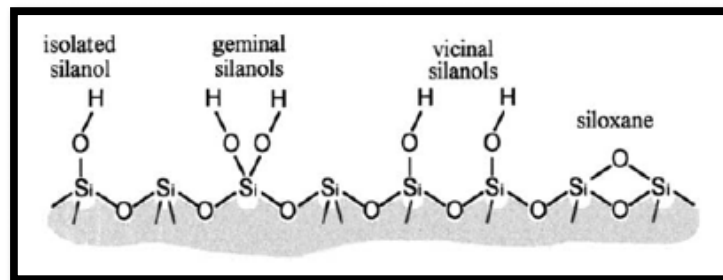
Tabela 7. Propriedades da sílica de uso industrial Adaptada [19]

<b>Propriedade</b>	<b>Análise típica</b>	<b>Varição</b>
Coloração	branca	branca
Alvura ISO (%)	88,3	--
Umidade (%)	1,0	máximo
SiO <sub>2</sub> (%)	93,0	+/-3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,0	+/-1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,5	máximo
CaO (%)	0,5	máximo
MgO (%)	0,3	+/-0,1
TiO <sub>2</sub> (%)	0,2	+/-0,1
Na <sub>2</sub> O (%)	0,2	máximo
K <sub>2</sub> O (%)	0,2	máximo
Perda ao fogo (%)	2,5	máximo
Densidade aparente livre (g/cm <sub>3</sub> )	0,2	+/- 0,030
Absorção de óleo (%)	80,0	mínimo
Granulometro - 325 mesh (%)	1,0	máximo

Quanto a química de superfície, a sílica apresenta grupos silanóis, conforme Figura 7 e apresenta uma boa interação com a matriz elastomérica, porém a interação

carga-carga é muito alta, o que pode afetar na sua dispersão e interação com a matriz, por isso as cargas podem ser tratadas afim de evitar essa aglomeração. [19]

Figura 7. Química de superfície da sílica [19]



Um tipo de sílica amorfa tem sido utilizado em diversas aplicações industriais como reforçante de elastômeros e espessante de líquidos: a sílica amorfa fumada. Possui a superfície recoberta por grupos silanóis reativos que colaboram para uma melhor interação entre carga/polímero, além da alta área superficial e extremamente baixa densidade volumétrica (abaixo de 20-50 g/L). Suas propriedades são apresentadas na Tabela 8. [23]

Tabela 8. Propriedades típicas da sílica fumada e precipitada [23]

Propriedade	sílica fumada	sílica precipitada
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	50-380	140-250
Diâmetro elementar de partícula (nm)	7-40	15-100
Absorção de DBP (mL/100g)	200-280	175-285
pH (4% suspensão em água)	3,6-4,5	6,0-9,0

A sílica fumada, também chamada de pirogênica tem o menor tamanho de partícula entre as sílicas e é manufaturada numa reação a elevada temperatura entre o tetracloreto de silício e a água, segundo a seguinte equação química:



sendo os produtos da reação arrefecidos após saírem do queimador. [24]

Além do menor tamanho da partícula estas sílicas são caracterizadas pela elevadíssima pureza (mais de 99% de sílica) e fraco poder de absorção de água (<1%). As sílicas fumadas são as únicas cargas que combinam elevado poder reforçante, estabilidade a alta temperatura, propriedades elétricas e transparência, porém como desvantagem possuem um alto custo quando comparada a sílica precipitada. [24]

As Figuras 8 e 9 mostram a estrutura morfológica da sílica fumada através das técnicas de MEV e MET [23]

Figura 8. MEV - Sílica fumada (área superficial 125 m<sup>2</sup>/g) [23]

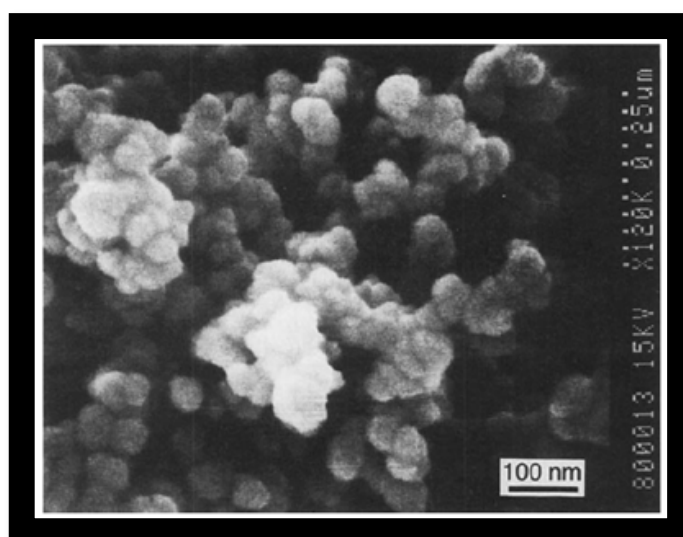
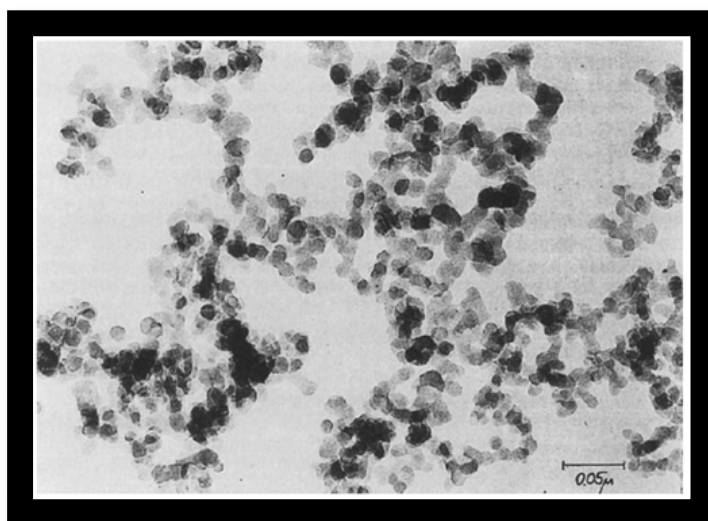


Figura 9. MET - Sílica fumada (área superficial 200 m<sup>2</sup>/g) [23]



### **2.3.3. Silanização de Cargas**

Com o objetivo de aumentar a adesão entre as fases são utilizados os agentes de acoplamento (silanos) em compostos de borracha. Tratam-se de moléculas bifuncionais que estabelecem uma ponte na interface entre a carga e a borracha através de ligações químicas com ambas, conseqüentemente melhorando a capacidade de reforço da carga. Os organosilanos são muito utilizados com essa função. [19]

É conhecida a utilização do negro de fumo em reforço de borracha natural, porém esse material altera a coloração do composto tornando-se preto. Além do negro de fumo a sílica é uma outra importante carga utilizada na indústria de borracha. No entanto ela possui algumas desvantagens: aumento da viscosidade do composto devido a interação carga-carga, maior dificuldade de mistura e processamento e maior tempo de vulcanização. Com isso ela não possui a mesma capacidade de reforço que o negro de fumo, sendo assim utilizados os agentes de acoplamento (silanos) para superar essas desvantagens. [25]

Partículas de óxidos inorgânicos como a sílica acima citada e também o Alumina trihidratada são utilizadas em compostos de borracha para melhorar suas propriedades. A Alumina trihidratada é muito utilizado com o objetivo de melhorar a propriedade de inflamabilidade do composto. Tem sido mostrado que a modificação de superfície com silanos podem melhorar a compatibilidade e adesão dessas cargas com a matriz polimérica, e a silanização é o método mais comum para isso. Estando bem interagida a matriz de borracha com a carga, temos garantia de atingimento da propriedade máxima esperada tanto para a sílica quanto para a alumina trihidratada. Além disso cargas que teoricamente não possuem características de reforço, podem oferecer também essa propriedade ao composto. [26]

## **2.4. COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E CARGAS**

As propriedades físicas das borrachas como resistência a abrasão, tração, alongamento, entre outras, podem ser melhoradas com a utilização de uma extensa variedade de cargas particuladas que contribuem também para aumentar o módulo



devido a sua rigidez. Quanto melhor a interação carga-borracha, melhor as propriedades do composto final. [27]

A incorporação da carga em um elastômero muda significativamente as propriedades da borracha quando submetidas a esforços mecânicos. A interação entre as partículas de cargas que podem resultar em aglomerações e em fraca dispersão das mesmas é um dos parâmetros que governam a resposta do material quando submetido a tensões. É importante a obtenção de compósitos com uma grande interação elastômero-carga para se obter as propriedades de reforço desejadas. [28]

A performance do material elastomérico final depende fortemente de uma série de parâmetros físicos da carga como fração volumétrica (conteúdo/percentual de carga por volume de compósito), a forma e tamanho da partícula e a interação entre as partículas de carga (carga-carga). Entretanto o mais importante dos fatores é a interação carga-borracha. Essa interação conduz a adsorção das cadeias poliméricas na superfície da partícula e pode ser alterada variando a natureza da interface, por exemplo, com o uso de silanos. [28]

Como exemplo, o principal modo de interação entre borracha natural e sílica é através de ligações (pontes) de hidrogênio proporcionadas pelos grupos silanóis na superfície da sílica. [28]

#### **2.4.1. Análise reológica em compósitos**

Uma forma de se investigar as propriedades macroscópicas resultantes das interações dos compósitos de borracha aditivados com cargas é através da análise reológica, na qual pode ser observada diferenças significativas quando comparadas com o elastômero sem carga. São elas: o desaparecimento de qualquer região viscoelástica linear; efeitos de escorregamento de parede; menor inchamento do extrudado com o aumento do teor de carga; defeitos de fratura mais suaves com o aumento do teor de carga e efeitos anisotrópicos no fluxo. [29] O comportamento macroscópico da tensão ou deformação de um material está intimamente relacionado às suas características microscópicas. [30]

A descrição fenomenológica das propriedades reológicas de um polímero tem por base a definição de três tipos ideais de materiais: materiais viscosos (os quais durante a deformação dissipam todo o trabalho externo aplicado), materiais elásticos (os quais armazenam todo o trabalho externo aplicado) e os materiais viscoelásticos (os quais dissipam e armazenam todo o trabalho externo aplicado). A propriedade de viscoelasticidade é inerente em materiais de elevado peso molecular, como é o caso dos elastômeros. [30]

As caracterizações em laboratório de elastômeros sem cargas ou em composições não vulcanizadas baseiam-se na resistência desses materiais as forças aplicadas durante as operações de processamento. As deformações originadas do processamento de elastômeros geram tensões internas no material e determinam as propriedades morfológicas e mecânicas desses compósitos. [31]

J. Leblanc, 2001, estudou o efeito de diferentes concentrações de negro de fumo e sílica em compósitos de borracha de Estireno-butadieno (SBR). Foram produzidos sete compósitos com sílica e sete compósitos com negro de fumo contendo os seguintes teores das mesmas: 10, 30, 50, 70, 90, 110 e 130 phr (*per hundred resin* - unidade utilizada para a quantidade de carga adicionada em 100 unidades de borracha) e posteriormente analisado o comportamento reológico. Os resultados foram apresentados em termos de  $G'$  (kPa) em função da deformação (%) conforme Figuras 10 e 11. O platô que corresponde ao comportamento viscoelástico linear é visto tanto na borracha pura quanto para pequenas concentrações de cargas. A partir de um certo nível de carga, o comportamento linear desaparece e o compósito apresenta uma queda no módulo similar ao conhecido como efeito Payne em compósitos vulcanizados (comportamento viscoelástico dinâmico de elastômero com carga em função da amplitude da deformação). [29]

Figura 10. Comportamento reológico SBR com Negro de fumo (carbon black) [29]

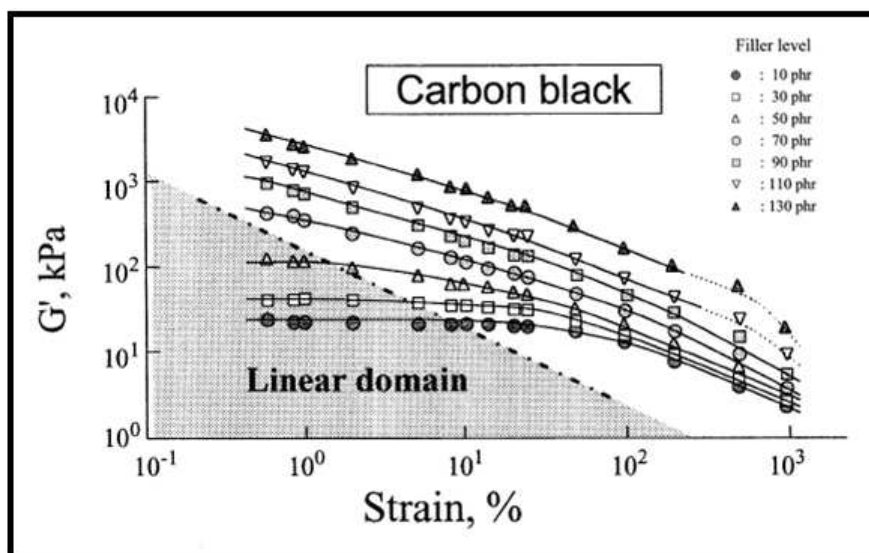
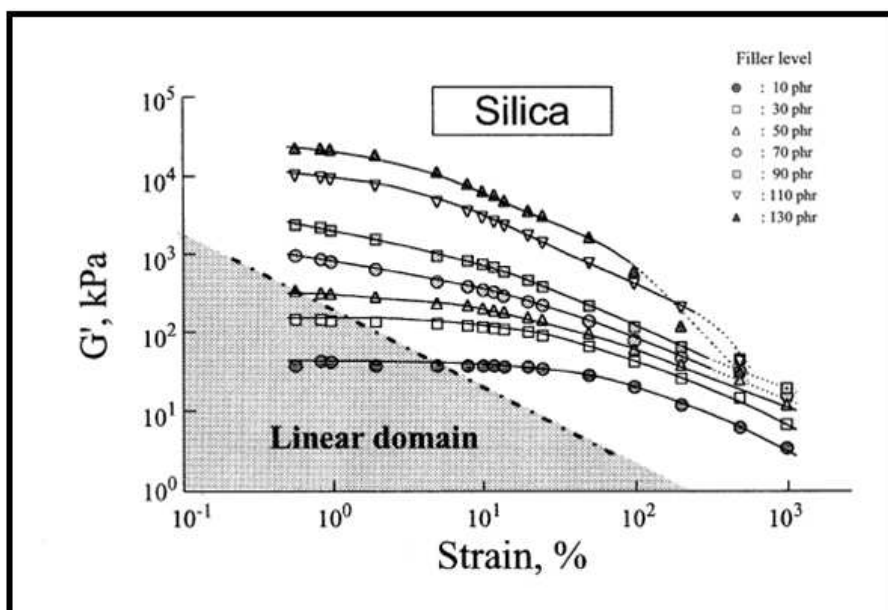


Figura 11. Comportamento reológico SBR com sílica [29]

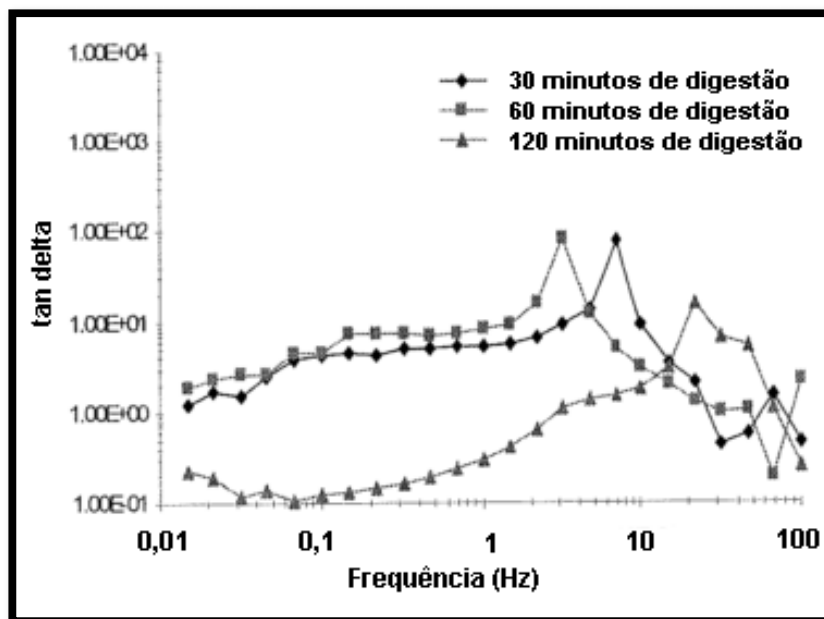


Ainda segundo Leblanc, 2001, o tamanho de partícula e estrutura das cargas são extremamente importantes para classificá-las como sendo ou não de reforço. Partículas com tamanho até 1 micrômetro não tem como sua principal característica o reforço de polímeros pois apresentam uma menor interação com a borracha sendo a

sílica e o negro de fumo considerados os melhores nesta classe. Além disso pode ser observado que o valor de  $G'$  se apresentou maior para os compostos com sílica, quando comparado com os compostos com negro de fumo. [29]

Arieira *et al.*, 2006, avaliaram o comportamento reológico de betume modificado com borracha reciclada de pneus usados que pode ser aplicado, por exemplo, na construção de estradas/ruas com transito de veículos. Foi adicionado 20% de borracha granulada na dimensão de 0-0,6mm no betume e a análise reológica feita a uma temperatura de 180°C em frequências de 0,01 Hz a 100 Hz em um reômetro de placas paralelas. A Figura 1 apresenta as curvas de tangente de delta com diferentes tempos de digestão do compósito (30, 60, 120 minutos). [32] Tempo de digestão é o termo utilizado para descrever o tempo necessário para promover interação nesse caso, entre o betume e a borracha, quando misturados a elevadas temperaturas. [33]

Figura 12. Tangente delta em função de frequência dos compósitos de betume e borracha de pneus [32]



Verificou-se na Figura 12 que a 120 minutos de tempo de digestão o compósito atinge uma maior elasticidade que a 30 e 60 minutos. Para frequências pouco acima de 10 Hz pode-se concluir que o comportamento reológico é quase independente do tempo de digestão, sendo observadas diferenças apenas em frequências mais baixas. [32]

### 2.4.2. Análise térmica em compósitos

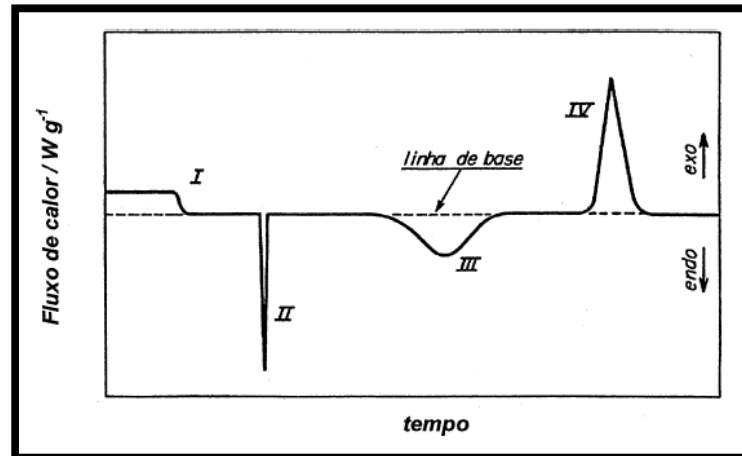
Martins *et al.*, 2002, estudaram a influência da adição de celulose regenerada em compósitos de borracha natural não vulcanizados através da análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) obtendo como resposta o valor de Tg da borracha natural pura, e dos seus compósitos com 10, 20 e 30 phr de celulose regenerada. Foi observado que a adição de celulose regenerada diminui a Tg da borracha natural, indicando que a carga promove um afastamento das cadeias macromoleculares da borracha, acarretando sua maior flexibilidade e, portanto, menor Tg. [34]

Outra importante análise de caracterização realizada para determinação de Tg é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), método mais empregado de análise térmica e que tem como princípio a transferência de calor em uma taxa de aquecimento. [35]

O DSC é uma técnica para estudo do comportamento térmico dos materiais, que se submetem a mudanças físicas e químicas durante o aquecimento ou resfriamento. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica e dão origem a formação de picos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. [35]

Uma curva típica resultante de uma análise de DSC está representada na Figura 13. A forma da curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características da amostra, uma vez que trata-se de técnica de temperatura dinâmica. [36]

Figura 13. Curva genérica para um experimento de DSC. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico [36]



Segundo Gordon, o caráter endotérmica ou exotérmica dos picos no DSC tem relação com fenômenos físicos e químicos e são mostrados na Tabela 9. [36]

Tabela 9. Variação de entalpia exotérmica e endotérmica dependendo do fenômeno [36]

Fenômeno	Variação de entalpia	
	endotérmica	exotérmica
<b>Físico</b>		
transição cristalina	X	X
fusão	X	
vaporização	X	
sublimação	X	
adsorção		X
dessorção	X	
absorção	X	
transição de Ponto Curie	X	
transição vítrea	mudança de linha base, sem picos	
transição de cristal líquido	X	
<b>Químico</b>		
quimissorção		X
dessolvatação	X	
desidratação	X	
decomposição	X	
degradação oxidativa		X
oxidação em atmosfera gasosa		X
redução em atmosfera gasosa	X	
reação de óxido-redução	X	
combustão		X
polimerização		X
pré-cura (resinas)		X
reações catalíticas		X

