

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUÍS HENRIQUE BORGES DE LIMA

**INFLUÊNCIA DA METODOLOGIA DE INCORPORAÇÃO DE CARGAS DE
REFORÇO SOBRE AS PROPRIEDADES FINAIS DE COMPÓSITOS
ELASTOMÉRICOS DE BORRACHA NATURAL/ARGILA**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUÍS HENRIQUE BORGES DE LIMA

**INFLUÊNCIA DA METODOLOGIA DE INCORPORAÇÃO DE CARGAS DE
REFORÇO SOBRE AS PROPRIEDADES FINAIS DE COMPÓSITOS
ELASTOMÉRICOS DE BORRACHA NATURAL/ARGILA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi
Orientadora

Porto Alegre, 2013

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha família.
Em especial a minha mãe Janira, a minha avó Maria e a minha
amada Cristina.*

AGRADECIMENTOS

A prof. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi pela orientação, disponibilidade, amizade e principalmente pelos muitos ensinamentos na área de polímeros.

Aos colegas de laboratório, André, Andréia, Guilherme, Ítalo e Jéssica, pelos ensinamentos e amizade.

Aos colegas Amanda, Júlio e Maria, pelas análises e ensinamentos de DSC.

Ao Sr. Otelo pelas análises e ensinamentos de difração de raios X.

Aos colegas da graduação Alberto, Eveline, Márcia, Marcus, Mariana e Nelson, pelo apoio, coleguismo e amizade durante todos estes anos.

Aos colegas da Refap, pelo apoio, incentivo e pelas várias trocas de horário que permitiram meu comparecimento às aulas, provas e trabalhos.

Aos amigos Bruno, Christiano, Marcelo, Rodrigo e Priscila pelo apoio e amizade.

A minha avó Maria que sempre me espera com o almoço quentinho.

A minha tia Cinaira e minha prima Daiane que sempre me deram força e palavras de positivas.

Enfim a toda minha família e amigos que de uma forma ou de outra me ajudaram.

A minha mãe Janira por ter me dado bases fortes para ser quem eu sou hoje, pelo apoio nos momentos difíceis, por ter paciência comigo e pelo amor incondicional.

A minha amada Cristina, pela enorme força nos momentos mais difíceis, por ter me ajudado muito na realização deste trabalho e por me amar com todas as letras. Te amo Cris.

RESUMO

Diferentes estratégias têm sido aplicadas e propostas para se alcançar nanocompósitos elastoméricos, as quais vão desde a exploração de novos processos, o tratamento prévio das cargas, visando a sua desagregação em partículas nanométricas antes de sua incorporação, até o uso de agentes compatibilizantes e borrachas modificadas quimicamente, visando uma maior interação matriz-carga. Neste âmbito, este trabalho buscou avaliar três diferentes métodos de incorporação da argila montmorilonita, MMT em matriz de borracha natural escura (NRe), em borracha natural com 15% de unidades epoxidadas (ENR15) e em blenda de NR/ENR50 25/75. Nesta blenda o percentual de grupamentos epóxidos é similar ao teor presente na ENR15. Na blenda avaliou-se o efeito da MMT e da argila organicamente modificada, a OMMT. Na matriz de NRe a argila foi incorporada em emulsão em água, diretamente, na câmara de misturas acoplada a um reômetro de torque do tipo Haake. Na matriz de ENR15 foi incorporada em emulsão no reator logo após a epoxidação da borracha realizada em laboratório. No caso da matriz blenda, a argila foi incorporada particulada com os demais componentes da formulação, em massa diretamente na câmara de mistura. As composições elastoméricas foram caracterizadas quanto as suas propriedades mecânicas, por resistência à tração, sua morfologia por DRX, comportamento térmico (DSC e TGA) e comportamento frente a solventes. Em todas as formulações houve aumento na distância interplanar da argila após a sua incorporação nas matrizes, o que é indicativo da formação de estruturas intercaladas e houve aumento da resistência à tração com a adição da argila, sendo o mesmo dependente, do teor, da natureza da matriz e da forma de incorporação. Adição da MMT em emulsão aquosa diretamente à câmara de mistura mostrou-se bastante promissora resultando em composições com boas propriedades. A presença da argila afeta a eficiência da vulcanização sendo proporcional ao teor de argila.

Palavras-chave: nanocompósitos, cargas, argila, montmorilonita, borracha natural, blenda, incorporação, vulcanização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Borracha Natural (1,4-cis-poliisopreno).....	11
Figura 2 - Representação esquemática de uma borracha natural parcialmente epoxidada (ENR).....	12
Figura 3 - Mecanismo da reação de epoxidação proposto por Bartlet	13
Figura 4 - Reação de epoxidação com perácido gerado in situ.....	13
Figura 5 - Estrutura da montmorilonita em lamelas	15
Figura 6 - Representação esquemática dos filossilicatos 2:1	16
Figura 7 - Classificação das partículas nanométricas conforme suas geometrias ...	19
Figura 8 - Tipos de compósitos polímero-silicato lamelar.....	21
Figura 9 - Representação esquemática da vulcanização da borracha.....	25
Figura 10 - Curvas tensão-deformação das Séries: a) ENR15, b) Blenda MMT, c) OMMT e d) NRe emulsão.....	38
Figura 11 - Curvas de tensão-deformação de amostras constituídas de NR e ENR com diferentes teores de carga e métodos de incorporação da carga	42
Figura 12 - Termograma da argila MMT sódica e da OMMT 20A	43
Figura 13 - Termograma de diferentes composições elastoméricas: a) Série ENR15, b) Série Blenda NR/ENR50 e c) Série NR emulsão.....	44
Figura 14 - Traços de DSC de diferentes formulações elastoméricas sob investigação: a) Série NRe Emulsão b) Série Reator (ENR15), c) Série Blenda NR/ENR50 (75/25)	46
Figura 15 - Difrátogramas das séries: a) ENR 15, b) Blendas, c) NRe 5MMT emulsão e argilas puras	49
Figura 16 - a) Grau de inchamento (Q) e b) Grau de inchamento reduzido (Qred) de diferentes amostras.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cargas usadas em compostos de borracha e suas dimensões.....	14
Tabela 2 - Componentes de uma formulação de borracha segundo sua função.....	23
Tabela 3 - Elastômeros utilizados para fabricação dos nanocompósitos.....	30
Tabela 4 - Características das argilas.....	30
Tabela 5 - Nanocompósitos obtidos e método de incorporação da argila	34
Tabela 6 - Módulos a diferentes deformações assim como tensão e deformação na ruptura.....	38
Tabela 7 - propriedades térmicas das argilas MMT sódica e OMMT 20A	43
Tabela 8 - Temperatura inicial e máxima de decomposição, % de resíduo a 600°C e teor efetivo de carga de incorporada calculada a partir do resíduo final de diferentes composições elastoméricas	45
Tabela 9 - Temperaturas de transição vítrea para composições elastoméricas	47
Tabela 10 - Valores calculados para o espaçamento das lamelas das argilas puras e das argilas nas composições elastoméricas	50
Tabela 11 - Valores numéricos do Grau de Inchamento (Q) e Grau de Inchamento reduzido (Qred) para diferentes amostras.....	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 POLÍMEROS	11
2.1.1 Borracha Natural (NR).....	11
2.1.2 Borracha Natural Epoxidada (ENR)	12
2.1.3 Cargas	13
2.1.4 Montmorilonita	15
2.2 NANOCOMPÓSITOS	18
2.2.1 Propriedades dos Nanocompósitos	18
2.2.2 Estrutura das Nanopartículas	19
2.2.3 Compósitos Polímero-Silicato Lamelar	20
2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	21
2.4 VULCANIZAÇÃO	23
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
2.5.1 Ensaio de Tração.....	25
2.5.2 Ensaio de Inchamento	26
2.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	27
2.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	27
2.5.5 Difractometria de Raios X (DRX).....	28
3 EXPERIMENTAL	30
3.1 MATERIAIS	30
3.1.1 Polímeros Utilizados	30
3.1.2 Cargas Utilizadas	30
3.1.3 Reagentes	31
3.1.4 Equipamentos.....	31
3.2 METODOLOGIA	31
3.2.1 Obtenção de ENR15 - Epoxidação no Laboratório.....	31
3.2.2 Preparação das Argilas.....	32
3.2.3 Preparação das Amostras	33
3.2.4 Processamento em Câmara de Mistura.....	34

3.2.5 Vulcanização dos Nanocompósitos	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	35
3.3.1 Ensaio de Tração.....	35
3.3.2 Ensaio de Inchamento	35
3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	36
3.3.5 Difractometria de Raios X (DRX)	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Resistência à Tração.....	37
4.2 Análise Térmica (TGA)	43
4.3 Análise Térmica (DSC).....	46
4.4 Morfologia (DRX)	48
4.5 Densidade de Reticulação	51
4.6 Considerações Finais	53
5 CONCLUSÃO	54
6 REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

A borracha natural é um polímero obtido por meio da coagulação do látex extraído da seringueira (*Havea Brasiliensis*). A história da borracha passa por um divisor de águas que foi a descoberta da vulcanização, por Charles Goodyear, em 1839, transformando a borracha, de um material plástico em um material elástico mais resistente ao calor, possibilitando o desenvolvimento de inúmeros materiais a partir dos vulcanizados. Outro fato importante na história da borracha foi o desenvolvimento da borracha sintética, por Fritz Hoffmann, em 1909, possibilitando a sua obtenção a partir do petróleo.

Mesmo com a descoberta da vulcanização percebeu-se que ainda havia espaço para melhoras nas propriedades dos vulcanizados. Ao longo do tempo surgiu a possibilidade do uso de cargas em compostos de borracha visando a sua “diluição”. As cargas de enchimento surgiam com este propósito, mas acabaram por despertar para uma nova linha de estudos que é o uso de cargas com o poder de melhorar as propriedades e não só como diluente.

Nas últimas décadas as principais cargas de reforço estudadas e aplicadas para obtenção de compostos elastoméricos são o negro de fumo e a sílica. Elas promoveram melhoras significativas em propriedades como aumento da rigidez, aumento na tensão de ruptura e módulo de elasticidade, resistência a abrasão, além de reduzirem a flamabilidade e permeabilidade a gases e água. As cargas exercem um papel muito importante na área pneumática, setor que mais consome borrachas e que necessita alto desempenho, em propriedades como aderência em piso seco e úmido, resistência ao desgaste e baixa resistência ao rolamento. Neste segmento, necessita-se sempre grandes teores de cargas que, para serem adequadamente incorporadas, consomem muita energia e tempo de processamento.

Com o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia nas últimas décadas, surgiu o interesse em realizar pesquisas com cargas que potencialmente tivessem condições de serem distribuídas na matriz em dimensões nanométricas, em lugar das tradicionais cargas micrométricas já amplamente estudadas em compostos elastoméricos. Estas cargas, se mostram muito atrativas para peças técnicas de alta performance, onde resistência química, resistência à temperatura e à fadiga são

requisitadas.

Entre as cargas nanométricas destacam-se as argilas, como a montmorilonita, utilizada neste trabalho. Muitos estudos realizados com nanocargas em compostos elastoméricos mostraram que para obter melhoras significativas nas propriedades não é necessário o uso de grandes teores de nanocarga, desde que as partículas homogeneamente distribuídas e dispersas estejam em escala nanométrica. Entende-se aqui como partícula nanométrica, uma partícula na qual pelo menos uma de suas dimensões esteja em escala nanométrica interagindo com a matriz em nível molecular.

O grande desafio que se apresenta na fabricação de compósitos nanométricos é conseguir incorporar a carga de tal forma que as partículas individuais estejam em dimensão nano e que as mesmas mantenham-se nesta escala durante o processamento do material, visto que a alta energia superficial destas partículas tende a uma reaglutinação. Neste particular, tem-se ainda, a problemática da afinidade da matriz com a carga. A grande maioria das cargas é de natureza polar, enquanto as matrizes poliméricas, em especial, as matrizes elastoméricas, são apolares e constituídas de longas cadeias, as quais, dada a sua massa molecular, mesmo no estado fundido, apresentam uma alta viscosidade.

Neste contexto, o presente trabalho tem o objetivo de explorar a obtenção de nanocompósitos de borracha natural (NR) e borracha natural epoxidada (ENR), com montmorilonita, visando entender a influência do método de incorporação da carga bem como a influência da presença dos grupos epóxidos sobre a interação carga matriz e, conseqüentemente sobre as propriedades finais das composições elastoméricas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

2.1.1 Borracha Natural (NR)

A borracha natural é um elastômero insaturado, obtido a partir da coagulação do látex da seringueira. A mais importante espécie de seringueira e maior fonte de borracha natural tem o nome científico de *Hevea brasiliensis*. A borracha natural obtida a partir da mesma possui unidades isoméricas do tipo isoprênica (C₅H₈) cis-1,4 com configuração do tipo cabeça-cauda (DALL'ANTONINA, 2006). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular da borracha natural.

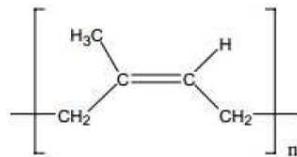


Figura 1 - Borracha Natural (1,4-cis-poliisopreno) (SILVA, 2012).

Fatores como calor, umidade, luz, ozônio, radiação, entre outros causam degradação da NR, devido à presença de ligações duplas ao longo da cadeia do polímero (VINOD; VARGHESE; KURIAKOSE, 2002). Além destes fatores, a qualidade final da borracha natural também é afetada pelo fato de o látex ser, muitas vezes, coagulado artesanalmente em diferentes condições e ser processado sem padronização, diminuindo a sua aceitação pela indústria pneumática, principal consumidora (DALL'ANTONINA, 2006). Outras aplicações para a NR são os ditos artefatos leves, tais como: adesivos, autopeças, calçados, luvas, preservativos, chupetas, painel de distribuição de energia elétrica, tecidos emborrachados, balões, revestimentos de borracha (ESCÓCIO, 2006) e, mais recentemente, biomaterial para aplicações médicas (DALL'ANTONINA, 2006).

Esta vasta gama de utilização da NR se deve em grande parte às suas excelentes propriedades, como elevada resistência à tração e ao rasgo, boas propriedades dinâmicas e alta elasticidade. Muitos estudos têm sido realizados buscando aperfeiçoar as propriedades das borrachas (SILVA, 2012). Além das diversas aplicações, o baixo consumo de energia durante o processamento da NR é um motivo importante para o avanço nas pesquisas visando o seu aprimoramento em detrimento de elastômeros sintéticos, provenientes de fontes não renováveis (TABSAN;

WIRASATE; SUCHIVA, 2010). Entre estes estudos estão a já tradicional aplicação de cargas de reforço e, até mesmo, a modificação genética da seringueira (*Hevea brasiliensis*) (DALL'ANTONINA, 2006).

2.1.2 Borracha Natural Epoxidada (ENR)

A reação de epoxidação da borracha natural (NR) tem sido investigada desde a década de 20 (ROCHA, 2003). Esta reação tem bastante importância até os dias de hoje por ser um método que transforma as propriedades da borracha conferindo maior resistência a óleo, ao oxigênio e ao ozônio (JACOBI et al., 2004). No entanto sua resistência ao rasgo é baixa, impedindo seu uso na fabricação de pneus, tendo aplicação na fabricação de mangueiras e adesivos (RODGERS, 2004).

