



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

INFLUÊNCIA DE NANOCARGAS NA DEGRADAÇÃO DE ARTEFATOS DE
BORRACHA NATURAL

Clarissa Cansi Scharnesky

00158967

Professora Orientadora:

Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Dezembro de 2013

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta de muitas pessoas. Manifesto minha gratidão a elas e de forma particular:

A todos os colegas do LAPOL, e, em especial, à Larissa S. Montagna por todas as orientações e auxílios; ao Bruno Vicari pelo auxílio com as minhas amostras; às meninas da análise térmica por todos os ensaios e à Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, minha eterna orientadora, pela paciência, auxílio e dedicação;

Ao LDSM pelas análises de FTIR e MEV, em especial ao Sidnei Luiz Pedrotti Júnior.

Ao LACER pelas análises de Ângulo de Contato e de DRX, especialmente à Prof. Dra. Annelise Kopp Alves e ao Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi.

À Vanda Ribeiro, por toda sua dedicação para a realização do ensaio mecânico de tração de todas as amostras.

Principalmente, à minha mãe, que, com sabedoria soube me dar força, carinho e apoio em todos os momentos, e que cuidou para que eu não perdesse as plaquinhas de identificação das minhas amostras de envelhecimento natural.

E, finalmente, mas não menos importante, ao meu pai, que cedeu seu espaço de trabalho e matéria-prima e compartilhou comigo seu conhecimento e experiência prática que foram fundamentais desde a formulação até a fabricação das amostras.

RESUMO

A borracha natural possui propriedades únicas e, por isso, é amplamente utilizada. Porém, após ser processada e vulcanizada, possui um longo tempo de decomposição. Um dos grandes desafios para a ciência de polímeros, é o desenvolvimento de técnicas e de formulações que permitam a degradação mais rápida desses materiais, especialmente dos produtos de vida útil curta. Diante disso, diversas pesquisas da literatura vêm incorporando cargas nas suas formulações de polímeros, sendo constatado aumento nas propriedades mecânicas e, por outro lado, modificação do tempo de degradabilidade dos produtos obtidos. Assim, nesse trabalho, foi investigado o efeito das nanoargilas Cloisite Na⁺ e Cloisite 20A e do Dióxido de Titânio na degradação de artefatos de borracha natural vulcanizados, através do envelhecimento natural (intemperismo ambiental de Porto Alegre e compostagem) e acelerado em estufa. Os corpos de prova, antes e após envelhecimento, foram caracterizados por ensaios físico-químicos e mecânicos. Resultados das análises de DRX mostraram que, através do método utilizado para a incorporação das nanoargilas à borracha seca, obteve-se um nanocompósito intercalado. Já para o látex, a ação das nanoargilas ficou restrita ao de uma carga, pois não houve alteração na distância interlamelar das nanoargilas. Resultados da análise visual e análises colorimétricas mostraram que houve aumento na degradação das amostras aditivadas, e essas mostraram diminuição na resistência à tração, confirmando os resultados dos ensaios físicos. Através da análise de imagens obtidas por MEV, podem-se perceber as mudanças sofridas pela superfície das amostras, constatando-se maior deterioração nas amostras aditivadas com as nanoargilas. Análises por FTIR-ATR mostraram aumento significativo de espécies oxigenadas nas amostras aditivadas após a degradação se comparadas com as amostras não aditivadas. Resultados dos valores de energia superficial das amostras, obtidos pela análise de ângulo de contato, confirmam o resultado do FTIR-ATR. Esses resultados mostram que as amostras aditivadas com a nanoargila Cloisite Na⁺ apresentaram maior degradação ao intemperismo natural.

TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS NOS RESPECTIVOS ANAIS

- Participação no 5º Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos, realizado nos dias 22 a 24 de maio de 2013, na cidade de Lima, Peru, com a apresentação oral da pesquisa de minha autoria, juntamente com a Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, “Borracha Natural Ambientalmente Degradável: Alternativa para Resíduos de Luvas de Látex”.
- Participação no 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, realizado nos dias 04 à 08 de novembro de 2012, na cidade de Joinville, SC, com a apresentação em pôster da pesquisa de minha autoria, juntamente com a Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, “Estudo da Degradação ao intemperismo de Borracha Natural aditivada com Nanocargas”.
- Participação na XX Jornada de Jovens Pesquisadores da AUGM, realizado nos dias 03 a 05 de outubro de 2012, na cidade de Curitiba, PR, com a apresentação em pôster da pesquisa de minha autoria, juntamente com a Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana e com Bruno Vicari, “Desenvolvimento de Látex de Borracha Natural Ambientalmente Degradável”.
- Participação na 7th Modest Conference, realizada nos dias 2 a 6 de setembro de 2012, na cidade de Praga, República Tcheca, com a apresentação em pôster da pesquisa de minha autoria, juntamente com a Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana e Larissa S. Montagna, “Influence of inorganic fillers in natural ageing of natural rubber (NR) samples”.
- Participação no 3º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, realizado nos dias 25 a 27 de abril de 2012, na cidade de Bento Gonçalves, RS, com a apresentação em pôster da pesquisa de minha autoria, juntamente com a Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, “Estudo da Degradação de Artefatos de Borracha Natural”.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
OBJETIVOS.....	9
1. CONCEITOS BÁSICOS DA BORRACHA NATURAL.....	10
1.1. Processos de vulcanização da borracha natural	12
2. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DA BORRACHA NATURAL	17
2.1. Aditivação visando à aceleração da degradação.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Fabricação das amostras de borracha seca.....	23
3.1.1. Formulação	23
3.1.2. Mistura	24
3.1.3. Definição do tempo de cura do composto	27
3.1.4. Moldagem por compressão	27
3.2. Fabricação das amostras de látex de borracha natural	29
3.2.1. Formulação	30
3.2.2. Mistura	30
3.2.3. Processo de imersão (dipping).....	31
3.3. Envelhecimento ao intemperismo natural.....	32
3.4. Envelhecimento acelerado em estufa.....	33
3.5. Envelhecimento por compostagem	34
3.6. Ensaio de resistência à tração	35
3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.8. Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR).....	36
3.9. Análises termogravimétricas (TGA).....	37
3.10. Análises de difração de raios-X (DRX)	38

3.11. Ângulo de contato	38
3.12. Análises colorimétricas.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Ensaio de envelhecimento	44
4.1.1. Envelhecimento ao intemperismo.....	44
4.1.2. Envelhecimento acelerado em estufa.....	46
4.1.3. Envelhecimento natural.....	48
4.2. Ensaio de resistência à tração	53
4.3. Análises visuais e colorimétricas	54
4.4. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.5. Análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR).....	62
4.6. Análises de difração de raios-X (DRX)	70
4.7. Análises termogravimétricas (TGA).....	72
4.8. Análises de ângulo de contato	78
CONCLUSÃO	82
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

INTRODUÇÃO

A borracha natural (NR), tanto na sua forma seca quanto na forma de látex, é um material amplamente utilizado, sendo que, no consumo mundial de borracha, cerca de 40% é natural, possuindo destaque entre os polímeros convencionais por ser oriundo de uma fonte renovável. A indústria do látex de borracha natural tem sofrido grande expansão ao longo dos anos a fim de suprir a demanda mundial. Porém, devido às rígidas especificações para esses produtos, cerca de 15% são rejeitados e criam um grande problema de descarte para a indústria da borracha, devido a dificuldade do reuso pós-vulcanização. (1)

Nos últimos 43 anos, o consumo mundial de borracha natural, principalmente na forma de látex, têm crescido em média de 4,2% ao ano, sendo que, em 2011, o consumo atingiu 498 mil toneladas e 47% foi destinado a produtos descartáveis. A principal força motriz da taxa de rapidez de crescimento nos últimos anos foram, e ainda são, a ameaça da AIDS e a consequente conscientização da necessidade de proteção, refletida, desde meados da década de 1980, no aumento da demanda por luvas médicas e preservativos. As luvas foram a principal razão para a captação do látex nos últimos vinte anos e ainda possui papel líder entre os produtos de látex. Mas, a gama de produtos à base de borracha natural é ampla e variada e engloba diversas áreas. (2,3,4)

O tempo de decomposição do látex de borracha natural é de, aproximadamente, 20 anos e o da borracha seca (sólida) em torno de 80 anos. Já as borrachas sintéticas possuem tempo indetermindado para sua decomposição. Assim, percebe-se que a borracha natural possui maior facilidade à degradação, se comparada aos polímeros sintéticos, porém, gera-se um significativo volume de resíduos devido a sua larga utilização em produtos descartáveis. Por exemplo, ampla utilização de luvas de látex, especialmente no setor de saúde e de segurança laboratorial. Cabe destacar a problemática relacionada ao descarte desses resíduos que, infelizmente, não podem ser reciclados por processos convencionais e nem esterelizados para reuso. Isso devido às características do material e à legislação, a

qual determina que a possibilidade de reciclagem do material depende do seu uso anterior e posterior. (5,6)

Dessa maneira, boa parte desses resíduos é direcionada à aterros controlados ou é incinerada, mas a realidade nem sempre é essa. Segundo dados do IBGE (2011), mais de 42% dos municípios brasileiros não possuem destinação adequada para os resíduos hospitalares. Com relação ao lixo doméstico, mais de 70% do lixo brasileiro é depositado em lixões a céu aberto, sem controle algum. Diante disso, uma das alternativas para a destinação final desses resíduos é torná-los ambientalmente degradáveis, isto é, procurar acelerar o seu processo de decomposição em condições abióticas e bióticas. (7)

Diversas pesquisas apontam que a incorporação de nanocargas em polímeros provoca aumento das propriedades mecânicas, mas também proporciona um efeito catalítico na degradação foto-oxidativa de elastômeros e polímeros aditivados. Já outras pesquisas afirmam que as nanocargas, especificamente as nanoargilas, agem como retardantes da degradação, devido ao aumento das propriedades de barreira a gases.

Diante disso, este trabalho focou-se no estudo e no desenvolvimento de formulações de elastômeros de borracha natural que possuam uma degradação mais rápida no pós-consumo. Para tanto, foi investigado o efeito da presença do dióxido de titânio (TiO_2) na fase anatase e das nanoargilas Cloisite Na^+ e Cloisite 20A no nível de degradação de amostras de borracha natural vulcanizadas fabricadas com borracha seca e látex.

A fim de simular diversos modos de degradação, as amostras foram submetidas ao envelhecimento natural (solo), ao envelhecimento por intemperismo e ao envelhecimento em estufa. As amostras, antes e após envelhecimento, foram caracterizadas a fim de constatar a influência das cargas na degradação das amostras.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de formulações de borracha natural que apresentassem degradação mais rápida no pós-consumo, direcionadas a artefatos de borracha com tempo de vida de prateleira curta (descartáveis).

Como objetivo secundário, buscou-se estudar o comportamento das formulações de borracha natural seca e de látex em face de diversos meios de degradação, tais como exposição em estufa, exposição ao intemperismo e exposição ao solo, identificando as mudanças sofridas pelas amostras através de perda de massa, análises visuais, colorimétricas, tensão superficial, análises térmicas e espectroscopia de infravermelho.

1. CONCEITOS BÁSICOS DA BORRACHA NATURAL

A borracha natural (NR) provém do produto primário da coagulação da seiva de determinadas árvores, sendo a seringueira (*Hevea brasiliensis*) a maior fonte produtora. Essa seiva é chamada de látex e a composição é bastante variável, visto que se trata de um produto natural, mas tipicamente, pode-se considerar a composição seguinte: (8)

Tabela 1 -Composição típica do látex de borracha natural (9)

Total de sólidos	≈36%
Substâncias proteicas	1-1,5%
Substâncias resinosas	1-1,5%
Cinzas	< 1%
Açúcares	1%
Água	≈60%

A borracha natural é constituída basicamente de unidades estruturais do tipo poli (cis-1,4-isopreno), como pode ser visto na Figura 1, a seguir: (10)

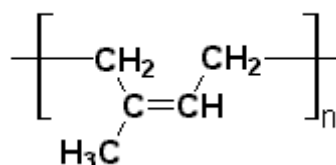


Figura 1 - Monômero do poli(cis-1,4-isopreno).