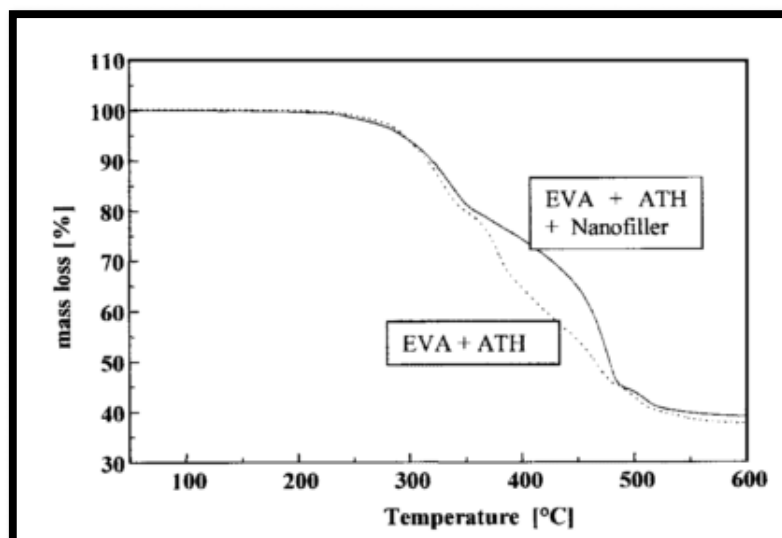
Scuracchio C. e Bretas R. (2006) realizaram a caracterização térmica por DSC de borracha de pneu desvulcanizada por microondas, e para análise selecionaram uma

taxa de aquecimento de 10°C/min e plotaram os resultados de fluxo de calor por temperatura. Utilizou-se esse artigo como referência para determinação da taxa de aquecimento para as análises de DSC. [37]

Ainda dentro de análises térmicas, com o uso da análise termogravimétrica (TGA) pode-se avaliar o efeito do uso das cargas na estabilidade térmica dos compósitos através da variação da massa da amostra em função da programação de temperatura. Esse instrumento é composto basicamente por uma balança com forno que permite a pesagem contínua da amostra a medida em que a mesma é aquecida a uma taxa pré-determinada. [38]

Beyer, 2002, estudou a estabilidade térmica de compósitos de copolímeros de etileno-vinil acetato (EVA) com montimorilonitas nanométricas em combinação o uso da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). A análise de TGA foi realizada em atmosfera de ar sintético em dois compósitos: um contendo 35% em peso de EVA e 65% em peso de alumina e o outro contendo 35% em peso de EVA, 60% em peso de alumina e 5% em peso da carga nanométrica. Conforme Figura 14 foi avaliada a perda de massa em função de temperatura. [39]

Figura 14. TGA EVA e Alumina / EVA e Alumina e Nanocarga [39]



As propriedades térmicas foram melhoradas através da adição de pequenas quantidades da nanocarga na matriz polimérica. Foi observado o início da perda de massa a temperaturas maiores com o uso da nanocarga quando combinada com a alumina que já é largamente utilizada como retardante a chama em compósitos poliméricos. [39]

### 2.4.3. Propriedades mecânicas de compósitos

Siqueira *et al.*, 2001 combinaram o uso da alumina (ATH) com o negro de fumo (NF) para se obter tanto propriedades anti-chama quanto de reforço mecânico em compósitos a base de borracha de Estireno-butadieno (SBR). As propriedades de tensão na ruptura (TR), alongamento na ruptura (AR) e módulo a 100% (M100) são apresentadas na Tabela 10. [22]

Tabela 10. Tensão e alongamento na ruptura e módulo a 100% dos compósitos de SBR/Alumina/Negro de fumo[22]

<b>Formulação (ATH/NF)</b>	<b>M100 (MPa)</b>	<b>TR (MPa)</b>	<b>AR (%)</b>
BSI (0/0)	1,48	2,22	450
BSV (150/25)	3,15	5,99	500
BSVI (150/0)	2,54	5,03	925
BSVII (130/25)	2,95	7,51	650
BSVIII(125/50)	4,41	9,31	500

Os resultados mostram a influência dos teores e das cargas na composição de SBR, sendo que a composição com melhor desempenho nestas propriedades citadas foi a formulação com maior teor de NF e menor teor de ATH. Esse resultado deve-se a maior compatibilidade do negro de fumo quando comparado a ATH que acarretam características de reforço ao material. [22]



#### **2.4.4. Processamento de compósitos de borracha natural**

A. Ansarifar *et al.*, 2004, prepararam compósitos de borracha natural com 60 phr de sílica e variaram o tempo de processamento: 4, 7, 10, 13, 16 e 20 minutos para avaliar a dispersão das partículas de sílica na borracha. Comparando-se dois tempos de mistura (4 e 16 minutos) da borracha natural com a sílica em um moinho de dois rolos observou-se sob uma luz branca que a amostra com menos tempo de processamento apresentou aparência opaca, enquanto que a amostra após 16 minutos de processamento apresentou-se transparente. No primeiro caso, aglomerados de 38 micras foram medidos, significando que a carga não estava perfeitamente dispersa na matriz. No segundo caso não foram identificados aglomerados de cargas e apresentaram tamanho manométricos. Esse resultado foi um indicativo de que a transparência da amostra está ligada a qualidade de dispersão da carga. Com isso os pesquisadores concluíram que o tempo total ideal para preparação de compósitos de borracha natural com 60 phr de sílica é de 16 minutos de processo. [40]

#### **2.4.5. Morfologia de compósitos**

Com o objetivo de aumentar a confiabilidade das respostas nas análises térmicas e reológicas quando se trata de incorporação de cargas, é interessante a avaliação da dispersão dessas cargas na amostra e para isso pode-se utilizar a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução.

T. Thomas *et al.*, 2013, utilizaram a análise de MEV para verificar a dispersão e o tamanho das partículas de nano alumina ( $Al_2O_3$ ) dispersos na matriz de borracha natural. Foram identificadas partículas manométricas (50-90 nm) e observado alguns aglomerados de partículas. Esses aglomerados podem tornar frágeis algumas partes do polímero resultando em propriedades mecânicas inferiores quanto utilizadas altas concentrações de carga. [41]

#### **2.4.6. Planejamento de experimentos e análises estatísticas**

Para realização dos experimentos de incorporação das cargas na matriz elastomérica foi utilizado o programa estatístico Minitab com objetivo de fazer um DOE (*design of experiments*).

O DOE consiste em obter respostas não ambíguas a questões de interesse com o mínimo de custo. A necessidade de quantificar efeitos, aprender sobre interação de variáveis ou medir erros experimentais são algumas razões para utilizá-lo. O propósito da análise que se deseja fazer deve ser claramente definido antes de colocar os dados de entrada no software estatístico. [42] Por exemplo no caso deste trabalho foi importante definir exatamente que experimento seria feito, o número de fatores e níveis com os quais desejava-se trabalhar e qual método seria utilizado para verificar a variabilidade de cada experimento (por replicatas ou através da realização de *center points*, ou pontos centrais). O DOE permite que seja feita a combinação de todas as variáveis do sistema com confiabilidade na geração dos resultados além de reduzir o tempo e quantidade de experimentos realizados. [42]

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. MATERIAIS**

A matriz elastomérica utilizada foi borracha natural (Cis-1,4-Poliisopreno) com viscosidade mooney de 55 a 65 ML4 fabricada na Indonésia por WurfbainNordmann BV.

Foram utilizadas duas cargas: Alumina trihidratada revestido com organosilano vinílico de nome comercial Itasil 2250 fornecido por ImerysItatex e Sílica fumada revestida com polidimetilsiloxano fornecida por Evonik Industries e comercializada sob o nome Aerosil R208. As características da alumina e da sílica são apresentadas na tabela 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11. Propriedades da Alumina

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Composição química típica	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 65% H <sub>2</sub> O: 33%

Tabela 12. Propriedades da Sílica

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Teor de SiO <sub>2</sub>	> 99,8%
Área superficial específica	80 - 140 m <sup>2</sup> /g

A quantidade de cargas adicionada nos experimentos foi de 10, 35 ou 60 phr de sílica; 100, 150 ou 200 phr de alumina.

A silanização pode ser feita de duas maneiras: na primeira o silano e a carga são misturados juntos em um estágio de mistura preliminar em uma temperatura, pressão e tempo de reação otimizados. A segunda é a silanização “in situ” e ocorre durante a mistura da carga com a borracha. Para este trabalho foi utilizado o primeiro processo, pois as cargas foram tratadas pelos seus fornecedores.

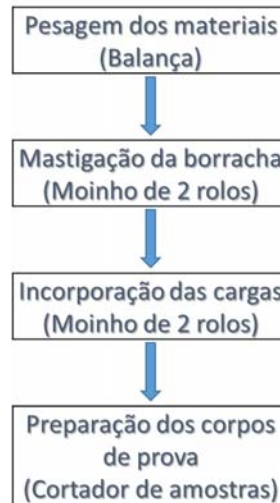
Afim de evitar a oxidação da borracha natural durante o processamento foi adicionado o antioxidante Wingstay L Flake (4-metil fenol) fornecido pela Eliokem.

Todo o processamento das amostras e posterior caracterização e análise foram realizados no laboratório da empresa 3M do Brasil em Sumaré, SP.

### **3.2. MÉTODOS**

O procedimento de preparação dos compósitos e corpos de prova para análise é mostrado no esquema da Figura 15.

Figura 15. Método de preparação dos compósitos e corpos de prova



Após a preparação dos corpos de prova as amostras foram caracterizadas pelas seguintes análises:

- DSC (Calorimetria diferencial de varredura)
- TGA (Análise termogravimétrica)
- MEV (Microscopia eletrônica de varredura)
- Reologia

### 3.2.1. Planejamento Experimental

A partir do que foi encontrado na literatura foi definido trabalhar com 100 phr da base de borracha natural; 0,5 phr do antioxidante; 100 e 200 phr de Alumina e 10 e 60 phr de Silica.

O planejamento experimental foi feito com o uso do programa 'Minitab 17 Statistical Software' para montagem do DOE (Design of experiments). Foi realizada a análise fatorial com dois fatores (sílica e alumina) e dois níveis (proporção mínima e máxima de cada carga). Optou-se por fazer 4 Pontos Centrais das quantidades definidas para se verificar a variação entre eles não sendo necessária a realização de replicatas das outras fórmulas. A ordem de corrida dos experimentos também foi definida aleatoriamente pelo programa. A tabela 13 apresenta a ordem de realização dos

experimentos, o número de pontos centrais e as quantidades de alumina e sílica adicionadas.

Tabela 13. DOE de formulações

Ordem padrão	Ordem de realização dos experimentos	Ponto central	Quantidade Alumina (phr)	Quantidade Sílica (phr)
6	1	0	150	35
3	2	1	100	60
5	3	0	150	35
7	4	0	150	35
4	5	1	200	60
1	6	1	100	10
8	7	0	150	35
2	8	1	200	10

Em adição as formulações definidas no DOE foram adicionados dois experimentos para ajudarem na interpretação dos resultados: realizou-se mais um experimento com o uso do elastômero sem carga para utilizar como comparativo e também uma fórmula com a adição apenas de 100 phr da Alumina na matriz elastomérica, considerando que são encontrados um vasto número de estudos de aditivação com sílica, porém pouco se encontra apenas com alumina. Resumindo, a Tabela 14 apresenta todos os 10 experimentos realizados.

Tabela 14. Formulação (Geral)

Fórmulas (phr)				
	Borracha Natural	Wingstay	Sílica	Alumina
Al0/Si0	100	0,5	0	0
Al100/Si0	100	0,5	0	100
Al100/Si10	100	0,5	10	100
Al100/Si60	100	0,5	60	100
Al150/Si35_1	100	0,5	35	150
Al150/Si35_2	100	0,5	35	150
Al150/Si35_3	100	0,5	35	150
Al150/Si35_4	100	0,5	35	150
Al200/Si10	100	0,5	10	200
Al200/Si60	100	0,5	60	200

### **3.2.2. Processamento das misturas e preparação das mantas**

Foram preparados 400 g dos compostos nas proporções acima apresentadas em um moinho de 2 rolos sem utilização de vapor ou água de circulação no interior dos cilindros; o aquecimento no processamento foi gerado pelo cisalhamento dos materiais. Inicialmente foi adicionada a borracha natural com o antioxidante e feita a mastigação por 5 minutos. Posteriormente iniciou-se a adição da alumina e por fim a sílica. As amostras foram processadas por 20 minutos atingindo uma temperatura final de 75°C.

Após esse processo foram geradas as mantas de borracha e utilizadas para as análises de caracterização térmica, morfológica e reológica.

### **3.2.3. Caracterização térmica por DSC**

Neste trabalho foi utilizado o equipamento marca TA Instruments, modelo DSC Q2000 para o estudo do comportamento térmico do material. As amostras seguiram a sequência da programação:

1. Equilíbrio a temperatura de -80°C
2. Primeiro aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 80°C
3. Resfriamento a uma taxa de 10°C/min
4. Segundo aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 80°C

O primeiro aquecimento tem por objetivo apagar a história térmica do material; as transições foram analisadas com base no segundo aquecimento.

Além disso foi utilizado o DSC modulado (MTDSC) para realização da caracterização e a análise de Tg feita através do fluxo de calor reversível.

O DSC modulado apresenta as mesmas informações qualitativa e quantitativa sobre as mudanças químicas e físicas quando comparado ao DSC convencional. Entretanto, fornece dados termoquímicos únicos que não são acessíveis com o DSC convencional: o efeito de declive da linha de base e a curvatura são reduzidas, aumentando assim a sensibilidade do sistema; eventos sobrepostos, como por exemplo

relaxação da molécula e Tg podem ser separados; a capacidade calorífica pode ser mais facilmente medida, requerendo assim um número reduzido de experimentos. [43]

O MTDSC usa o mesmo sistema de célula do DSC de fluxo de calor, porém utiliza um perfil de aquecimento para a amostra e para a referência de acordo com o que é fornecido pelo forno. Especificamente, é imposta uma modulação sinusoidal, gerando uma oscilação na rampa linear de aquecimento. [43]

Quando um perfil de temperatura sinusoidal é aplicado a uma amostra, o sinal de fluxo de calor como resultado do programa de temperatura, e o tamanho da oscilação vai ser função da capacidade calorífica da amostra. A abordagem sinusoidal introduziu a terminologia '*fluxo de calor reversível*', que essencialmente trata-se da identificação da capacidade calorífica, '*fluxo de calor total*', para a média do rastreo do fluxo de calor modulado, que é o rastreo do DSC convencional e o '*fluxo de calor não-reversível*', para a resposta cinética. Uma vez que a Tg é observada como uma etapa no rastreo de fluxo de calor, o sinal do fluxo de calor reversível é usado para realizar medição do valor de Tg. Essa curva apresenta eventos que são realmente reversíveis na essência, sendo que o mesmo evento deve ser visto em um segundo aquecimento ou resfriamento. Assim a transição vítrea pode ser separada da relaxação, da recristalização e de outros eventos que podem influenciar no seu valor, fazendo a medida de forma mais clara. [43]

#### **3.2.4. Caracterização térmica por TGA**

A análise termogravimétrica (TGA) pode ser realizada através de diferentes técnicas onde as propriedades dos materiais (volatilização, degradação e perda de massa) são avaliadas em função da temperatura. No caso do TGA as análises podem ser realizadas em uma temperatura fixa (isoterma) em relação ao tempo ou também com aquecimento ou resfriamento da amostra dependendo do que se deseja analisar. [44]

Na análise termogravimétrica dinâmica predetermina-se uma condição de variação de temperatura e avalia-se a perda de massa nessas condições.

As amostras foram analisadas no equipamento TGA Q50/TA Instruments com atmosfera de ar sintético conforme seguinte método:

- Equilíbrio a 30°C
- Rampa 20°C/min até 600°C

A perda de massa/derivada da perda de massa x temperatura (TG/DTG) foram comparadas entre as amostras de borracha natural pura e aditivadas com elevação de temperatura até 600°C.

Foi escolhida a derivada da perda de massa em relação a temperatura para identificação das temperaturas de degradação térmica das amostras pois os picos e transições são mais claramente identificáveis.

### **3.2.5. Caracterização morfológica**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para análise de estruturas superficiais. Diferentemente do microscópio óptico (MO) que utiliza luz para análise, o MEV utiliza elétrons que interagem com a amostra para gerar as imagens que são tridimensionais. Ele é largamente utilizado pois apresenta uma ótima resolução e alta profundidade de foco e com isso pode-se obter detalhes da amostra sem perder a nitidez.

O objetivo de realizar o MEV neste trabalho foi verificar a dispersão das cargas na matriz e verificar se houve alguma falha de adesão entre as fases elastômero-cargas.

Thomas *et al.*, 2013, estudaram o efeito de nano alumina trihidratada como reforçante em compósitos de borracha natural. Compósitos sem e com o uso de anidrido maleico graftizado como promotor de adesão entre matriz-carga foram produzidos e suas propriedades mecânicas analisadas. A tração de ruptura apresentou-se menor com o aumento da concentração de carga nos compósitos sem o promotor de adesão (anidrido maleico graftizado), e apresentou-se maior nos compósitos após maleação porém com menores concentrações da carga. Esse resultado pode estar ligado com aglomeração de partículas, efeito que pode ocorrer principalmente em partícula nanométricas. O módulo a 300% apresentou um aumento linear com o aumento da concentração de cargas tanto nos compósitos sem quanto nos compósitos com maleação. [28]



As amostras foram previamente metalizadas e analisada através de um MEV FEI Inspect S50, com tensão de 15 keV(kiloeletronvolt) e magnificações de 150x, 250x, 500x e 1200x. Para análise da dispersão das cargas foram utilizadas as imagens de 1200x.

### **3.2.6. Caracterização reológica**

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação do material quando submetido a uma tensão. Os materiais podem apresentar diferentes comportamentos: podem comportar-se como líquidos chamados de materiais viscosos, ou como sólidos chamados de matérias elásticos. A borracha em estudo é um material viscoelástico pois este apresenta na análise reológica tanto respostas de materiais viscosos ( $G''$ ) como elásticos ( $G'$ ). [30]

Entender o comportamento reológico de materiais aditivados com cargas minerais é importante na indústria da borracha porque cargas são largamente utilizadas como reforçantes e mudam significativamente a resposta viscoelástica desses materiais.

Nesse trabalho a reologia foi realizada em baixas frequências. Foi feita uma varredura de frequência avaliada em 6,2 rad/s (1Hz) e na temperatura de 80°C. O objetivo foi entender a influência do uso das cargas na resistência ao fluxo do elastômero sem carga em variadas frequências e temperaturas.

A caracterização reológica das amostras foi realizada através do equipamento HybridRheometer, marca TA, modelo Discovery HR-2. Este reômetro é do tipo tensão controlada e o equipamento utiliza atmosfera ambiente durante a realização da análise. É um reômetro de placas paralelas que tem como base, assim como nas técnicas experimentais mais comuns, a aplicação mecânica de uma tensão ou taxa de cisalhamento predeterminadas pelo reômetro; a taxa utilizada foi de 2%. A distância entre as placas foi de 1 mm e o diâmetro das placas (corpo de prova) foi de 25mm.

As frequências utilizadas nas análises feitas em reômetros de placas paralelas são consideradas baixas, se comparadas a processos de transformação de polímeros com altas taxas de cisalhamento, como é o caso por exemplo da extrusão e moldagem

por injeção. Porém podem mostrar a tendência apresentada pelo material quando submetida a variação de tensões, temperaturas, principalmente tratando-se de análises comparativas entre diferentes materiais. Além disso podem prever algumas propriedades de performance em aplicações de adesivos PSA. [30]

Estudos realizados pela Dow Corning, mostraram uma relação entre as propriedades reológicas e as características de aplicação e remoção de adesivos. Correlacionou-se que a faixa de frequência de 1 Hz (6,2 rad/s) está associada ao fenômeno de aplicação do adesivo, e que altas frequências se referem a remoção do adesivo. [45]

Nas medidas reológicas, a amostra deve ser caracterizada dentro do regime de viscoelasticidade linear, abaixo da tensão crítica com a tensão ou deformação aplicada possuindo baixas amplitudes. A tensão crítica é o ponto em que o  $G'$  e  $G''$  não são mais constantes, e passam a ser função da tensão aplicada. Assim, antes de realizar uma medida, é usual realizar uma varredura de  $G'$  e  $G''$  com a deformação ou tensão para a escolha das amplitudes corretas. [30]

## **4. RESULTADOS**

### **4.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de fluxo de calor reversível em função da temperatura referente ao segundo aquecimento no qual a história térmica do material foi previamente apagada. As curvas de MTDSC nas condições analisadas apresentaram apenas transição térmica relacionada a  $T_g$  dos materiais. Na taxa de aquecimento/resfriamento utilizadas não foram identificadas outras transições térmicas além da  $T_g$ .

A  $T_g$  foi determinada pela meia-altura do ponto médio (*midpoint*). A adição de cargas na matriz de borracha natural não resultou em grandes alterações no valor de  $T_g$  das amostras, como pode ser observado de forma qualitativa na Figura 16.

Na Tabela 15 são apresentados os valores de Tg para os compósitos. O desvio padrão para as temperaturas das 4 amostras dos pontos centrais foi de 0,399 e o valor médio de  $-62,83^{\circ}\text{C}$ . Considerando esses valores, observou-se que a Tg não foi alterada significativamente nos compósitos; mesmo considerando o fato das cargas poderem reduzir a capacidade de mobilidade das cadeias poliméricas.