Uma aplicação atualmente estudada para ENR é o seu uso com agente compatibilizante entre matrizes apolares e cargas polares (GALIMBERTI, 2011). Estudos mostram (TEH et al., 2004) a investigação de dois graus diferentes de ENR, com 25 e 50% de epoxidação, como compatibilizante na matriz de borracha natural. A ENR com 50% em mol de epoxidação (ENR 50) dá melhores resultados do que a ENR 25% em relação à dispersão de argila e propriedades mecânicas. A Figura 2 apresenta a fórmula molecular da ENR.

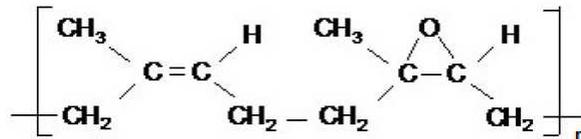


Figura 2 – Representação esquemática de uma borracha natural parcialmente epoxidada (ENR) (GALIMBERTI, 2011).

O percentual de epoxidação da ENR é representado ao lado da sigla, por exemplo, ENR50 remete a 50% de epoxidação, o que significa que 50% de suas unidades repetitivas contêm o anel epóxido, distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia.

Vários estudos se referem ao mecanismo de epoxidação de polímeros em diferentes condições. Na maioria destes estudos os mecanismos usam como base o mecanismo proposto por Bartlett (ROCHA, 2003). Este mecanismo, que é considerado atualmente como o mais aceito, foi o primeiro a propor ataque nucleofílico da olefina sobre o perácido. Ele sugere a formação de um anel epóxido a partir de um processo

cíclico polar onde o próton é transferido intramolecular e concertadamente para o oxigênio carbonílico com ataque simultâneo da ligação π do alceno. O mecanismo conhecido como “butterfly” está representado na Figura 3.

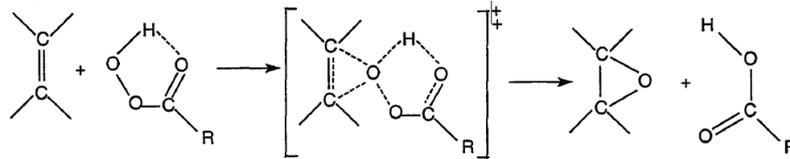


Figura 3 - Mecanismo da reação de epoxidação proposto por Bartlett (ROCHA, 2003).

Existem diferentes formas de se epoxidar elastômeros diênicos: uso de peróxidos na presença de catalisadores, adição direta de perácidos (perfórmico, peracético, metacloroperbenzoico - m-CPBA) (THOMAS; POOLE, 1993). No entanto um dos métodos considerado mais eficaz e de baixo custo segundo a literatura para epoxidação é a partir da formação do ácido perfórmico *in situ* (JACOBI et al., 2004). A reação ocorre em duas etapas: na primeira (etapa lenta) o ácido fórmico reage com peróxido de hidrogênio, formando o ácido perfórmico. Este será consumido na segunda etapa (etapa rápida), onde ocorre a epoxidação propriamente dita e regeneração do ácido, conforme mostrado na Figura 4.

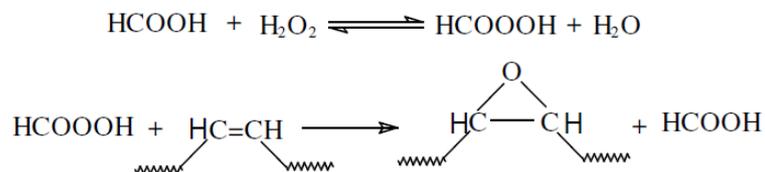


Figura 4 - Reação de epoxidação com perácido gerado *in situ* (SILVA, 2012).

Dentre os fatores que influenciam a reação de epoxidação estão a temperatura e tempo reacional, o solvente, viscosidade do meio reacional, concentração do ácido e do agente de epoxidação, bem como reatividade do polímero em estudo (ROCHA, 2003).

2.1.3 Cargas

Cargas são materiais sólidos orgânicos ou inorgânicos que são adicionados aos elastômeros para melhorar suas propriedades mecânicas, ou apenas por motivos econômicos (MARK; ERMAN; EIRICH, 2005). Inicialmente as cargas minerais de baixo custo eram usadas apenas visando diminuir o custo de produção e aumentar o volume de materiais poliméricos. Denominadas cargas de enchimento estas entravam nas

misturas apenas como diluentes sem causar alterações importantes nas propriedades finais dos compostos, isto porque sua capacidade de reforço é limitada devido ao tamanho de partícula e baixa atividade superficial (BRITO, 2009). Com o passar do tempo foi surgindo o interesse maior pelo uso de cargas com objetivo de melhorar propriedades específicas de materiais. À medida que estudos sobre o uso das cargas como reforço avançaram, mostrando melhoras significativas em diversas propriedades das borrachas, a ideia de usar cargas apenas para enchimento foi abandonada. Atualmente muitos esforços são despendidos em estudos com as mais variadas cargas de reforço. As principais cargas usadas como enchimento são o carbonato de cálcio e o caulim (SILVA, 2012). Entre as principais cargas reforçantes, estão a sílica e o negro de fumo. Nas últimas décadas, mais precisamente desde que a Toyota lançou no mercado um nanocompósito a base de Nylon 6 e montmorilonita (LAWTON, 2001), surgiram as argilas lamelares como um grande potencial para agregar, além de propriedades de reforço, propriedades de barreira a gases e como agentes para aumentar a estabilidade térmica de compostos poliméricos. A Tabela 1 apresenta cargas típicas com o seu tamanho de partícula usual (BRITO, 2009).

Tabela 1 - Cargas usadas em compostos de borracha e suas dimensões (BRITO, 2009).

Carga	Tamanho de Partículas (mícrons)
Carbonato de cálcio natural	1-20
Carbonato de cálcio precipitado	0,1 - 1,0
Argilas convencionais	0,5 - 10
Sílica precipitada	0,02 - 0,1
Sílica pirogênica	0,01 - 0,02
Negro de fumo	0,01 - 0,1
Montmorilonita (nanoargila lamelar)	0,001 x 0,03 x 0,5*

*Espessura x largura x comprimento da partícula de montmorilonita

Atualmente tem sido bastante estudada a incorporação de cargas em dimensões nanométricas em elastômeros na busca de melhorar as propriedades e ampliar a gama de aplicações destes elastômeros. As nanocargas devem apresentar, pelo menos, uma de suas dimensões na escala nano, isto significa entre 1 e 100 nm (SILVA, 2012) (ZEHETMEYER, 2012).

O reforço em compostos elastoméricos pode ser entendido como a melhora de uma ou mais propriedades mecânicas como a tensão de ruptura, resistência ao rasgo,

melhora da resistência à abrasão, fadiga e melhora das suas propriedades dinâmicas. Os efeitos do reforço podem ser observados tanto na amostra vulcanizada como no composto cru (não vulcanizado) (BOKOBZA, 2004). Além da natureza da carga, os principais fatores que influenciam no reforço são a morfologia das cargas, ou seja, tamanho médio das partículas ou área superficial, estrutura e atividade superficial, além do teor e do grau de dispersão da carga na matriz (BRITO, 2009).

2.1.4 Montmorilonita

Montmorilonita (MMT) é o nome dado à argila que foi identificada em Montmorillon, uma comuna francesa em 1896. A MMT é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, sua fórmula química geral é $M_x(Al_{4x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008), onde M é representa uma um metal. O tamanho de suas partículas (aglomerado de lâminas ou tactoide) varia de 0,1 μm a 0,2 μm (PAIVA; MORALES; DÍAS, 2008), como pode ser visto na Figura 5.

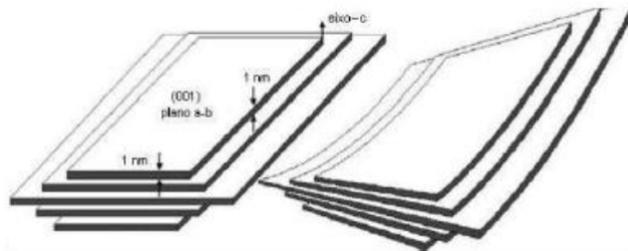


Figura 5 - Estrutura da montmorilonita em lamelas (ZEHETMEYER, 2012).

As camadas de argila geralmente têm uma orientação paralela, o que lhe confere a estrutura laminada apresentada na Figura 5. Estas lâminas de argila podem apresentar uma espessura de aproximadamente 1 nm, largura de 100 nm e comprimento que varia de 30 a 2000 nm, o que proporciona a alta razão de aspecto apresentada por esta argila. A razão de aspecto é a relação entre o comprimento e a espessura de cada folha (ZEHETMEYER, 2012).

A MMT é a argila mais comumente utilizada em nanocompósitos, ela pertence ao grupo de silicatos lamelares (ou filossilicatos) com estrutura conhecida como 2:1 (duas placas tetraédricas e uma placa octaédrica), ver Figura 6. Sua rede cristalina consiste de camadas em duas dimensões onde uma placa octaédrica central de alumina ou magnésia é fundida a dois tetraedros externos de sílica pela ponta de tal forma que os

íons de oxigênio da placa octaédrica também pertencem às placas tetraédricas (BRITO, 2009). O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou distância interlamelar “d” (RAY; OKAMOTO, 2003).

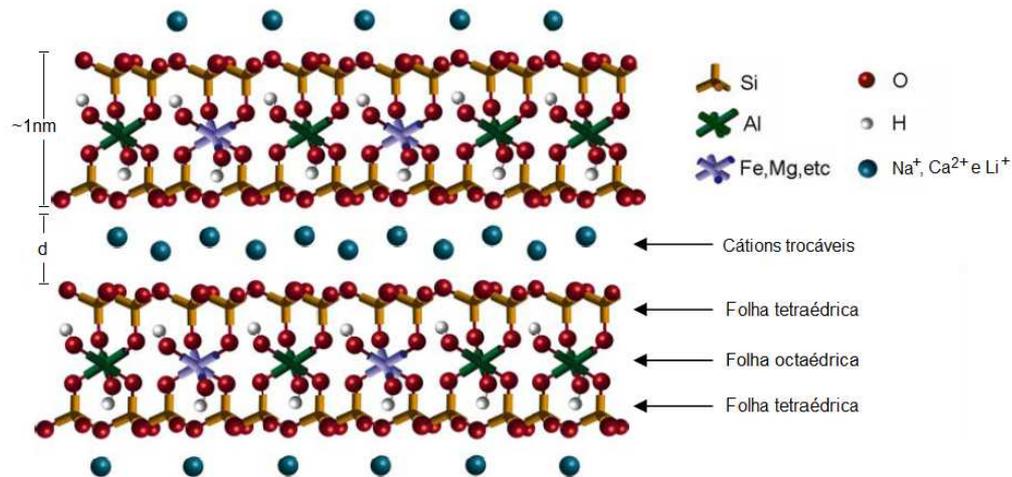


Figura 6 - Representação esquemática dos filossilicatos 2:1 (VALADARES; LEITE; GALEMBECK, 2006).

Nas galerias da argila existem cátions trocáveis como Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, nas posições tetraédricas, o cátion Si⁴⁺ pode ser substituído por Al³⁺, e nas posições octaédricas o cátion Al³⁺ pode sofrer substituição por Mg²⁺ ou Fe²⁺, gerando uma carga negativa. Cerca de 80% dos cátions trocáveis da montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA; MORALES; DÍAS, 2008) (RAY; OKAMOTO, 2003). Este tipo de silicato em camadas é caracterizado por uma carga superficial negativa moderada conhecida como capacidade de troca de cátions (*Cation exchange capacity*) que geralmente é expressa em mequiv/100g de argila seca (RAY; OKAMOTO, 2003).

A montmorilonita natural ou sódica (MMT Na⁺) é hidrofílica e expande os espaços interlamelares na presença de água. O intumescimento da argila ocorre, pois as moléculas de água invadem as galerias em busca dos íons, os quais são solvatados causando o afastamento das lamelas. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da

camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível (SILVA, 2012).

A montmorilonita no seu estado natural apresenta caráter polar e hidrofílico, sua mistura com a matriz polimérica pode não resultar em um nanocompósito se houver separação de fase (FARIA, 2008). Visando torná-la mais atraente ao polímero, pode ser feita uma modificação que consiste em trocar os íons Na^+ das galerias por surfactantes catiônicos, como os cátions de alquilamônio primários, secundários, terciários e quaternários ou alquil fosfônio. A argila organicamente modificada, agora organofílica tem uma diminuição da sua energia superficial tornando-se mais compatível com polímeros (OLAD, 1994). Além disto, esta modificação resulta em um alargamento do espaço interlamelar, ainda maior do que quando a argila natural é inchada em água. Sendo assim, os polímeros tem mais espaço para intercalar entre as camadas da argila sob condições experimentais bem definidas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000) (TJONG, 2006). O espaço entre as camadas da argila depende basicamente do comprimento da cadeia alquil.

A MMT, modificada ou não, se apresenta muito atrativa como carga de reforço, pois provém de fonte natural e está disponível comercialmente em larga escala.

Existem outros fatores, mais técnicos, que também contribuem para o uso da MMT na tecnologia de nanocompósitos, são eles: transparência, flexibilidade de incorporação, sinergismo com outros aditivos e baixo custo, elevada razão de aspecto (10-1000), elevada capacidade de troca catiônica (60 a 170 mequiv/100 g), boa resistência mecânica e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) (KIM; WHITE, 2006) (BISCHOFF, 2010).

As principais vantagens dos nanocompósitos à base de montmorilonita, em comparação com os compósitos tradicionais são: aumento das propriedades mecânicas a baixos teores de carga, estabilidade dimensional, redução da permeabilidade a gases, à água e a hidrocarbonetos; melhora da estabilidade térmica (GALIMBERTI, 2011); retardante de chama e redução da formação de fumaça; maior resistência química (as partículas da montmorilonita são resistentes a solventes, às temperaturas de polimerização e de extrusão e ao atrito da extrusão, vantagens estas importantes para os processos de transformação ou de reciclagem); maior transparência (as

camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento de onda da luz visível) (SILVA, 2012).

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são materiais multifásicos, nos quais ao menos uma das fases, normalmente a dispersa, é composta por partículas em dimensões nanométricas (0,1 - 100 nm) em pelo menos um dos eixos cartesianos (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004). A matriz pode ser simples ou multicomponente, podendo ser metálica, cerâmica ou polimérica (SILVA, 2012).

Os primeiros estudos na área de nanocompósitos poliméricos são da década de 80. Em 1990, o *Toyota Central R&D Laboratories* divulgou sua tecnologia de obtenção de um nanocompósito usando a poliamida 6 (Nylon) como matriz e a montmorilonita como nanocarga, então obtendo ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro (LAWTON, 2001) (GUPTA; KENNEL; KIM, 2008). Eles obtiveram um nanocompósito com um aumento no módulo de Young e da tensão de ruptura. Usando a incorporação de apenas 5% m/m de argila obtiveram cerca de 70% de incremento no módulo e 40% na tensão de ruptura. Usando minerais de dimensões micrométricas, eram necessários 30% m/m de carga para conseguir o mesmo aumento de módulo. Também foi observado que o aumento substancial do módulo e tensão na ruptura não foi acompanhado de queda na resistência a impacto, o que normalmente acontece quando se adiciona cargas como carbonato de cálcio, sílica ou talco a termoplásticos. Em 1995, a *Toyota* foi a primeira empresa a utilizar comercialmente esse nanocompósito em peças de um de seus carros (NAYAK; RANADE; D'SOUZA, 2003).