Boa parte das substâncias não borrachosas que são solúveis em água são removidas durante os processos de beneficiamento do látex. Cabe salientar que os constituintes que não fazem parte da borracha em si também influenciarão nos métodos de beneficiamento, na vulcanização e nas características finais dos artefatos produzidos com a borracha. Por exemplo, os fosfolipídeos e algumas proteínas são aceleradores naturais, ácidos graxos são ativadores e os tocotrinóis,

presentes nos lipídeos, são antioxidantes naturais. Uma alta quantidade de proteínas irá aumentar a resistência ao rasgamento do produto final. (9, 11)

Conforme a escolha do tratamento do látex pós-coleta, a borracha natural pode ser encontrada em duas formas diferentes, conforme Figura 2, considerando-se a forma física e o processamento: sólida (chamada de borracha) e em dispersão coloidal (látex). (12)

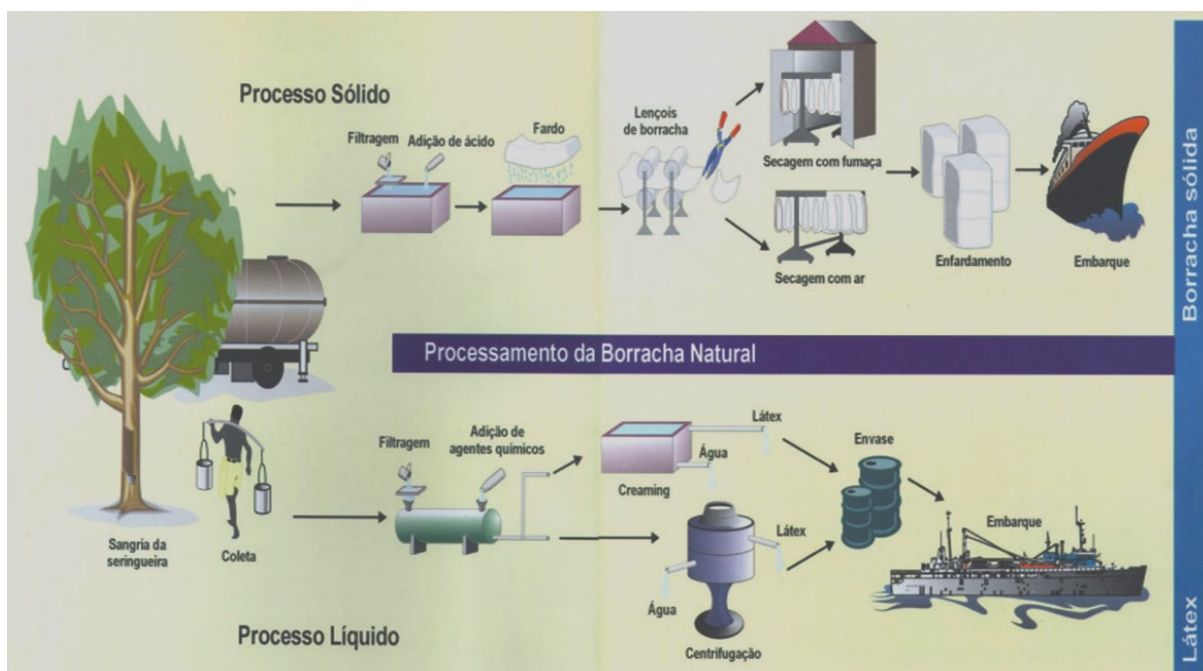


Figura 2 – Etapas do beneficiamento da borracha natural sólida e do látex. (13)

A borracha sólida é obtida a partir da coagulação do látex. Após o processo de coagulação, o látex é submetido a processos de separação da água residual por diversos meios cujo objetivo é obter uma borracha mais seca possível. Após essa etapa, podem-se obter lâminas de borracha seca ou blocos agregados. As lâminas são passadas por moinhos crepadores a fim de aumentar a área superficial, facilitando ainda mais a secagem do material. Em seguida, as lâminas crepadas e secas são embaladas e estão prontas para o uso como matéria-prima. Dentre os artefatos produzidos a partir da borracha seca, destacam-se pneus, copos de borracha para freios hidráulicos, retentores, anéis de vedação, correias de transmissão, correias transportadoras, mangueiras e catéteres. (11, 14)

O látex é uma dispersão coloidal aquosa, bastante fluida, com aspecto semelhante ao leite, podendo possuir concentrações elevadas de polímero disperso.

A produção de látex diferencia-se da de borracha sólida logo após a etapa da coleta do látex. Após essa etapa comum aos dois tipos de borracha, o látex sofre uma filtragem para retirada de grumos e impurezas e produtos químicos são adicionados (como a amônia gasosa que previne a putrefação e garante estabilidade). Após, o látex sofre um processo de concentração para eliminar o excesso de água o qual pode ser realizado por centrifugação ou por creaming (processo pela adição de produtos químicos). (12,15)

Uma das características mais interessantes do látex é que, ao se retirar a água lentamente através de evaporação, as partículas se aproximam e se unem originando partículas maiores. Por outro lado, se a remoção da água é feita rapidamente, haverá a formação de uma película na superfície que é impermeável à água e, portanto, não se reverte ao se adicionar a água novamente. Isso causa dificuldades quando se deseja secar camadas espessas de látex e limita as suas aplicações a produtos de películas delgadas (películas de pinturas, películas adesivas, produtos obtidos por imersão). Dos artefatos produzidos a partir do látex destacam-se: luvas domésticas, luvas cirúrgicas, preservativos e bexigas. (12)

1.1. Processos de Vulcanização da Borracha Natural

O processo de vulcanização da borracha consiste em promover ligações químicas intermoleculares, ou seja, ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas, de uma forma tridimensional. (14)

A borracha natural é constituída de uma cadeia de hidrocarbonetos, conforme anteriormente apresentado na Figura 1. Para cada unidade monomérica têm-se sítios ativos propícios para ligações sulfídicas, nesse caso será o carbono do grupo CH_2 adjacente ao carbono terciário. Quando se submete uma mistura de borracha natural com enxofre à ação do calor, os átomos de enxofre estabelecem, mediante ligações do tipo covalente, pontes de enxofre entre as cadeias moleculares, formando-se uma rede tridimensional (como pode ser visto na Figura 3). Sendo assim, o enxofre possui a função de agente de vulcanização. (16, 17)

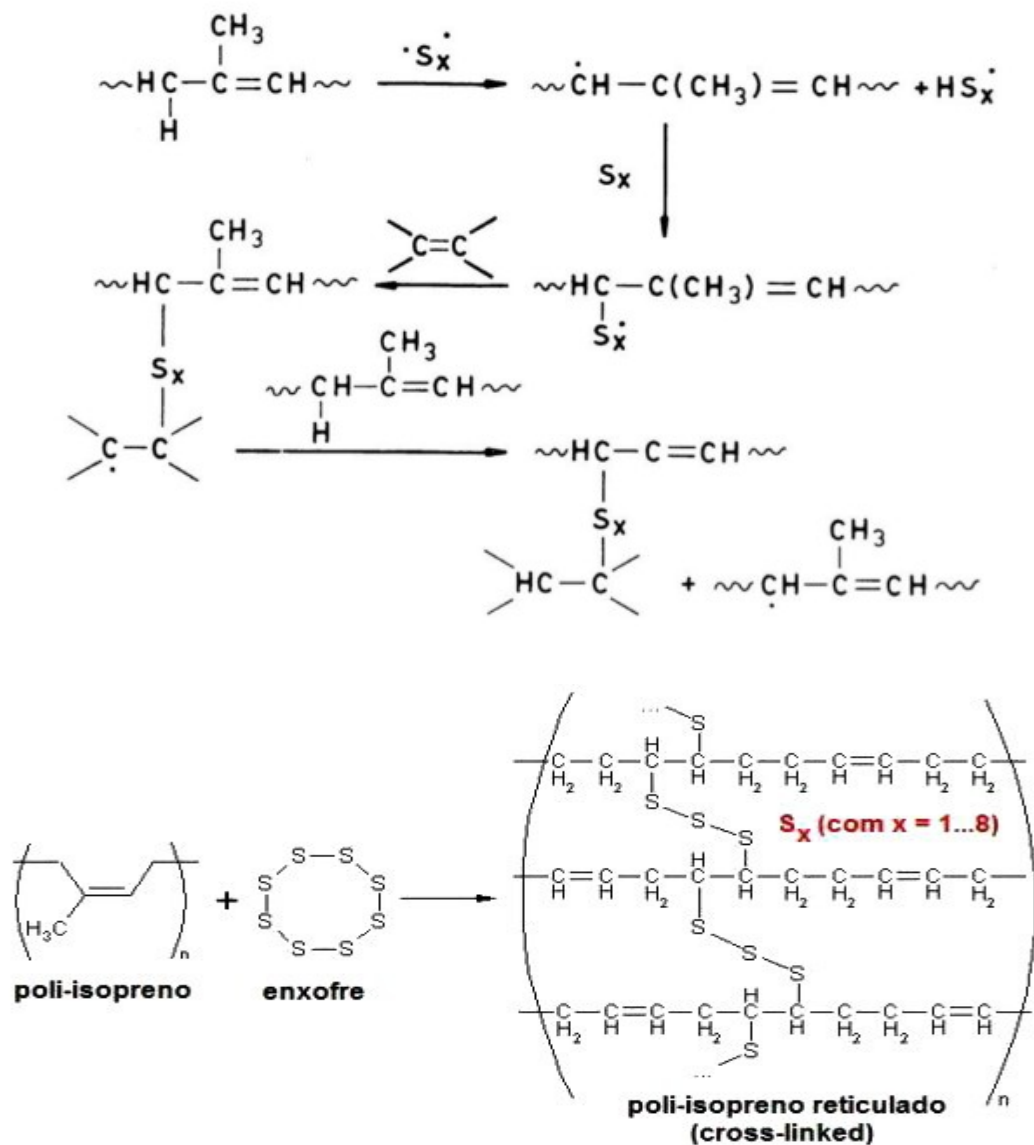


Figura 3 – Representação do processo de vulcanização da borracha natural.

Fisicamente, antes da vulcanização, as moléculas da borracha podiam deslocar-se livremente e, quanto mais elevada fosse a temperatura, mais facilmente seria esse movimento. Se a borracha fosse deformada, esta permaneceria, assim mesmo que a força que tivesse provocado essa deformação cessasse. Após o processo de vulcanização, as cadeias moleculares não podem mais se deslocar com a mesma liberdade, pois as ligações estabelecidas pelos átomos de enxofre restringiram esses movimentos. A borracha pode deformar-se, formando um ordenamento molecular em suas cadeias na direção da aplicação da força. Porém, após a cessação da deformação, a peça tenderá a retomar o seu estado inicial, como pode ser visto na Figura 4. (16)

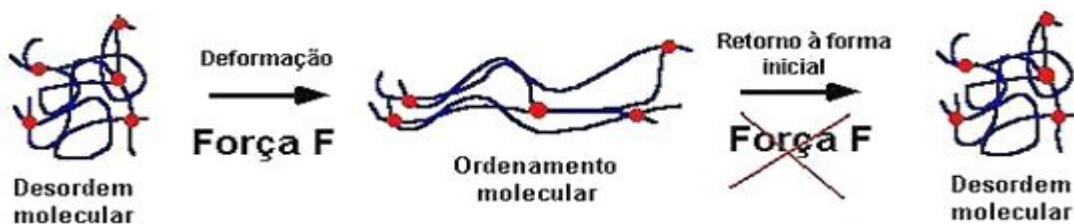


Figura 4 – Comportamento perante a deformação de uma borracha vulcanizada.