Figura 16. Curvas DSC - Fluxo de Calor Reversível (2º Aquecimento)

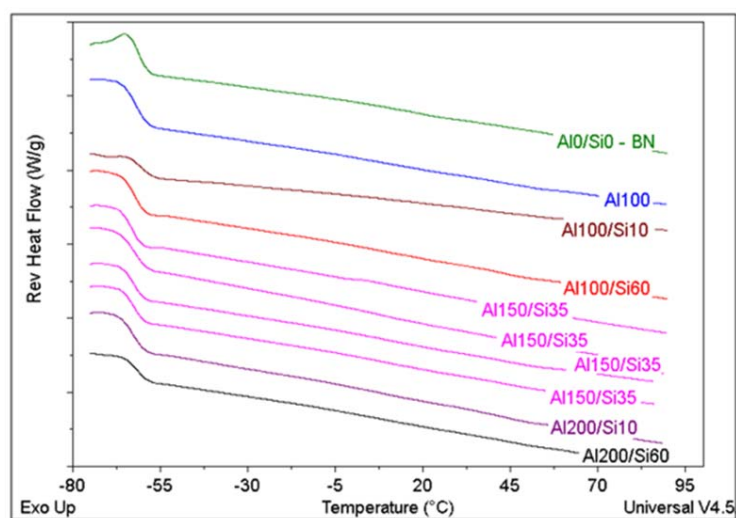
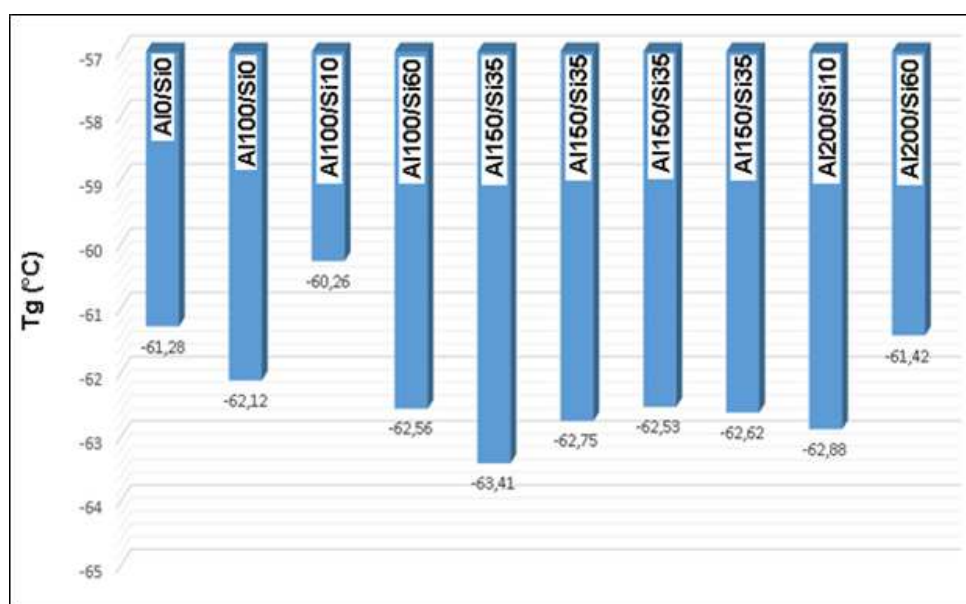


Tabela 15. Valores de Tg resultantes da análise de DSC



As figuras 17 e 18 apresentam duas formas gráficas de representar a Tg

Figura 17. Análises Estatísticas - Cube plot Tg

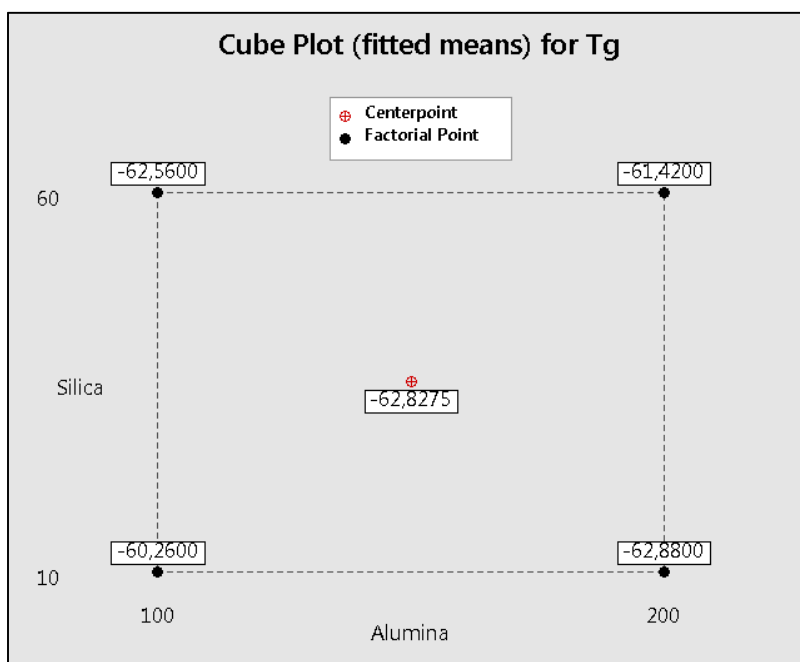
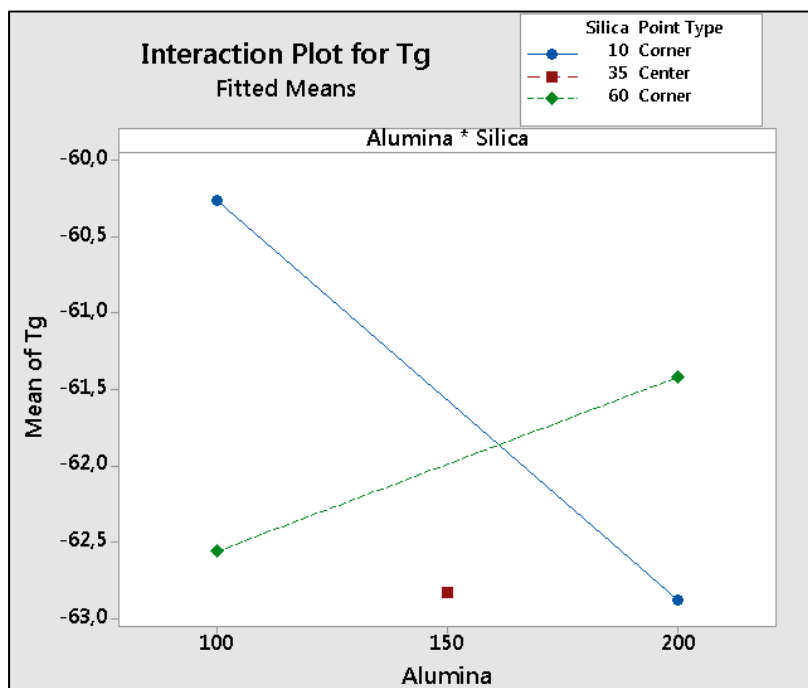


Figura 18. Análises Estatísticas - Interaction plot Tg



A variação apresentada pelos dados não mostrou tendência de aumento ou diminuição no valor da Tg com a adição de maior ou menor quantidade das cargas, apesar da variação dos dados não estaremos todas dentro do desvio padrão, podendo

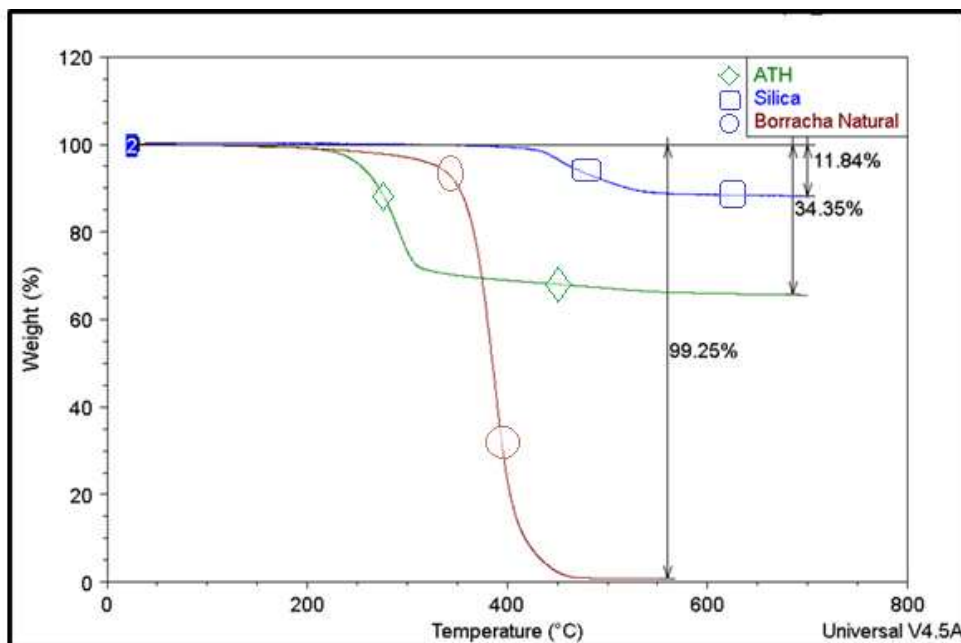
considerar que a sílica e a alumina trihidratada não afetam na temperatura de transição vítrea dos compósitos.

#### 4.2. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Foram analisadas curvas de TGA para os compósitos e também para os materiais separadamente.

As perdas de massa totais da borracha natural, ATH e sílica até estabilização da massa são respectivamente ~100%, 34,5% e 12% (Figura 19). A perda de massa da borracha natural é atribuída a sua composição orgânica, e por isso é muito comum a utilização de cargas inorgânicas afim de se aumentar a resistência térmica de compostos. Muitas aplicações de adesivos queremos que na utilização final do produto, este apresente uma longa vida útil, além do fato de muitas vezes serem expostos a condições severas de temperatura.

Figura 19. Perda de Massa Total (ATH, Silica, BN)

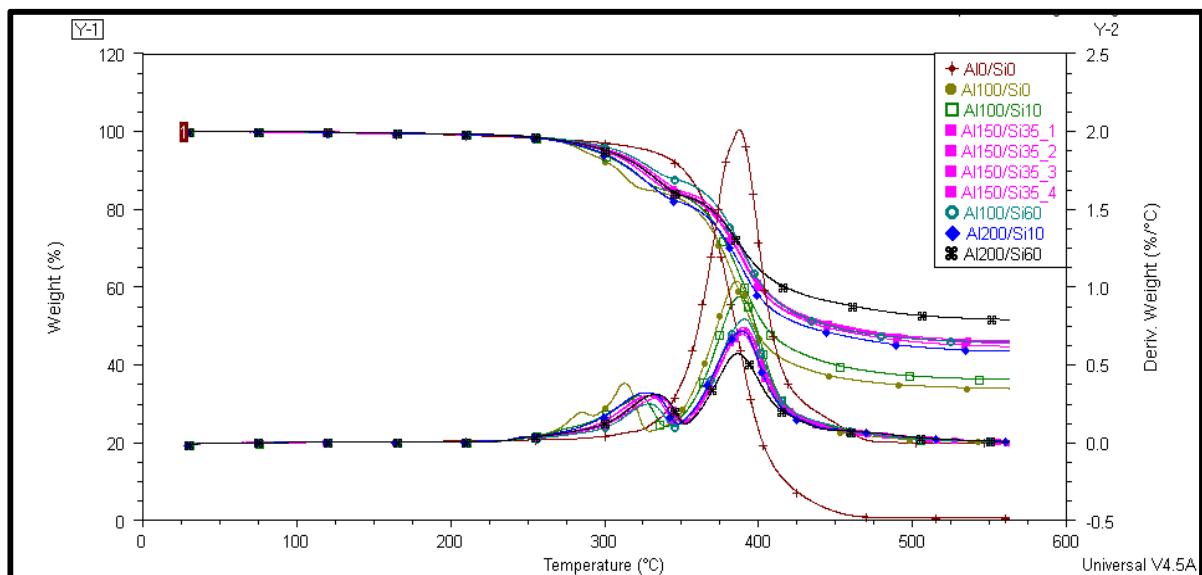


Os compósitos de borracha aditivados com a Silica e ATH apresentaram curvas de perda de massa com características semelhantes mas apresentam pequenas diferenças associadas a quantidade de carga adicionada (Figura 20).

As cadeias moleculares da borracha natural apresentam apenas uma etapa de decomposição térmica óbvia, iniciada principalmente pela cisão da ligação C-C, acompanhada da transferência de hidrogênio (Figura 20)

A perda de massa da amostra de borracha natural analisada iniciou-se em 329°C (com 5% de perda de massa) e apresentou apenas um pico máximo a 387°C (Tabela 16). Apesar do fato deste pico ter ocorrido em uma temperatura um pouco maior que os outros compósitos, observou-se na curva de derivada que a perda ocorreu muito rapidamente. Esse comportamento corrobora com o fato da borracha natural ser um composto orgânico e com isso apresenta uma maior velocidade de volatilização. A borracha natural quando formulada com a proporção correta de aditivos (taquificantes, plastificantes, agentes de cura) em formulações de adesivos, pode atingir compostos com excelentes propriedades, porém referindo-se à utilização em altas temperaturas e longa vida útil, é preciso que sejam adicionados materiais (como por exemplo as cargas) para garantir essa durabilidade do produto final.

Figura 20. Gráfico Geral - Curvas de TGA dos Compostos



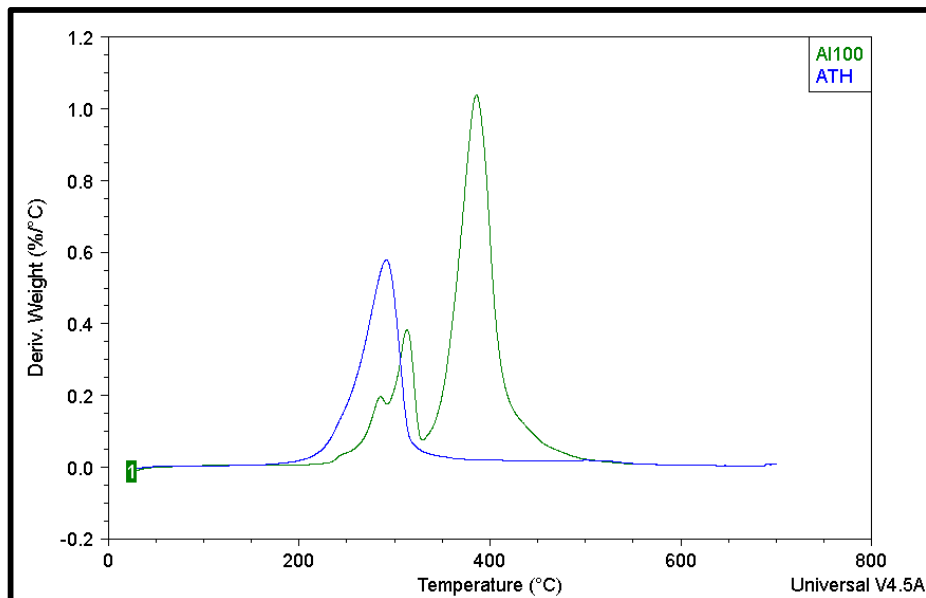
A alumina trihidratada é muito utilizada como um retardante de chama pois com aquecimento, há liberação de três moléculas de água. Essa água compõe por volta

de 35% de todo o peso da ATH. A perda dessa água se inicia a 250°C e apresenta-se acentuada a 300°C. [46]

A perda dessa água nos compósitos com ATH, pôde ser observada nos picos de derivada menores (Figura 20) ocorrendo na região de 250-350°C. No composto formulado apenas com a BN+ATH, o primeiro pico acentuado da derivada da perda de massa deu-se a 286°C, antes dos compósitos com sílica. (Tabela 16) A maior estabilidade térmica apresentada pela sílica e boa interação com a borracha natural, contribuiu para que a perda de água oriunda da ATH fosse retardada.

Foram comparadas as curvas de derivada de perda de massa do ATH e do compósito Al100. O pico de perda da água da ATH foi também observado no compósito Al100. A presença de um “ombro” no primeiro pico da curva do compósito refere-se a uma pequena volatilização, que pode ser associada a alguma contaminação da carga ou do compósito durante o processamento. Não foi possível identificar essa volatilização na curva de perda de massa.(Figura 21).

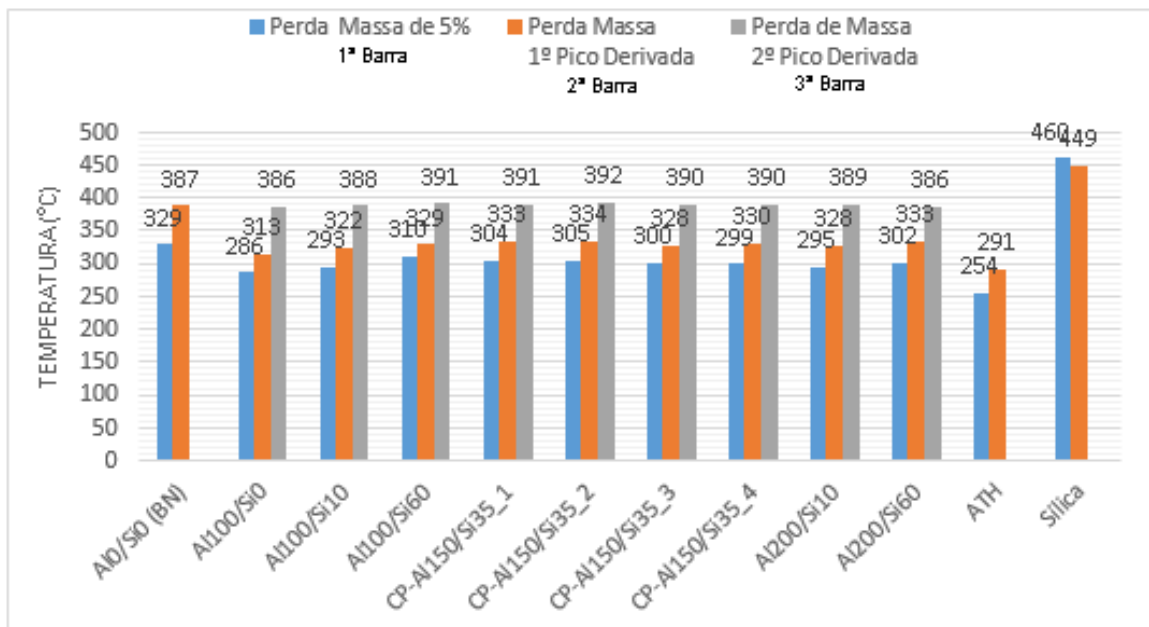
Figura 21. Curvas de Derivada - ATH e Composto Al100



Na tabela 16 são apresentados os seguintes dados:

- Perda Massa de 5%: Temperatura na qual iniciou-se a perda de massa dos compósitos. Foi selecionado esse valor para evitar que acontecimentos que pudessem afetar a confiabilidade dos resultados ocorridos logo no início da perda de massa fossem considerados.
- Perda Massa-1º Pico Derivada: Temperatura na qual o primeiro pico da derivada da perda de massa/temperatura apareceu nas curvas.
- Perda Massa-2º Pico Derivada: Temperatura na qual o segundo pico da derivada da perda de massa/temperatura apareceu nas curvas.

Tabela 16. Temperaturas - Perda de Massa



Considerando as temperaturas nas quais houve perda de massa: inicial, pico 1 e pico 2 dos 4 pontos centrais (Al150/Si35), foram calculados os desvios padrões, apresentados na Tabela 17.

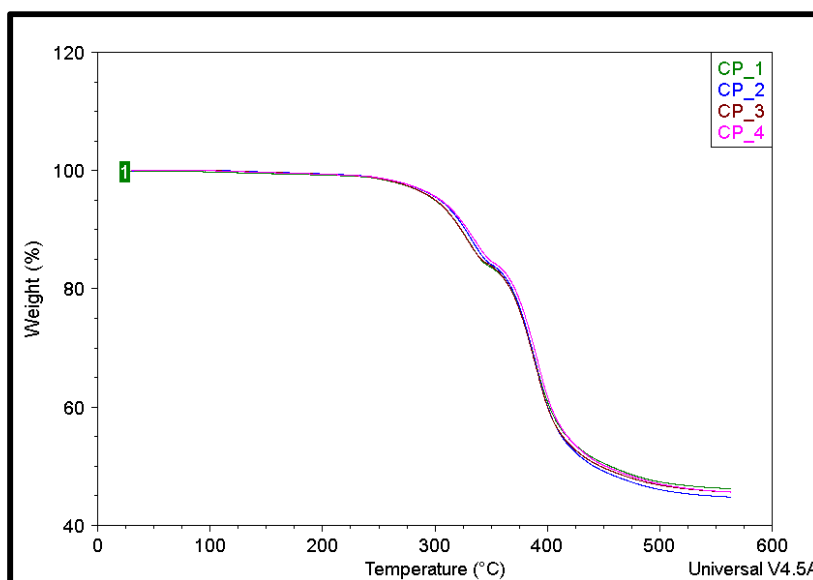


Tabela 17. Dados Pontos Centrais (Desvio Padrão)

Amostra	Temperatura (°C) P. M. de 5%	T (°C) P. M. 1º Pico Derivada	T (°C) P. M. 2º Pico Derivada
CP- Al150/Si35_1	304	333	391
CP- Al150/Si35_2	305	334	392
CP- Al150/Si35_3	300	328	390
CP- Al150/Si35_4	299	330	390
<b>Desvio Padrão</b>	<b>2,94</b>	<b>2,89</b>	<b>0,75</b>

A Figura 22 apresenta as curvas dos pontos centrais, que mostraram-se semelhantes entre si, demonstrando que uma pequena variação dos dados podem ser significativa.