2.2.1 Propriedades dos Nanocompósitos

Dentre os vários tipos de nanocompósitos estudados, destacam-se os de polímero reforçados com silicatos lamelares por apresentarem significativas melhoras em suas propriedades mecânicas, de resistência ao calor, retardante de chama, além da diminuição da permeabilidade a gases (OLAD, 1994). Mesmo com a adição de pequenas quantidades de argila, menores que 5% em massa, obtêm-se propriedades superiores quando comparado a compósitos tradicionais. Ainda deve ser salientado que

os nanocompósitos não sofrem alteração das propriedades óticas e de processabilidade, ao contrário dos compósitos convencionais que sofrem estas alterações por conta da elevada quantidade de carga que deve ser adicionada (de 30 a 50% em massa) para se obter os mesmos resultados (ARIFFIN et al., 2008).

2.2.2 Estrutura das Nanopartículas

Os nanocompósitos podem ser constituídos por três tipos de partículas nanoestruturadas. As nanocargas possuem uma grande área superficial específica, a qual associada a uma boa dispersão é responsável pelos efeitos de reforço alcançados já a partir de teores muito baixos em massa. A classificação destas partículas depende de quantas dimensões estão em escala nanométrica, como mostrado a seguir (MAITI; BHATTACHARIA; BHOWMIK, 2008) e ilustrado na Figura 7:

a) *partículas isodimensionais ou tridimensionais*: apresentam as três dimensões em escala nanométrica, tais como as partículas esféricas de sílica, carbonato de cálcio ou negro de fumo.

b) *partículas bidimensionais*: apresentam duas dimensões em escala nanométrica e a terceira consideravelmente maior, formando estruturas alongadas, como por exemplo, e os nanotubos de carbono e a celulose.

c) *partículas unidimensionais*: apresentam apenas uma das dimensões em escala nanométrica formando estruturas lamelares, como placas com espessura de poucos nanômetros e comprimento de centena a milhares de nanômetros, como exemplo, a mica e a montmorilonita.

O grupo de nanocompósitos formado através da adição deste último grupo de partículas é chamado de nanocompósitos polímero-silicato lamelar (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000), que é o foco de estudos deste trabalho.

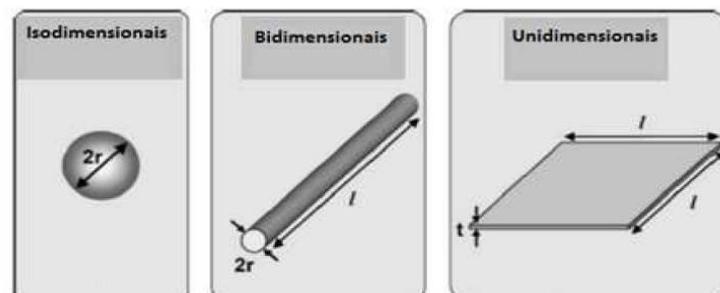


Figura 7 - Classificação das partículas nanométricas conforme suas geometrias (OLAD, 1994).

2.2.3 Compósitos Polímero-Silicato Lamelar

A estrutura dos compósitos envolvendo uma matriz polimérica e silicatos lamelares pode variar conforme a força de interação interfacial entre a matriz e o silicato e também conforme o método utilizado para a obtenção destes compósitos. Desta forma pode-se observar a existência de três tipos básicos de compósitos polímero-silicato lamelar, citados abaixo e mostrados na Figura 8:

a) *Compósitos convencionais*: nestes compósitos também conhecidos como microcompósitos os silicatos lamelares atuam como carga convencional, visto que as lamelas estão aglomeradas e assim elas não têm dimensões em escala nanométrica, mas sim em escala micrométrica. Para ser considerado um nanocompósito polímero-silicato lamelar, as lamelas da argila devem estar intercaladas ou esfoliadas na matriz polimérica, assim se elas estiverem distribuídas na matriz na forma de agregados (tactoides) o compósito será considerado comum ou convencional (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

b) *Nanocompósitos intercalados*: são formados pela inserção de cadeias de polímero entre as lâminas do silicato lamelar em proporções regulares gerando um padrão cristalográfico também regular, e resultando em um espaçamento interlamelar homogêneo, independente da razão de polímero/argila. Nesse tipo de material a espessura da camada intercalada corresponde a poucas camadas moleculares de polímero.

c) *Nanocompósitos esfoliados ou delaminados*: as camadas ou lamelas individuais da argila estão totalmente separadas e dispersas na matriz polimérica contínua. A estrutura ordenada do silicato lamelar é perdida e a distância média entre as lâminas esfoliadas depende da quantidade da argila. Normalmente a quantidade de argila num nanocompósito esfoliado é muito menor que num nanocompósito intercalado.

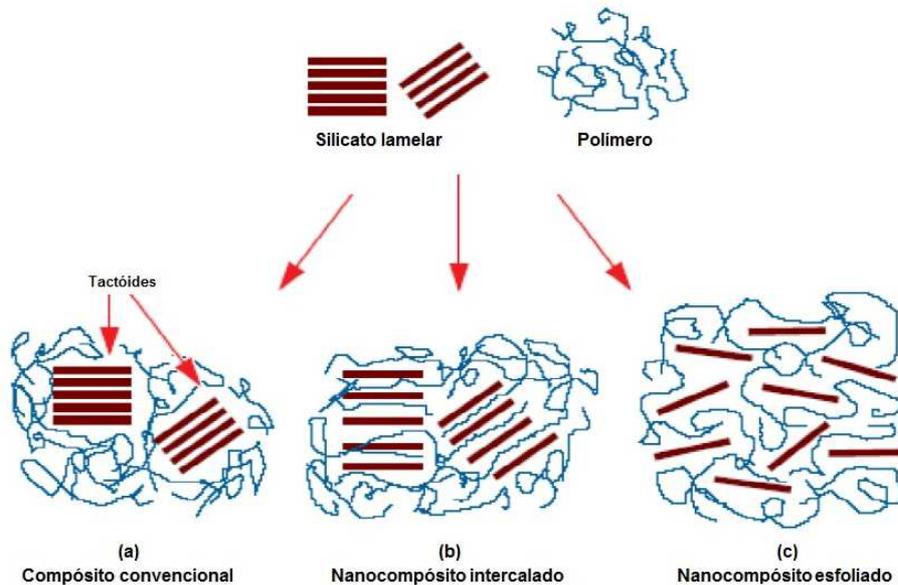


Figura 8 - Tipos de compósitos polímero-silicato lamelar (GALIMBERTI, 2011).

Os nanocompósitos esfoliados podem ainda ser classificados de acordo com o grau de ordem entre as lamelas em: *nanocompósitos esfoliados ordenados* quando as lamelas estiverem preferencialmente dispostas em uma mesma direção ou *desordenados* se as lamelas estiverem orientadas aleatoriamente.

Na prática pode não haver homogeneidade na distribuição das lamelas do silicato. Existe a possibilidade de encontrar-se um compósito com distribuição intercalada em uma determinada porção e esfoliada em outra ou até mesmo tactóides. Neste caso os nanocompósitos são chamados intermediários.

2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Existem diferentes métodos para obtenção de nanocompósitos poliméricos reforçados com argila. Estes métodos variam de acordo com a técnica utilizada para dispersão e esfoliação da nanoargila. Dentre os métodos mais destacados estão intercalação via polimerização *in situ*, intercalação via solução ou suspensão, intercalação no estado fundido, intercalação via co-coagulação de látex e argila (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

a) Intercalação via polimerização in situ: neste método o silicato lamelar é intumescido com a solução do monômero ou o monômero líquido de tal forma que a polimerização ocorrerá entre as lamelas da argila, havendo então a intercalação do

polímero. A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, por radiação, por difusão de um iniciador adequado ou por um catalisador fixado entre as lamelas através de troca iônica antes da etapa de intumescimento pelo monômero (OLAD, 1994) (KARGER-KOCSIS; WU, 2004).

b) Intercalação via solução ou suspensão: este método de intercalação é bastante recomendado, pois apresenta bons resultados de intercalação, no entanto não é recomendado do ponto de vista ecológico, visto que se faz uso de grandes quantidades de solvente (SILVA, 2012). Neste método a argila é primeiramente intumescida em água deionizada ou em solvente adequado. Então o polímero após ser dissolvido em solvente é misturado com a argila. Estando a argila inchada e as cadeias poliméricas dispersas na solução, fica mais fácil haver a intercalação. Após os solventes são removidos por evaporação e as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em um nanocompósito polímero-silicato lamelar (SADHO; BHOWMICK, 2005).

c) Intercalação via co-coagulação: neste método ocorre a co-coagulação do látex e da argila. A argila intumescida em água deionizada é adicionada ao látex. A mistura é agitada por um período de tempo e então ela é co-coagulada em uma solução eletrolítica contendo NaCl e H₂SO₄, após passa por lavagens com água deionizada. Por fim o produto coagulado é seco em estufa a 60°C por 24h (BRITO, 2009) (WU et al., 2005). Este é um método considerado promissor, por ser mais correto ambientalmente e por ter um processo de obtenção relativamente simples.

No caso da utilização de silicatos lamelares organicamente modificados, devido à característica hidrófoba destes materiais, é necessária a adição de substâncias tensoativas, tais como sabões de ácidos graxos ou resinosos, para permitir a molhabilidade da argila e seu intumescimento pela água (BRITO, 2009).

d) Intercalação no estado fundido: neste método o polímero e a argila são misturados no estado fundido em câmara de mistura, sendo esperada uma boa dispersão da carga devido ao alto cisalhamento destes equipamentos. As cadeias do polímero movem-se lentamente da massa fundida para as galerias do silicato para formar tanto nanocompósitos intercalados como esfoliados. Este método é o mais favorável ecologicamente, pois não utiliza solventes orgânicos sendo compatível com

os equipamentos já existentes na indústria (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008) (LIANG et al., 2005).

Nos três primeiros métodos os agentes de vulcanização podem ser incorporados durante a polimerização, solução ou em látex, mas também podem ser adicionados posteriormente em câmara de mistura. Já na intercalação por fusão esta adição ocorre necessariamente no misturador (SILVA, 2012).

2.4 VULCANIZAÇÃO

Na formulação de compostos de borracha é necessário selecionar e combinar elastômeros e aditivos para que após a mistura dos componentes e a vulcanização se atinjam as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias ao produto final (BRITO, 2009). A Tabela 2 representa uma formulação típica aplicada neste trabalho (Mistura M11, ver Tabela 5), onde os componentes estão classificados conforme sua função na formulação.

Tabela 2 - Componentes de uma formulação de borracha segundo sua função.

Componentes	Quantidades (phr)*	Função na formulação
Borracha Natural – NRe	100	Matriz elastomérica
Ácido esteárico	1	Ativadores de vulcanização
Óxido de zinco	2,5	
IONOL CP	1	Antioxidante
Enxofre	1,66	Agente de cura ou vulcanização
CBS	2,5	Acelerador de vulcanização
MMT	5	Carga de reforço

* phr = partes por 100 partes de borracha (parts of hundred of rubber)

Em uma composição de borracha, usualmente, utilizam-se vários ingredientes ou aditivos os quais tem uma função específica e correspondente impacto nas propriedades, processabilidade e custo do composto, sendo que a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (parts of hundred of rubber), que significa partes por cem partes de borracha.

Os ativadores reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades do artefato vulcanizado, e a combinação do óxido de zinco e ácido esteárico é a mais amplamente utilizada em formulações de borracha vulcanizadas com enxofre (AKIBA; HASHIM, 1997) (HEIDMAN; DATTA; NOORDERMEER, 2004). O uso de aceleradores

na formulação aumenta a taxa de vulcanização com enxofre e melhora as propriedades finais do composto de borracha vulcanizado. Um dos aceleradores mais utilizados é o CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida), devido ao fato de não produzir nitrosaminas e ser capaz de proporcionar elevada taxa de cura combinada com excelente segurança de processo (HEIDMAN; DATTA; NOORDERMEER, 2004). Os antioxidantes são adicionados à mistura para diminuir a degradação causada pela cisão das cadeias poliméricas, pois são capazes de reagir com os agentes causadores desta degradação (ozônio, luz, calor, oxigênio) aumentando a vida útil do produto e mantendo as propriedades do vulcanizado por mais tempo (SILVA, 2012). A mistura da matriz com estes auxiliares no processo de cura, geralmente se dá em misturadores abertos ou fechados, para posterior vulcanização.

No processo de vulcanização, as macromoléculas do elastômero são interligadas para formar uma rede tridimensional (Figura 9), com a capacidade de recuperar a forma original após ser submetida a grandes deformações mecânicas, aumentando a elasticidade e reduzindo a plasticidade da borracha (GALIMBERTI, 2011) (RODGERS, 2004) (AKIBA; HASHIM, 1997). A ligação cruzada pode ser formada por um grupo de átomos de enxofre em uma cadeia curta ou por um único átomo de enxofre podendo este ser ainda doado por compostos orgânicos capazes de liberar átomos de enxofre. Outros compostos empregados para a formação de estruturas elastoméricas tridimensionais são peróxidos orgânicos, resinas e íons metálicos polivalentes. O processo de vulcanização ou reação de reticulação denomina-se também de cura, e as substâncias que promovem a reticulação são denominadas agentes de cura (CORAN, 2005).

A vulcanização, ou seja, a obtenção de uma rede tridimensional polimérica é a principal responsável pela passagem do polímero de seu estado original, predominantemente plástico para o estado elastomérico, o que o torna insolúvel em solventes e aumenta a sua resistência à deterioração causada pelo calor ou luz no processo de envelhecimento.

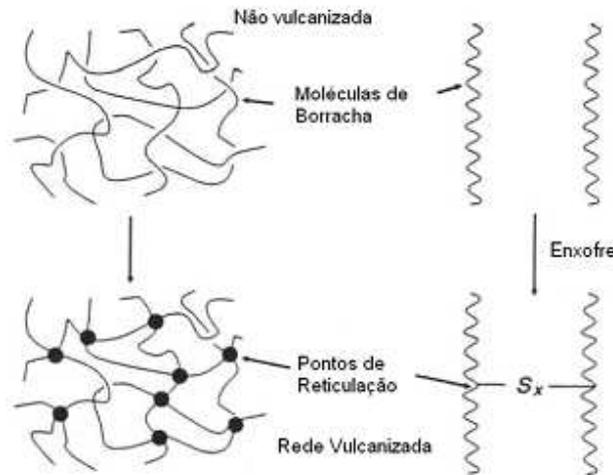


Figura 9 - Representação esquemática da vulcanização da borracha (CORAN, 2005).

A vulcanização com enxofre só é aplicável para elastômeros com insaturações na cadeia principal ou em grupos laterais. O tipo de ligação cruzada que ocorre no caso da vulcanização com enxofre depende grandemente do sistema de vulcanização utilizado na formulação da borracha. As ligações podem ser predominantemente mono-, di- ou polissulfídicas (BRITO, 2009).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Ensaio de Tração

A resistência à tração é avaliada a partir de curvas de tensão *versus* deformação específica, obtidas pela aplicação de uma carga ao material a velocidade constante, até a sua ruptura. Dentre os diversos ensaios mecânicos, a tração é a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de polímeros (CANEVAROLO, 2004).