Esse processo permite grandes transformações nas propriedades do polímero, as quais concedem ao produto acabado melhores propriedades. Dessa maneira, a vulcanização faz com que as propriedades plásticas sejam transformadas em propriedades elásticas, como pode ser visto através da diminuição da solubilidade e da alongação, enquanto que a resistência à tração na ruptura aumenta. Mas é esse estado elástico de alta reversibilidade, que é de fato, uma das mais importantes características da borracha natural vulcanizada. (9,18)

Para proceder com a vulcanização, o enxofre é utilizado em conjunto com outros agentes, tornando o mecanismo mais complexo. Tipicamente, um sistema de vulcanização acelerada da borracha natural envolve quatro componentes: enxofre, acelerador, ativador e um ácido graxo. (9, 19)

O enxofre é o agente de vulcanização mais comum e o mais empregado na vulcanização de elastômeros insaturados. Porém, a vulcanização da borracha utilizando apenas o calor e o enxofre como agentes de vulcanização é lenta, mesmo a elevadas temperaturas, necessitando de grandes períodos de vulcanização. Nessas condições, a reticulação não é eficiente e o tempo de uma vulcanização usando somente oito partes de enxofre “por cem partes de borracha” (phr) (em uma temperatura de 140°C) é de cerca de 5 horas. Esse tempo pode ser reduzido para 3 horas com a utilização de óxido de zinco e em torno de 1 a 3 minutos com o uso de aceleradores. (14,18)

O óxido de zinco e o ácido esteárico (estearina) são os ativadores mais antigos usados na indústria da borracha. Como próprio nome já sugere, os ativadores irão estimular o sistema de aceleração e aumentar sua eficácia. A mistura entre o óxido e o ácido forma um sal de zinco. Esse sal de zinco será um doador de íons de zinco que são solúveis na borracha e facilita o processo de reticulação. (10, 20, 21)

Os aceleradores permitem controlar o tempo e/ou a temperatura requerida para a vulcanização. Eles podem ser classificados pela composição química (orgânicos ou inorgânicos, ácidos ou básicos) ou pela velocidade de vulcanização (lenta, média, rápida e ultrarrápida). A classificação mais comum é pela estrutura química e aplicação na indústria da borracha, como pode ser visto na Tabela 2. (20)

Tabela 2 -Classificação de aceleradores segundo ASTM D4818.

CLASSIFICAÇÃO	EXEMPLO TÍPICO	VELOCIDADE DE VULCANIZAÇÃO
Sulfenamidas	N.ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida (CBS)	Rápida, mas com ação retardada
Tiazóis	2-mercaptobenzotiazol (MBT) e dissulfeto de benzotiazol (MBTS)	Média
Guanidinas	Difenilguanidina (DPG)	Lenta
Ditiocarbamatos	Dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC)	Muito rápida
Tiurans (dissulfetos)	Dissulfureto de tetrametiltiuram (TMTD)	Muito rápida
Tiurans (outros)	Monosulfureto de dipentametileno tiuram (DPTM)	Muito rápida

Em relação a sua funcionalidade no composto da borracha, os aceleradores são classificados em duas grandes categorias: primários (as sulfanamidas e os benzotiazóis) e secundários (as guanidinas, os tiurames e os ditiocarbamatos). (19)

Os tiazóis podem ser usados compondo um sistema simples, em que eles atuarão com atividade suficiente para produzir uma vulcanização satisfatória. Pode-se optar por um sistema de dois ou mais aceleradores, sendo um primário e outro secundário, sendo que esse último será em menor quantidade. Dessa maneira, o efeito dos dois aceleradores em conjunto é geralmente superior ao de cada um separadamente. Um exemplo desse sistema é a utilização do MBTS como acelerador primário e da DPG como secundário. Outra opção é a utilização de um sistema com aceleradores de ação retardada, do tipo sulfenamida, pois proporciona bastante segurança nas temperaturas normais de processamento (mastigação, mistura) e vulcanizam rapidamente quando atingirem a temperatura de vulcanização. (10)

Esse processo térmico convencional de vulcanização da borracha pode ser aplicado tanto para a borracha seca quanto para o látex, visto que eles são constituídos do mesmo polímero. A vulcanização de ambos requer a adição dos mesmos ingredientes fundamentais, porém, face à natureza coloidal do látex, outros ingredientes específicos de processamento tornam-se necessários, como estabilizantes, umectantes, gelificantes, coagulantes. (14)

Os agentes de dispersão são importantes para evitar que as partículas de borracha do látex se aglomerem, formando uma fase separada. Em presença do agente de dispersão, as partículas de borracha permanecem finamente dispersas. Esses agentes são normalmente eletrólitos que separam as partículas que possuem cargas semelhantes. (15)

Os estabilizantes são utilizados para preservar a integridade do látex, impedindo-o de coagular. Eles irão provocar a manutenção da suspensão do látex, através da adição de amônia, soda cáustica ou sais alcalinos, como por exemplo. Já o hidróxido de potássio e a trietanolamina agem simultaneamente como agente de dispersão e estabilizador de pH. O pH da suspensão deve ser mantido acima de nove. (15)

Ainda relacionado à formulação, para proceder com o processamento e preparo da borracha seca, é necessária a adição de plastificantes que atuam sobre os elastômeros devido a sua capacidade de solvente e de inchamento. Os plastificantes primários ou verdadeiros atuam como solventes e são compatíveis em qualquer proporção. Já os secundários reduzem o coeficiente de atrito e facilmente exsudam. Os plastificantes irão regular a consistência da mistura, deixando-a mais homogênea e facilitando a incorporação dos componentes da formulação durante o processo de mistura. Os plastificantes ainda irão auxiliar na obtenção de produtos vulcanizados de dureza mais baixa, mesmo na presença de cargas (negros de fumo ou cargas brancas). Os plastificantes podem ser de origem mineral, como óleos parafínicos, naftênicos e aromáticos; de ceras derivadas de petróleo, como petrolados, parafinas e vaselinas; de resinas, como breu e seus derivados, de resinas fenólicas; e de sintéticos, como Di Butil Ftalato (DBP). (21)

2. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

A degradação ou o envelhecimento de um artefato de borracha natural pode ser provocado por inúmeros fatores. Na maioria dos casos, essa degradação é causada pelas próprias condições ambientais às quais se expõe o produto: ação do calor, da luz, do ozônio, da umidade, de agentes químicos e biológicos e mesmo a ação mecânica provocada pelo uso da peça. Essa exposição ao ambiente irá fornecer energia que, se for superior à energia de ligação do polímero, provocará a cisão (*lisis* em grego) das cadeias ou o rompimento de uma ligação química. De acordo com a fonte dessa energia, o processo de cisão será denominado luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise). (22, 23)

A fotólise (*foto + lisis*) é o rompimento das ligações químicas do polímero por meio de uma reação fotoquímica causada pela absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica. Já a termólise (*termo + lisis*) consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da existência de defeitos originados da polimerização, etc. Dependerá também da forma como essa energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente. (23)

Qualquer que seja a forma da degradação ou a sua classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação estará sempre relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou na cadeia lateral. Esse rompimento irá gerar espécies reativas que são, na maioria dos casos, radicais livres que serão responsáveis pela propagação do processo. (24)

Segundo Crabtree e Malm, a causa mais importante da degradação de borrachas é a oxidação causada pelo oxigênio atmosférico. O oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Visto que ele possui dois elétrons desemparelhados em sua camada mais externa, se comporta como um di-radical. Assim, o oxigênio pode reagir facilmente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila. (24 - 27)

A oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico, ou seja, é autorregenerativa progressiva, mantendo um ciclo fechado e ocorrendo em três etapas: iniciação, propagação e terminação. (28)

A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica, contaminações geradas no processo de polimerização, da ação do calor e da luz, todos em presença de oxigênio. A reação será iniciada a partir de uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral para que se forme um macrorradical alquila. Este radical alquila reage com o oxigênio, formando o primeiro radical peroxila. (22, 26)

Os polímeros com ligações duplas C=C ao longo da cadeia principal, como o poli(cis-1,4-isopreno), que, mesmo após a reticulação com enxofre, permanecem com um significativo grau de insaturações em suas cadeias principais, sendo que essas insaturações podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto oxidação. A presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente, como no caso dos defeitos presentes nas cadeias das poliolefinas. Esses polímeros são pouco estáveis devido à presença desta insaturação, a cada quatro átomos de carbono na cadeia polimérica principal. A reação de formação dos radicais livres e sua reação com o oxigênio são mostradas na Figura 5. Inicialmente, ocorre a quebra da ligação C-H do grupo metilênico adjacente à ligação dupla C=C, com a formação de um radical alila que reagirá com o oxigênio formando um radical peroxila. Uma vez formado o radical peroxila inicial, a reação se propagará formando os produtos usuais da oxidação: grupos carbonila, carboxila, álcoois, etc. (15, 22, 26)

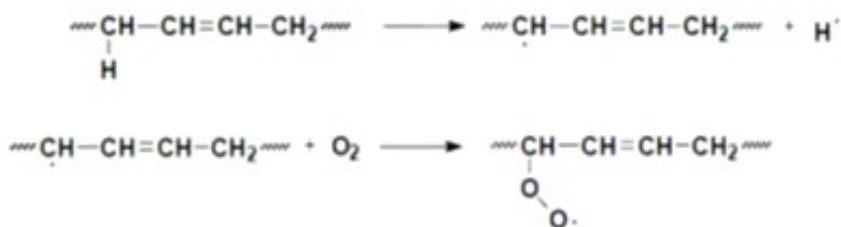


Figura 5 - Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxila.

Na etapa de propagação, o macrorradical peroxila reagirá com outra cadeia ou com outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio,

formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. Visto que a energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa, esse pode se decompor a temperatura ambiente. Essa decomposição forma dois radicais, um alcoxila e uma hidroxila ($R'OOH \rightarrow R'O. + .OH$). O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila. (26)

A terminação ou interrupção do ciclo auto-catalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. (26)

Segundo Commereuc e Lacost, os materiais elastoméricos são sensíveis especialmente à degradação oxidativa. A presença de insaturações (ligações duplas) aumenta a afinidade do elastômero por oxigênio, e, visto que a maioria das borrachas possui ligações duplas em sua estrutura, elas são susceptíveis a esse tipo de ataque. Ainda, o aumento da temperatura e a absorção de luz solar aumentam a taxa de degradação por oxidação. Estudos de fotodegradação do composto vulcanizado de cis-1,4 poliisopreno com enxofre demonstraram sua degradação na faixa da luz visível (>430nm). (25, 27)

Por outro lado, o fato de vulcanizar o elastômero diminui a degradação, devido à presença de pontes de enxofre que reduzem a acessibilidade aos locais de clivagem. (25)

A oxidação de um elastômero insaturado é um processo catalisado por radicais livres. Portanto, o processo de oxidação da borracha natural normalmente é iniciado por efeito de radiação ultravioleta. Essa oxidação é favorecida no processo mecânico de mistura dos componentes da formulação, na qual ocorre cisão homolítica do cis-1,4 poliisopreno e formará radicais alílicos a partir da cadeia principal. Já na exposição do artefato à luz solar, ocorre um processo de oxidação foto iniciada, no qual há também a formação de radicais alílicos secundários e terciários. (22)

Martins citou, em seu trabalho, que a degradação térmica da borracha natural leva à formação de produtos de baixa massa molecular. O autor evidenciou

que, quanto ao mecanismo de propagação, a reação térmica é semelhante à fotodegradação. Foi observada a formação de ligações C-O de álcool, éter e de C=O de grupos carbonila. Em condições mais severas, foi observada a formação significativa de grupos carboxila. Foi registrado o aumento de ligações do tipo C-O e o decaimento do percentual atômico de carbono, na superfície, em função do tempo de exposição. Martins concluiu que a absorção de oxigênio é mais pronunciada na condição fototermodegradativa em comparação à condição termodegradativa. (22)

Inicialmente, na degradação térmica da borracha natural, há a formação de macrorradicais alílicos (P-) que podem reagir com oxigênio (O₂) e formar peroxiradicais (POO). Estes, por sua vez, reagem com macromoléculas do elastômero, pois abstraem hidrogênio e formam hidroperóxido (POOH) e outro macrorradical alílico, o que sugere a autocatálise do processo de degradação térmica, assim como já foi citado para o processo de oxidação. (22)

Cabe ainda citar a biodegradação de polímeros que ocorre quando o material é usado, como nutriente, por um determinado conjunto de microorganismos (bactérias, fungos ou algas) os quais existem no meio ambiente onde o material vai ser degradado. Diversos microorganismos possuem a capacidade de degradar a borracha natural, mesmo que ela já esteja reticulada. Por exemplo, a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* tem a capacidade de produzir buracos em um filme polimérico, indicando que o mesmo foi utilizado como fonte de carbono e energia. (25, 26)

2.1. Aditivção visando à aceleração da degradação

Diversas pesquisas apontam que a incorporação de nanocargas em polímeros provoca aumento das propriedades mecânicas, mas também proporciona um efeito catalítico na degradação foto-oxidativa de elastômeros e polímeros com elas aditivados (25 - 29).