Figura 22. Curvas TGA - Variação entre os CPs



Conforme Figuras 23 e 24, o efeito apresentado pelo aumento da quantidade de cargas nos compósitos é mais significativo para a sílica. O aumento da quantidade de ATH não é representativo para aumento da resistência térmica na região de 275-375°C.

A melhoria da resistência térmica de compósitos de borracha natural e sílica também está associada ao fato de que parte das partículas inorgânicas da sílica migram para a superfície do composto em elevadas temperaturas, devido a sua relativamente baixa energia potencial de superfície, formando uma barreira para proteção interna da borracha natural. [47]

Figura 23. Curvas TGA - Influência Proporção de ATH

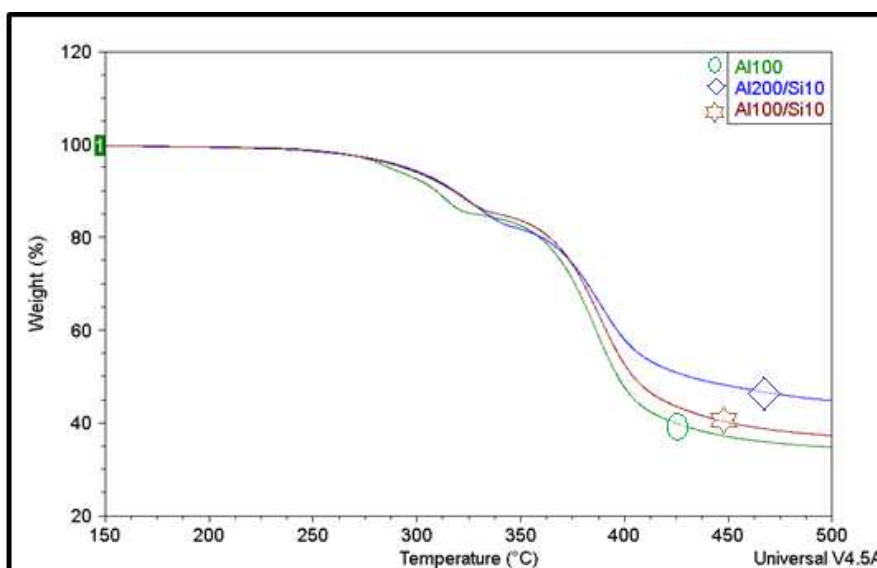
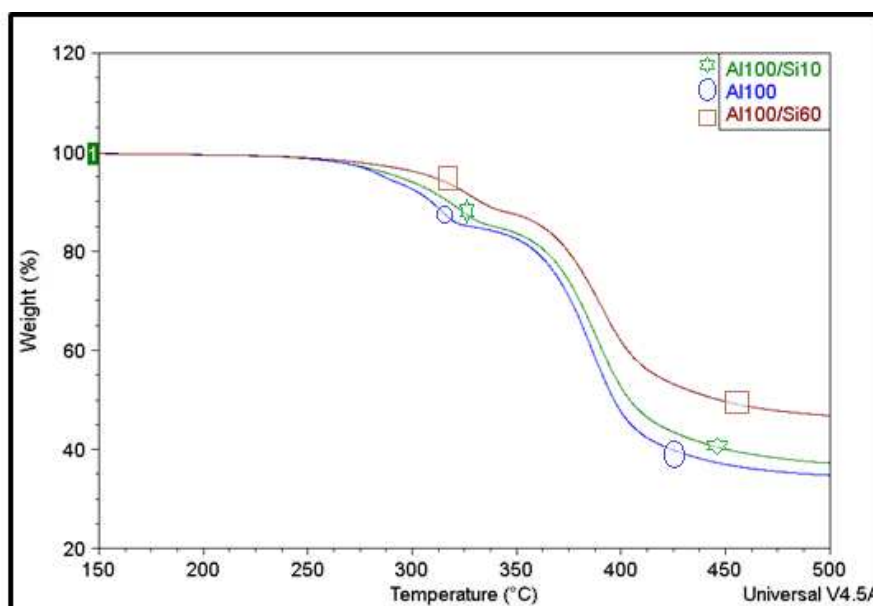


Figura 24. Curvas TGA - Influência da Proporção de Sílica



As Figuras 25 e 26 apresentam os gráficos das análises realizadas nas temperaturas da derivada da perda de massa do primeiro e do segundo pico.

Figura 25. Análises Interaction Plot - Temperatura (°C) da derivada de perda de massa\_Pico 1

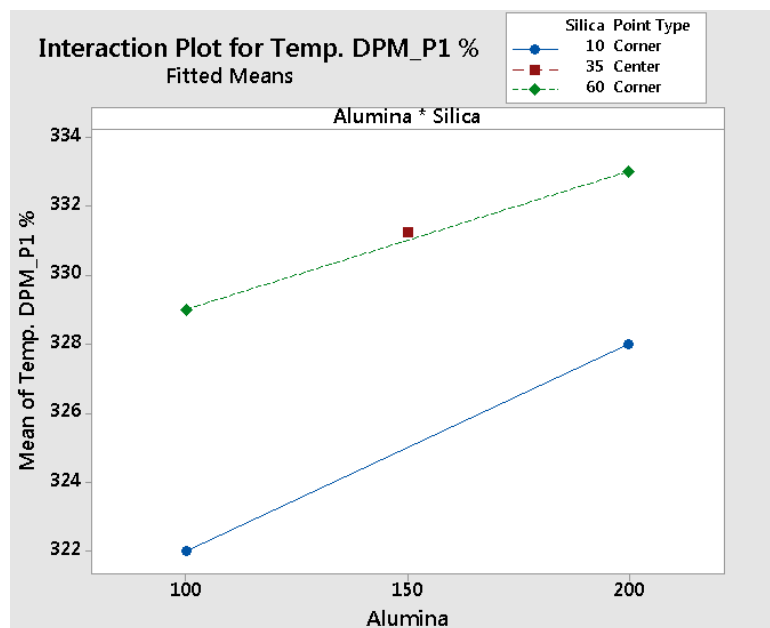
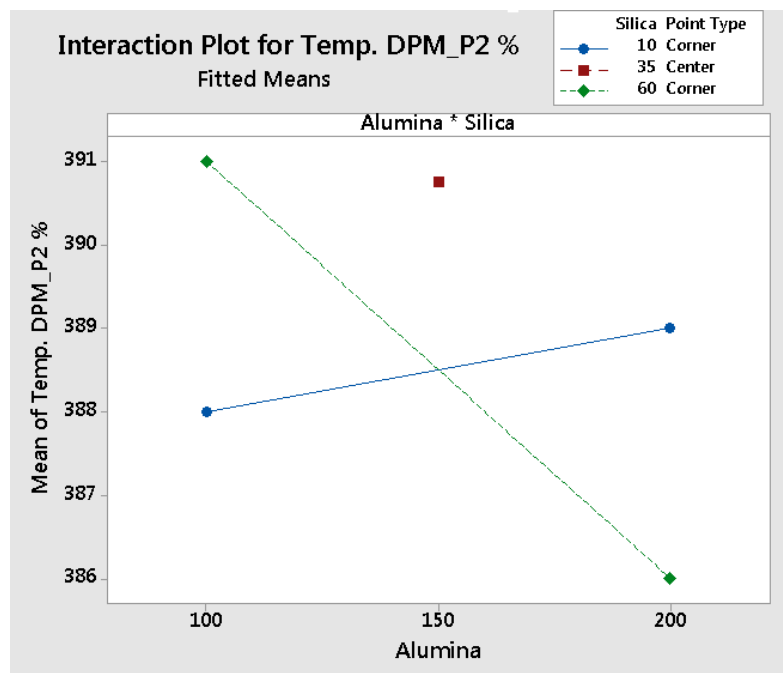


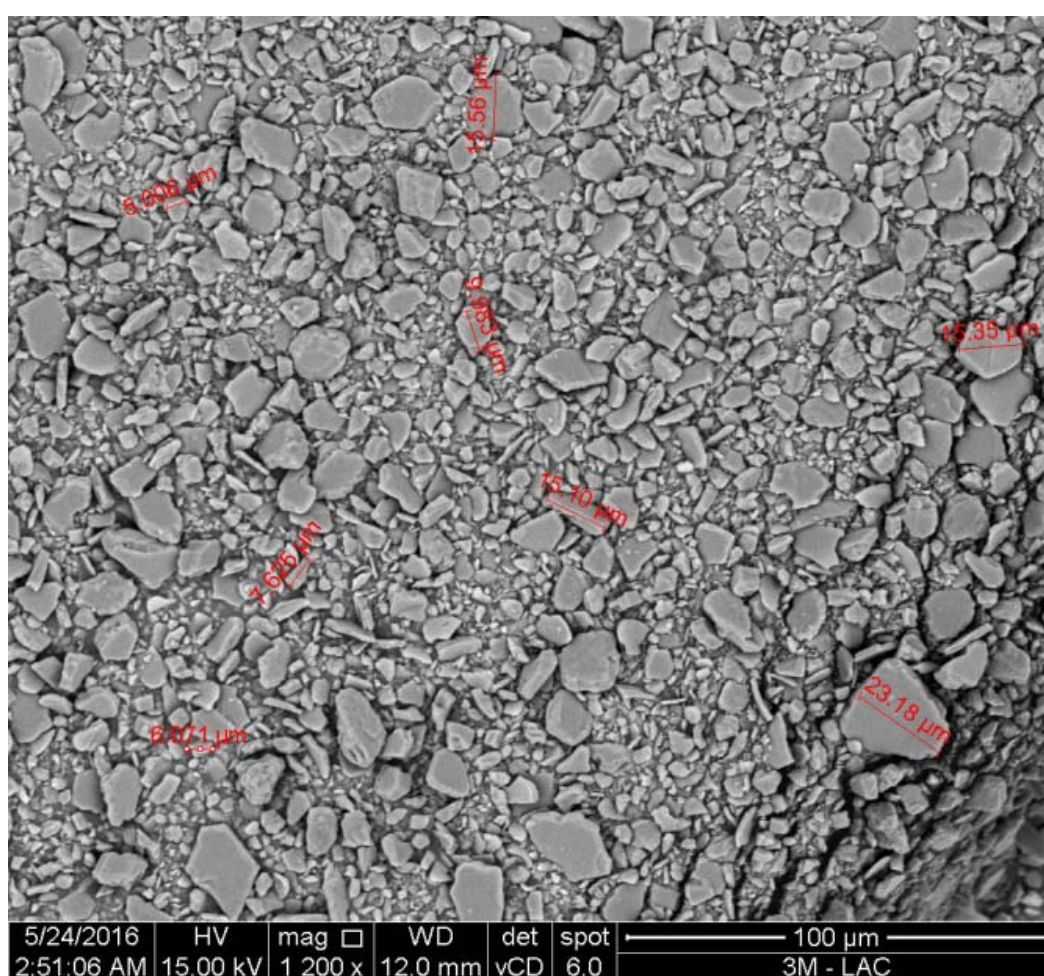
Figura 26. Análises Interaction Plot - Temperatura (°C) da derivada de perda de massa\_Pico 2



#### 4.3. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

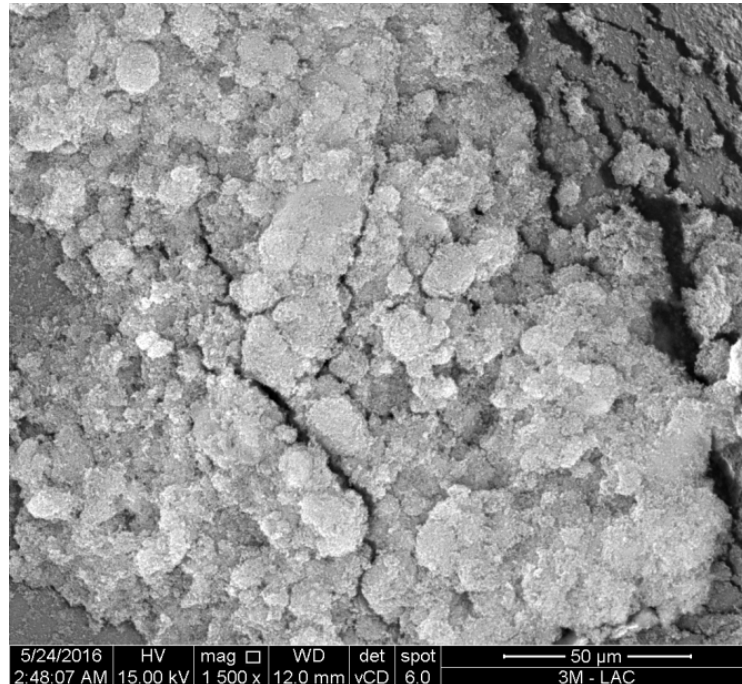
A Figura 27 apresenta a morfologia das partículas de Alumina trihidratada. Algumas partículas maiores foram medidas e apresentaram as seguintes medidas em micrômetros:

Figura 27. Imagem MEV – ATH



A Figura 28 apresenta a imagem com a morfologia da sílica fumada.

Figura 28. Imagem MEV - Sílica



As análises foram feitas nas imagens de superfície dos compósitos. A imagem da Figura 29 apresenta apenas a fase escura característica da matriz de borracha natural. Já as Figuras 30-38 representam os compostos preparados com adição das cargas minerais.

Foi observada uma boa dispersão das cargas em todas as amostras preparadas, sem identificação de pontos aglomerados de carga indicando assim que o processo de mistura utilizado foi eficiente e garantindo uma maior confiabilidade nos resultados das outras caracterizações realizadas. Além disso o fato de não serem observadas aglomerações de carga está ligado ao uso do silano, que diminui a interação entre as partículas de cargas, que no caso da sílica é alta.

As partículas maiores tratam-se da Alumina trihidratada e as menores a sílica fumada. Na resolução das imagens apresentadas não foi possível identificar claramente a sílica, porém em aumentos maiores a amostra começa a se deformar e encolher,

influenciando negativamente na resolução da imagem. Essa diferença no tamanho de partícula corrobora com a propriedade de reforço atribuída a sílica.

Não foram observados buracos, ou espaços vazios em a matriz de borracha e a carga, indicando uma boa interação entre elas. Essa interação, entre outros fatores, pode estar atribuída ao fato de ambas as cargas serem previamente silanizadas, o que evita falta de adesão polímero-carga. Foi identificada apenas algumas regiões mais escuras em volta de cargas com maior tamanho de partícula de alumina trihidratada, que podem indicar baixa interação nessas regiões específicas.

A amostra produzida apenas com a alumina trihidratada, sem sílica (Figura 30), apresentou morfologia similar as demais e não foi possível identificar nenhuma alteração na morfologia dos compostos com cargas associadas a quantidade de cargas adicionadas, apenas a aparente presença de uma maior quantidade de partículas maiores nos compostos com 200 phr de Alumina (Figuras 37-38).

Figura 29. Imagem MEV - Borracha Natural

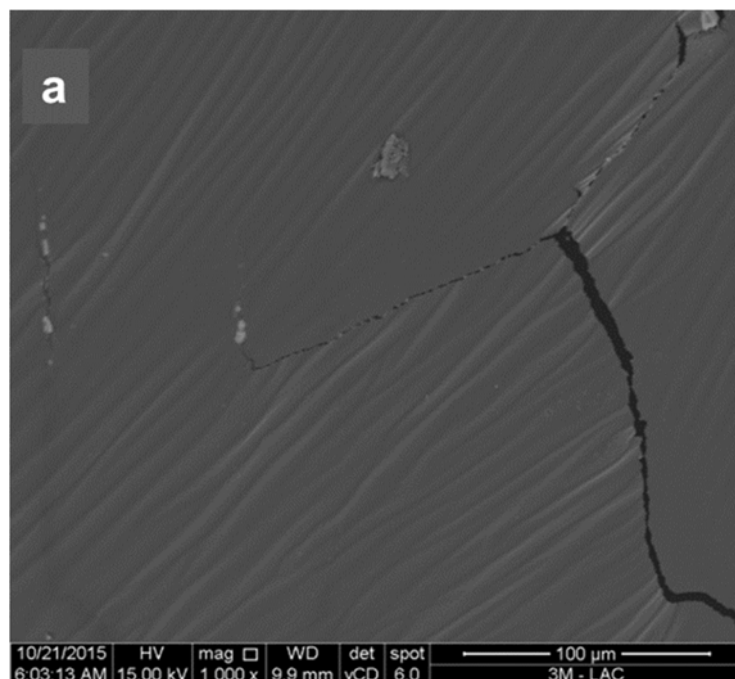




Figura 30. Imagem MEV - Al100

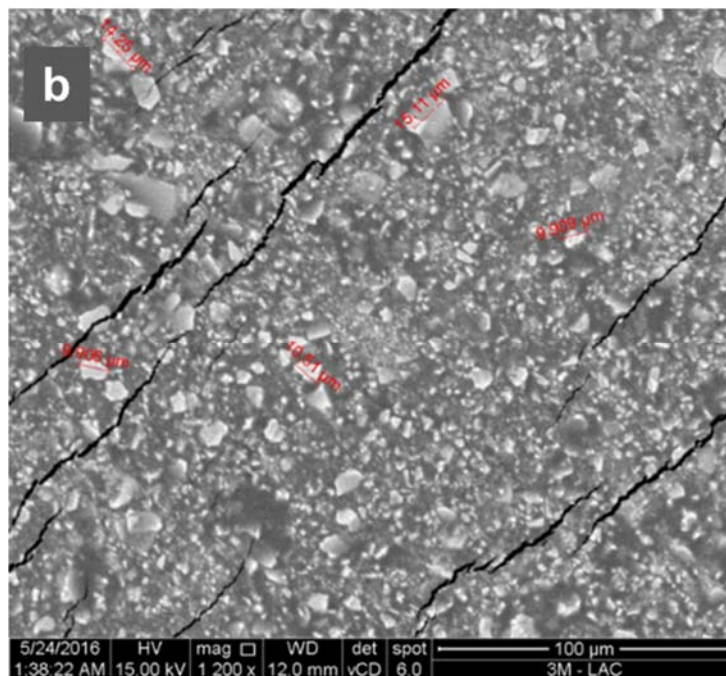


Figura 31. Imagem MEV - Al100/Si10

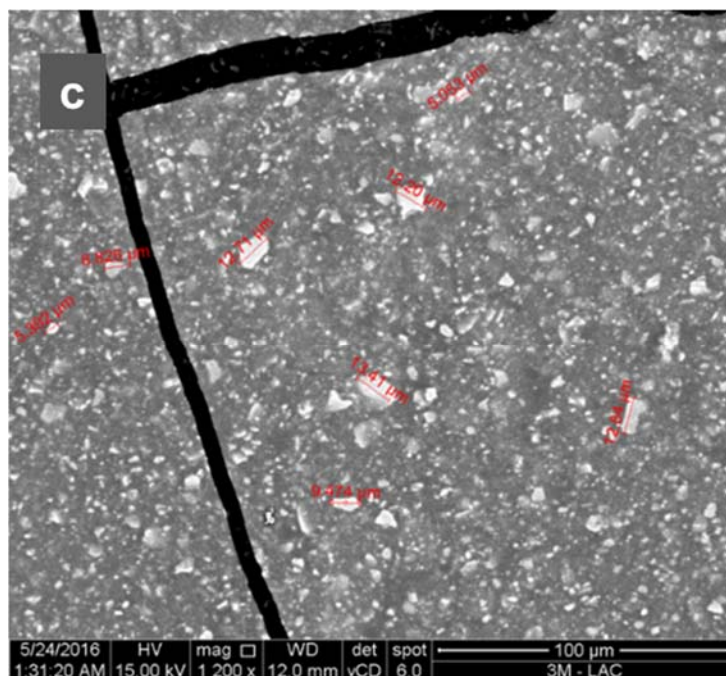


Figura 32. Imagem MEV – Al150/Si35 (CP)

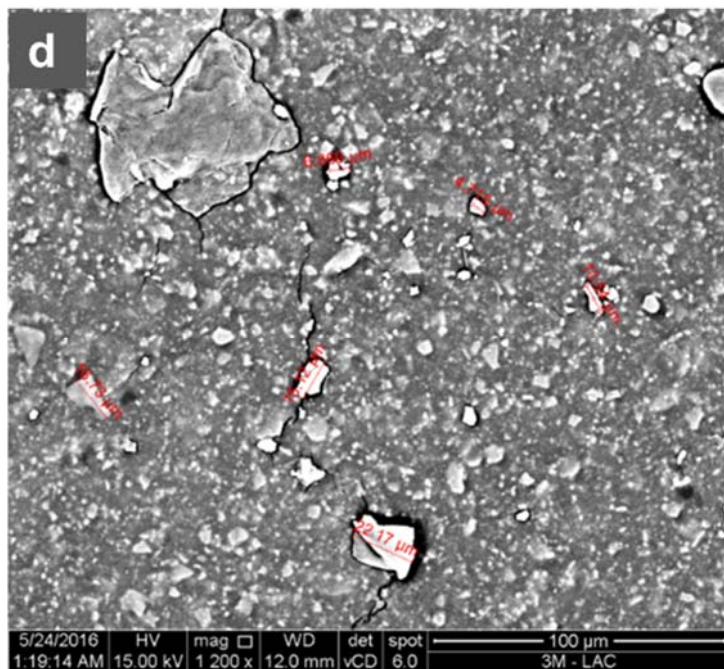


Figura 33. Imagem MEV – Al150/Si35 (CP)