A tensão (σ) em qualquer região da curva é calculada através da razão entre a força (F) e a área transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área do corpo de prova utilizada para o cálculo é a área inicial (A_0), conforme a Equação 1.

$$\sigma_{nominal} = F / A_0 \quad \text{(Equação 1)}$$

A deformação específica (ϵ) é calculada através da seguinte relação, conforme a Equação 2.

$$\% \epsilon = (L - L_0 / L_0) \cdot 100 \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde L é o comprimento da região útil do corpo de prova no instante a ser medida a deformação e L_0 é o comprimento inicial da região útil (distância entre as garras) (FAGUNDES, 1999).

Alguns parâmetros podem ser obtidos das curvas de tensão-deformação e são úteis para quantificar a resistência mecânica dos polímeros. O módulo de Young indica a elasticidade do material e é definido como o coeficiente angular no início da curva tensão-deformação, onde a tensão varia linearmente com a deformação (região Hookeana). Já a tensão e deformação no ponto de ruptura indicam até onde a amostra suporta o esforço. Os módulos que representam a tensão a certa deformação, por exemplo, módulo a 100, módulo a 300, correspondem à tensão a 100 e 300% de deformação, respectivamente. Neste caso, o módulo não é uma razão nem uma constante, mas simplesmente as coordenadas de um ponto na curva tensão-deformação (SILVA, 2012).

2.5.2 Ensaio de Inchamento

Esta técnica consiste na imersão de corpos de prova previamente pesados em excesso de solvente, à temperatura ambiente, até atingirem o equilíbrio termodinâmico de inchamento, isto é, até que não haja mais a absorção de solvente.

As borrachas vulcanizadas são insolúveis em quaisquer solventes, assim quando um solvente é adicionado em um elastômero reticulado, o solvente é absorvido nos espaços vazios da rede, aumentando o seu volume. Este processo de inchamento prossegue até que seja atingido o estado de equilíbrio, ou seja, a quantidade de solvente, absorvida a uma determinada temperatura, não varia mais com o tempo.

O teor de solvente absorvido depende da afinidade polímero-solvente e da densidade de reticulação. Quanto menor a densidade de reticulação do polímero, maior quantidade de solvente será absorvido porque os segmentos de cadeia que unem os pontos de reticulação sucessivos são maiores. À medida que a densidade de reticulação aumenta os segmentos que formam o retículo se tornam menores, assim o polímero vulcanizado perde capacidade de inchar. Em suma, a densidade de reticulação é inversamente proporcional ao grau de inchamento das amostras (CANEVAROLO, 2002).

O grau de inchamento (Q) expressa a relação entre o volume do polímero inchado e o volume antes do inchamento, conforme a expressão abaixo (SILVA, 2012).

$$Q = \frac{(m_1) - (m_2)}{m_2} \cdot 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde m_1 = massa do polímero inchado e m_2 = massa do polímero antes do inchamento.

2.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Mudanças de energia de um sistema resultado de variações químicas ou físicas podem ser avaliadas pela técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) que se utiliza de um sistema que fornece energia a taxas variáveis tanto para amostra sob análise quanto para uma amostra de referência, de maneira que a temperatura das duas permaneça igual. O registro das análises é feito considerando a energia fornecida em função da temperatura. Em polímeros as transições mais frequentemente avaliadas são: temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tm) e temperatura de cristalização (Tc). A evidência destas transições está relacionada à presença de uma região amorfa e outra cristalina no polímero em análise. Caso o polímero em análise não apresente a região cristalina apenas observaremos a transição relativa à temperatura de transição vítrea, a qual está relacionada com o movimento dos segmentos amorfos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001) (HAINES, 1995).

2.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é uma técnica de análise na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (em geral linear com o tempo). Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante; a temperatura em que começam a se decompor e acompanhar reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001) (HAINES, 1995).

Esta técnica é muito empregada em polímeros, pois fornece informação sobre os mecanismos de decomposição dos diferentes tipos de polímeros e pode também ser usada na análise quantitativa de componentes do material. Os instrumentos utilizados nesta geralmente consistem em uma balança analítica sensível, um forno e um sistema de gás de purga, de modo a fornecer uma atmosfera inerte, além de um sistema para controle do instrumento, aquisição e apresentação de dados (FARIA, 2008).

O termograma apresenta a variação da massa *versus* a temperatura ou o tempo, gerando assim informações sobre a estabilidade térmica da amostra e taxas de reação.

2.5.5 Difractometria de Raios X (DRX)

A DRX consiste na incidência de um feixe de raios X, de comprimento de onda λ sobre a amostra. Esta onda é difratada pelos planos cristalográficos da amostra em diversos ângulos 2θ , satisfazendo à equação de Bragg:

$$d = n\lambda / 2.\text{sen}\theta \quad (\text{Equação 4})$$

onde λ representa comprimento de onda, d o espaço entre os planos cristalinos θ ângulo da difração (MAITI; BHATTACHARYA; BHOWMICK, 2008) (KARGER-KOCSIS; WU, 2004).

O feixe de raios X é gerado através do bombardeamento de uma fonte com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre a fonte, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependente da fonte que está sendo bombardeada. Como o feixe de elétrons que atinge a fonte emissora de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se de um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Desta forma, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isso libera energia na forma de um fóton de radiação X (BISCHOFF, 2010) (CANEVAROLO, 2004).

A DRX é a técnica mais utilizada para medir a distância média entre as lamelas de argila nos nanocompósitos (GALIMBERTI, 2011). A partir do valor da distância entre as lamelas (d) é possível avaliar o tipo de morfologia da argila na matriz polimérica (BISCHOFF, 2010) (CANEVAROLO, 2004) (GIANNELIS, 1996). A intercalação dos

segmentos de cadeia da borracha entre as camadas da argila geralmente aumenta a distância entre as mesmas, deslocando o pico referente ao plano d_{001} a ângulos inferiores quando comparado com a estrutura original da argila (KARGER-KOCSIS; WU, 2004). Quando ainda há forte atração entre as camadas da argila mantendo a argila ordenada, a morfologia resultante será intercalada, mas quando este ordenamento é totalmente perdido pela penetração das cadeias poliméricas, a morfologia resultante será esfoliada e o pico (d_{001}) desaparecerá (SILVA, 2012).

3 EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Polímeros Utilizados

Utilizaram-se a borracha natural, NR (Natural Rubber), a Borracha Natural Epoxidada comercial, ENR50 (Epoxidized Natural Rubber com 50% de suas unidades epoxidadas), Borracha Natural Epoxidada no laboratório, ENR15 (com 15 % de suas unidades epoxidadas) e a borracha natural escura, NRe. A densidade da ENR15 foi calculada em 0,94 g/cm³. A Tabela 3 apresenta os dados dos polímeros utilizados:

Tabela 3 - Elastômeros utilizados para fabricação dos nanocompósitos (SILVA, 2012) (Hevea Tec, 2012).

Polímero	Fabricante	Densidade (g/cm ³)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
NR (Pale Crepe) (100% 1,4 cis-isopreno)	Neotex Union Industries	0,95	380.000	765.000
ENR50 (1,4 cis-isopreno com grau de epoxidação de 50%);	<i>Weber & Schaer GmbH</i>	0,93	165.000	530.000
ENR15 (1,4 cis-isopreno com grau de epoxidação de 15%);	<i>Laboratório</i>	0,94	-	-
NRe (GEB – Granulado Escuro Brasileiro) (100% 1,4 cis-isopreno)	<i>Hevea Tec</i>	-	-	-

3.1.2 Cargas Utilizadas

Como cargas foram utilizadas a argila Montmorilonita natural ou sódica (MMT-Na⁺) e a Montmorilonita organicamente modificada (OMMT 20A). Tanto a MMT-Na⁺ quanto a OMMT 20A foram obtidas comercialmente. O modificador orgânico para a OMMT 20A segundo o fabricante é um sal de amônio quaternário - 2M2HT, o M representa grupamentos metil e HT representa ácidos graxos de cadeia longa (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2013a). A Tabela 4 apresenta as características das mesmas.

Tabela 4 - Características das argilas (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2013a;b)

Carga	Fabricante	Densidade (g/cm ³)	Espaçamento Médio (nm)	Teor de Inorgânicos (%)
Montmorilonita sódica Cloisite Na+ (MMT Na+)	<i>Southern Clay Products</i>	2,86	1,25	93
Montmorilonita modificada (95meq/100g) Cloisite 20A (OMMT 20A)	<i>Southern Clay Products</i>	1,77	2,80	60

3.1.3 Reagentes

- Tolueno PA (Nuclear);
- Etanol Comercial;
- Peróxido de Hidrogênio 30% (Nuclear);
- Ácido Fórmico 98% (Nuclear);
- Tween 20 - Polioxietilenosorbitano (Synth)
- Hidróxido de Amônio 28% (Nuclear);
- Água Deionizada;
- Papel Indicador Universal pH 0 -14 (Merck);
- Papel indicador de peróxido Peroxid 100 Quantofix[®] (Machery-Nagel);

a) Auxiliares de processo incorporados na câmara de misturas:

- Ácido Esteárico (Dipa Química Brasil);
- Óxido de Zinco (Carbotex Brasil);
- Antioxidante Ionol CP (Evonik Brasil);

b) Agentes de reticulação incorporados em câmara de misturas:

- Enxofre (Chemicon Brasil);
- CBS - n-ciclohexil-2 benzoatil-sulfenamida, tipo Banac (Bann Química);

3.1.4 Equipamentos

- Difrátômetro de Raios X (DRX) - Siemens D500;
- Calorímetro Exploratório de Varredura (DSC): TA Instruments DSC Q20;
- Analisador Termogravimétrico (TGA): TA Instruments TGA Q50;
- Reômetro de Torque - Câmara de Misturas: Haake Rheocord - Haake Rheomix 600p;
- Máquina Universal de Ensaio: EMIC DL 5000/10000;
- Reômetro de Cavidade Móvel (MDR): Tecnologia Industrial, SCRM-2002
- Prensa Hidráulica Carver - Monarch;
- Ultrasonificador Branson Digital Sonifier W-450D;

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Obtenção da ENR 15 - Epoxidação no laboratório

Em um balão tritubulado acoplado a um agitador mecânico, adiciona-se a borracha previamente dissolvida em tolueno, na concentração de 1/20 (m/m) e sob

agitação mecânica. Adiciona-se o surfactante Tween 20, aquecendo-se o sistema até 50°C. Depois de homogeneizado o sistema, adiciona-se ácido fórmico na proporção de um mol de ácido por mol de unidades isoprênicas a serem epoxidadas. Após 15 minutos, inicia-se, a adição, gota a gota, da água oxigenada na concentração de 30% (m/V) em uma proporção de 1mol de peróxido de oxigênio por mol de unidades isoprênicas, utilizando-se desta forma, a proporção 1:1:1 de $H_2O_2/C=C/HCOOC$ para a epoxidação. O sistema permanece reagindo até o consumo total do peróxido de hidrogênio, testado em papel indicador de peróxido Peroxid 100 Quantofix[®]. Normalmente, um tempo de reação de 4 horas faz-se necessário. Ao final da reação, o sistema é neutralizado lentamente, sob agitação com hidróxido de amônio 3 M.

Por fim, adiciona-se à emulsão neutralizada a argila previamente inchada em água e submetida a ultrassom com a finalidade de delaminar os tactoides da mesma. Esta suspensão é adicionada sob agitação mecânica e decorridos cerca de 30 minutos sob agitação, o sistema é coagulado etanol, lavado com várias porções de água deionizada e seco em estufa normal ou a vácuo em temperaturas não superiores a 50°C.

A ENR15 foi preparada no laboratório tendo em vista que a mesma não é obtida comercialmente.

3.2.2 Preparação das Argilas

As argilas utilizadas no método de incorporação em emulsão foram previamente inchadas em água deionizada (5% m/V), à temperatura ambiente e sob agitação moderada por no mínimo 24 horas.

Para intensificar o grau de delaminação dos tactoides, algumas argilas inchadas foram submetidas a um tratamento por ultrassom em um sonificador Branson Sonifier W-450D. Foram realizados pulsos de 30 s, seguidos de 10 s de descanso, em um tempo total de sonificação de 2,5 min, em uma amplitude de sonificação de 70% em relação à capacidade máxima do equipamento que é 400 W. A argila sonificada foi imediatamente adicionada à emulsão da borracha epoxidada descrita no item 3.2.1

As argilas incorporadas no estado sólido por adição direta à câmara de mistura foram apenas secas em estufa a 60°C, durante 48 h, acondicionadas em dessecador e pesadas pouco antes da sua utilização, descrito a seguir no item 3.2.3.

3.2.3 Preparação das Amostras

Todas as amostras foram processadas em câmara de mistura, entretanto foram utilizados diferentes procedimentos para a obtenção das composições elastoméricas, descritas e nomeadas na Tabela 5. As composições elastoméricas (também chamadas de formulações) consistem da fase borracha (NRe, ENR15 ou da mistura NR/ENR50 75/25%) da carga argila MMT ou OMMT, em diferentes proporções (incorporada por diferentes procedimentos) e do sistema de cura.

Todas as composições foram obtidas a partir das borrachas sólidas e dos demais componentes misturados em uma câmara de mistura, acoplada a um reômetro de torque, conforme descrito no item 3.2.4.

As composições se diferenciam pela matriz elastomérica (epoxidada ou não epoxidada), pelo tipo da carga (MMT ou OMMT), pelo teor de carga (diferentes phr) e forma de incorporação da carga. Phr é uma unidade típica de formulações de borracha que significa partes por cem partes de borracha (parts of hundred of rubber).

A Tabela 5 apresenta os quatro grupos resultantes. As amostras M1, M2 e M3 resultaram da ENR15, matriz de NR epoxidada no laboratório na qual a argila foi incorporada diretamente no reator, ao final da epoxidação, designada Série Reator.

Os conjuntos M4, M5 e M6 são constituídos pela mistura de borracha epoxidada comercial ENR50 e NR na composição 75/25% (portanto uma blenda de duas borrachas), a qual foi adicionada MMT sólida na câmara de mistura e será designada Blenda MMT, enquanto as misturas M7, M8, e M9 se diferenciam da anterior pela natureza da carga, pois aqui se utilizou a OMMT, portanto tem-se a Blenda OMMT.

Finalmente, as misturas M10 e M11 constituem um estudo preliminar onde se tem como matriz a NRe e a carga sendo adicionada, lentamente, inchada em água, constituindo uma emulsão, diretamente na câmara de mistura, esta mistura foi realizada a 120°C, permitindo desta forma que a água evaporasse durante o processo de mistura, está designada como Série Emulsão.

As amostras da Série Emulsão foram preparadas em duas etapas. Na primeira etapa, incorporou-se a carga e após a secagem completa da mistura, adicionou-se o sistema de cura (enxofre e aditivos).

Tabela 5 - Nanocompósitos obtidos e método de incorporação da argila.

Nome da Mistura	Matriz e Série	Nanocarga		Incorporação da carga
		Teor (phr) *	Tipo	
M1	ENR15 (Série Reator)	5	MMT	Argila inchada em água No reator após a epoxidação
M2		10		
M3		20		
M4	NR/ENR50 (75/25) (Série Blenda MMT)	3	MMT	No estado sólido Em câmara de mistura
M5		7		
M6		10		
M7	NR/ENR50 (75/25) (Série Blenda OMMT)	3	OMMT	No estado sólido Em câmara de mistura
M8		7		
M9		10		
M10	NRe (GEB) (Série Emulsão)	3	MMT	Argila inchada em água Em câmara de mistura
M11		5		

* phr = partes por 100 partes de borracha (parts of hundred of rubber)

Todas as formulações feitas na câmara de mistura contaram também com 1 phr de ácido esteárico e 2,5 phr de ZnO (ativadores); 1 phr de Ionol CP (antioxidante); além de 1,66 phr de enxofre (agente de cura) e 2,5 phr de CBS (acelerador).