Segundo Kumanayaka, cargas inorgânicas são frequentemente adicionadas ao polietileno para formar compósitos ou nanocompósitos cuja função das cargas é de aumentar as propriedades mecânicas. Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais nos quais argilas lamelares em escala nanométrica são dispersas em

uma matriz polimérica. Em estudos recentes sobre a degradação do polietileno foi constatado que esses nanocompósitos de polietileno possuem uma taxa de degradação superior às amostras de polietileno puro. (28, 29)

Tidjani descobriu que a degradação foto-oxidativa dos nanocompósitos de polipropileno é superior àquela do polipropileno puro. Resultados similares foram reportados por Qin. Eles propuseram um mecanismo no qual a potencialização da degradação é causada pelos sítios ácidos criados na superfície da argila por meio da decomposição térmica dos íons de amônio presentes na argila. (30, 31, 32)

A influência da argila na foto-oxidação dos polímeros pode ser mais precisamente explicada considerando a decomposição de íons alquil amônio presentes nas argilas organicamente modificadas, de acordo com o mecanismo de Hofmann: (32)



Como resultado dessa reação, aminas terciárias, olefinas e sítios ácidos são formados entre as camadas de argila. As olefinas e os sítios ácidos tendem a acelerar a formação de radicais livres que favorecem a foto-degradação (30).

Por outro lado, Pandey concluiu, em seus estudos, que a argila afeta os mecanismos de foto-oxidação devido tanto pela produção quanto pelo impedimento da formação de alguns produtos de oxidação (33).

Zhu e Wool estudaram a utilização de nanoargilas montmoriloníticas nas suas formulações de elastômeros, e constataram aumento das propriedades mecânicas, tal como diminuição no tempo de biodegradação dos produtos obtidos. Segundo esses autores, a perda de peso foi maior nas amostras aditivadas com nanoargilas do que nas amostras puras, mas foi observado que a degradação não foi proporcional ao teor de argila. As amostras carregadas com 3% de argila mostraram resultados bastante satisfatórios e muito semelhantes ao das que continham 10% de argila. (34)

Há autores que confirmam as conclusões de Zhu e Wool, nas quais as nanoargilas possuem um efeito catalítico na biodegradação de diferentes polímeros. Já outros autores afirmam que essas nanoargilas retardam a degradação, devido ao efeito do aumento das propriedades de barreira a gases desses materiais. (26, 35)

Há trabalhos que relatam o uso de dióxido de titânio na fase cristalina anatase a fim de aumentar a degradação foto-oxidativa de polímeros. Escolheu-se a fase anatase por ela possuir maior área superficial, alta cristalinidade e cristalitos em escala nanométrica. Esses fatores contribuem para uma atividade foto-catalítica maior, se comparada às demais fases cristalinas, rutilo e brookita. Em consequência disso, a superfície do material possui maior propensão a absorver a luz UV, favorecendo a produção de espécies O_2^- , O^- e de radicais hidroxila, $\bullet OH$, que desempenham papéis importantes nas reações foto-catalíticas ($OH\bullet$). (36)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, utilizou-se borracha natural em sua forma seca e na forma de látex. A fim de detalhar melhor a obtenção, envelhecimento e caracterização das amostras utilizadas nesse trabalho, foram descritos os processos de fabricação separadamente, conforme o estado físico da borracha.

3.1. Fabricação das amostras de borracha seca

A fabricação das amostras de borracha seca é um processo laborioso e requer maquinário pesado. Esse processo envolveu desde a definição da formulação, passando pelo processo de mistura das matérias-primas, definição dos parâmetros de moldagem e a moldagem propriamente dita. Essas etapas são descritas detalhadamente a seguir.

3.1.1. Formulação

A formulação, utilizada nesse trabalho, baseou-se em formulações básicas utilizadas pela indústria, nos componentes disponíveis no local e na formulação 1A da norma ASTM D3184 – 11. Optou-se pela não adição de cargas. A formulação referente à amostra NR Pura pode ser vista na Tabela 3 - a seguir. As outras três amostras, foram adicionadas 1phr de nanocargas, como pode ser visto na Tabela 4 - . A pesagem dos componentes da fórmula foi realizada individualmente em uma balança mecânica da marca C.A.M, modelo 2004. (37-39)

Ainda em relação à formulação, cabe destacar que as duas nanoargilas utilizadas nesse trabalho são montmoriloníticas, mas a nanoargila Cloisite 20A possui um modificador orgânico com a função de transformá-la de argila hidrofílica para argila organofílica, aumentando assim sua compatibilidade com polímeros e

elastômeros. A nanoargila Cloisite 20A é modificada com um sal quaternário de amônia, enquanto que a Cloisite Na⁺ é uma argila montmorilonítica natural (34).

Tabela 3 - Componentes da formulação da amostra NR Pura.

COMPONENTE	FUNÇÃO	FORNECEDOR	PHR
Borracha Natural	Elastômero	Usina Prabor - TSNR - GEB-1 (Granulado Escuro Brasileiro tipo 1)	100,00
Óxido de Zinco	Agente de Vulcanização	Votorantim - ZnO/BO	5,00
Enxofre Duplamente Ventilado	Agente de Vulcanização	RCN – Cya Rubber	2,00
Ácido Esteárico (Estearina)	Ativador de vulcanização	Auriquímica	1,00
Óleo Parafínico	Auxiliar de processo	Auriquímica	4,00
MBTS(Dissulfeto de benzotiazila)	Acelerador primário para rápida vulcanização	Regional Química	1,50
DPG (Difenilguanidina)	Acelerador secundário	Meyors – Cya Rubber	1,00
Total			114,50

Tabela 4 - Denominação das formulações de borracha natural utilizadas no trabalho.

AMOSTRAS	NANOCARGA
NR Pura	-
NR Na	1phr de Cloisite Na ⁺
NR 20A	1phr de Cloisite 20A
NR Ti	1phr de Dióxido de Titânio

3.1.2. Mistura

A mistura dos componentes foi feita em um misturador aberto de dois rolos que tem um sistema de resfriamento por circulação de água, como pode ser visto na

Figura 6. Primeiramente, procedeu-se com a plastificação ou mastigação da borracha natural durante 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 1/4 do óleo parafínico a fim de auxiliar na plastificação.



Figura 6 - Processo de mastigação da borracha natural.

Após completa formação de banda sobre os rolos, adicionou-se o óxido de zinco e o ácido esteárico, sempre observando a formação da banqueta e a correta distância de adição dos componentes. Para facilitar a homogeneização, adicionou-se mais 1/4 de óleo parafínico e executou-se a homogeneização durante, aproximadamente 3 minutos de mistura.

Em seguida, fez-se a adição da mistura seca dos componentes MBTS, DPG, seguida da adição do restante do óleo parafínico. Homogeneizou-se a mistura por 5 minutos. Após, adicionou-se o enxofre e ligou-se o sistema de resfriamento do cilindro. Essas etapas podem ser acompanhadas na Figura 7.



Figura 7 - Processo de mistura dos componentes à borracha natural.

O controle da temperatura da mistura é crucial após a adição do agente de vulcanização, e essa adição foi efetuada com circulação de água pelo interior dos cilindros e acompanhamento da temperatura com um termômetro de infravermelho, como visto na Figura 8. Finalizou-se a homogeneização da mistura e ajustou-se a espessura do lençol para aproximadamente 0,5 cm, pela aproximação dos cilindros.

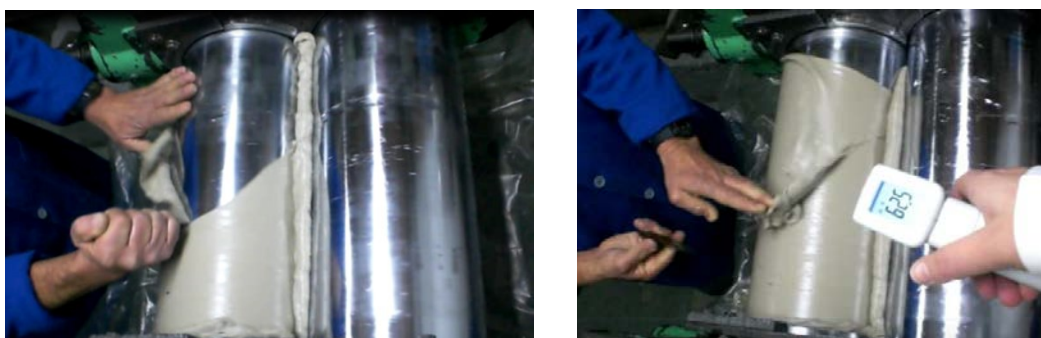


Figura 8 - Finalização da mistura com ajuste da espessura e controle de temperatura.

O tempo de mistura foi de, aproximadamente, 20 minutos. A aparência do lençol de borracha obtido por esse processo pode ser visto na Figura 9.



Figura 9 - Aparência da mistura pronta.

3.1.3. Definição do tempo de cura do composto

Após 24h da realização da mistura do composto, na ausência de um reômetro para determinar as características de reticulação do composto, vulcanizou-se corpos de prova a fim de determinar o tempo e a temperatura correta para proceder com a moldagem por compressão das amostras. Foram realizados quatro testes com as temperaturas de 130, 145, 150 e 170°C, tempo de compressão de 5 minutos e pressão de 1520 psi em uma prensa de 100 toneladas. O teste foi bastante satisfatório com a temperatura de 170°C, pois resultou em uma peça livre de defeitos, com boa vulcanização, como pode ser visto na Figura 10. Definiu-se, portanto, que esses seriam os parâmetros para a fabricação dos corpos de prova.



Figura 10 - Corpo de prova fabricado por compressão a 170°C durante 5min.

3.1.4. Moldagem por Compressão

A moldagem foi feita por compressão do composto, a fim de se obter os corpos de prova no formato de lençóis com espessura nominal de dois milímetros. O molde utilizado foi do tipo simples, com duas partes: a base que contém a cavidade para a peça, sendo dotada de canais que facilitam o escoamento do excesso do composto e a saída do ar; e a tampa, como pode ser visto na Figura 11, a seguir. Procedeu-se com o pré-aquecimento do molde, mantendo-o na prensa já ajustada para temperatura de 170°C.



Figura 11 – Molde em alumínio utilizado para confecção do lençol.

Assim que o molde atingiu a temperatura de 170°C, verificada com um termômetro de infravermelho, o mesmo foi retirado da prensa e borrifou-se nele óleo de silicone com ajuda de ar comprimido para auxiliar na posterior desmoldagem do corpo de prova. Realizou-se o carregamento do molde com um pedaço do lençol de borracha cortado no formato de um quadrado, ligeiramente menor que o molde, como pode ser visto na Figura 12.



Figura 12 – Carregamento do molde com a mistura de borracha natural.

Em seguida, executou-se a moldagem por compressão da peça, na temperatura de 170°C, pressão de 1520 psi, com tempo de vulcanização de 5 minutos. A prensa utilizada possuía capacidade de 100 ton, com um platô de 500 X 500 mm, diâmetro do pistão (cilindro) de 150 mm, sistema de fechamento hidráulico, possuindo um vão, de construção do tipo coluna, aquecimento elétrico dos platôs, medição da temperatura por termopares e controle de temperatura por termostato. Esse processo pode ser visto na Figura 13 a seguir.



Figura 13 – Processo da moldagem por compressão.

Finalizado o tempo de 5 minutos de vulcanização, desmoldou-se cuidadosamente a peça com a utilização de luvas de couro. A peça obtida pode ser vista na Figura 14.



Figura 14 – Lençol de borracha natural obtido.