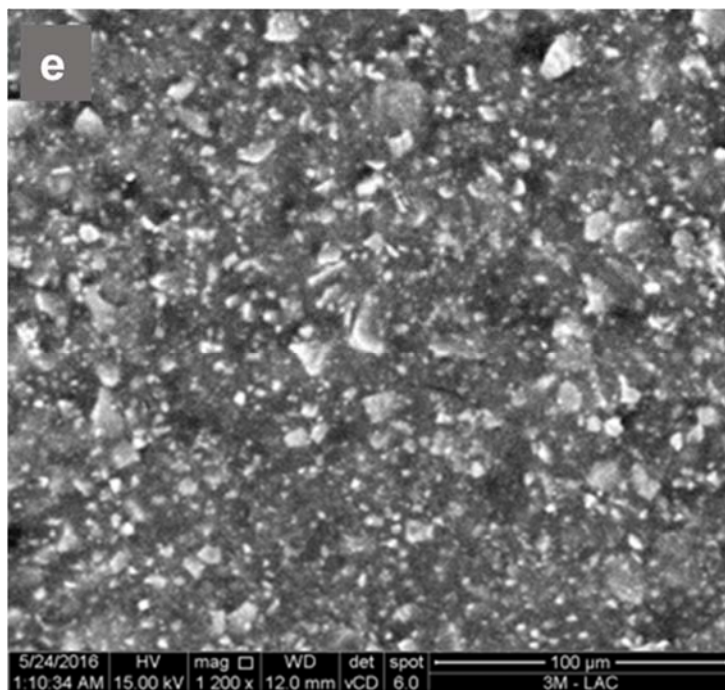




Figura 34. Imagem MEV – Al150/Si35 (CP)

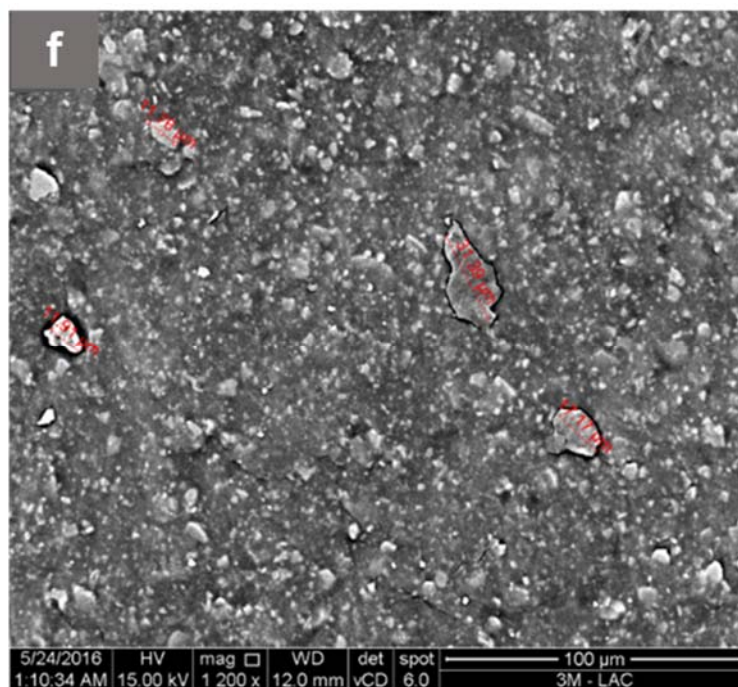


Figura 35. Imagem MEV – Al150/Si35 (CP)

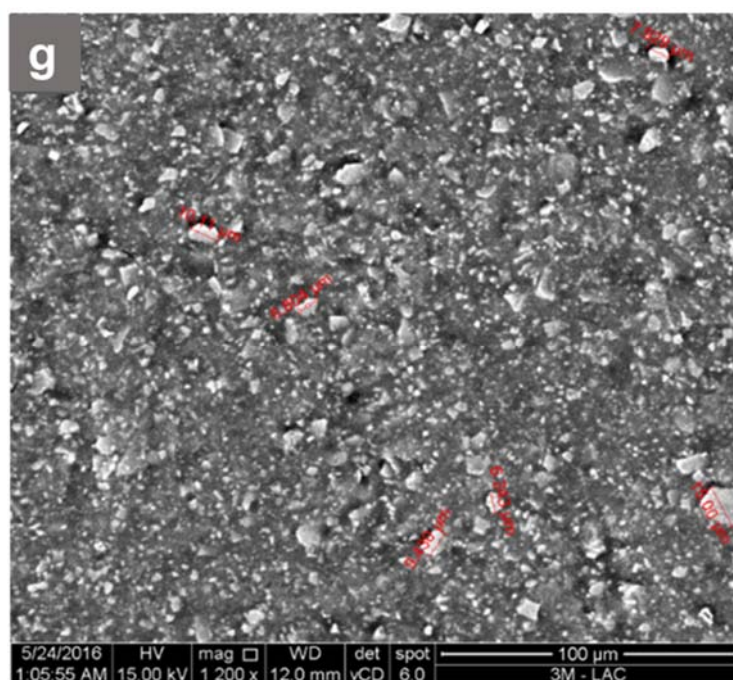


Figura 36. Imagem MEV – Al150/Si60

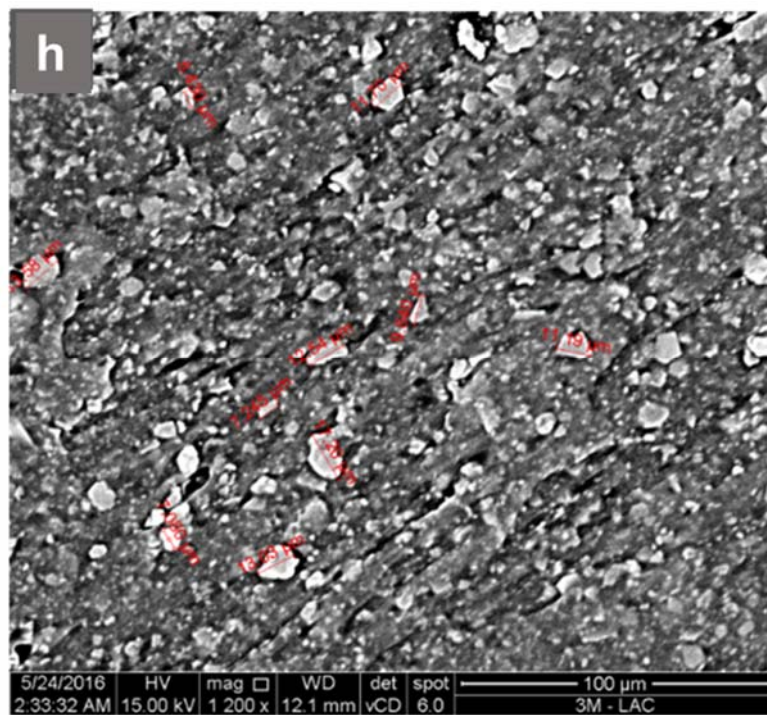


Figura 37. Imagem MEV – Al200/Si10

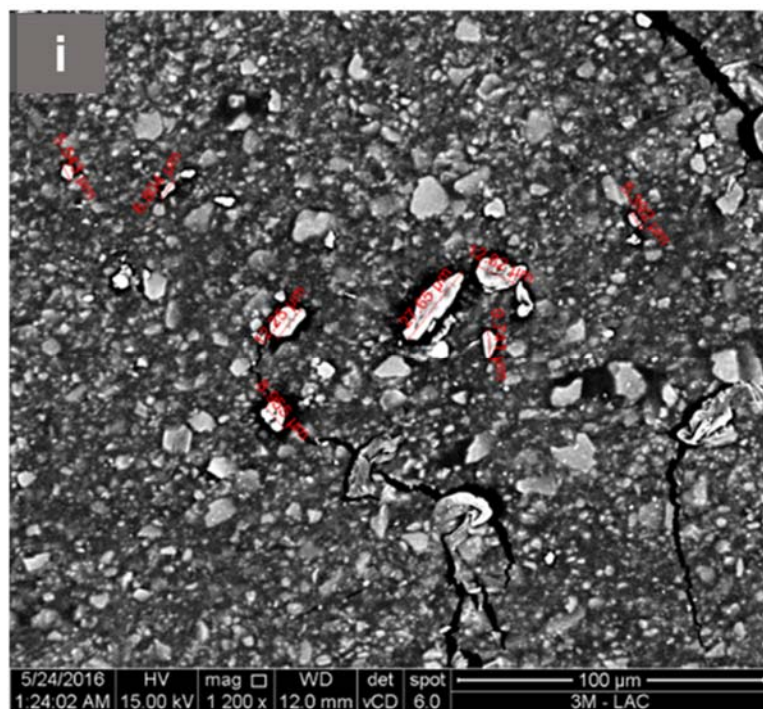
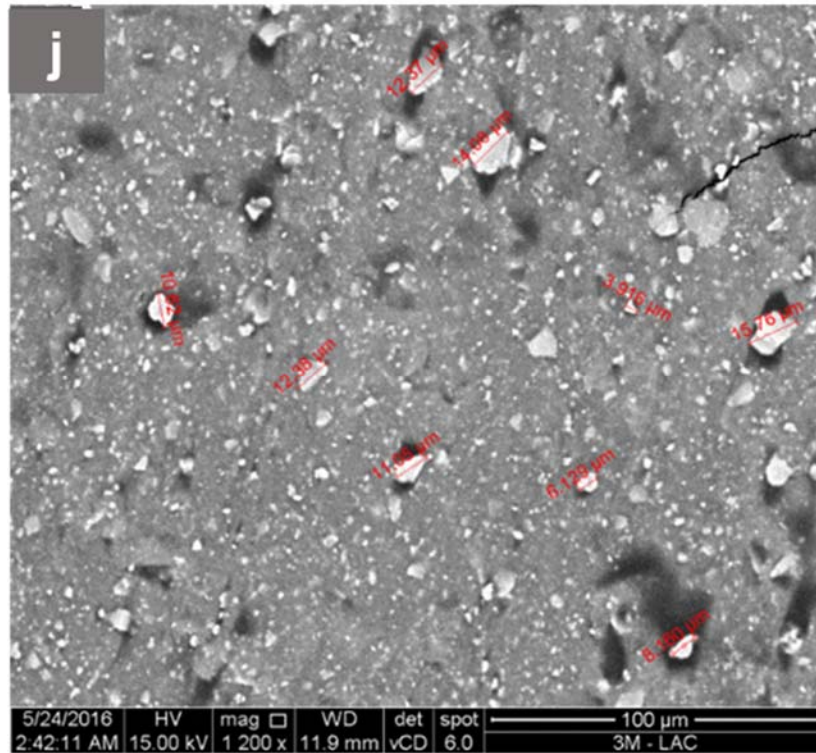


Figura 38. Imagem MEV – Al2O0/Si60



#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

A caracterização das propriedades de fluxo e deformação dos compósitos foi realizada em diferentes frequências (0,6 rad/s a 396 rad/s) e diferentes temperaturas (25 a 150°C).

Foram analisados os dados na frequência de 6,2 rad/s (1Hz), estando esta, associada ao fenômeno de aplicação de uma fita adesiva em um substrato. E também na temperatura de 80°C com varredura de frequência. [45]

Na análise do módulo de armazenamento  $G'$  ou de seu similar em tensão,  $E'$ , observou-se um aumento do módulo em função da temperatura quando adicionadas maiores quantidade de sílica. O maior módulo  $G'$  apresentado em temperaturas menores, nas quais o material ainda apresenta-se sólido é esperado com a adição de partículas rígidas na matriz macia de borracha (Figura 39).

O comportamento das curvas com o aumento da temperatura está relacionado a alguns fatores estruturais da borracha, bem como a interação entre a borracha e a carga. A sílica silanizada promoveu uma alta interação da carga com a borracha, gerando uma adicional reticulação na estrutura da rede de ligação, dificultando assim o desenmaranhamento das moléculas com o aumento da temperatura. Com isso a largura do platô Newtoniano para os compostos mais carregados aumentou, como pôde ser observado nas amostras com 60 phr de sílica e para os Pontos Centrais. (Figura 39).

O aumento da largura do platô Newtoniano se deve ao fato de que com o aumento da temperatura, aumenta também a vibração molecular e a probabilidade de contatos intermoleculares, com isso as velocidades de emaranhamento e desenmaranhamento ficam similares por um tempo maior. [30]

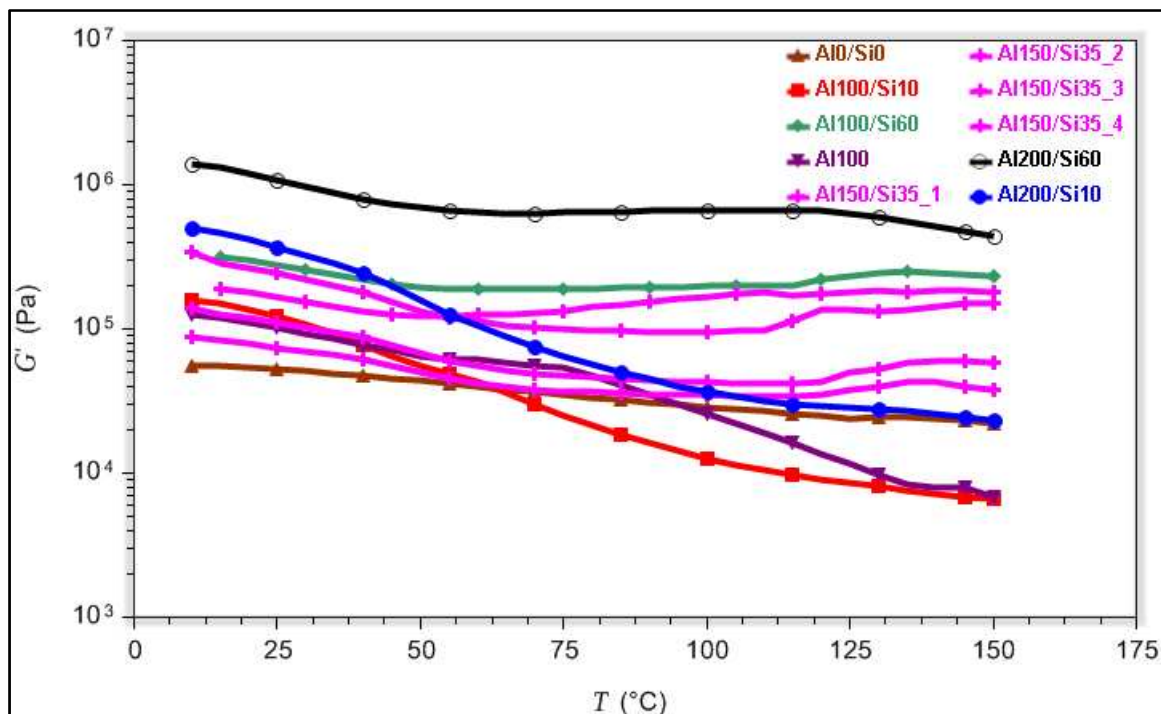
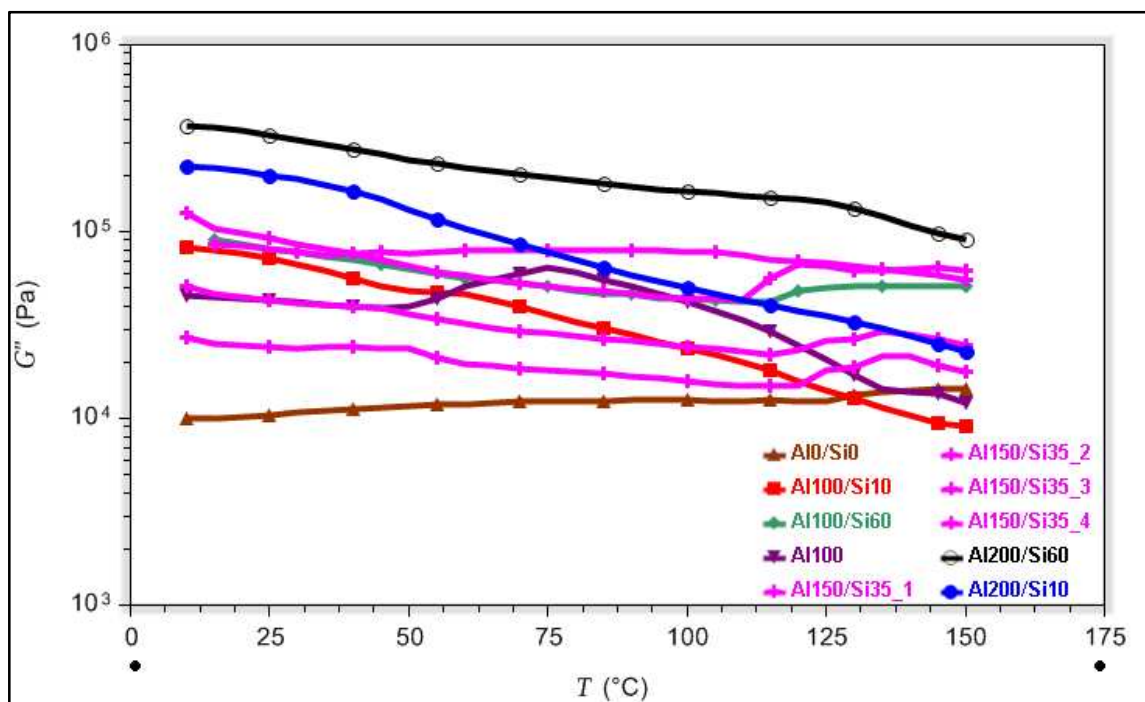
Comparando as amostras Al100/Si60 e Al200/Si60 e também Al100/Si10 e Al200/Si10, verificou-se que a Alumina gerou também um aumento no módulo, porém muito inferior ao observado para a sílica.

Nas amostras Al100, Al100/Si10, Al200/Si10 o aumento da temperatura reduziu significativamente o módulo  $G'$ , sendo a queda mais representativa para a amostra que não possui sílica (Al100) e podendo estar associado a diminuição do número de interações de emaranhamento devido a menor interação da alumina com a borracha.

O módulo da borracha sem carga, no estado sólido apresentou-se menor, como esperado, e com aumento da temperatura apresentou uma pequena queda. A 150°C apresentou o mesmo valor de  $G'$  que a amostra Al200/Si10.

O módulo de perda  $G''$  ou de seu similar em tensão,  $E''$  são apresentados na Figura 40. A amostra Al200/Si60 apresentou um  $G''$  superior ao das outras amostras. A amostra Al100/Si60 apresentou  $G''$  similar as amostras Al150/Si35, demonstrando que a proporção de carga tem menor influência no módulo viscoso, quando comparado ao módulo elástico. Assim como observado para o  $G'$ , os valores de  $G''$  para as amostras com menores concentrações de sílica são mais dependentes da temperatura, sendo menor o módulo com o aumento da temperatura.



Figura 39.  $G'$  em função da Temperatura (6,2 rad/s)Figura 40.  $G''$  em função da Temperatura (6,2 rad/s)

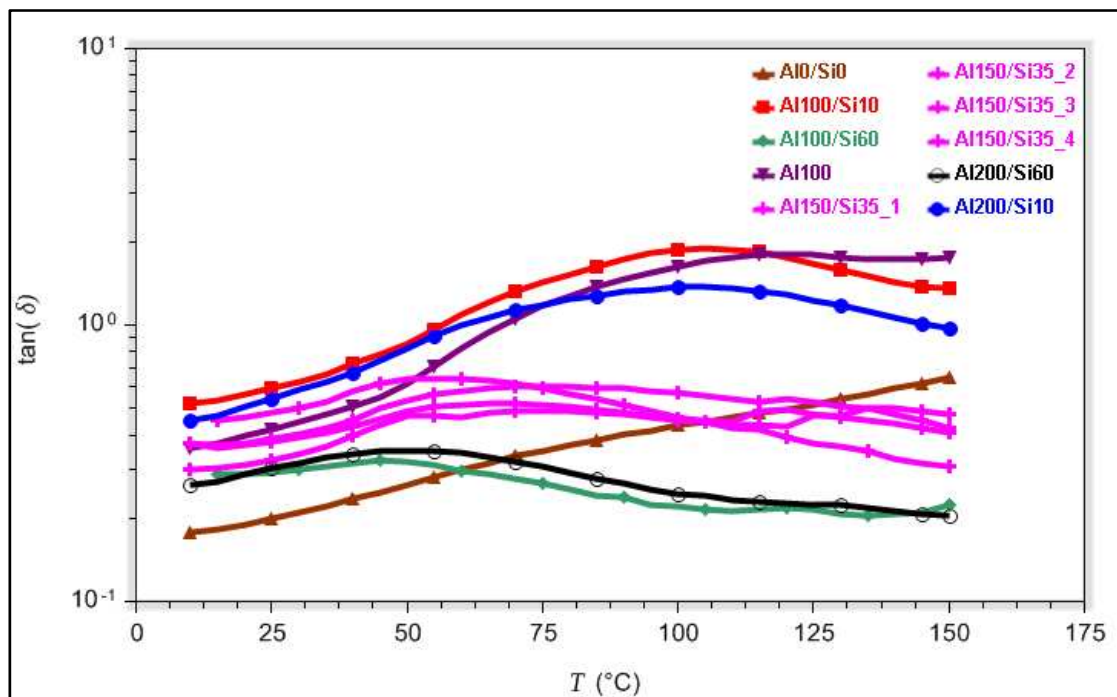
Conforme observado na Figura 41, na frequência de 6,2 rad/s o comportamento das curvas dos compósitos Al100/Si0, Al100/Si10, Al200/Si10 e dos compósitos Al100/Si60, Al200/Si60 apresentaram-se praticamente iguais quando consideramos a variação dos pontos centrais. Os compósitos com maiores concentrações de sílica apresentaram maior valor de tan delta quando comparado com os compósitos com menores concentrações.