3.2.4. Processamento em Câmara de Mistura

A obtenção das composições elastoméricas, como já mencionado, foi realizada em uma câmara de mistura, com capacidade de 69 cm³ acoplada a um reômetro de torque do tipo Haake, utilizando-se de rotores do tipo Roller. A temperatura inicial foi de 65°C e o fator de enchimento da câmara de 70%. O processamento consiste em obter uma mistura homogênea de todos os componentes da formulação, incluindo-se as cargas, com exceção da ENR15 cuja carga já havia sido incorporada no reator.

O método de processamento começa com um período de mastigação da borracha. Dado início ao método os rotores giram a 5 rpm por 2 minutos. Neste momento deve-se adicionar a borracha, previamente cortada, à câmara. Entre 2 e 4 minutos a rotação cessa e a amostra fica parada dentro da câmara de mistura. Este

passo visa obter homogeneidade térmica da borracha. Após este período é retomada a rotação, agora a 85 rpm. Após a estabilização do torque é adicionada a argila. Passados alguns minutos são adicionados os auxiliares de processo (ZnO, ácido esteárico e Ionol CP). Com a nova estabilização do torque e uma boa homogeneização da argila na borracha são adicionados, por fim, o agente de cura (enxofre) e o acelerador (CBS).

3.2.5 Vulcanização dos Nanocompósitos

As amostras processadas na câmara de misturas foram vulcanizadas em uma prensa hidráulica Carver a 150°C, com uma pressão de 5 bar. O tempo de cura para cada composição foi determinado a partir do t90 obtido por reometria das amostras, no equipamento Reômetro de Cavidade Móvel. As dimensões do molde utilizado são de 120x100x2 mm. A cada 1 mm de espessura, 1min é adicionado ao t90. Neste caso, o tempo de vulcanização para estas composições foi t90 + 2 min.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

3.3.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado utilizando-se o método ASTM D 412 (ASTM, 2006), corpo de prova tipo C (gravata ou halteres), sendo deformado uniaxialmente a uma velocidade de 50 mm/min a 23°C até sua ruptura. A partir da peça vulcanizada na prensa foram cortados os corpos de prova. Foram tracionados de 3 a 5 corpos de prova para cada amostra e os resultados apresentados correspondem à mediana das curvas. A máquina universal de ensaios utilizada foi uma EMIC DL 5000/10000, com uma célula de 500N.

3.3.2 Ensaio de Inchamento

Nos ensaios de inchamento foram usados corpos de prova, previamente pesados e cortados nas dimensões de 10x10x2 mm, os quais são imersos em tolueno a 25°C, até atingirem peso constante, o que ocorre em aproximadamente 72h. Após, as amostras são retiradas, secando-se a superfície e transferindo-as para um frasco vazio com tampa, previamente pesado, para a partir da pesagem, determinar-se a massa do solvente incorporado, sendo cada amostragem composta por três corpos de prova,

obtendo-se o valor médio. O grau de inchamento é expresso como gramas de solvente/grama do corpo de prova.

3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC Q20 *TA Instruments*, utilizando atmosfera de nitrogênio ultra puro e aproximadamente 10mg de amostra. O ensaio foi realizado partindo-se de -80°C até 50°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e utilizando-se de uma panela selada de alumínio. Foram avaliadas as temperaturas de transição vítrea (Tg) das amostras, utilizando-se o *Software TA Universal Analysis*.

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TGA Q50 *TA Instruments*, para determinar o teor real de argila incorporado nos nanocompósitos e a estabilidade térmica dos nanocompósitos. As amostras foram aquecidas até 600°C, em atmosfera de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os dados foram tratados utilizando-se o *Software TA Universal Analysis*.

3.3.5 Difractometria de Raios X (DRX)

Para a determinação do espaçamento entre as placas das partículas de argila, as amostras foram submetidas à análise de raios X, em um difratômetro com goniômetro Siemens D500, no modo de difração, radiação CuK α com λ de 1,5418 Å. A varredura em ângulo 2θ foi utilizada com um intervalo de scans entre 1 e 30°. A distância entre as placas foi calculada através da Equação da Lei de Bragg (GIANNELIS, 1996). Corpos de prova de dimensões similares foram obtidos a partir de uma seção plana das amostras vulcanizadas diminuindo-se deste modo o efeito da geometria sobre a intensidade dos picos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

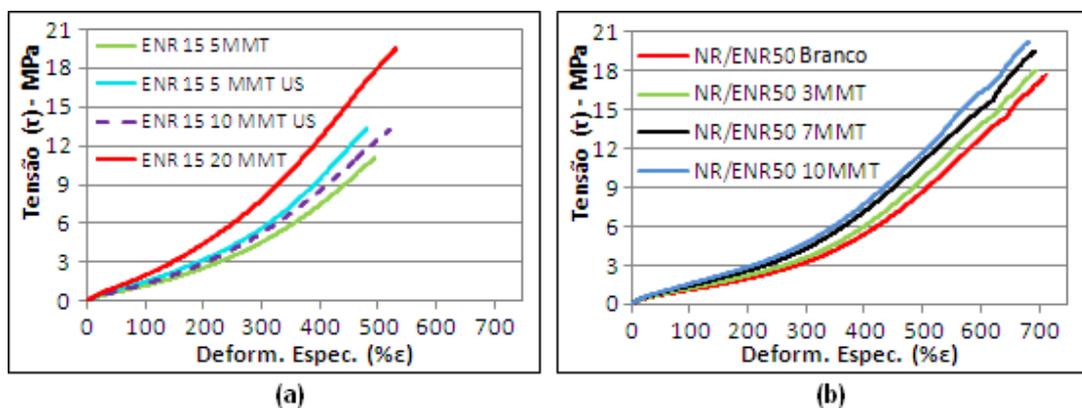
Neste capítulo serão analisados e discutidos os resultados obtidos na caracterização das composições elastoméricas. Todas as amostras foram caracterizadas quanto as suas propriedades mecânicas (ensaio de tração). As amostras com melhor desempenho nas propriedades mecânicas foram ainda submetidas a ensaios complementares como inchamento, TGA, DSC, e DRX.

4.1 Resistência à Tração

O ensaio de tração fornece um perfil da resistência mecânica do material elastomérico, propriedade que depende da natureza química da borracha, do grau de reticulação e do efeito da carga incorporada no material. Na medida em que a matriz e o grau de reticulação são mantidos constantes a diferença entre uma composição e outra advém do efeito da carga. Como já mencionado, anteriormente, o efeito da carga depende além do seu teor, da interação matriz-carga, do tamanho da partícula da carga dispersa, o que por sua vez está diretamente relacionado ao grau de dispersão da carga na matriz. As propriedades mecânicas são importantes por serem um dos parâmetros que determinam a aplicabilidade do material.

Foram avaliados composições elastoméricas de NR e ENR obtidos por três métodos distintos de incorporação da carga, dependendo da matriz. Desta forma, como designado na Tabela 6 temos quatro diferentes séries, onde duas séries, as blendas, se diferenciam pelo tipo de carga.

A Figura 10 apresenta as medianas de todas as composições, por série de amostras ENR15 com ou sem ultrassom (US), blenda NR/ENR50 (75/25%) MMT, blenda NR/ENR50 (75/25%) OMMT e NRe emulsão, respectivamente.



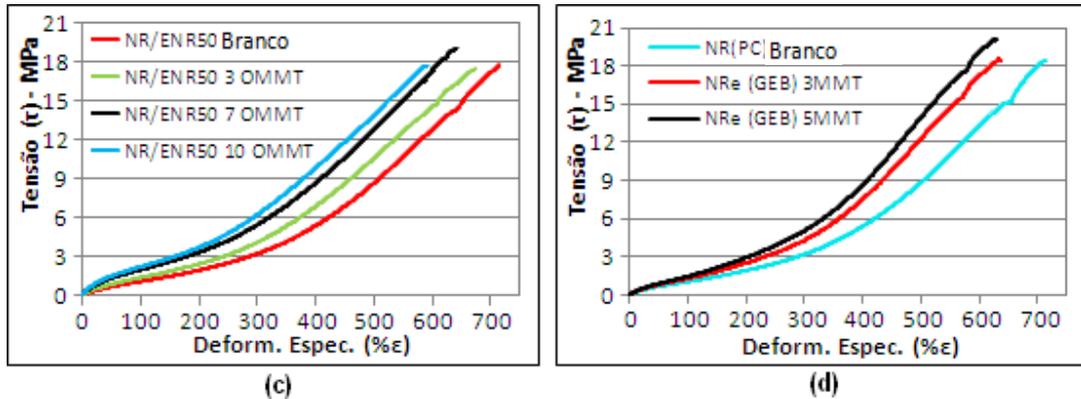


Figura 10 - Curvas tensão-deformação das Séries: **a)** ENR15, **b)** Blenda MMT, **c)** OMMT e **d)** NRe emulsão.

A Tabela 6 apresenta os valores de tensão para diferentes níveis de deformação (100, 300, 500 e 600%) assim como a tensão e deformação na ruptura ou os valores máximos alcançados para cada amostra de todas as séries, além de valores de trabalhos anteriormente realizados, para efeito de comparação (SILVA, 2012).

Tabela 6 - Módulos a diferentes deformações assim como tensão e deformação na ruptura.

Amostra	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Módulo a 500% (MPa)	Módulo a 600% (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Deform. Máxima (%)
<i>NR*</i>	1,19	2,98	6,24	-	17,5	760
<i>ENR15 Branco*</i>	1,45	3,90	5,60	-	8,5	641
ENR 15 5 MMT	1,18	4,54	-	-	11,1	494
ENR 15 5(4,5) MMT US ^a	1,50	5,62	-	-	11,4	482
ENR 15 10 MMT US	1,31	5,24	12,49	-	13,2	519
ENR 15 20(13,5) MMT ^a	1,98	7,82	18,01	-	19,6	533
<i>NR/ENR50 (50/50)*</i>	0,86	2,08	4,74	-	17,9	840
NR/ENR50 Branco	1,09	3,23	8,68	-	17,7	714
NR/ENR50 3 MMT	1,21	3,59	9,65	-	18	698
NR/ENR50 7(5) MMT ^a	1,41	4,30	11,01	-	19,5	697
<i>NR/ENR50 (50/50) 10 MMT*</i>	1,06	2,94	6,89	-	21,6	826
NR/ENR50 10 MMT	1,57	4,74	11,72	-	20,2	681
NR/ENR50 3 OMMT	1,39	4,11	10,59	-	17,4	674
NR/ENR50 7(6) OMMT ^a	2,00	5,47	12,79	-	19	640
NR/ENR50 10 OMMT	2,23	6,24	13,85	-	17,7	589
NR (PC) Branco	1,04	3,18	8,84	8,84	18,5	714
NRe (GEB) 3 MMT	1,30	4,29	12,31	12,31	18,5	635
NRe (GEB) 5(4) MMT ^a	1,46	5,05	13,99	13,99	20,1	627

^a Valor efetivo de carga presente na amostra, determinado por TGA.

* Dados de trabalhos anteriores (SILVA, 2012).

Todas as curvas apresentam o mesmo perfil, qual seja o comportamento característico de borracha natural. Na região inicial, a tensão é praticamente proporcional à deformação, seguindo-se uma região onde baixas tensões são necessárias para uma grande deformação e após 300% de deformação, aproximadamente, inicia-se a região onde se observa um aumento mais acentuado da tensão com a deformação, até a ruptura. O comportamento final deve-se a dois fatores que se sobrepõem: o fato das cadeias atingirem o seu limite de elasticidade e, paralelamente, ao fato das cadeias se alinharem, se organizarem e apresentarem o fenômeno típico da NR, conhecido como cristalização induzida (GALIMBERTI, 2011) (RAMORINO, 2009).

Com relação à deformação das amostras no ensaio de tração foram observados valores bastante elevados de deformação em quase todas as composições e em alguns casos não se alcançou a ruptura da amostra, por limitações técnicas no ensaio.

Como esperado todas as amostras com carga tiveram um incremento de tensão em relação aos seus brancos e com a elevação do teor de carga. A única exceção foi na Série Reator (ENR15) onde a amostra com 10 phr de MMT teve desempenho inferior à reforçada com 5 phr de MMT. Em ambas as amostras a argila inchada em água foi previamente tratada com ultrassom, cabe salientar que o tratamento de ultrassom foi igual para ambas as amostras, mas uma tem o dobro de argila da outra, logo o ultrassom pode não ter sido suficiente para gerar algum efeito na amostra ENR15 10 MMT US. O fato da amostra ENR 15 10 MMT US apresentar uma menor resistência mecânica também pode ser resultado de outros fatores, como uma menor densidade de reticulação, perda de argila por sedimentação durante o processo de coagulação e lavagem, assim como uma pior dispersão da carga na matriz. Estudos (LORENZ; PARKS, 1961) relatam que tanto a argila, como os grupamentos epóxidos podem consumir ou adsorver parte do agente de reticulação, o que provocaria uma diminuição da densidade de reticulação por unidade de volume. Como a tensão, principalmente a pequenas deformações, é proporcional à densidade de reticulação, este pode ter sido um dos fatores que explicaria o desempenho inferior da amostra.

Analisando a Série Blendas de NR/ENR50 (75/25) e comparando-as em relação ao branco, nota-se que as blendas com OMMT tiveram um desempenho melhor do que

as reforçadas com MMT. Este resultado já era esperado, pois a presença dos grupamentos orgânicos nas galerias da OMMT favorece a interação com a matriz, assim como a distância interlaminar maior (confirmada pelas medidas de raios X, a ser discutida no item 4.4) facilita a intercalação das cadeias poliméricas no seu interior, resultando em uma melhor dispersão da carga. No entanto, mesmo a OMMT tendo apresentado resultados melhores, ainda assim os compósitos das blendas com MMT apresentaram bons resultados. A vantagem de se trabalhar com a MMT reside no fato da mesma ser aplicada como é encontrada na natureza, não necessitando de modificações químicas, o que do ponto de vista ecológico e econômico é muito mais vantajoso.

Comparando-se a blenda NR/ENR50 (50/50%) com a NR/ENR50 (75/25%) constata-se que a blenda 75/25 (com ou sem carga), obteve desempenho mecânico bastante superior à mistura 50/50. Isto pode estar relacionado com a separação de fase que ocorre neste tipo de blenda, como será visto no item 4.3. Deve ser lembrado que, em uma composição NR/ENR50 75/25 o número de grupamentos epóxidos fica em torno de 12,5%, sendo comparável ao número de grupamentos epóxidos presentes na borracha ENR15, enquanto em uma blenda NR/ENR50 (50/50), o número total de grupamentos epóxidos é da ordem de 25%. Como já foi abordado anteriormente sabe-se da literatura que os grupamentos epóxidos podem reagir com parte dos agentes de vulcanização, diminuindo, desta forma a densidade de reticulação, que se reflete no desempenho mecânico.