3.2. Fabricação das amostras de látex de borracha natural

A fabricação das amostras de látex de borracha natural envolveu praticamente as mesmas etapas descritas na fabricação das peças com borracha seca. Diferentemente do processo descrito anteriormente, o processamento do látex requer apenas maquinário leve e simples. Essas etapas são descritas detalhadamente a seguir.

3.2.1. Formulação

A fim de fabricar as amostras, foram realizadas quatro formulações de látex, sendo que a formulação pura baseou-se nos componentes básicos utilizados pela indústria, sem a adição de antioxidantes, como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Componentes da formulação da amostra Látex Pura.

COMPONENTE	FUNÇÃO	FORNECEDOR	QUANTIDADE
Látex Centrifugado de Borracha Natural (60%)	Elastômero	Viana Agro Industrial	2L
Óxido de Zinco 99,6%	Agente de Vulcanização	Votorantim	60g
Enxofre Duplamente Ventilado	Agente de Vulcanização	RCN – Cya Rubber	30g
ZDEC (Dietilditiocarbamato de zinco)	Acelerador de Vulcanização	Auriquímica	30g
Trietanolamina	Agente de dispersão e estabilizante de pH	Basile Química	28mL
Água destilada	Solvente	-	250mL
Hidróxido de Potássio em escamas 85%	Ajuste de pH para 7 à 7,2	Synth	6g

3.2.2. Mistura

A mistura de todos os componentes descritos na Tabela 5, exceto o látex, foi realizada em um moinho de bolas por 24h e, após, incorporou-se manualmente essa mistura ao látex. A primeira foi a formulação pura que serviu de base para as três formulações seguintes, nas quais foi incorporado 1% em peso das nanocargas à formulação pura com agitação manual, conforme mostrado na Tabela 6. As nanoargilas foram fornecidas pela Southern Clay Products, e utilizou-se o dióxido de

titânio AEROXIDE, na fase anatase, fabricado pela Evonik, sendo essas as mesmas nanocargas utilizadas na formulação da borracha natural seca.

Tabela 6 - Denominação das formulações de látex de borracha natural utilizadas no trabalho.

FORMULAÇÃO	NANOCARGA
Látex Pura	-
Látex Na	1% m/m de Cloisite Na ⁺
Látex 20A	1% m/m de Cloisite 20A
Látex Ti	1% m/m de Dióxido de Titânio

3.2.3. Processo de Imersão (Dipping)

A fabricação dos corpos de prova foi feita pelo método de imersão manual, com a utilização de moldes de alumínio previamente pré-aquecidos em estufa a 130°C durante 30 minutos.

Antes da imersão no látex, os moldes foram mergulhados em agente coagulante composto por álcool etílico, nitrato de cálcio e cloreto de cálcio. Essa etapa foi essencial para promover uma coagulação homogênea por toda a superfície do molde. Em seguida, procede-se com a imersão do molde na mistura de látex. O molde permaneceu imerso durante aproximadamente 20 segundos. A imersão foi repetida por mais duas vezes, a fim de aumentar a espessura da peça. Essas etapas podem ser vistas na Figura 15.



Figura 15 - Processo de imersão para fabricação das amostras em látex de borracha natural.

A cura foi realizada em estufa a uma temperatura em torno de 130°C durante 30 minutos. Após, procedeu-se com a desmoldagem das peças com auxílio de talco, conforme Figura 16.



Figura 16 – Desmoldagem das peças e peça pronta.

3.3. Envelhecimento ao intemperismo natural

Foi realizado o ensaio de envelhecimento ao intemperismo com a finalidade de expor as amostras às condições ambientais de Porto Alegre (radiação UV, chuva ácida, variação de temperatura, entre outros), os quais afetam a estrutura química do polímero e causam a degradação. Esse tipo de envelhecimento é o que mais se aproxima do que aconteceria com esse material durante seu uso.

O ensaio foi feito com corpos de prova já cortados com uma cunha no formato C para ensaio de tração (gravatinhas) e também com placas. Cada formulação possuiu amostras em triplicata (placas) e em quintuplicata (gravatinhas). Foi montado um aparato para fixação dessas amostras, de modo que elas ficassem fixadas apenas pelas suas extremidades e inclinadas com um ângulo de 45° com a horizontal, de acordo com o indicado pela norma ASTM D1171-99, como pode ser visto na Figura 17.

As amostras ficaram expostas na cidade de Porto Alegre, no Bairro Agronomia, em frente ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, com suas faces voltadas para o norte. O período de exposição foi de

três meses (de 6 de setembro a 6 de dezembro de 2011), com amostragem mensal. Todas as amostras coletadas foram realizadas em triplicata. Durante esse período, foram coletados dados observados de temperatura máxima e mínima e pluviosidade do site Tempo Agora. (40)



Figura 17 - Sistema de exposição das amostras ao intemperismo natural.

3.4. Envelhecimento acelerado em estufa

Para avaliar o comportamento das amostras de borracha natural diante de um envelhecimento térmico, foi realizado um ensaio de envelhecimento acelerado em estufa de acordo com a norma ASTM D573 – 04. A temperatura escolhida foi de 70°C com amostragem em triplicata para cada formulação e após os períodos de exposição de 24, 96 e 240h. A estufa utilizada foi da marca DeLeo, munida de ar circulante. A disposição das amostras pode ser vista na Figura 18. (41)

As amostras foram pesadas, antes e após o envelhecimento, em uma balança analítica da marca Marte, modelo AY220, com capacidade máxima de 220g e precisão de 0,001 g. Através desse ensaio, foi determinada a perda de massa das amostras.



Figura 18 – Amostras posicionadas para o envelhecimento acelerado em estufa.

3.5. Envelhecimento por compostagem

A fim de realizar um envelhecimento natural por compostagem nas amostras, simulando a situação de descarte de um produto no solo, foi utilizado um canteiro de 1m² onde as amostras foram enterradas a 50 cm de profundidade e distantes 10 cm umas das outras. O período total do experimento foi de 90 dias, com amostragem após 60 e 90 dias (de 2 de dezembro de 2011 a 1^o de março de 2012). As amostras foram pesadas antes e após o envelhecimento a fim de determinar a perda de massa devido à exposição ao solo. Foram utilizadas, nesse ensaio, amostras novas e amostras previamente degradadas (simulando uma situação pós-consumo) em estufa a 70°C durante 240h. Todas amostras foram feitas em triplicata.



Figura 19 – Canteiro utilizado para envelhecimento natural das amostras.

3.6. Ensaio de resistência à tração

As amostras aditivadas utilizadas nesse trabalho são compostas por cargas de escala nanométrica e a incorporação dessas leva um reforço do material. Segundo Tjong, a incorporação de 1% em peso de nanoargilas no poliuretano aumentou a deformação na ruptura desse de 2100 para 2500%. Diante disso, cabe realizar uma análise comparativa do desempenho mecânico das amostras de borracha natural, tanto antes quanto após a degradação. (42)

Para a realização de resistência à tração, foi necessário o corte de amostras no formato adequado, através do uso de balancim e cunhas, como pode ser visto na Figura 20. Optou-se pelo corpo de prova de formato C descrito pela norma ASTM D412-06^a, e as condições utilizadas para o ensaio foram velocidade de deslocamento de 500 mm/min e célula de carga de 1 kN. O ensaio foi realizado na máquina de testes universais Emic, modelo DL 2000, máquina da empresa Softer. (43)



Figura 20 – Balancim e cunhas utilizados para o corte das amostras no formato de acordo com a normatização.

O ensaio foi realizado com as amostras antes e após sofrerem degradação ao intemperismo, sendo que, para a degradação ao intemperismo, as amostras foram previamente cortadas e depois expostas. Para cada formulação e cada tempo de exposição foram ensaiadas cinco amostras.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados apenas com as amostras de borracha seca, pois não foi possível fabricar corpos de prova adequados ao ensaio de tração por falta de moldes adequados e pela falta de homogeneidade da peça que o processo de imersão nos forneceu.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico; um sistema de vácuo que incluiu a câmara onde se localiza a amostra; e um sistema de detecção e geração de imagem. A operação baseia-se na quantificação dos elétrons secundários que serão emitidos pela amostra, como uma resposta a uma excitação eletrônica incidente. Essa medida dos elétrons possibilitará uma definição da morfologia e topografia da amostra. (44)

Realizou-se o ensaio de microscopia eletrônica de varredura para visualização da superfície dos corpos de prova vulcanizados após 90 dias de degradação. O ensaio foi realizado em uma única amostra das formulações NR Pura, NR Na e NR 20A. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, da marca Hitachi, modelo TM3000, disponível no LDSM, com o qual não é necessária a preparação prévia e a metalização das amostras.

3.8. Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

A análise por espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma poderosa ferramenta para o estudo da degradação dos polímeros, pois, pode-se realizar uma análise qualitativa da composição das amostras através da identificação estrutural devido à atribuição de grupos funcionais encontrados na análise, principalmente relacionado ao cálculo do índice de carbonilas. Portanto, esse ensaio é considerado o mais importante nesse trabalho pois, ele contribuirá para definição da amostra mais degradada.

A FTIR, como o próprio nome já o cita, faz uso de um feixe de radiação infravermelha (IR), o qual penetrará na superfície da amostra, e a quantidade de energia transmitida será registrada. Realizando-se a varredura desse feixe sobre a amostra, contrói-se o espectro com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e

transmitância em % no eixo vertical, o que mostrará picos que representarão diversas ligações e grupamentos presentes na amostra. Relacionando a posição do pico no eixo das abcissas, é possível, através de tabelas detalhadas das absorções das ligações em moléculas orgânicas, descobrir à qual ligação se refere o pico.

O acessório ATR é utilizado para se analisar amostras em forma de filme, folha plana, chapa, líquido ou solução. Ele é dotado de um cristal que funcionará como um guia para o feixe de IR, que, ao atingir a superfície do cristal que deve estar em perfeito contato físico com a amostra, penetrará na superfície da amostra e, se absorver parte da radiação, será detectado. (45)

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 com a análise de componentes na faixa do IV de 4000 cm^{-1} até 650 cm^{-1} , dotado de um ATR, disponível no LDSM. A análise foi realizada na superfície das amostras vulcanizadas antes e após a degradação, com uma amostra de cada formulação e de cada tempo de exposição. O tratamento dos dados obtidos e a determinação das áreas dos picos foram realizados com o software OMNIC 5.0.

O cálculo do índice de carbonilas foi realizado através da razão entre as áreas dos picos da carbonila (1740 cm^{-1}) e do pico utilizado como referência, localizado a 1450 cm^{-1} relacionado à deformação angular do grupo CH_2 .

3.9. Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise térmica é uma ferramenta útil para verificação da resistência das amostras à decomposição térmica, podendo-se avaliar a estabilidade sob atmosfera não reativa (caso de uso de atmosfera N_2). No caso das amostras utilizadas nesse trabalho, especialmente às aditivadas com nanoargilas, diversos autores afirmam que, quando há intercalação das lamelas da argila pelo polímero, esse nanocompósito formado possuirá maior estabilidade térmica. E o fato de aumentar a estabilidade fará com que a degradação dessas amostras seja mais lenta. Portanto,

cabe analisar se as amostras sofreram modificação do seu comportamento térmico. (46)

Analisou-se uma amostra de cada formulação, sendo uma não degradada e outra após a degradação de três meses ao intemperismo. O programa de aquecimento utilizado foi de 25°C até 1000°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de N₂. O analisador termogravimétrico utilizado foi da marca TA Instruments, modelo Q50, disponível no Lapol.

3.10. Análises de difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada com amostras não degradadas, a fim de verificar a possibilidade de formação de um nanocompósito. Com a interação da borracha seca e do látex de borracha natural com as nanoargilas, ocorre a intercalação das camadas de argila pelo polímero e como consequência, há o aumento do espaçamento interlamelar da argila. Assim, foi possível avaliar a extensão da intercalação do polímero entre as camadas das argilas (47).

Para essa análise, foi realizado o ensaio nas argilas puras, na amostra de formulação de borracha pura e na de látex puro vulcanizadas e em uma amostra de cada das aditivadas com as nanoargilas. O ensaio de DRX foi realizado no equipamento disponível no Lacer, da marca Philips, modelo X'Pert MPD, operando em posição 2 θ de 0° à 10°, 0,02°/passo e tempo de aquisição de 2 seg/passos. O tubo operou com potência de 40 kV e corrente de 40 mA.