Um maior valor de tan delta, ou seja, maior diferença entre os módulos de dissipação  $G''$  e de armazenamento  $G'$ , representa uma maior mobilidade macromolecular e conseqüentemente, uma predominância da componente viscosa no material. [30] As amostras com maiores concentrações de sílica (Al100/Si60 e Al200/Si60) apresentaram um menor tan delta, sendo essas as amostras com maior interação borracha-carga, além da velocidade de desenaranhamento quando a borracha flui e de emaranhamento quando a tensão é cessada serem iguais. Na fluência, alguns emaranhamentos ou nós temporários entre as macromoléculas evitam que elas deslizem completamente uma das outras, e quando as forças de cisalhamento são retiradas, as moléculas tendem a se emaranhar, provocando efeitos elásticos que se sobrepõem ao fluxo viscoso em razão do armazenamento de energia.

Com relação ao uso da reologia para definição de propriedades de adesivos PSA, podemos correlacionar o valor do tan  $\delta$  com as propriedades de coesão e adesão da fita. Um menor o valor de tan  $\delta$ , representa uma maior resistência do material ao fluxo, com isso o adesivo possui uma maior coesão. Com um tan  $\delta$  maior, como observado para as amostras com menor concentração de sílica, as amostras apresentam menor resistência ao fluxo, porém uma maior propriedade adesivas. Faz-se importante para um adesivo PSA possuir um balanço entre essas duas propriedades tanto em temperatura ambiente, quanto em temperaturas elevadas para garantir a vida útil do produto (em geral fita) no qual o adesivo será utilizado. O adesivo deve comportar-se como um líquido viscoso para “molhar” a superfície durante a aplicação e promover uma boa adesão, bem como comportar-se como um sólido elástico para ter resistência suficiente para ser removido da superfície sem deixar resíduos. [45]

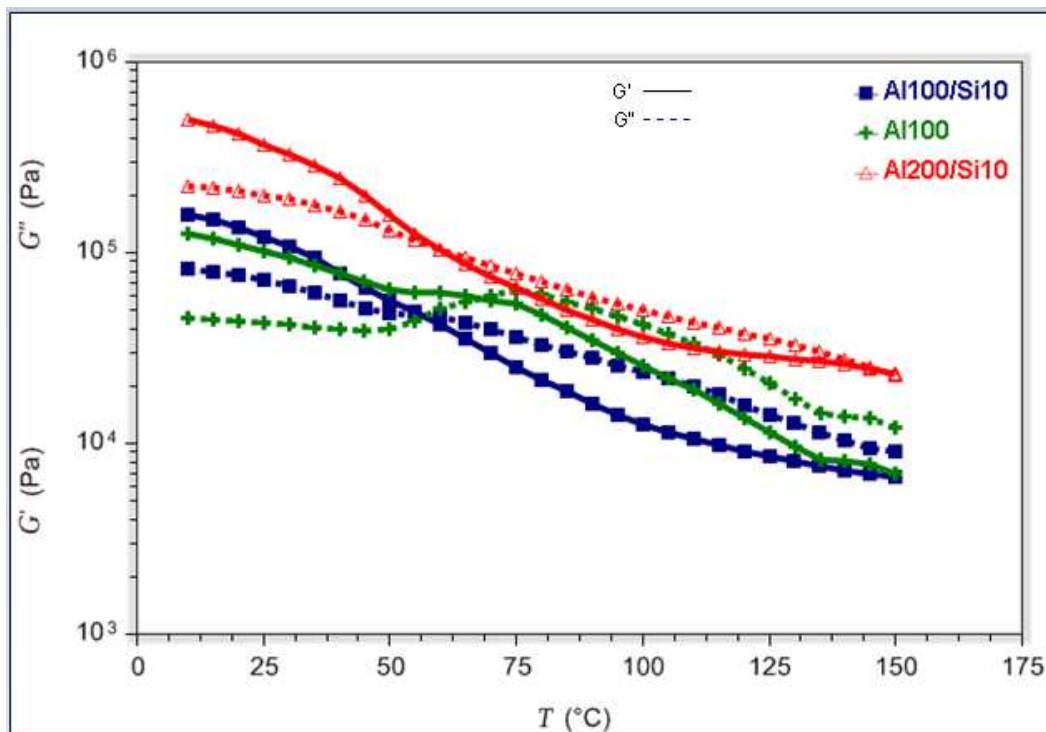
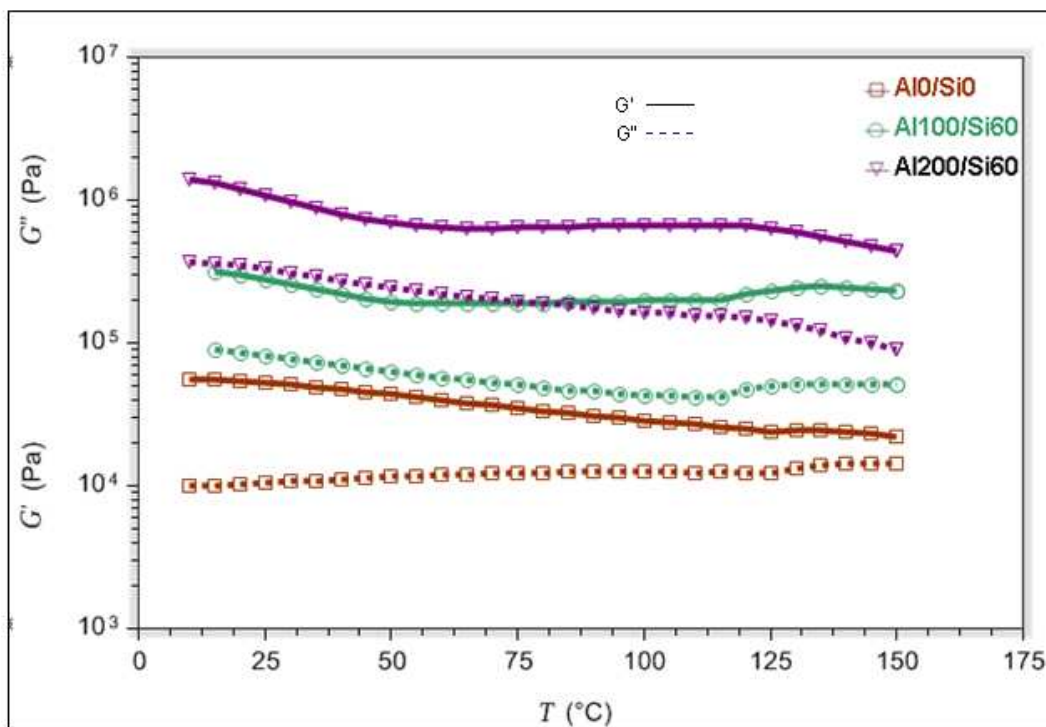
Para a amostra da borracha natural sem carga, observou-se que com o aumento da temperatura, ela apresenta uma perda significativa da propriedade coesiva e por isso faz-se necessária a utilização das cargas em compósitos para formulação de adesivos.

Figura 41. tandelta em função da Temperatura (6,2 rad/s)



Na Figura 42 são apresentadas as curvas de  $G'$  e  $G''$  em função da temperatura dos compósitos Al100, Al100/Si10 e Al200/Si10. O módulo elástico é maior em menores temperaturas (região vítrea) até a zona de transição; após essa região há um cruzamento entre o  $G'$  e  $G''$  e os materiais passam a comportar-se como fluídos. A queda no módulo é mais acentuada para a amostra Al100, podendo ser resposta de fatores como menor emaranhamento e/ou menor interação borracha-alumina.

Nas amostras com maior concentração de sílica (Figura 43), independente da quantidade de alumina e também na borracha natural sem carga, não observou-se um cruzamento no valor do  $G'$  e  $G''$ , apresentando um comportamento predominantemente elástico.

Figura 42.  $G'/G''$  em função da Temperatura (6,2 rad/s)Figura 43.  $G'/G''$  em função da Temperatura (6,2 rad/s)



Analisando as Figuras 44 e 45, observou-se uma relação direta do  $G'$  e  $G''$  em função da frequência para as amostras Al100, Al100/Si10 e Al200/Si10 na temperatura de 80°C, representando que essas amostras comportam-se como fluido e são menos estruturados. Além disso não aparece um platô (modulo constante) a baixas frequências em nenhuma das amostras analisadas, sendo ainda menores nas amostras menciadas, representando que os materiais são amorfos e possuem baixo grau de estrutura interna das macromoléculas. [30]

Quanto mais  $G'$  e  $G''$  é função da frequência, mais amorfo é o material [30], com isso entre as amostras avaliadas observou-se que o uso de maiores concentrações da sílica geram alguma estrutura das moléculas da borracha, enquanto a alumina não apresenta influência nessa característica.

Analisando a Figura 46 verificou-se que na temperatura de 80°C o uso da alumina não influencia nas respostas dos materiais, porém os usos de maiores quantidades de sílica resultam em um menor  $\tan \delta$ , principalmente em baixas frequências. Conforme pode ser visto no gráfico o comportamento da borracha natural sem aditivação é diferenciado, com a tendência de redução no valor de  $\tan \delta$  com o aumento da frequência. Em baixas frequências os materiais têm mais tempo para responder as deformações e tensão aplicadas, e por isso a diferença nos valores de  $\tan \delta$  é mais representativa. Já em altas frequências, os segmentos macromoleculares não podem se movimentar e responder tão rapidamente quanto à frequência aplicada, conseqüentemente menor valor de  $\tan \delta$ . [48]

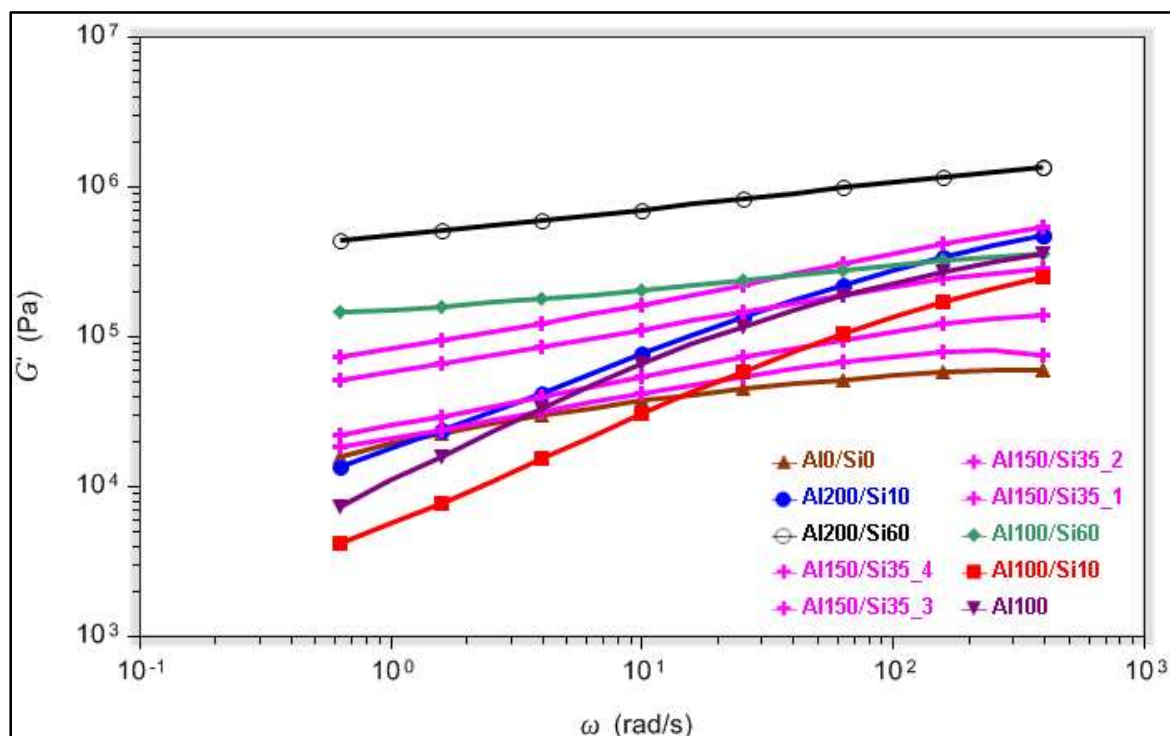
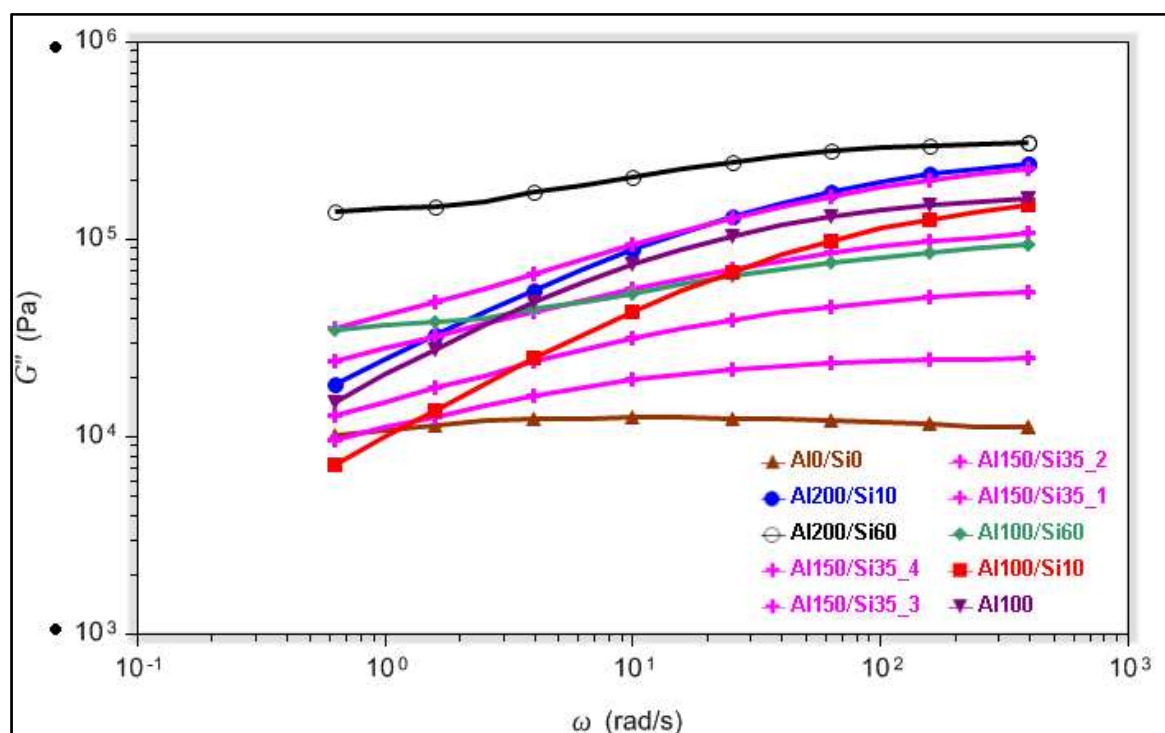
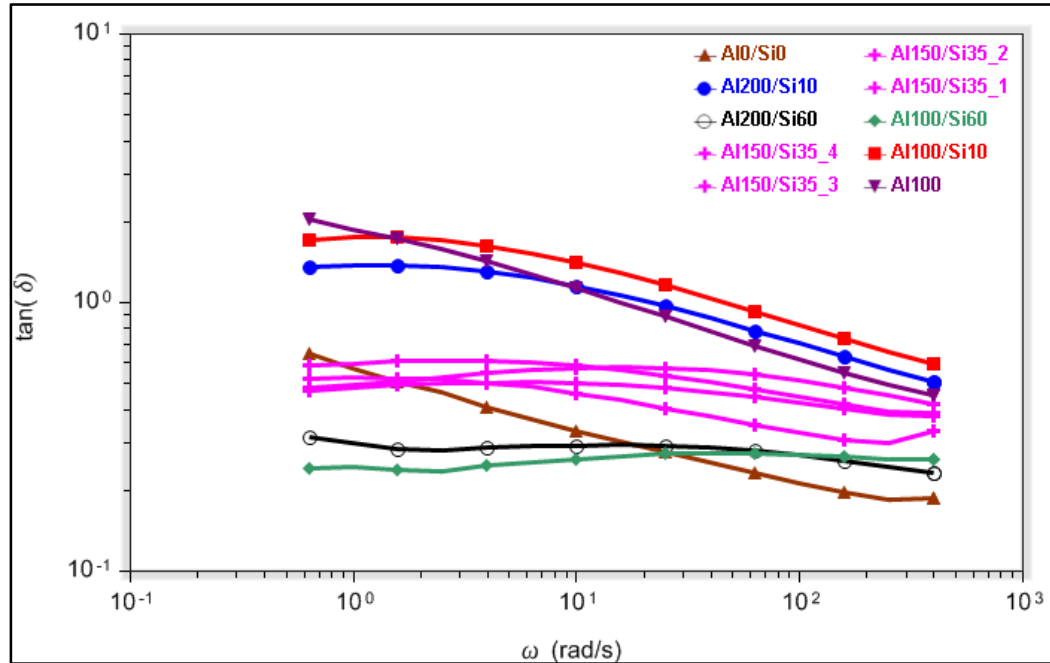
Figura 44.  $G'$  em função da frequência a 80°CFigura 45.  $G''$  em função da frequência a 80°C

Figura 46. tandelta em função da frequência a 80°C

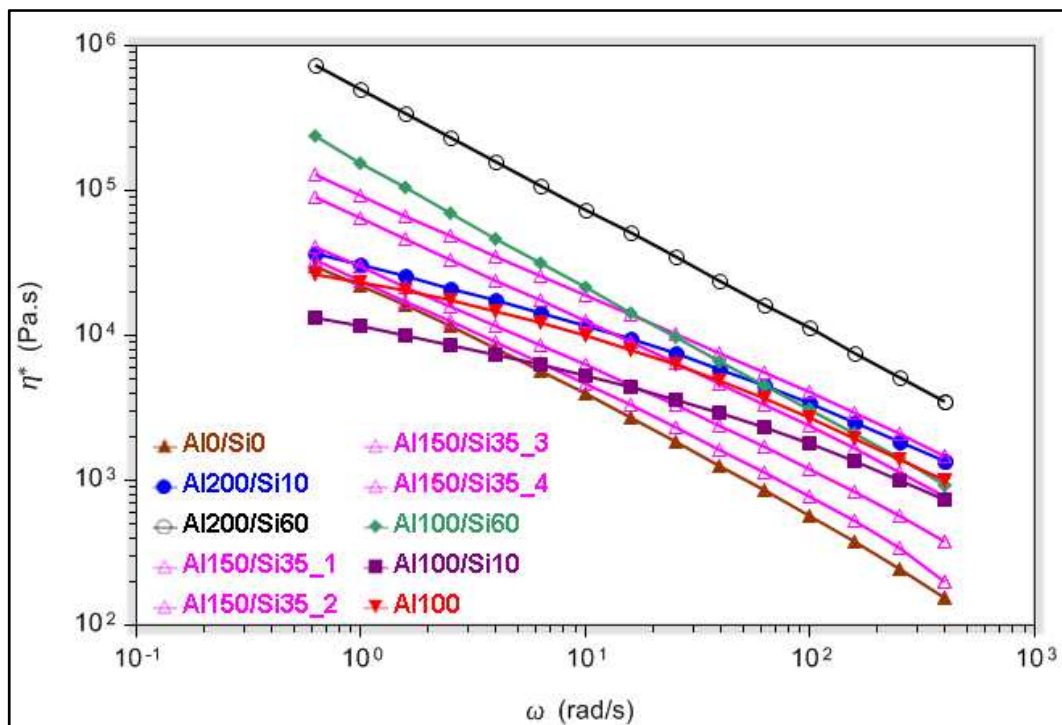
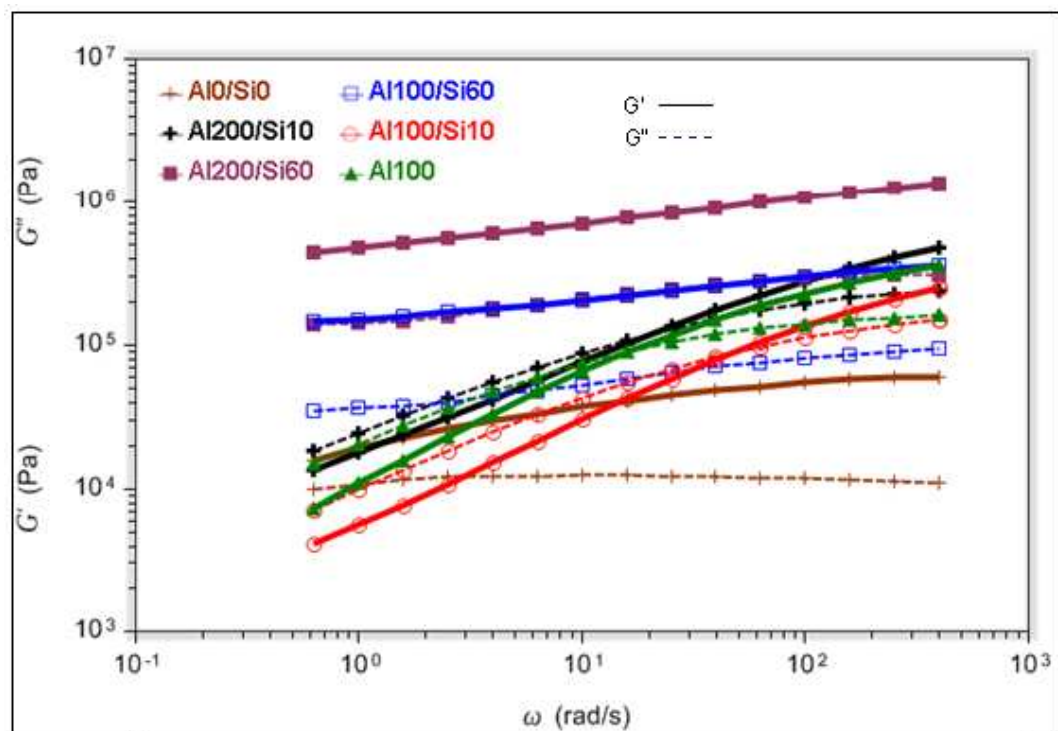


Todos os compósitos estudados apresentaram relação entre a viscosidade complexa e frequência, caracterizando-os como materiais pseudoplásticos, que apresentam diminuição na viscosidade complexa com aumento da frequência, a partir de um fluido Newtoniano de viscosidade constante. Esse é o comportamento mais comum para polímeros fundidos e é consequência do desenmaranhamento e da orientação das macromoléculas, promovidas pelas taxas de cisalhamento aplicadas.[30] Essa relação entre viscosidade complexa e frequência é mais acentuada para os pontos centrais, Al0/Si0, Al100/Si60, Al200/Si60. (Figura 47).