Um resultado notável foi obtido pelo método da adição direta da argila inchada em emulsão sem tratamento adicional, à câmara de mistura (Série NR emulsão). As amostras apresentaram valores de tensão superiores à referência NR (PC) Branco ao longo de toda a deformação (Figura 10, d). Analisando-se os valores de tensão a 600% de deformação (estas amostras não romperam) notam-se valores superiores a 30% da referência. Deve ser salientado que a referência NR (PC) Branco foi preparada com NR classificada de Pale Crepe, enquanto, que a série emulsão foi preparada com uma NR defumada, não tratada, não lavada, com controle de qualidade inferior e, com uma viscosidade Mooney menor do que a NR Pale Crepe. Comparando-se com a Série Blenda, observa-se que a NRe (GEB) 3 MMT alcançou valores levemente superiores a

NR/ENR50 3 MMT e para determinadas deformações até valores superiores à correspondente 3 OMMT. Este resultado é um indicativo de que o efeito final da borracha epoxidada como agente de compatibilização não é tão eficiente, e que poderá ser dispensado, desde que se desenvolva um método eficiente de distribuir e dispersar a carga argila na matriz. Estes são resultados preliminares de uma metodologia em fase exploratória e, até aonde se tem conhecimento, não descrita na literatura. Os resultados são promissores e trazem boas perspectivas para estudos futuros.

Fazendo uma análise coluna a coluna dentro de cada grupo pode-se notar sempre um acréscimo no módulo a 100% de deformação à medida que o teor de carga aumenta, demonstrando que a presença da carga tem influência, mesmo que moderada, desde o início da tração. No caso das amostras NR/ENR50 10 OMMT que apresentarem o maior módulo a 100, houve um incremento de 100% no seu módulo em relação ao seu branco. A partir do módulo a 300% de deformação, a influência da carga mostra-se bastante acentuada, como pode ser visto nas curvas tensão deformação.

As amostras que mais se destacaram em suas propriedades mecânicas foram analisadas quanto a outras propriedades, visando complementar as características destas amostras e alcançar um aprendizado maior sobre os fatores que determinam uma melhor dispersão e delaminação dos tactoides das argilas. As amostras escolhidas de cada série serão, a partir de agora, comparadas entre si, a fim de confrontar os três métodos de incorporação da carga. Como a amostra NR/ENR50 10 phr MMT não obteve grande acréscimo no módulo a 500% em relação à reforçada com 7 phr de MMT e a amostra NR/ENR50 10 phr OMMT apresentou tensão de ruptura menor que a amostra reforçada com 7 phr de OMMT optou-se por seguir as análises com as amostras NR/ENR50 7 phr MMT e NR/ENR50 7 phr OMMT. As amostras escolhidas tiveram resultados próximos aos obtidos com 10 phr, mas com menor teor de carga o que é desejável. A amostra escolhida Série Reator (ENR15) poderia ser apenas a ENR15 5 phr MMT US para se obter um bom parâmetro de comparação com as blendas que tem teor de carga 7 phr, assim ficando mais fiel a comparação. No entanto esta apresentou desempenho inferior, então se optou por também levar adiante a amostra ENR15 20 phr MMT. Por fim, a amostra NRe 5 phr MMT (Série NRe emulsão) foi escolhida pelo bom resultado apresentado.

A partir desta seleção formou-se um novo grupo de amostras que serão confrontadas para avaliar a eficiência dos diferentes métodos de incorporação, assim como o potencial da borracha epoxidada em servir de agente compatibilizante. O novo grupo de amostras é composto por ENR15 5(4,5) phr MMT US, ENR15 20(13,5) phr MMT, NR/ENR50 7(5) phr MMT, NR/ENR50 7(6) phr OMMT e NR 5(4) phr MMT. O número entre parênteses no nome de cada amostra apresenta o teor efetivo de carga incorporado, determinado na amostra vulcanizada, por TGA (item 4.2).

A Figura 11 apresenta todas as curvas de tensão-deformação das amostras a serem discutidas.

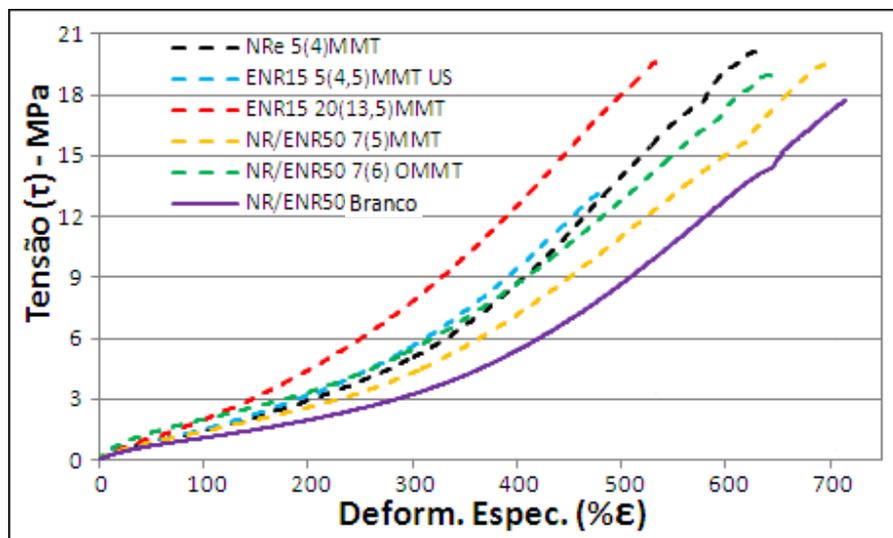


Figura 11 - Curvas de tensão-deformação de amostras constituídas de NR e ENR com diferentes teores de carga e métodos de incorporação da carga.

Analisando a Figura 11, pode-se notar que as amostras epoxidadas em laboratório (ENR15) e a amostra NRe 5 phr MMT obtiveram os maiores valores de tensão, em deformações superiores a 300%. No caso da ENR15 20(13,5) phr de MMT os valores de tensão são superiores em todo o intervalo de deformação. Já as amostras da blenda NR/ENR50 (75/25) MMT e OMMT apresentam tensões superiores ao branco respectivo, mas inferiores à amostra NRe 5(4,5) phr MMT. A amostra de ENR15 com 5 phr de MMT tratada com ultrassom teve sua tensão de ruptura bem abaixo das demais, abaixo de 500% de deformação, indicando que ela apresenta maior rigidez, o que pode ser consequência da presença dos grupamentos epóxidos e de uma melhor distribuição da carga na matriz. O mesmo comportamento foi observado na amostra

ENR15 com 20 phr de MMT, a qual teve sua ruptura um pouco superior a 500%, mas inferior a deformação máxima das demais.

4.2 Análise Térmica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada visando avaliar a estabilidade térmica e o teor efetivo de carga incorporada aos nanocompósitos. O teor efetivo de carga incorporado é calculado a partir do resíduo da carga, do resíduo da borracha vulcanizada sem carga e do resíduo da amostra em análise.

A Figura 12 apresenta o termograma e a Tabela 7 a temperatura inicial de decomposição (T_{d0}), a temperatura final de decomposição ($T_{d_{máx}}$) das argilas, MMT Na^+ e OMMT 20A.

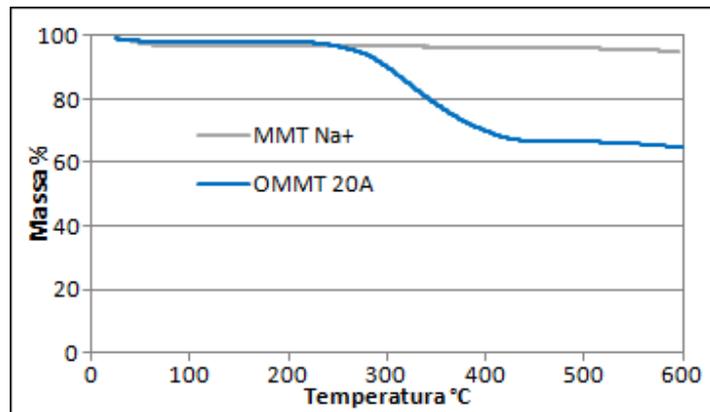


Figura 12 - Termograma da argila MMT Na^+ e da OMMT 20A.

Tabela 7 - propriedades térmicas das argilas MMT sódica e OMMT 20A.

Argila	Teor de umidade (%) a 100°C	T_{d0} (°C)	$T_{d_{Máx}}$ (°C)	Resíduo (%)
MMT Na^+	3,16	-	-	94,9
OMMT 20A	1,76	248	463	64,8

Ao observar a curva termogravimétrica da MMT sódica pode-se notar uma perda de massa a baixa temperatura, até 100°C, o que é um indicativo de perda de água. Observa-se, também, que esta perda é mais acentuada na MMT do que na OMMT. Em temperaturas mais elevadas, aproximadamente a 350°C inicia-se nova perda de massa, mais sutil. Segundo a literatura, trata-se de água coordenada aos íons presentes nas lamelas da argila (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000).

Enquanto a MMT sódica perde apenas cerca de 5% de sua massa até 600°C, a OMMT 20A perde cerca de 35%. Parte da massa perdida pela OMMT é devida à umidade existente na mesma, isto ocorre também até 100°C e o restante deve-se à decomposição total do modificador orgânico, que inicia em aproximadamente 250°C e acaba em aproximadamente 460°C. Desta forma a perda de massa devida ao modificador orgânico fica em torno de 30%(SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2013a;b).

A Figura 13 apresenta os termogramas das amostras sob análise, Séries ENR15, blendas e NRe, com os seus brancos. A Tabela 08 apresenta as respectivas temperaturas iniciais e finais de decomposição, além do percentual de resíduo a 600°C.

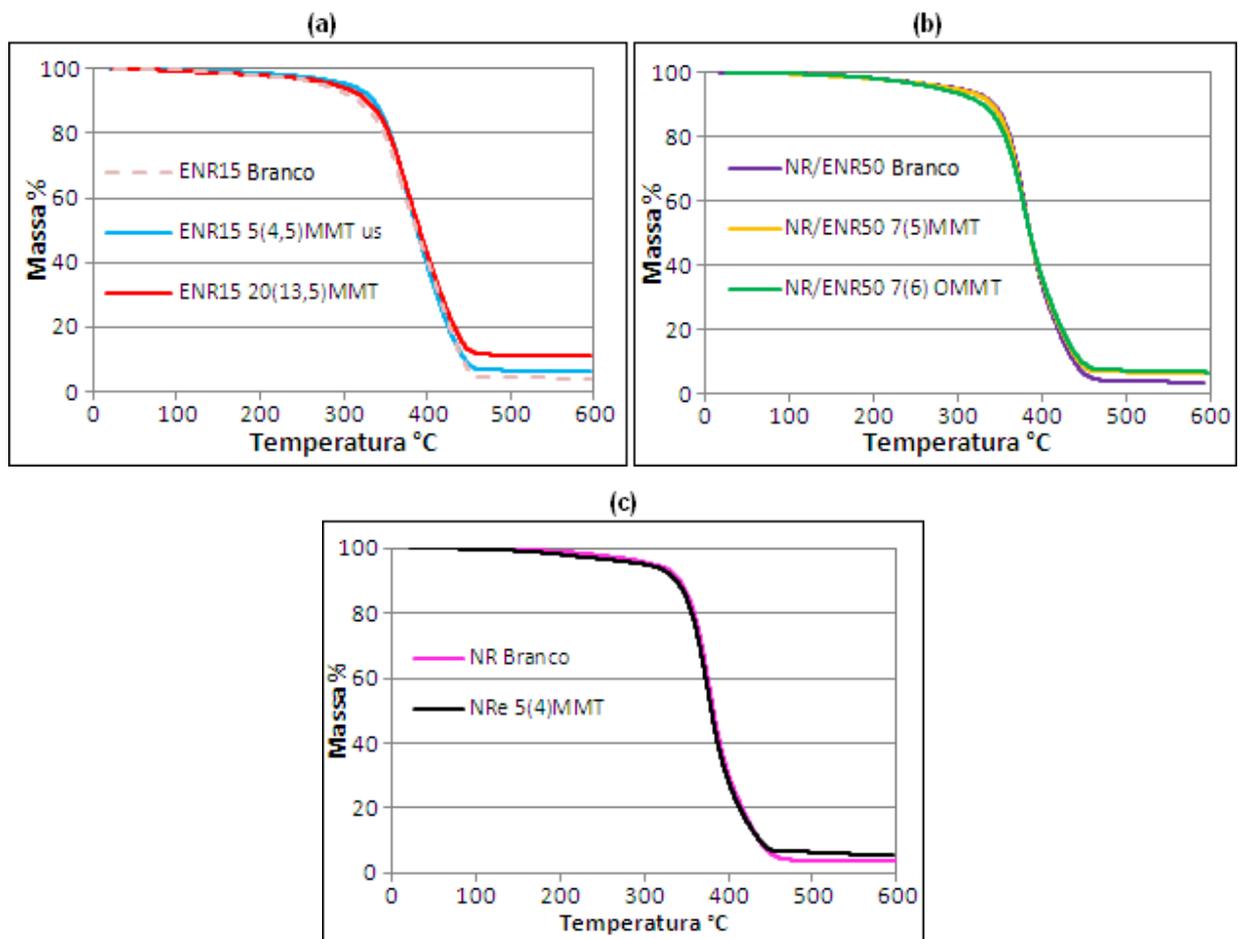


Figura 13 - Termograma de diferentes composições elastoméricas: **a)** Série ENR15, **b)** Série Blenda NR/ENR50 e **c)** Série NR emulsão.

Tabela 8 - Temperatura inicial e máxima de decomposição, % de resíduo a 600°C e teor efetivo de carga de incorporada calculada a partir do resíduo final de diferentes composições elastoméricas.

Argila	Td ₀ (°C)	Td _{Máx} (°C)	Resíduo (%)	Reforço Efetivo (phr)
ENR15 Branco*	275	473	3,85	0
ENR15 5(4,5) MMT US	302	484	6,3	4,5
ENR15 20(13,5) MMT	300	470	11,6	13,5
NR/ENR50 Branco	291	481	4,0	0
NR/ENR50 7(5) MMT	302	473	6,7	5
NR/ENR50 7(6) OMMT	240	476	6,8	6
NR Branco*	317	480	3,55	0
NRe 5(4) MMT	308	464	6,0	4

* Dados de trabalhos anteriores (SILVA, 2012).

Analisando o comportamento de todas as amostras, constata-se que as amostras epoxidadas (ENR15) iniciam a decomposição em temperaturas um pouco inferiores em comparação a NRe. Resíduos da epoxidação, provavelmente, aceleram o processo de decomposição. Além disso, ao se adicionar argila MMT aparentemente a Td₀ aumenta um pouco, o que pode ser um indicativo que a argila aumenta, levemente, a estabilidade térmica da composição. Tanto a argila OMMT quanto a composição elastomérica preparada com OMMT apresenta um início de decomposição em temperatura próxima a 240°C, bem inferior a 300°C, temperatura das demais amostras, resultado da decomposição dos grupamentos orgânicos modificadores incorporados como agentes de expansão das galerias da argila. O fato das amostras da Série ENR15 com argila apresentarem o início de decomposição em temperatura levemente superior em relação a ENR15 Branco pode ser um indicativo de que a argila, se bem dispersa, atua como agente estabilizador frente à degradação térmica.