3.11. Ângulo de contato

Segundo Van de Wel, que expôs amostras de policarbonato, à luz UV fazendo com que elas sofressem reações de foto-oxidação, foi constatada a presença de grupos hidroxilas na superfície os quais aumentaram a energia da superfície dos filmes. Com base nessa última afirmação, visto que as amostras de

borracha natural utilizadas nesse trabalho sofreram degradação e espera-se a formação de grupos hidroxilas, foi monitorada a energia superficial dessas amostras antes e após a degradação, através de medidas de ângulo de contato. (48)

As análises do ângulo de contato foram realizadas em triplicata para cada formulação, utilizando o aparelho disponível no Lacer, munido por uma câmara CCD que captura a imagem da gota sobre a amostra (Figura 21).



Figura 21 – Aparelho para medida do ângulo de contato.

Foi utilizado o software Surftens 3.0 (Figura 22) que analisa as imagens obtidas a fim de determinar o perfil da gota, permitindo o cálculo do ângulo de contato e das componentes polar e apolar, visto que os dados dos líquidos selecionados estão no banco de dados do programa, realiza automaticamente os cálculos necessários, pelo método harmônico (cuja explicação teórica poderá ser vista nos parágrafos seguintes).

Os líquidos mais adequados para o estudo, levando em consideração a molhabilidade e a não polaridade da superfície do substrato, foram a água, como líquido polar, e o diiodometano, como apolar. A água utilizada foi a deionizada e os valores de componente polar e apolar são 5,1 e 2,18 N/m², respectivamente. O diiodometano utilizado foi da Sigma-Aldrich, 99%, possuindo 0,23 N/m² para a componente polar e 4,85 N/m² para a apolar. Esses líquidos foram utilizados para avaliar a mudança de propriedade de energia superficial da borracha natural antes e após o envelhecimento.

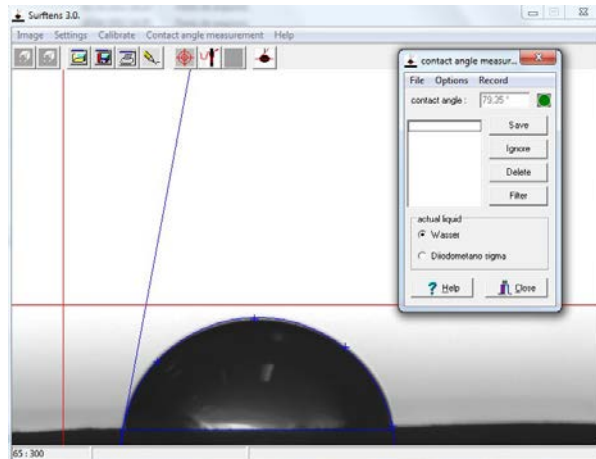


Figura 22 – Medição do ângulo de contato através do software SurfTens 3.0.

A técnica de determinação do ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade representa o valor em graus que certa substância líquida forma com a superfície. O método utilizado para medir o ângulo de contato foi o da gota séssil, que consiste em medir o perfil da gota de líquido ou de uma bolha depositada sobre uma superfície sólida. Nesse método, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro seringa (Figura 23). A gota é observada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro ou com a utilização de um software de imagens. (49, 50)



Figura 23 – Deposição das gotas de água com auxílio de uma micro seringa sobre o substrato de borracha natural.

O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Diversos estudos sobre a energia livre superficial total sugerem que ela seja a soma das contribuições de diferentes forças intermoleculares. Assim, a energia superficial será dada pela seguinte equação: (51)

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D$$

Onde γ^P refere-se à componente polar e γ^D à componente dispersiva (não polar). A componente polar refere-se às interações entre sólido e o líquido, tais como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo.

Existem dois métodos de cálculos que podem ser utilizados para a determinação da energia superficial, considerando as componentes polar e dispersiva: o método harmônico e o método geométrico, cujas equações podem ser vistas a seguir.

Método harmônico:
$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^D \gamma_{LV}^D}{\gamma_S^D + \gamma_{LV}^D} + \frac{4\gamma_S^P \gamma_{LV}^P}{\gamma_S^P + \gamma_{LV}^P}$$

Método Geométrico:
$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{LV}^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_{LV}^P}$$

Com a utilização de dois líquidos com características diferentes entre si (um polar e outro apolar) e com componentes polar γ_{LV}^P e dispersiva γ_{LV}^D conhecidas, é possível determinar as componentes γ_S^P e γ_S^D da energia superficial do sólido. Segundo WU (1980), o método harmônico é o mais apropriado para o cálculo da energia superficial entre um polímero e um líquido, visto esse ser um sólido de baixa energia de superfície. O software Surftens faz uso desse método para proceder com esses cálculos. (52, 53)

3.12. Análises colorimétricas

As medidas colorimétricas das amostras antes e após a exposição ao intemperismo foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, da marca BYK, modelo Sphere Gloss, disponível no Lapol.

As medidas foram feitas em triplicata para cada formulação, em regiões escolhidas ao acaso da face exposta. Obtiveram-se os valores de a, b e L que compõem as variáveis do espaço cromático CIELab (Figura 24) e são úteis, pois auxiliam na quantificação das mudanças de coloração sofridas pelas amostras após a degradação. O valor “a” mostra a variação da coloração da amostra do verde (-a) para o vermelho (+a); o valor “b” está relacionado às mudanças de coloração de azul (-b) para amarelo (+b) e o valor “L” representa a luminosidade e seus valores numéricos variam de preto - 0 para branco - 100. (54)

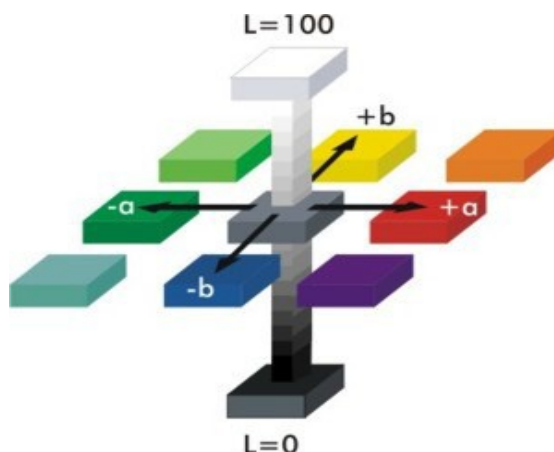


Figura 24 – Representação do espaço cromático CIELab (13).

A fim de verificar a diferença de coloração entre as amostras antes e após a degradação, calculou-se ΔE . Quando se cita a diferença de cor, pode referir-se a um eixo específico do espaço cromático CIELab, sendo $\Delta L = L_1 - L_2$; $\Delta a = a_1 - a_2$; e $\Delta b = b_1 - b_2$; ou referir-se à raiz da soma dessas diferenças, sendo essa a definição para o ΔE . É possível calcular matematicamente a diferença de coloração pela magnitude da distância entre dois pontos, sendo que cada ponto representa uma cor. Pitágoras definiu no plano que a distância de um ponto é a raiz da soma dos ,

isso também acontece para verificar a diferença de coloração. Pela seguinte equação, define-se o ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

Foi considerando (L^*1, a^*1, b^*1) e (L^*2, a^*2, b^*2) as coordenadas das duas cores e o índice 1 referente ao estado da amostra não degradada e o 2 referente à amostra após degradação. Uma diferença de coloração com valor de ΔE inferior a 1 não é perceptível ao olho humano e, quando se obtêm valores iguais ou inferiores a 10, pode-se afirmar que as cores são similares. (55)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ensaio de envelhecimento

4.1.1. Envelhecimento ao Intemperismo

Sabe-se que os processos de degradação do polímero dependem diretamente das condições climáticas da região durante o período do ensaio, por isso, coletou-se dados climáticos disponíveis em sites de meteorologia para a cidade de Porto Alegre no período avaliado, para melhor definição das condições sofridas pelas amostras. (56, 57)

As condições climáticas diárias podem ser visualizadas nas Figuras 25 e 26. Durante o período do ensaio, a temperatura média registrada foi de 20,7°C, sendo a temperatura máxima de 36°C e mínima de 6,5°C; e a precipitação acumulada foi de 202 mm, segundo dados observados e coletados periodicamente nos sites *Tempo Agora*, *INPE* e *Prefeitura de Porto Alegre*. O período de observação foi de 6 de setembro a 5 de dezembro de 2011, totalizando 90 dias. (58 - 60)

Na Figura 25, pode ser observado que, no período de setembro a novembro, houve maior frequência de chuvas do que no mês de dezembro, e que no período total avaliado houve um aumento de mais de 100% do IUV atingindo valores de ~12.

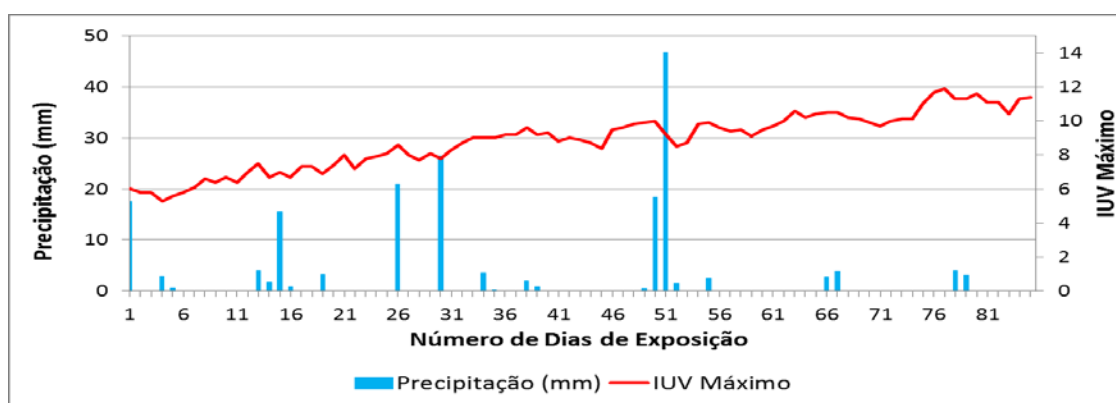


Figura 25 – Condições climáticas as quais as amostras foram submetidas durante ensaio de envelhecimento ao intemperismo.

Observou-se também, conforme Figura 26, que no período total avaliado houve um acréscimo de 15°C para a temperatura mínima e de 19,6°C para a

temperatura máxima, percebendo-se a elevação constante de ambas temperaturas, bastante típico na primavera e no início do verão.

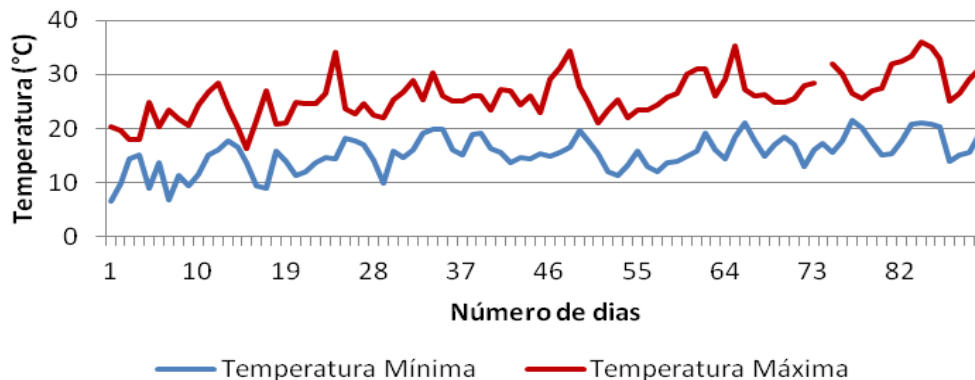


Figura 26 – Temperaturas máximas e mínimas sofridas pelas as amostras durante o período de observação.