Em altas frequências (pequenos tempos) a resposta dos materiais é característica de sólidos e com baixas frequências (longos tempos) a resposta é característica de líquidos.[30] Esse comportamento é observado para as amostras Al100, Al100/Si10 e Al200/Si60. (Figura 48)

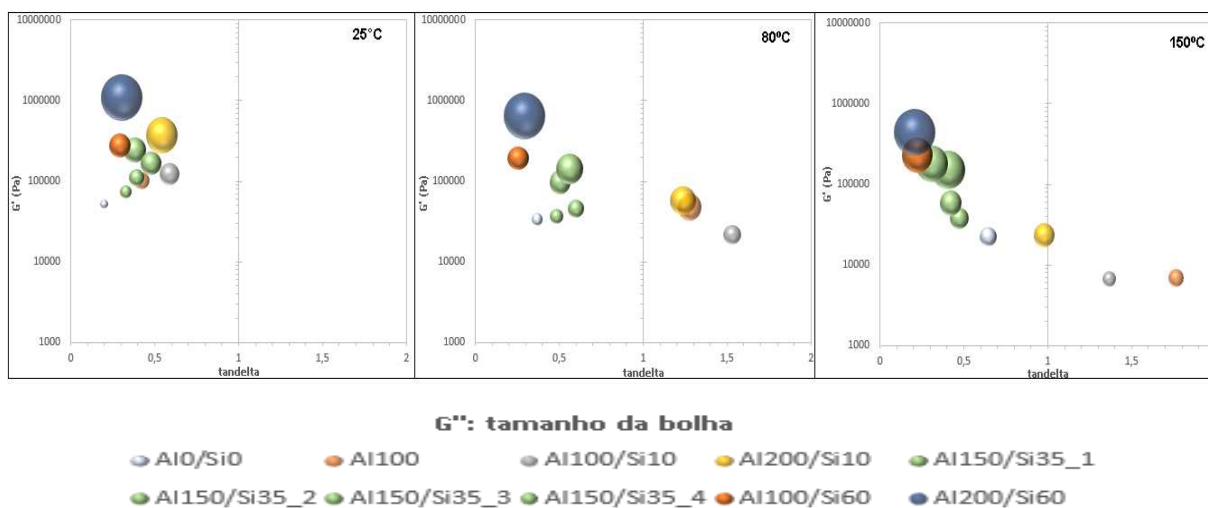
As amostras da borracha natural (Al0/Si0) e com maiores concentrações de sílica (Al100/Si60, Al200/Si60) apresentaram comportamento predominantemente elástico para todas as frequências avaliadas. (Figura 48)

Figura 47. Viscosidade Complexa em função da frequência

Figura 48.  $G'/G''$  em função da frequência

A Figura 49 apresenta um resumo dos gráficos acima apresentados a 80°C, na frequência de 6,2 rad/s.

Figura 49. Gráfico de bolhas – análise reológica



## 5. CONCLUSÕES

O estudo e caracterização de compósitos de borracha natural não vulcanizada aditivada com sílica e alumina trihidratada levou as seguintes conclusões:

- Dentre os compósitos estudados com diferentes proporções de sílica e alumina trihidratada foi observado que a utilização de cargas minerais apresentou uma alteração significativa nas propriedades térmicas, morfológicas e reológicas. A presença das cargas nos compósitos confere significativas propriedades de reforço e aumento da resistência térmica, mais representativas na utilização de maiores concentrações de sílica e demonstrando pequena alteração com diferentes concentrações de alumina. Compósitos com pequenas quantidades de sílica (10 phr), na presença da alumina, podem apresentar menor resistência ao fluxo quando comparado com a borracha natural sem cargas e com maiores concentrações de sílica (60 phr). A utilização de cargas silanizadas contribuíram para uma melhor interação borracha-carga e melhor dispersão das cargas na matriz de borracha, conforme observado nas análises morfológicas, proporcionando reforço e respostas predominantemente elásticas com aumento da temperatura, inclusive com o uso da alumina (e maiores proporções de sílica).

Com relação a análise de DSC, conclui-se que:

- O uso de cargas minerais nos compósitos de borracha natural não apresentou uma tendência de aumento ou diminuição da Tg dos materiais, apresentando-se na faixa de -60,3 a -63,4°C. Além disso, não foram observadas outras transições térmicas nas taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

A comparação da morfologia nas análises de MEV permitiram concluir que:

- As partículas de cargas apresentaram-se bem dispersas na matriz de borracha, não sendo identificados pontos aglomerados de carga, demonstrando uma boa interação borracha-cargas.

A partir da análise de TGA foi possível chegar as seguintes conclusões:

- A característica das curvas de perda de massa para os compósitos com sílica e alumina apresentaram-se similares, apresentando pequenas diferenças associadas a proporção das cargas adicionadas.
- A perda de massa da borracha natural ocorre em uma velocidade muito superior aos compósitos com cargas, apresentando apenas um pico de volatilização que está associada a decomposição térmica iniciada principalmente pela cisão de cadeia, das ligações C-C.
- A alumina apresenta uma perda de massa na faixa de 250-350, ocorrendo também no compósito de borracha natural + alumina, relacionado a volatilização da água presente em sua estrutura.

As propriedades de fluxo e deformação realizadas na frequência de 6 rad/s (1Hz) com varredura de temperatura e a 80°C com varredura de frequência, levaram as seguintes conclusões:

- A utilização de maiores concentrações de sílica resultou em um maior módulo  $G'$  e  $G''$  ou seus similares em tensão  $E'$  e  $E''$ , respectivamente. A amostra Al200/Si60, apresentou os maiores módulos em função tanto da temperatura quanto da frequência comparados com o restante das amostras.
- O valor de  $\tan\delta$  em função da temperatura na faixa de 65 a 150°C apresentaram-se praticamente iguais entre as amostras com as mesmas proporções de sílica, considerando a variação dos pontos centrais demonstrando que a utilização de quantidade maiores de sílica dificultam o desenaranhamento das macromoléculas.
- As amostras com menores concentrações de sílica (Al100/Si0, Al100/Si10 e Al200/Si10) apresentaram comportamento predominantemente elástico no estado sólido, e quando começam a fluir com o aumento da temperatura (~60°C), o  $G'$  e  $G''$  se cruzam, e as amostras passam a apresentar um comportamento viscoso. Esse fato não é observado para a amostras com maiores concentrações de sílica, pois essas apresentam comportamento

predominantemente elástico, ou seja, de armazenamento de energia em todas as temperaturas estudadas.

- Como os resultados de  $G'$  e  $G''$  para todos os compósitos é uma função da frequência aplicada, ou seja, quanto maior a frequência, maior o módulo, os compósitos podem ser caracterizados como materiais amorfos.



## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. J. Garbim, “Borracha Natural: Características, Compostos e Aplicações”, *Elastotec*.
- [2] D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 1989.
- [3] B. Rodgers, W. Waddell, and W. Klingensmith, “Rubber compounding,” *Polymer Science and Technology*, vol. 11. pp. 612–670, 2000.
- [4] J. Melorose, R. Perroy, and S. Careas, “Brief History & Introduction of Rubber,” *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, vol. 1, pp. 1–6, 2015.
- [5] H.-H. GREVE, “Rubber, 2. Natural,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, vol. 31, pp. 583–596, 1975.
- [6] A. Subramaniam, “Molecular Weight Distribution of Natural Rubber,” 1980.
- [7] A. Fainleib, R. V Pires, E. F. Lucas, and B. G. Soares, “Degradation of non-vulcanized natural rubber renewable resource for fine chemicals used in polymer synthesis,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 23, pp. 441–450, 2013.
- [8] C. S. L. Baker and W. S. Fulton, “Rubber, natural 1.,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. p. 28, 2000.
- [9] B. L. Chan, D. J. Elliott, M. Holley, and J. F. Smith, “the Influence of Curing Systems on the Properties of Natural Rubber,” *J. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 48, pp. 61–86, 1974.
- [10] S. K. Srivastava and H. Acharya, “Aging and Degradation Behavior of Rubber Nanocomposites,” 2010
- [11] T. H. Rogers and K. Cornish, “Rubber , Natural,” *Van Nostrand’s Sci. Encycl.*, pp. 1–32, 2006.
- [12] E. M. Petrie, *Handbook of Adhesives and Sealants*, capítulo 1-3, 2006.

- [13] I. Benedek, and M. M. Feldstein, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives and Products*, capítulo 1-2, 2009.
- [14] D. J. Yarusso, "Effect of rheology on PSA performance," *3M Company*, capítulo 13, pp. 499-532.
- [15] I. Benedek, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives and Applications*, 1989.
- [16] S. Carpenter, "Caracterização de diferentes propriedades de cargas minerais para uso na indústria de tintas," in *17° CBE/Mat*, pp, 2736-2746, 2006.
- [17] L. Bokobza, "The reinforcement of elastomeric network by fillers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, pp. 607-621, 2004
- [18] K. Wefers and C. Misra, "Oxides and Hydroxides of Aluminum," *Alcoa Tech. Pap.*, vol. 19, pp. 1–100, 1987.
- [19] F. F. Lins and A. B. da Luz, *Rochas e Minerais Industriais*. 2005.
- [20] A. R. Hind, S. K. Bhargava, S. C. Grocott, "The surface chemistry of Bayer process solids: a review," *Elsevier-Colloids and Surfaces*, vol. 146, pp.359-374, 1998.
- [21] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, and E. Artacho, "Structure and stability of aluminum hydroxides: A theoretical study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 20, pp. 5155–5162, 2002.
- [22] B. G. Siqueira, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, A. S. D. S. F<sup>o</sup>, and J. Gallo, "Propriedades Mecânicas e Resistência à Chama de Composições SBR / Negro de Fumo/ Hidróxido de Alumínio," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 11, pp. 89–93, 2001.
- [23] H. Barthel, L. Rosch, and J. Weis, "Fumed Silica - Production , Properties , and Applications," in *Organosilicon Chemistry 11*, pp. 761–778, 1996.
- [24] "Cargas brancas," <http://www.rubberpedia.com/cargas-brancas.php>.

- [25] K. Murakami, S. IIO, Y. Ikeda, H. Ito, M. Tosaka, and S. Kohjiya, "Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ," *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 1447-1455, 2003.
- [26] J. Lin, J. A. Siddiqui, and R. M. Ottenbrite, "Surface Modification of Inorganic Oxide Particles with Silane Coupling Agent and Organic Dyes," *Polymer of Advanced Technologies*, vol. 12, pp. 285-292, 2001.
- [27] L. Bokobza and O. Rapoport, "Reinforcement of natural rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, no. 11, pp. 2301–2316, 2002.
- [28] M. I. Aranguren, E. Mora, J.V. DeGrott Jr., and C. W. Macosko, "Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts," *Journal of Rheology*, vol. 36, pp. 1165-1182, 1992.
- [29] J. L. Leblanc, "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 4, pp. 627–687, 2002.
- [30] R. Bretas and M. D'Ávila, *Reologia de polímeros fundidos*. 2005.
- [31] B. B. Guerra, C. R. G. Furtado, and F. M. B. Coutinho, "Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 14, no. 4, pp. 289–294, 2004.
- [32] S. Arieira, J. Maia, J. Pais, and P. Fonseca, "Avaliação do comportamento reológico de betume modificado com borracha de pneus usados," in *4º Congresso Rodoviário Portug*, 2006.
- [33] L. P. Thives, G. Trichês, P. A. A. Pereira, and J. C. Pais, "Influência do tipo de asfalto base no desempenho mecânico de misturas com asfalto borracha," 2013.
- [34] A. F. Martins, L. L. Y. Visconte, and R. C. R. Nunes, "Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições Não-Vulcanizadas de Borracha Natural com Celulose Regenerada," *Polímeros*, vol. 12, no. 4, pp. 295–300, 2002.

- [35] “Calorimetria exploratória diferencial,” <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/calorimetria-exploratoria-diferencial/>.
- [36] C. Bernal, A. Couto, S. Breviglieri, and E. Cavalheiro, “Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 849–855, 2002.
- [37] C. H. Scuracchio, D. a. Waki, and R. E. S. Bretas, “Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas,” *Polímeros*, vol. 16, pp. 46–52, 2006.
- [38] S. Canevarolo, *Técnicas de caracterização de polímeros*. 2007.
- [39] G. Beyer, “Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate,” *Fire Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 193–197, 2001.
- [40] A. Ansarifard, A. Azhar, N. Ibrahim, S. F. Shiah, and J. M. D. Lawton, “The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 25, no. 1, pp. 77–86, 2005.
- [41] T. Thomas, E. P. Ayswarya, and E. T. Thachil, “Nano Alumina as Reinforcement in Natural Rubber Composites,” *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 21, no. 6, pp. 2365–2370, 2013.
- [42] M. Anderson and P. Whitcomb, “Design of experiments,” *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, no. 1, pp. 1–22, 2010.
- [43] A. Riga, and R. Collins, “Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 1-36, 2006.
- [44] G. B. Denari and É. T. G. Cavalheiro, “Princípios e Aplicações de Análise Térmica,” 2012.

[45] K. L. Ulman, and R. P. Sweet, "The Correlation of Tape Properties and Rheology," *Dow Corning Corporation*, pp. 1-11, 1998.

[46] S. E. Berger, "Treated Hydrated Alumina", *United States Patent*, 1978.

[47] Z. Peng, L. X. Kong, S. Li, Y. Chen, M. F. Huang, "Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 3130-3139, 2007.

[48] A. Kumar, S. Commereuc, and V. Verney, "Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 85, pp.751-757, 2003.

## 6. ANEXOS

Figura 50.  $G'$  em função da temperatura (0,6rad/s)

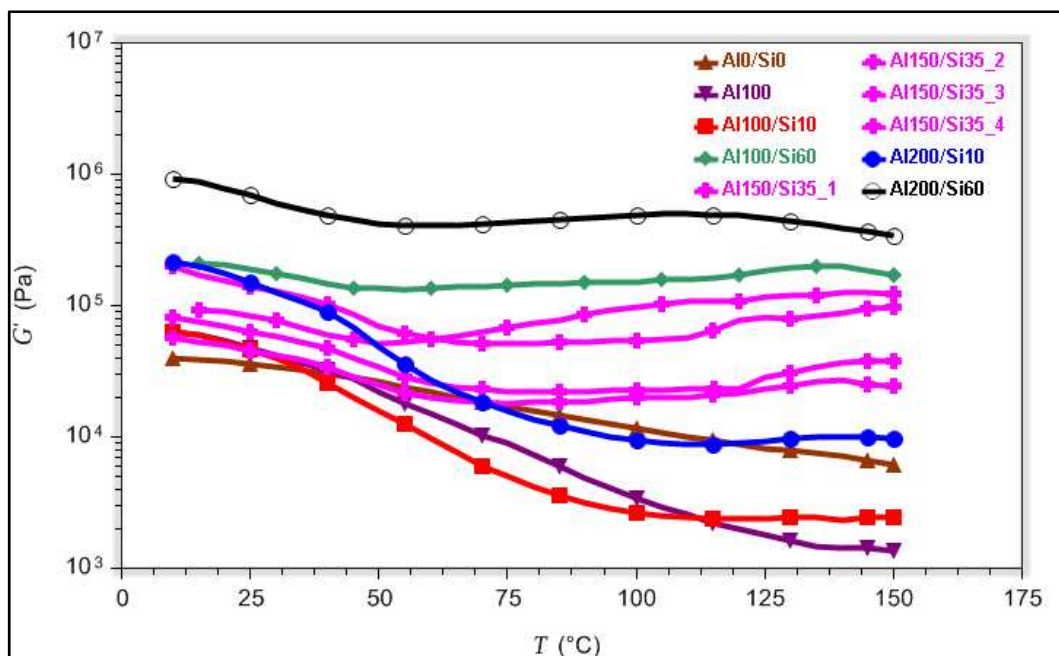


Figura 51.  $G''$  em função da Temperatura (0,6rad/s)

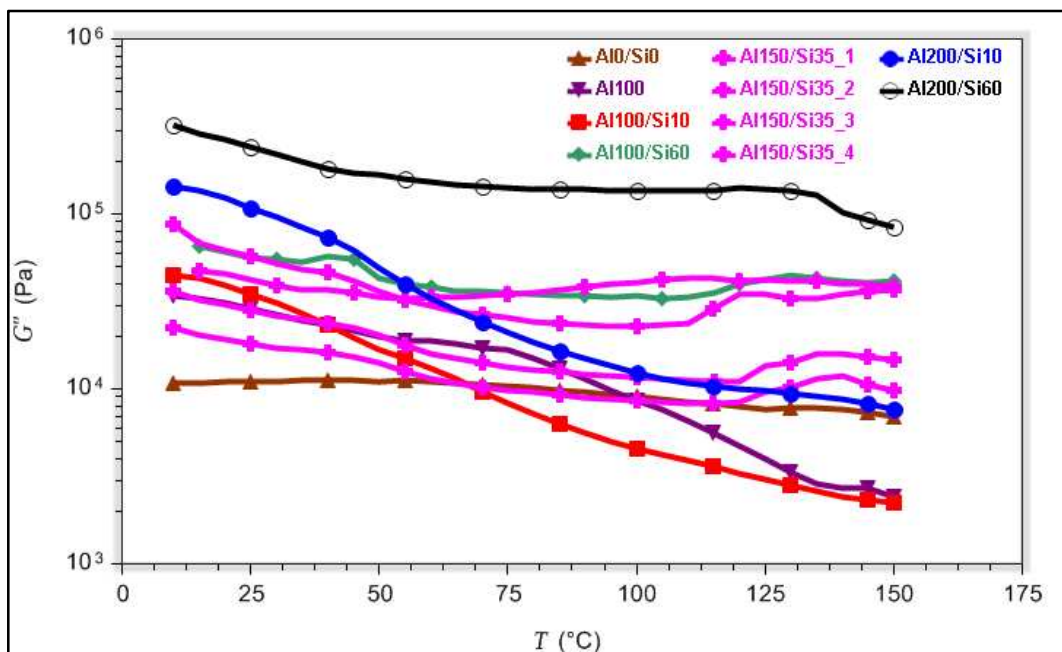


Figura 52. tandelta em função da temperatura (0,6rad/s)