Com relação ao teor efetivo de carga incorporada, constata-se que este é inferior ao nominal. Têm-se perdas em qualquer processo aplicado. A diferença é significativa na amostra ENR15 20(13,5) phr MMT, onde ocorreu uma diferença de cerca de 30%. Isto deve ser consequência do processo de preparação, onde provavelmente, parte da argila, por sua baixa afinidade com o solvente tolueno, deve ter precipitado, ocorrendo perdas durante a coagulação e lavagem da borracha epoxidada. Ao se analisar as

propriedades das amostras deverá ser considerado o teor de carga efetivamente incorporado no sistema.

4.3 Análise Térmica (DSC)

A análise de DSC foi utilizada para avaliar as temperaturas de transição vítrea (T_g) das composições elastoméricas formuladas por diferentes métodos de incorporação da argila. Em uma curva de DSC observa-se uma inflexão na região da temperatura de transição vítrea devido ao aumento no calor específico à medida que a mobilidade dos segmentos de cadeia aumenta.

A Figura 14 apresenta termogramas das amostras sob análise e a Tabela 09 os respectivos valores.

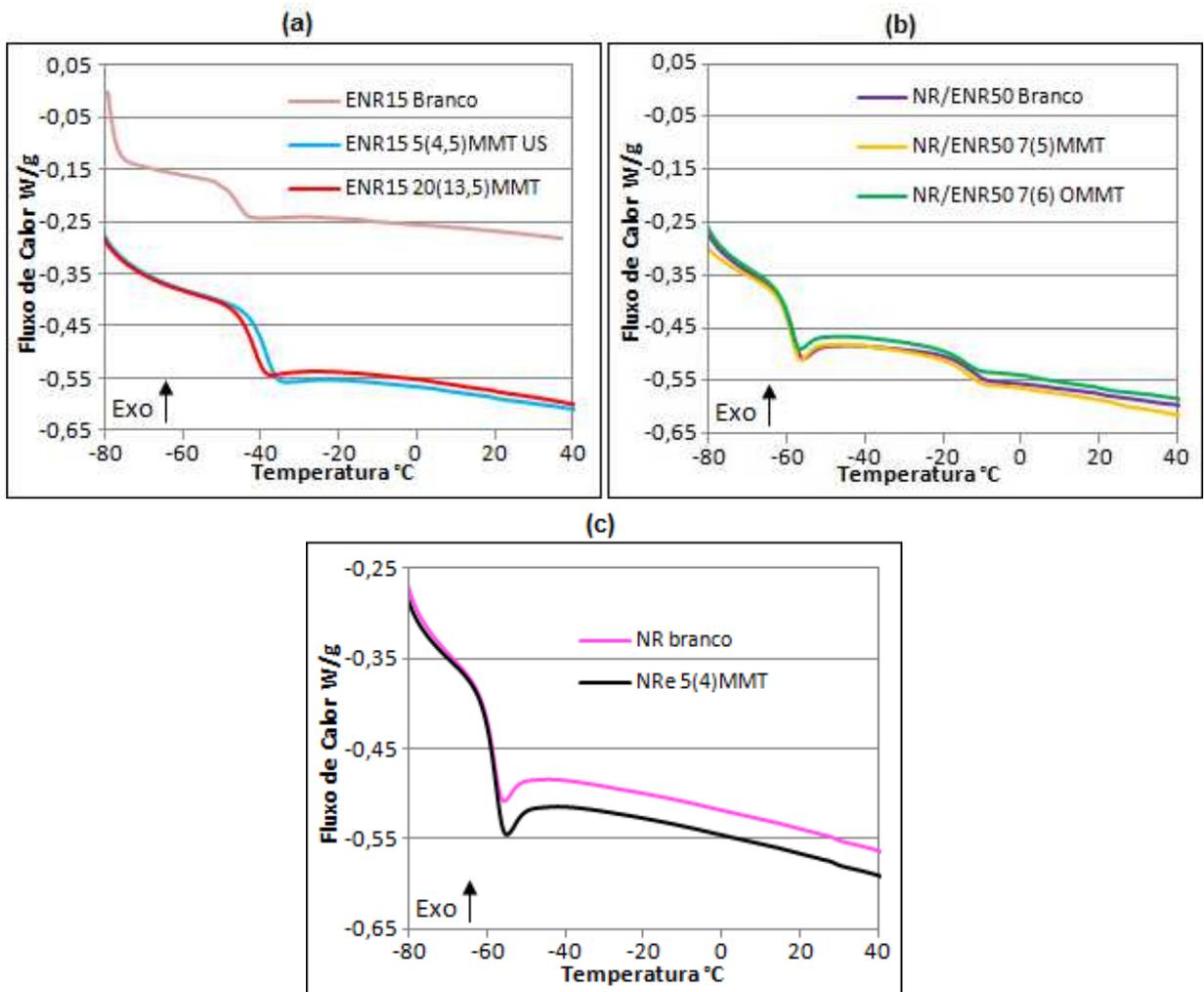


Figura 14 - Traços de DSC de diferentes formulações elastoméricas sob investigação: **a)** Série NRe Emulsão **b)** Série Reator (ENR15), **c)** Série Blenda NR/ENR50 (75/25).

Tabela 9 - Temperaturas de transição vítrea para composições elastoméricas.

Amostras	Tg (°C)	
<i>NR Branco*</i>	-59	
NR 5(4) MMT	-58	
<i>ENR15 Branco*</i>	-46	
ENR15 5(4,5) MMT US	-39	
ENR15 20(13,5) MMT	-42	
Amostras	Tg fase NR (°C)	Tg fase ENR50 (°C)
<i>NR Branco*</i>	-59	-
NR/ENR50 Branco	-58	-10
NR/ENR50 7(5) MMT	-59	-11
NR/ENR50 7(6) OMMT	-59	-14

* Dados de trabalhos anteriores (SILVA, 2012).

Constata-se que as composições a base de NR pura, apresentam apenas uma Tg, e que a adição da argila não alterou este valor, obtendo um valor de -59 °C. As matrizes epoxidadas apresentam Tgs superiores e dependentes do grau de epoxidação. Desta forma, as borrachas designadas como ENR15 apresentam uma temperatura de transição vítrea próxima a -40°C. Os valores oscilam um pouco, porque cada borracha é epoxidada individualmente, e a depender de alguns fatores reacionais, o grau de epoxidação pode variar em torno de um valor médio. Os traços de DSC das blendas apresentam duas Tgs, o que demonstra que ocorreu uma nítida separação de fase entre as duas borrachas. A NR presente em maior teor, não tem nenhuma variação na sua Tg.

4.4 Morfologia (DRX)

Uma das técnicas mais rápidas, simples e, portanto, mais aplicadas para avaliar a estrutura dos nanocompósitos é a técnica de Difração de Raios X (DRX). A partir desta é possível verificar se houve a formação de um nanocompósito, pois como consequência se teria a perda da estrutura regular da carga lamelar e, portanto, uma estrutura intercalada ou esfoliada na matriz polimérica. Na técnica de DRX esta identificação é feita através do acompanhamento e comparação da posição dos ângulos de difração da argila pura e da argila dispersa nos compósitos. Além do ângulo também são importantes a forma e intensidade das reflexões das camadas dos silicatos.

Por comparação dos difratogramas da argila pura com o das amostras reforçadas é possível prever a estrutura do nanocompósito formado. Sabendo-se que a distância interplanar é inversamente proporcional ao ângulo de difração, deslocamentos do pico de difração para ângulos menores indicam maior espaçamento, o que seria decorrente da formação de estruturas intercaladas, resultando em um nanocompósito intercalado. Já o desaparecimento total do pico seria indicativo da ausência de estrutura ordenada e como consequência obtenção de uma estrutura completamente esfoliada do silicato na matriz polimérica, resultando em um nanocompósito esfoliado. No caso de não haver deslocamento do pico da amostra reforçada com argila, considera-se que não houve sequer intercalação da matriz nas lamelas do silicato. A partir dos valores dos picos de reflexão dos silicatos calcula-se o espaçamento entre as lamelas, aplicando a Lei de Bragg (Equação 4).

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X e a Tabela 10 as respectivas distâncias interplanares para a argila pura e para os compósitos a base de ENR15, blenda de NR/ENR50 (75/25%) e NRe em emulsão.

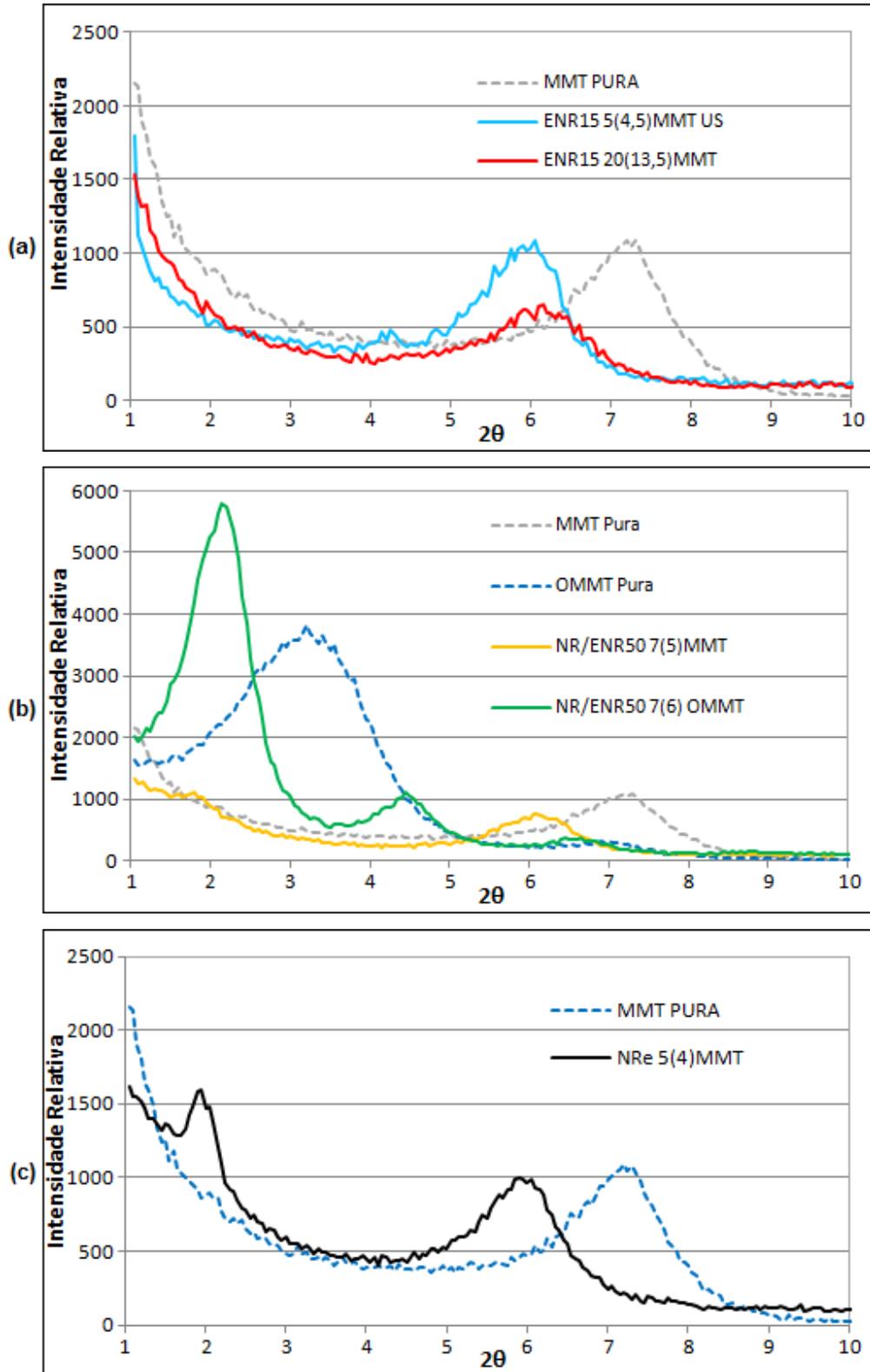


Figura 15 - Difractogramas das séries: a) ENR 15, b) Blendas, c) NRe 5MMT emulsão e argilas puras.

Tabela 10 - Valores calculados para o espaçamento das lamelas das argilas puras e das argilas nas composições elastoméricas.

Amostra	Ângulo de difração (θ)	Distância placas d (nm)
<i>MMT Pura*</i>	7,20	1,23
ENR 15 5(4,5) MMT US - pico 1	4,25	2,08
ENR 15 5(4,5) MMT US - pico 2	6,05	1,46
ENR 15 20(13,5) MMT	6,15	1,44
<i>MMT Pura*</i>	7,20	1,23
NR/ENR50 7(5) MMT	6,10	1,45
<i>OMMT 20A Pura*</i>	3,20	2,76
NR/ENR50 7(6) OMMT	2,15	4,11
<i>MMT Pura*</i>	7,20	1,23
NRe 5(4) MMT - pico 1	1,90	4,65
NRe 5(4) MMT - pico 2	5,95	1,48

* Dados de trabalhos anteriores (SILVA, 2012).

Analisando-se a Figura 15a constata-se dois picos de diferentes intensidades deslocados para ângulos menores, em relação à MMT pura, para a ENR15 5(4,5) phr MMT US, o de menor intensidade em 2θ igual a 4,25 e o de maior intensidade em 2θ igual a 6,05, correspondendo a uma distância interplanar de 2,08 e 1,46 nm, respectivamente. A presença de dois picos deslocados em relação à argila pura é um indicativo da presença de diferentes estruturas intercaladas. Não se tem uma esfoliação completa porque ainda aparecem estruturas organizadas. Por outro lado, a amostra ENR15 20(13,5) phr MMT tem o seu ângulo um pouco menos deslocado o que resulta em um espaçamento um pouco menor.

Analisando o compósito a base de NRe (Figura 15c) constata-se, mais nitidamente, a presença de dois picos de difração deslocados da argila pura. O primeiro a 2θ igual a 1,9 e o segundo a 2θ igual a 5,95, correspondendo a uma distância interplanar de 4,65 e 1,48 nm, respectivamente. Também nesta amostra encontram-se estruturas intercaladas de diferentes espaçamentos, ou seja, provavelmente tem-se uma estrutura híbrida com a presença de tactoides intercalados em diferentes graus e ainda alguma delaminação.

Analisando-se as blendas (Figura 15b), pode-se notar que elas tiveram pequenos deslocamentos em relação às argilas puras. A NR/ENR50 7(5) MMT tem deslocamento para um ângulo 2θ igual a 6,10, resultando em 1,45 nm de distância interplanar. A blenda reforçada com OMMT teve ângulo 2θ igual a 2,15, resultando em um espaçamento de 4,11 nm entre as lamelas. Este deslocamento significativo do ângulo na amostra NR/ENR50 7 phr OMMT é um indicativo de que a interação da argila OMMT com a borracha é melhor do que a MMT.

De um modo geral as amostras reforçadas com MMT tiveram um deslocamento parecido no ângulo 2θ , resultando em uma distância interplanar de aproximadamente 1,45 nm, independente do método de incorporação da argila e da matriz. No caso das amostras ENR15 5(4,5) phr MMT US e NRe 5(4) phr MMT pode-se notar o aparecimento de pico deslocados para ângulos menores, sugerindo maior intercalação da matriz na MMT, mas ainda mantendo uma estrutura regular da argila. O pico bastante deslocado da NRe 5(4) MMT sugere que houve uma boa distribuição e dispersão da argila na matriz, se refletindo no bom desempenho mecânico, na tração, comparável a amostra ENR15 20(13,5) MMT, mas com 1/3 de carga.