A Figura 27 mostra os resultados de perda de massa para as amostras NR Ti, NR Na, NR 20A e NR Pura, (envelhecidas ao longo de 90 dias). Dentre as amostras que perderam quantidades razoáveis de massa, destaca-se a NR Ti, que chegou a uma perda de massa máxima de $2,36\% \pm 0,23$, após 90 dias de envelhecimento. É interessante observar nessa amostra que, após 30 dias, a menor perda de massa foi da amostra NR Ti e que após 60 e 90 dias essa situação se inverteu, sendo a amostra NR Ti que apresentou maiores perdas. Esses resultados podem ser explicados pelo índice de IUV e pela temperatura que foram inferiores nos primeiros dias de exposição ao intemperismo, como mostrado na Figura 25 e 26.

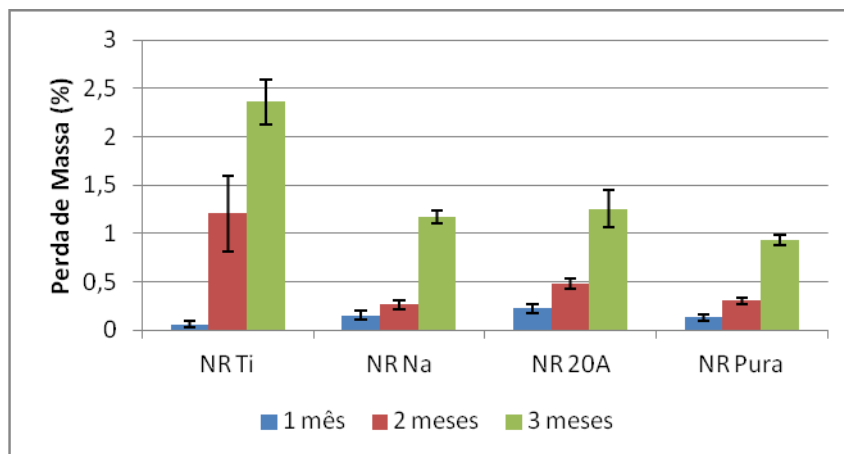


Figura 27 – Perda de massa das amostras de borracha seca envelhecidas ao intemperismo.

Segundo Tasakorn e Amatyakul, que estudaram a fotodegradação de filmes de NR aditivados com TiO_2 , quanto maior a temperatura à qual as amostras estão expostas, mais rápida será sua degradação, pois temperaturas superiores fornecem maior energia para excitação das moléculas, fazendo com que as reações de degradação ocorram mais rapidamente. O mesmo ocorre com relação ao IUV, quanto maior a energia da radiação, maior será a probabilidade de ter quebra na ligação do carbono adjacente ao carbono da dupla ligação, pois já estão sensíveis. Portanto, maior será a degradação. (61)

O ensaio de perda de massa para as amostras de látex não foi satisfatório devido ao colamento das amostras no sistema de exposição, como pode ser visto na Figura 28, por isso, os resultados não serão apresentados.

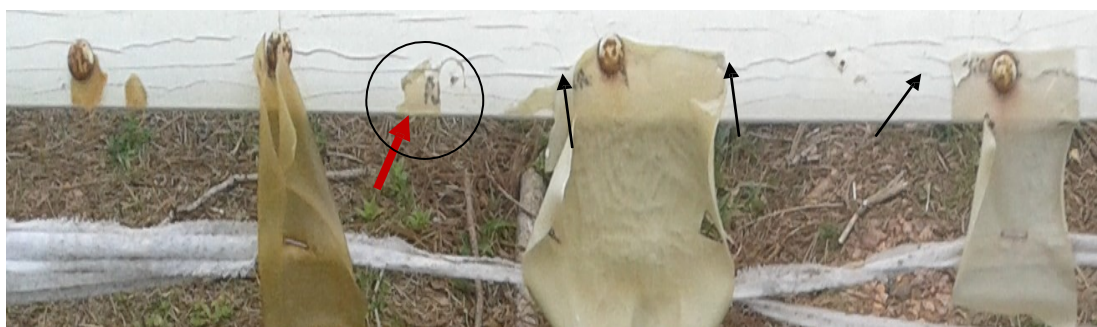


Figura 28 –Imagens das amostras de látex após 30 dias em exposição ao intemperismo.

4.1.2. Envelhecimento acelerado em estufa

O ensaio de envelhecimento acelerado realizado em estufa mostrou um comportamento diferenciado do realizado ao intemperismo, pois na estufa tem-se apenas a presença de calor (temperatura) e oxigênio como fatores para aceleração da degradação. Assim, como pode ser visto na Figura 29, confirmou-se que, para a borracha seca, a presença de radiação solar é crucial para aceleração da degradação. Isso é visto principalmente no aditivo TiO_2 , visto que a perda de massa para as amostras NR Ti foi a menor em todo o período de observação. As demais

amostras tiveram perda de massa bastante similar, praticamente não havendo diferença entre a amostra pura e as aditivadas com nanoargilas.

Cabe mencionar que, se comparamos os resultados da magnitude da perda de massa da amostra NR Ti das Figuras 27 e 29, observa-se que os fatores envolvidos no intemperismo (UV, temperatura, chuva ácida, umidade, microorganismos, entre outros) são mais agressivos do que na estufa, atingindo perda máxima de massa de 2,3% que são superiores àquelas apresentadas pelos resultados em estufa (perda máxima de 1,5%).

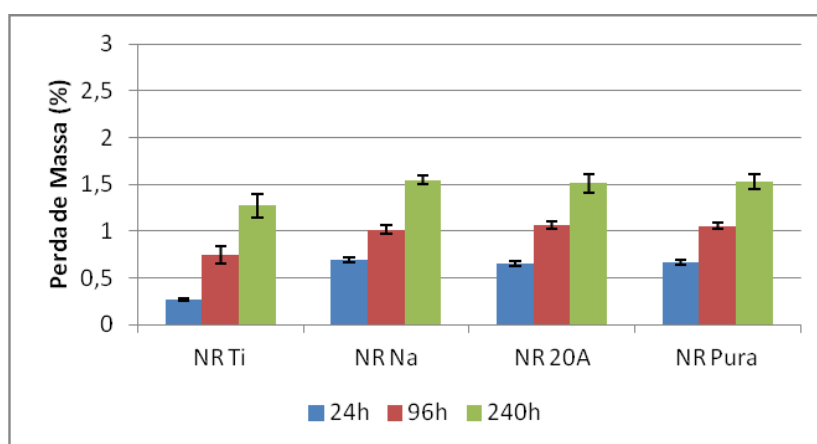


Figura 29 – Perda de massa das amostras de borracha seca envelhecidas em estufa.

As amostras de látex apresentaram um comportamento bastante similar em 24 e 96h de envelhecimento em estufa. A amostra que se destacou foi a de Látex Ti, tendo uma perda de massa superior após 240h, como pode ser visto na Figura 30 a seguir.

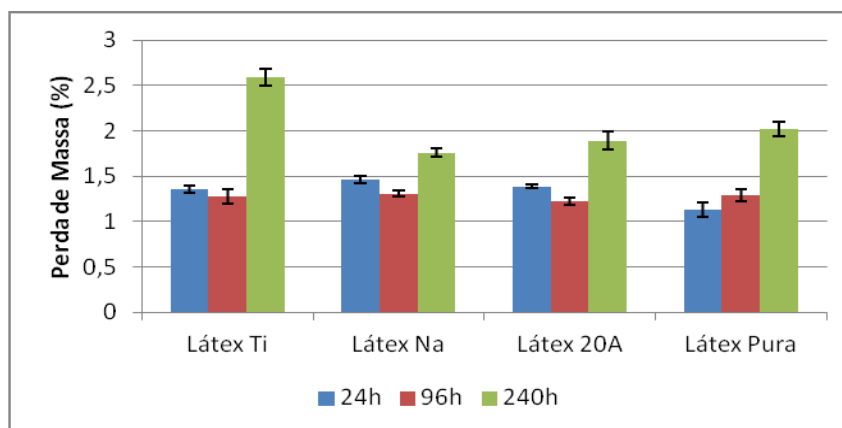


Figura 30 – Perda de massa das amostras de látex envelhecidas em estufa.

4.1.3. Envelhecimento natural por compostagem

No ensaio de envelhecimento natural sem degradação prévia das amostras, a que mostrou uma maior perda de massa, diferentemente do apresentado pelos resultados anteriores, foi a NR 20A, seguida pela NR Ti (Figura 31). Em alguns casos, podemos verificar uma menor perda de massa após três meses, o que pode ser justificado pela retenção de produtos da degradação.

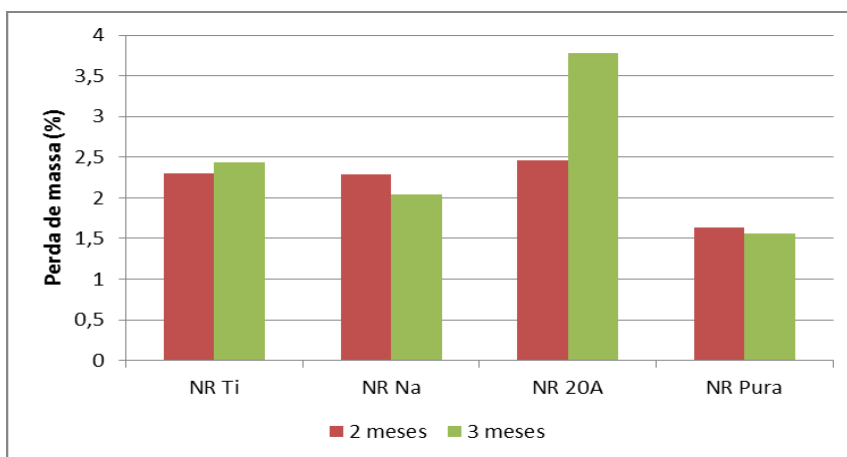


Figura 31 – Perda de massa das amostras de borracha seca (sem envelhecimento prévio) após enterradas.

Nas amostras degradadas previamente, Figura 32 a seguir, a perda de massa foi bastante inferior, o que pode nos mostrar que uma grande perda de massa ocorre no período inicial do ensaio. Depois, essa perda continuou, mas de maneira mais lenta. Cabe salientar que ela pode ser menor devido à incorporação de resíduos da degradação. Assim, a NR Na foi a amostra que apresentou maior perda de massa.

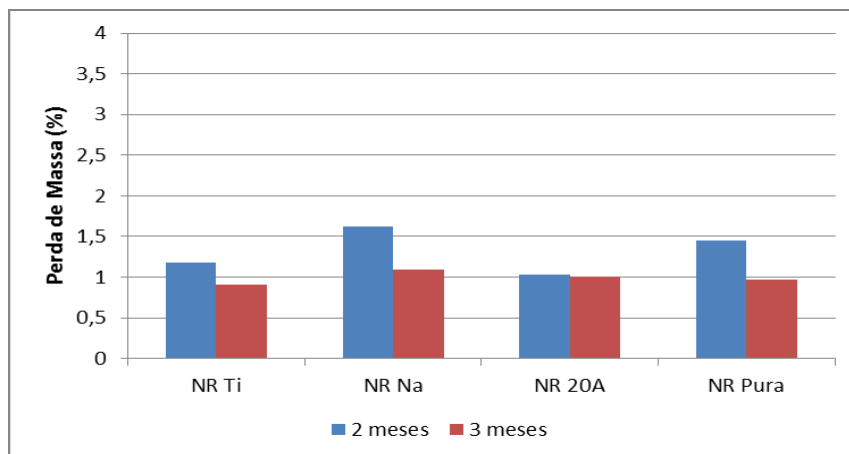


Figura 32 – Perda de massa das amostras de borracha seca (com envelhecimento prévio) após enterradas.

As aparências das amostras de borracha obtidas após esse ensaio de envelhecimento natural podem ser vistas nas Figuras 33 a 36. Através dessas imagens, percebe-se o quanto o envelhecimento prévio acelerou a degradação das amostras em relação à sua coloração. Pela análise visual, todas as amostras apresentam coloração semelhante, mas a NR Ti foi a que apresentou menor diferença entre o antes e o depois da degradação na aparência visual, o que leva inferir que a mesma sofreu menor degradação.