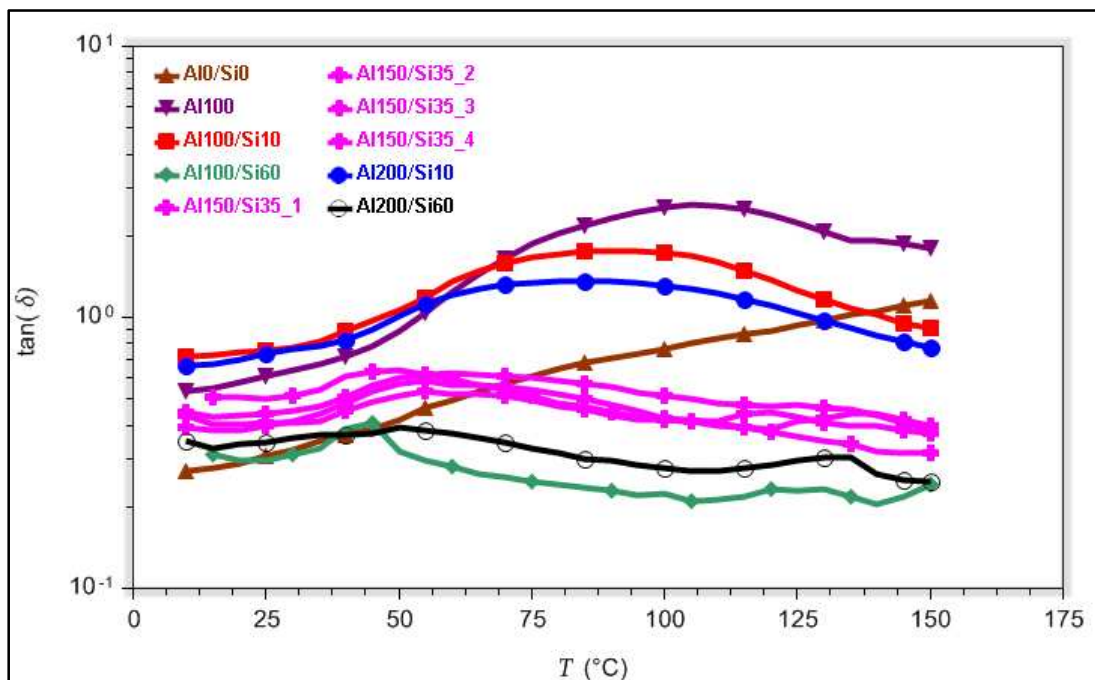
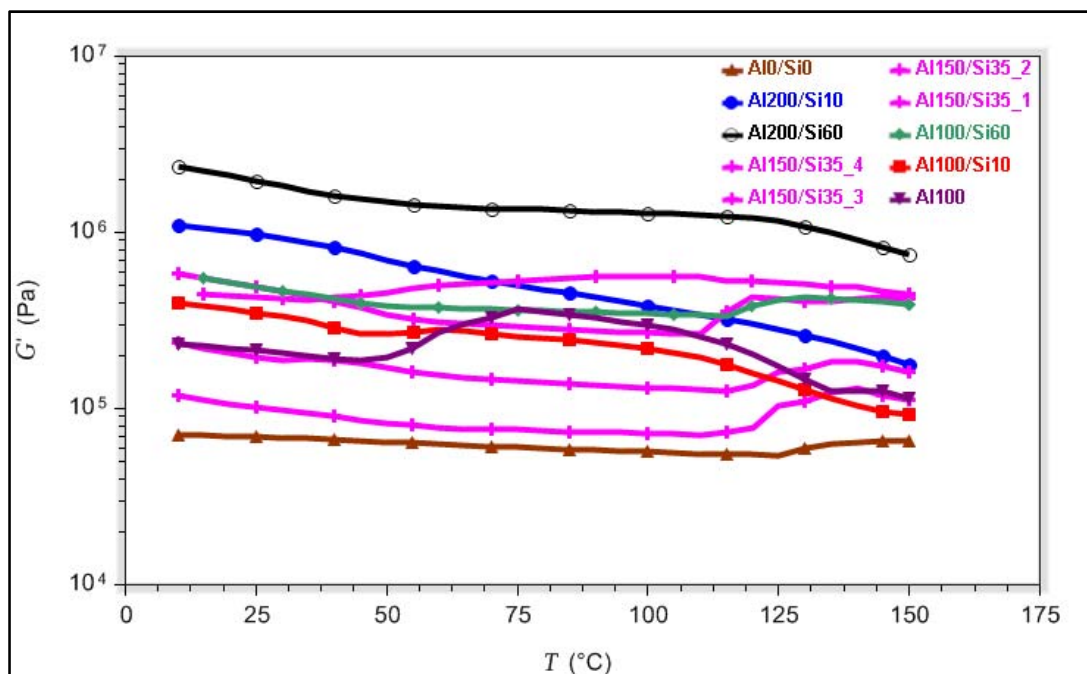
Figura 53.  $G'$  em função da Temperatura (396rad/s)

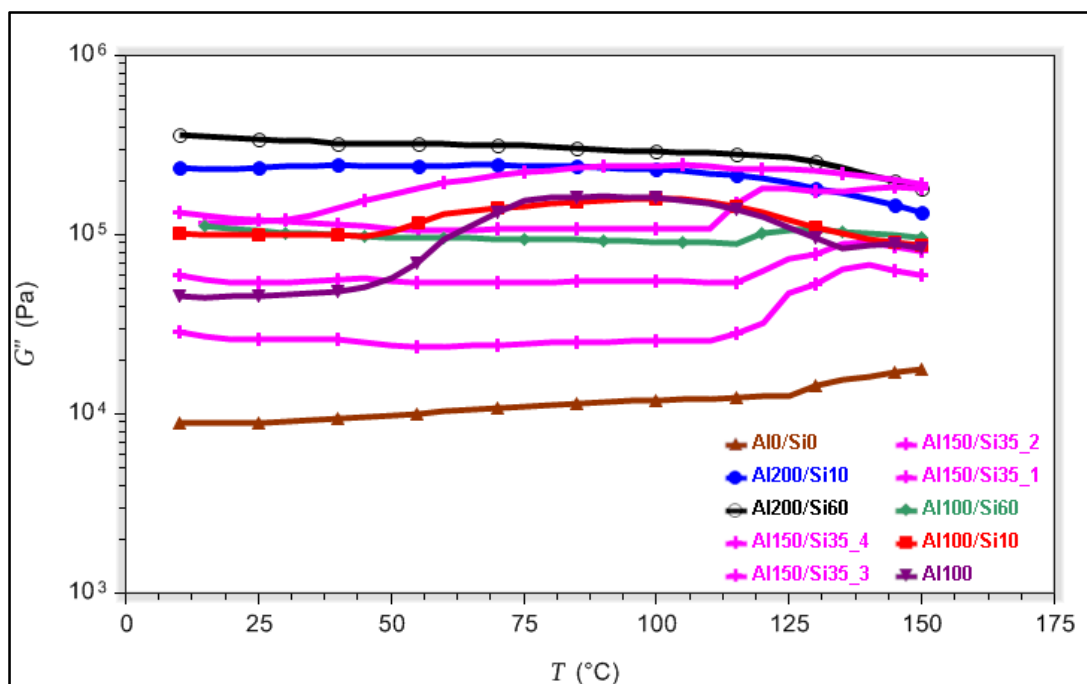
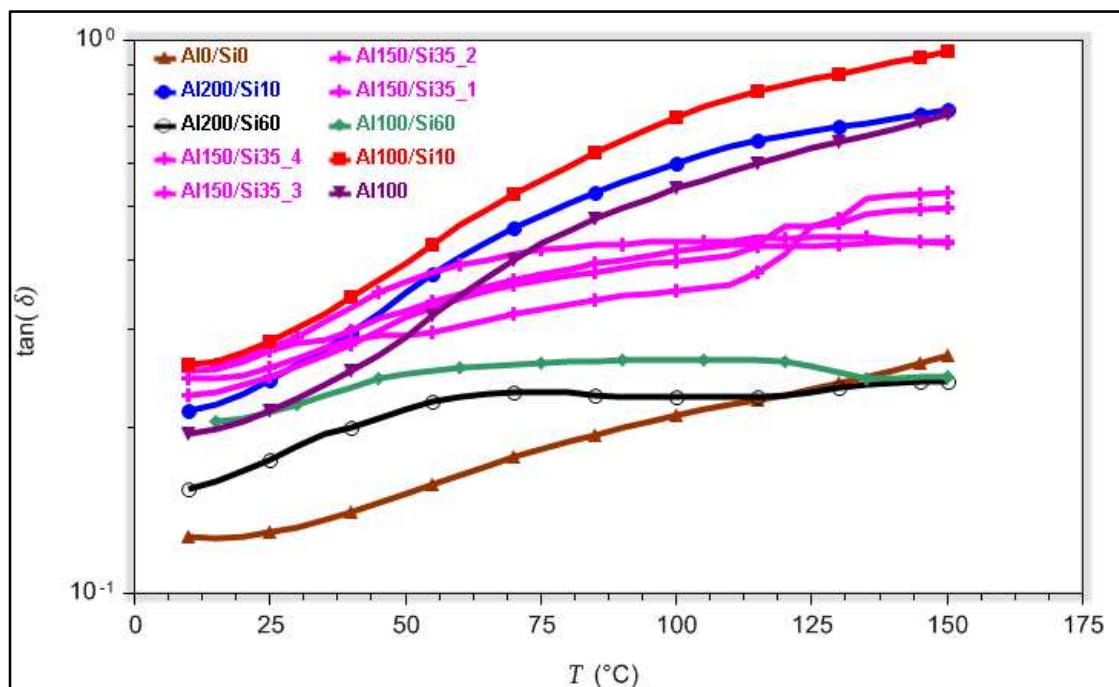
Figura 54.  $G''$  em função da Temperatura (396rad/s)Figura 55.  $\tan(\delta)$  em função da Temperatura (396rad/s)



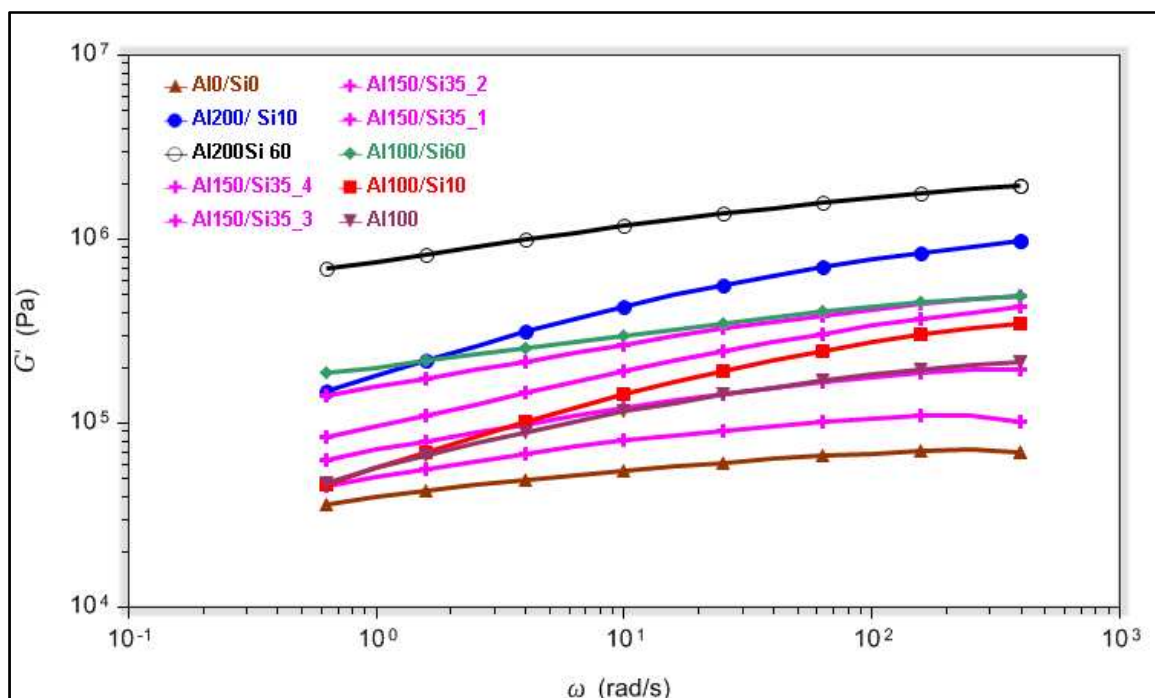
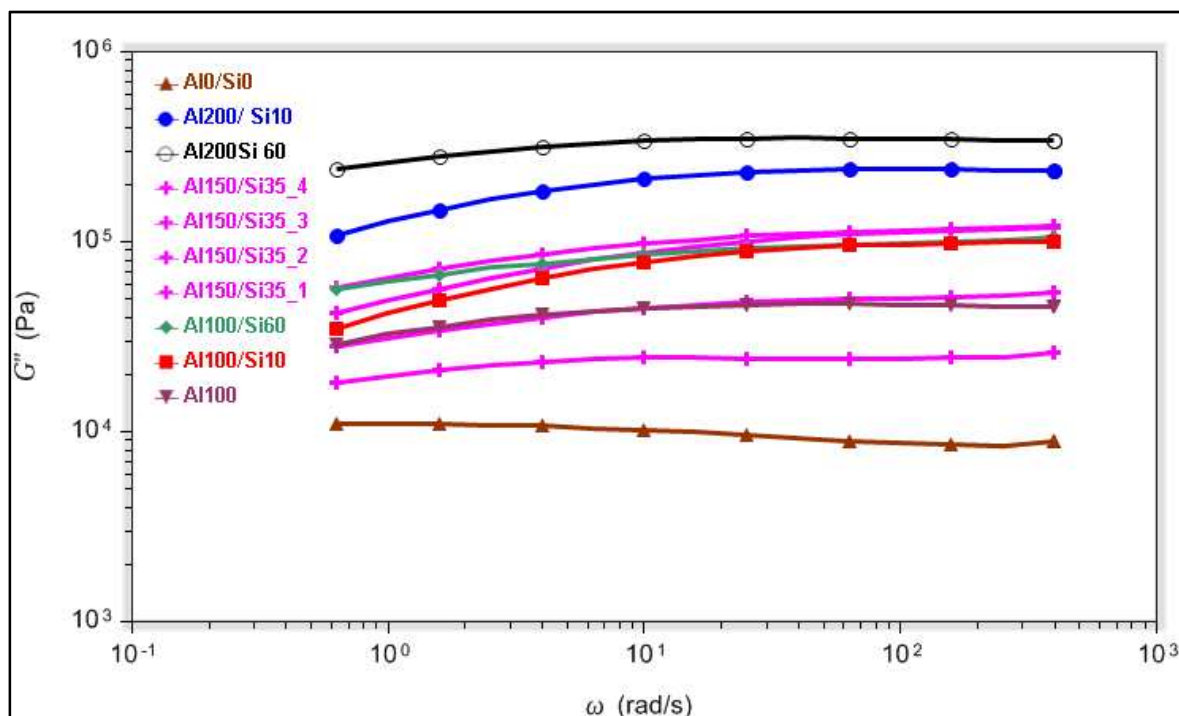
Figura 56.  $G'$  em função da frequência a 25°CFigura 57.  $G''$  em função da frequência a 25°C

Figura 58. tandelta em função da frequência a 25°C

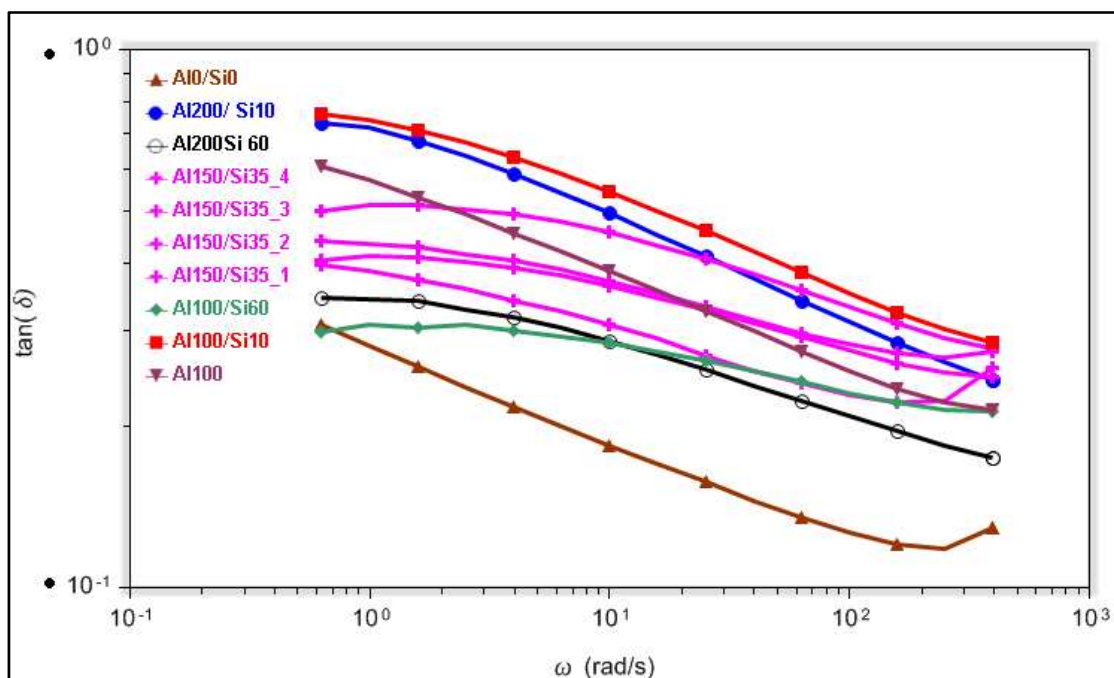


Figura 59. G' em função da frequência a 150°C

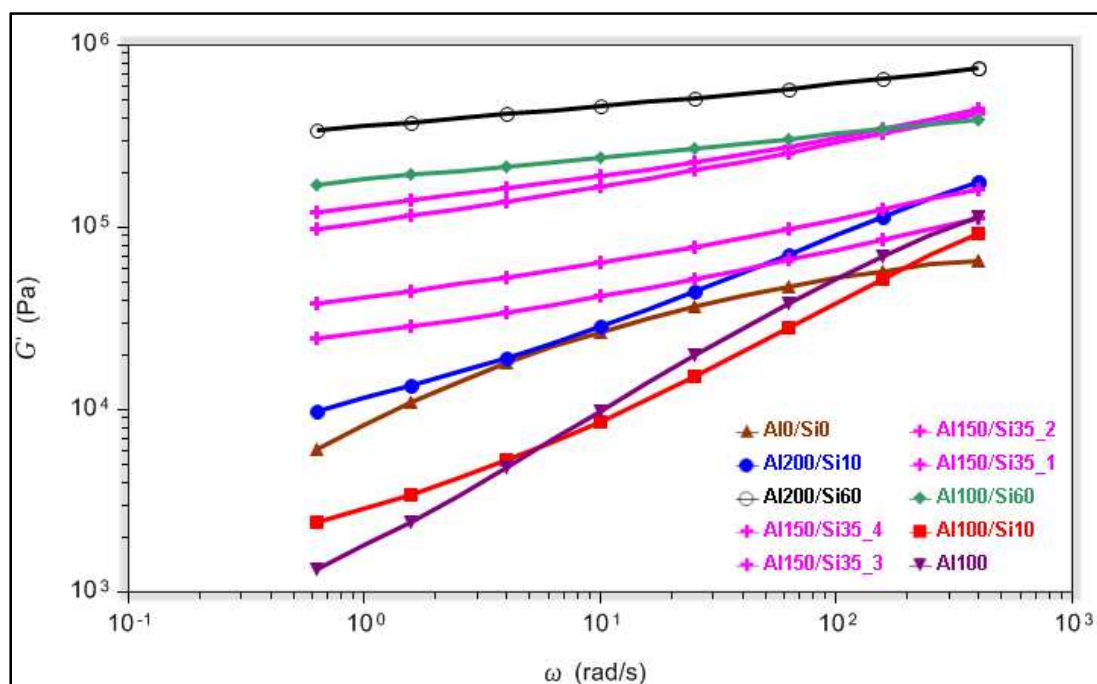
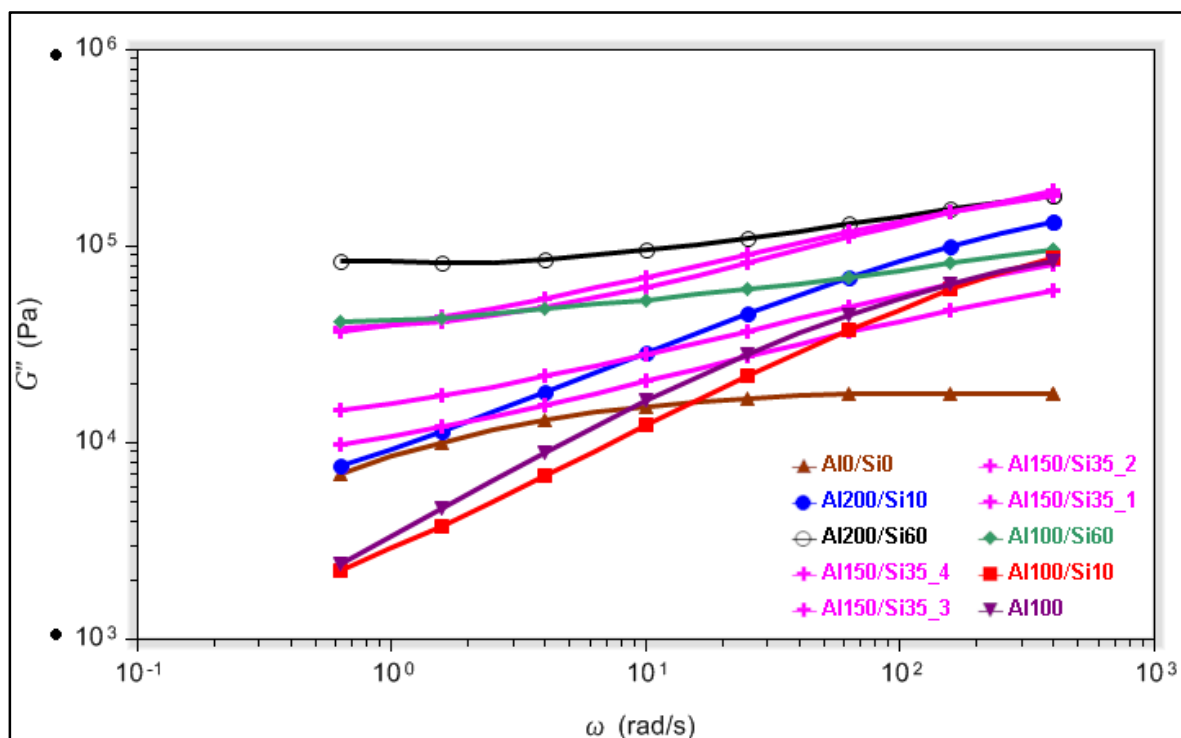


Figura 60.  $G''$  em função da frequência a 150°CFigura 61.  $\tan(\delta)$  em função da frequência a 150°C