Tanto na ENR15 5(4,5) phr MMT quanto na NRe 5(4) phr MMT temos forte indicativo da existência dos chamados nanocompósitos intermediários. Estes resultados deverão ser confirmados em análises futuras de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

4.5 Densidade de Reticulação

A Figura 16 apresenta os resultados do inchamento (Q) e do inchamento reduzido (Qred) para as amostras em discussão. Como já mencionado no item 2.5.2 o grau de inchamento depende da interação polímero-solvente e é inversamente proporcional à densidade de reticulação. Se Q está relacionado com a densidade de reticulação da mesma forma que as propriedades mecânicas, para composições elastoméricas sem carga, ou com o mesmo teor de carga, o inchamento deve ser inversamente proporcional à resistência à tração. Portanto, espera-se que amostras com menor resistência à tração, apresentem valores maiores de inchamento.

Tendo em vista que a carga, a princípio, não interage com o solvente, o teor de solvente incorporado é relativo à massa de borracha. Como estamos comparando amostras com diferentes teores de carga, calculou-se um Qred, o que é o grau de inchamento calculado por grama de borracha e, portanto, este deverá ser utilizado para a análise.

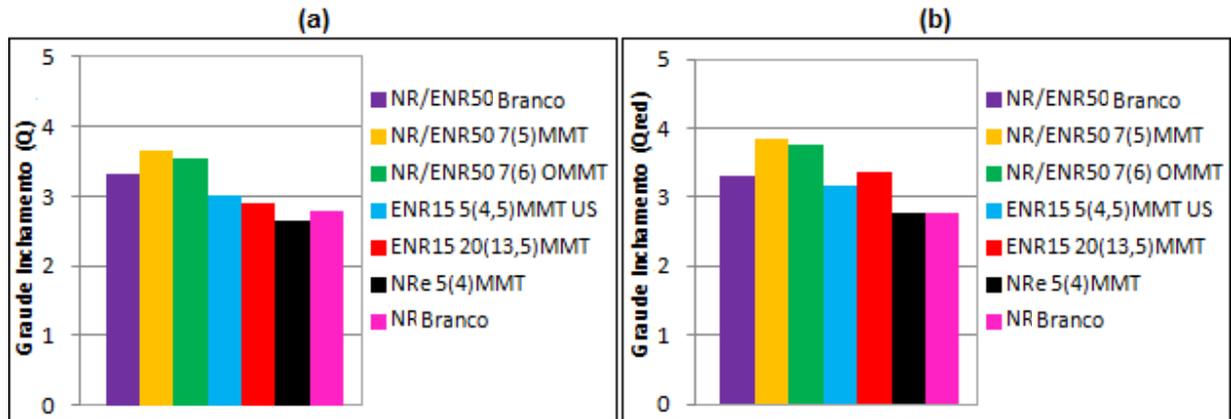


Figura 16 - a) Grau de inchamento (Q) e **b)** Grau de inchamento reduzido (Qred) de diferentes amostras.

Tabela 11 - Valores numéricos do Grau de Inchamento (Q) e Grau de Inchamento reduzido (Qred) para diferentes amostras.

Amostra	Q	Qred
NR/ENR50 Branco	3,32	3,32
NR/ENR50 7(5) MMT	3,64	3,83
NR/ENR50 7(6) OMMT	3,54	3,76
ENR15 5(4,5) MMT US	3,02	3,16
ENR15 20(13,5) MMT	2,91	3,36
NR 5(4) MMT	2,66	2,77
NR Branco*	2,78	2,78

* Dados de trabalhos anteriores (SILVA, 2012).

Analisando-se os dados, com relação à blenda observa-se que a amostra NR/ENR50 (75/25) Branco apresentou menor grau de inchamento reduzido (Qred) do que as blendas com MMT e OMMT, indicando que o branco apresenta maior grau de reticulação do que as amostras carregadas. A explicação para as amostras com carga terem menor densidade de reticulação é que a carga pode interagir com os agentes de cura, deixando-os indisponíveis para reação de vulcanização, resultando em menor número de pontos de interligação entre as cadeias e maior grau de inchamento (LORENZ; PARKS, 1961). Ao compararmos as blendas carregadas entre si

pode-se notar que a NR/ENR50 7(5) phr MMT apresenta maior Qred do que a NR/ENR50 7(6) phr OMMT, e conseqüentemente, isto também se reflete nos ensaios de tração.

Em relação às amostras a base de ENR15 pode-se notar que a ENR15 5(4,5) phr MMT US tem menor Qred, portanto maior grau de reticulação do que a amostra ENR15 20(13,5) phr MMT. Entretanto mesmo a ENR15 5(4,5) phr MMT US tendo maior densidade de reticulação a ENR15 20(13,5) phr MMT tem melhor desempenho na tração, visto que o teor de carga é bem maior (13,5 phr MMT efetivo), mostrando que o efeito da carga se sobrepõe ao efeito da densidade de reticulação.

4.6 Considerações Finais

A problemática e os resultados aqui discutidos mostram que existem grandes dificuldades e desafios em se obter nanocompósitos elastoméricos. Estas dificuldades residem, principalmente, na diferença de polaridade da matriz e da carga, dificultando sua mistura. Além da carga, outros componentes são incorporados à matriz no estado sólido, tornando o processo ainda mais complexo.

As propriedades finais de um artefato de borracha dependem, portanto, de um grande número de fatores, mas a presença da carga e o seu grau de dispersão exercem um efeito significativo sobre uma das mais importantes propriedades que vem a ser a resistência à tração.

Um desafio consiste no desenvolvimento de metodologias adequadas capazes de dispersar esta carga na dimensão nano, ou seja, intercalar e esfoliar a nanocarga e mantê-la assim durante todo o processamento.

Os resultados mostram dificuldades, mas também apontam as potencialidades do sistema aqui abordado. Os resultados alcançados com a adição da argila em emulsão à borracha natural escura levam a crer que existe um grande potencial em se utilizar a MMT como carga de reforço.

5 CONCLUSÃO

O efeito da presença da carga, avaliada por medidas de resistência à tração, pode ser constatado em quase todas as formulações, isto é, a medida que o teor de carga foi aumentado também houve aumento nos módulos de tensão. Bem como todas as curvas apresentam comportamento característico de borracha natural. A partir das trações pode-se inferir que o tratamento de ultrassom à emulsão da argila em água melhora o grau de delaminação da argila, mas o efeito final só é constatado para baixos teores de carga (5 phr). Constatou-se ainda que as amostras reforçadas com OMMT apresentam, como esperado, desempenho superior às amostras reforçadas com argila natural. Ao comparar o comportamento da blenda NR/ENR 75/25 com uma blenda NR/ENR 50/50, constatou que o desempenho da primeira é superior com ou sem carga.

A partir da análise termogravimétrica pode-se concluir que ocorreram perdas de argila durante a incorporação e processamento. As perdas não foram muito elevadas, exceto na amostra ENR15 20(13,5) phr MMT que perdeu cerca de 30% de carga, possivelmente por perdas durante a coagulação e lavagem pós epoxidação.

Comparando-se as composições a base de ENR15 com as blendas NR/ENR50 (75/25), composições nas quais o percentual de grupamentos epóxidos é similar, constata-se que o efeito da presença dos mesmos, frente à interação com a carga, é similar, ou até melhor nas blendas. Desta forma, pode-se concluir que a incorporação em emulsão, da forma como foi conduzida, não foi satisfatória, sendo mais favorável a incorporação da argila pelo estado fundido do que pela epoxidação em laboratório, visto que a epoxidação é mais trabalhosa e envolve uso de solventes e água para lavagem, gerando resíduos, enquanto no estado fundido não há geração de resíduos.

A partir das análises de DRX é possível concluir que se formaram estruturas intercaladas em todas as amostras analisadas, independentemente do método de incorporação ou da matriz, pois houve um aumento da distância interplanar da argila nas composições. No entanto as amostras ENR15 5(4,5) phr MMT US e NRe 5(4) phr MMT se destacam por apresentarem dois picos de difração, indicando a formação de estruturas intercaladas diferenciadas. Aqui se destaca o método de incorporação da argila em emulsão direto na câmara de mistura, pois alcança o maior distanciamento interplanar com MMT natural e sem a necessidade de epoxidação. Este resultado abre

a perspectiva de que esta é uma metodologia na qual deve-se continuar a investir porque envolve baixo consumo energético e é ecologicamente adequada.

A análise térmica mostra que, no caso das ENR15, a adição de argila aumentou a temperatura de degradação térmica, podendo ser um indicativo de aumento de estabilidade. Quanto às temperaturas de transição vítrea, não se observa alterações significativas em relação às amostras sem carga.

Os resultados do inchamento correlacionam-se com a densidade de reticulação, observando-se um Qred similar da amostra de NRe em relação a NR (PC) Branco e um Qred maior no caso das ENR15 e nas amostras com maiores teores de carga, concluindo-se que tanto os grupamentos epóxidos quanto a argila interagem com o sistema de vulcanização, diminuindo a eficiência da vulcanização.

Pode-se concluir, com estes resultados preliminares, que a incorporação da argila natural MMT em matrizes elastoméricas continua sendo um grande desafio, mas que metodologias podem ser desenvolvidas e a mesma se tornar, ao lado do negro de fumo e da sílica, uma carga atraente para o desenvolvimento de artefatos de borracha.

6 REFERÊNCIAS

- AKIBA, M.; HASHIM, A.S.; Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D412 - **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastics Elastomers**: Tension, West Conshohocken: ASTM, 2006.
- ARIFFIN, A. Et al. Mechanical, morphological, and thermal properties of polypropylene/kaolin composite. Part I. The effects of surface-treated kaolin and processing enhancement. **Journal of Applied Polymer Science**. 2008, 108, 3901.
- BISCHOFF, E. **Avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas obtidos por intercalação em solução**. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- BOKOBZA, L. The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 607-621, 2004.
- BRITO, K. J. S. **Nanocompósitos de borracha sbr com nanoargila Organicamente modificada**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- CANEVAROLO, S. V.; **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- CORAN, A.Y. **Vulcanization**. IN: Mark, J.E.; Erman, B.; Eirich, F. R. Science and Technology of Rubber, p. 321-365, 2005.
- DALL'ANTONIA, A. C. et al. Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaios Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 16, n. 3, p.239-245, 2006.
- ESCÓCIO, V. A. **Híbridos de Borracha Natural com Mica**. 2006. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798, 2004.

FAGUNDES, E. C. M. **Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS) / Enxofre na Vulcanização da Borracha Natural**. 1999. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 1999.

FARIA, T. D. M. **Adesivo de borracha termoplástica reforçado com nanoargila**. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2008.

GALIMBERTI, M. **Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

GIANNELIS, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 8, p. 29-35, 1996.

GUPTA, R. K.; KENNEL, E.; KIM, K.J. **Polymer Nanocomposites Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis**. Principles , Aplications and Problems. New York: Chapman & Hall 1995.286p

HEIDEMAN, G.; DATTA, R.N.; NOORDERMEER, J.W.M. Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 77, p. 512-541, 2004.

HEVEA TEC - "GEB - 1 - (Granulado Escuro Brasileiro Tipo 1) Ficha Técnica", Disponível em: http://www.heveatec.com.br/wp-content/uploads/2012/04/TecSpecs_PTBR.pdf. Acesso em 18 de junho de 2013.

JACOBI, M. M. et al. Study of the epoxidation of polydiene rubbers I - Influence of the Microstructure on the Epoxidation of SBR with Performic Acid. **Kautsch Gummi Kunstst**, v. 55, p. 590-595, 2004.

KARGER-KOCSIS, J.; WU, C. M. Thermoset Rubber/layered Silicate Nanocomposites. Status and Future Trends. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1083-1093, 2004.

KIM, Y.; WHITE, J. L. Modeling of polymer/clay nanocomposite formation. **Journal of Applied Polymer Science**, 2006, 101, 1657.

LAWTON, G. Chemistry and Industry, It's a Small World. **Chemistry and Industry**, v. 6, p.174, 2001.

LIANG, Y.R. et al. Pressure, the Critical Factor Governing Final Microstructures of Cured Rubber/clay Nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v.26, p. 926-931, 2005.

LORENZ, O.; PARKS, C. R.; The Crosslinking Efficiency of some Vulcanizing Agents in Natural Rubber. **Journal of Polymer Science**, p. 299-312, 1961.

LUCAS, E. F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.: **Caracterização de Polímeros**: Editora E-papers: Rio de Janeiro, 2001.

MAITI, M.; BHATTACHARYA, M.; BHOWMICK, A. K. Elastomer Nanocomposites. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 81, p. 384-469, 2008.

MARK, J.E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. San Diego: Academic Press, 2005.

NAYAK, S.; RANADE, A.; D'SOUZA, N. A. Exploring Soft Polypropylene Nanocomposites. **ANTEC Tech. Papers**, p. 3643-3647, 2003.

OLAD, A. Polymer/Clay Nanocomposites. **Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites**, Iran, p.113-138, 1994.

PAIVA, L. B. d.; MORALES, A. R.; DÍAS, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, p. 213-226, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. **A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites**. Progress in Polymer Science, v. 33, p.1119-1198, 2008.

RAMORINO, G. et al. Mechanical Reinforcement in Natural Rubber/organoclay Nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1206-1211, 2009.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**, V.28, 1539-1641, 2003.

ROCHA, T. L. A. C. **Influência da Modificação Química de Polidienos sobre suas Propriedades Finais**. 2003. 141 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre e Deutsches Institut Für Kautschuktechnologie (DIK) Hannover, Alemanha, 2003.

RODGERS, B. **Rubber Compounding: Chemistry and Applications**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 2004.

SADHU, S.; BHOWMICK, A.K. Morphology Study of Rubber Based Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy. **Journal of Materials Science**, V. 40, p. 1633-1642, 2005.

SILVA, A. L. S. **Influência do Processo de Incorporação de Argila sobre as Propriedades de Vulcanizados de Borracha Natural e Borracha Natural Epoxidada**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS - "CLOISITE® 20A - TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN". Disponível em:

http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf. Acesso em 20 de maio de 2013a.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS - "CLOISITE® NA+ - TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN". Disponível em:

http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%20Na+.pdf. Acesso em 20 de maio de 2013b.

TABSAN, N.; WIRASATE, S.; SUCHIVA, K. **Abrasion Behavior of Layered Silicate Reinforced Natural Rubber**. *Wear*, Bangkok, 2010. p. 394-404.

TEH, P.L. et al. Effects of Epoxidized Natural Rubber as a Compatibilizer in Melt Compounded Natural Rubber. *Organoclay Nanocomposites*. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2513-2521, 2004.

THOMAS, S.F.; POOLE P. W. Influence of Epoxidation on Viscoelastic Behavior of SBR and BR Melts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47, p. 1255, 1993.

TJONG, S.C. Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73-197, 2006.

VALADARES, L. F.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. Preparation of Natural Rubber/montmorillonite Nanocomposite in Aqueous Medium: Evidence for Polymer-platelet Adhesion. **Polymer**, Campinas, v. 47, p. 672-678, 2006.

VINOD, V.S.; VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B. Degradation Behavior of Natural Rubber/aluminium Powder Composites: Effect of Heat, Ozone and High Energy Radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, p. 405-412, out. 2002.

WU, Y.P. et al. Rubber-pristine Clay Nanocomposites Prepared by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1195-1202, 2005.

ZEHETMEYER, G. **Nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita: avaliação das propriedades e sua aplicação como embalagem de alimentos**. 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.