Figura 33 - Amostra de NR Pura sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

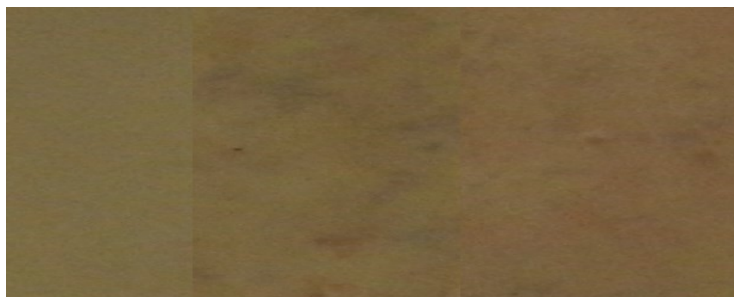


Figura 34 - Amostra de NR Ti sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

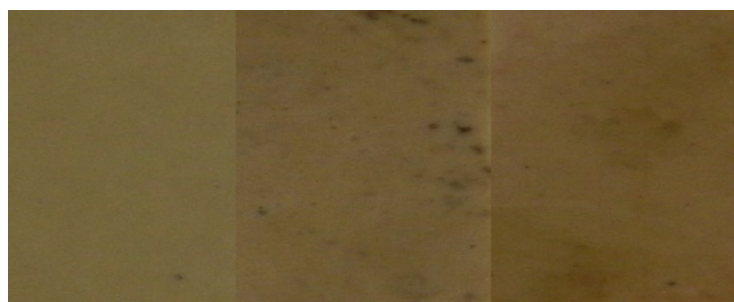


Figura 35 - Amostra de NR 20A sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

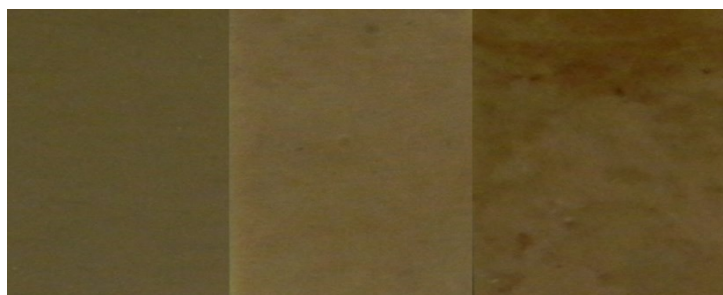


Figura 36 - Amostra de NR Na sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

Os resultados das amostras de látex sem envelhecimento prévio são apresentadas na Figura 37. Pode ser visto que a amostra aditivada com Cloisite 20A também mostrou grande perda de massa durante o período do ensaio, assim como a Látex Pura, Látex Na e Látex Ti. Cabe salientar que, após três meses, as amostras tiveram uma perda de massa inferior ao período de dois meses, mas permaneceu Látex 20A com maior perda. As demais amostras desse mesmo período apresentaram perda de massa bastante similar entre elas.

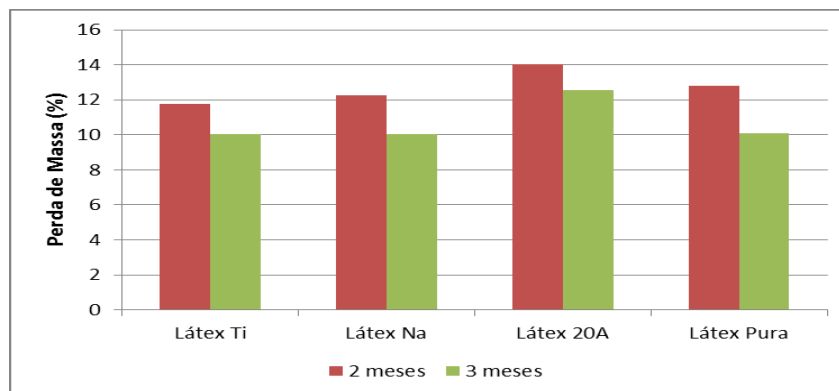


Figura 37 – Perda de massa das amostras de Látex sem envelhecimento prévio após enterradas.

Dentre as amostras previamente degradadas, a Látex 20A possuiu a maior perda de massa, conforme visto na Figura 34. Porém, pode-se observar que as amostras de Látex Ti e Látex Pura aumentaram de massa em vez de diminuir após um envelhecimento de três meses (visto por perda de massa negativa na Figura 38). Isso pode ser atribuído à presença de umidade, retenção de materiais voláteis e retenção de produtos de decomposição e, inclusive, de terra, visto que, após a decomposição, os filmes desintegraram facilmente, podendo-se realizar apenas uma limpeza superficial.

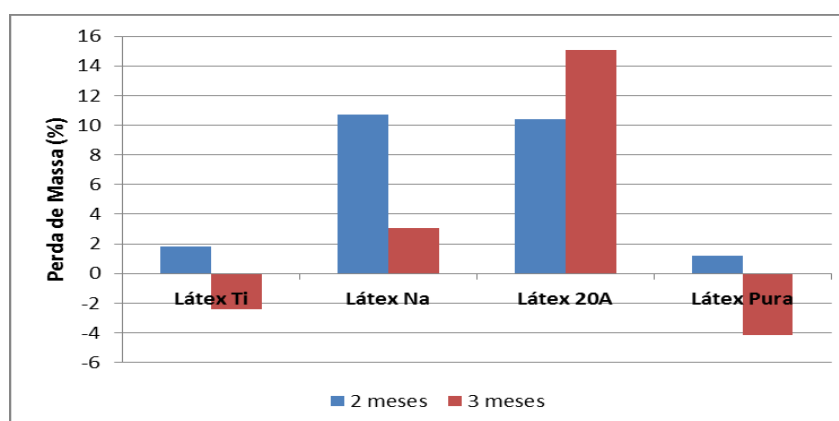


Figura 38 – Perda de massa das amostras de Látex com envelhecimento prévio após enterradas.

A aparência das amostras de látex, obtidas após esse ensaio de envelhecimento natural, podem ser vistas nas Figuras 35 a 38. Através dessas imagens, percebe-se o quanto o envelhecimento prévio acelerou a degradação das

amostras em relação à sua coloração. Pela análise visual, as amostras de Látex Na e Látex 20A mostraram-se mais degradadas, tendo uma coloração bastante escurecida.

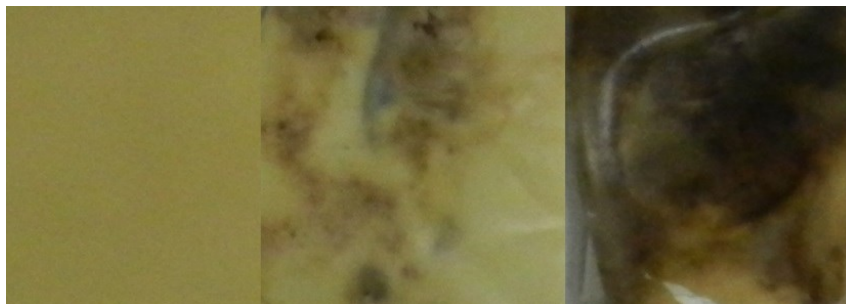


Figura 39 - Amostra de Látex Pura sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).



Figura 40 - Amostra de Látex Ti sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

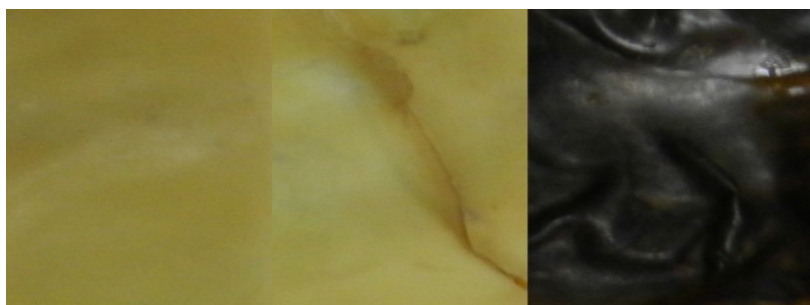


Figura 41 - Amostra de Látex Na sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

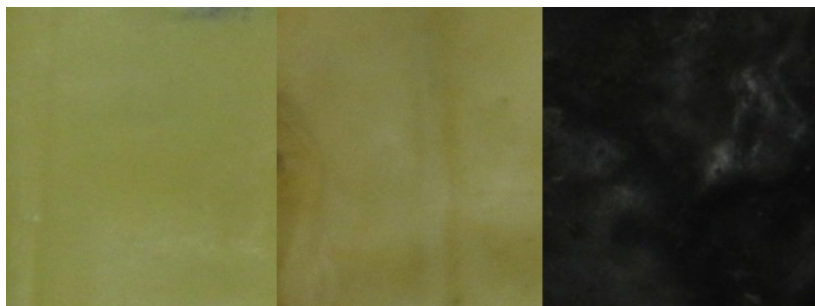


Figura 42 - Amostra de Látex 20A sem exposição (à esquerda), degradada naturalmente por compostagem sem envelhecimento prévio (centro) e degradada naturalmente por compostagem com envelhecimento prévio (à direita).

4.2. Ensaio de resistência à tração

Os resultados da tensão na ruptura do ensaio mecânico de tração (Figura 43) indicam que todas as amostras apresentaram degradação após envelhecimento, sendo essa mais intensa nas aditivadas com nanoargilas. Nas amostras no $t=0$ (sem envelhecimento), percebe-se que a tensão máxima nas duas formulações contendo nanoargilas aumentou em média 3 MPa e 6 MPa para as formulações NR Na e NR 20A, respectivamente, em relação à tensão da NR Pura. O TiO_2 não proporcionou um reforço significativo em relação à NR Pura. Com as amostras envelhecidas, o resultado foi o inverso, sendo que a tensão máxima na ruptura da amostra NR Na foi inferior à da NR Pura, o que indica uma maior deterioração. Observa-se também que a amostra NR Na apresentou a maior perda da resistência à tração que foi de 87% em relação a amostra não degradada ($t=0$).

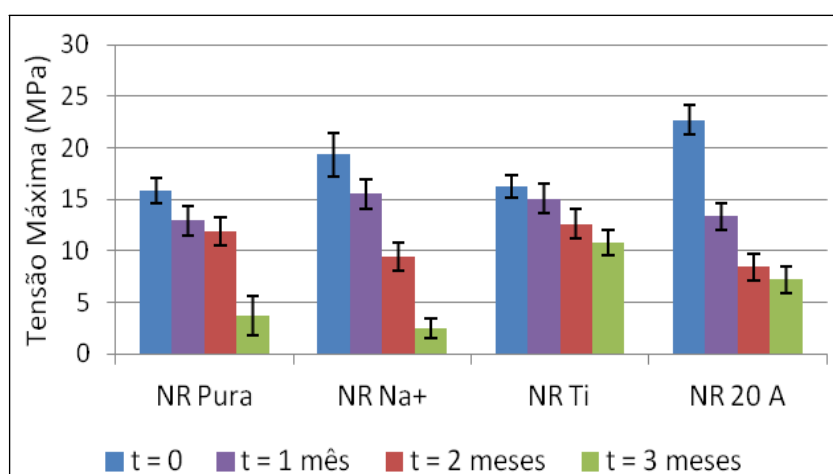


Figura 43 – Tensão máxima na ruptura (MPa) das amostras de NR pura e NR aditivada com as nanoargilas Cloisite 20A e Cloisite Na^+ e com TiO_2 envelhecidas ao intemperismo.

4.3. Análises visuais e colorimétricas

Pela análise visual, as amostras que sofreram maior alteração de coloração depois de envelhecidas foram as aditivadas com as nanoargilas Cloisite Na⁺ e Cloisite 20A. A amostra 20A apresentou maior concentração de fissuras se comparada com a amostra pura e com a com TiO₂. Já a amostra contendo Cloisite Na⁺ sofreu maior alteração, possuindo coloração mais diferenciada das demais e maior fissuração, como pode ser visualizado na Figura 44.

Pela análise visual das amostras de látex, Figura 45, percebe-se que as amostra Látex Na e a Látex 20A foram as que mais sofreram variação em sua coloração. Inclusive, a amostra de Látex Na, após 90 dias, já se mostrava bastante fissurada e translúcida.

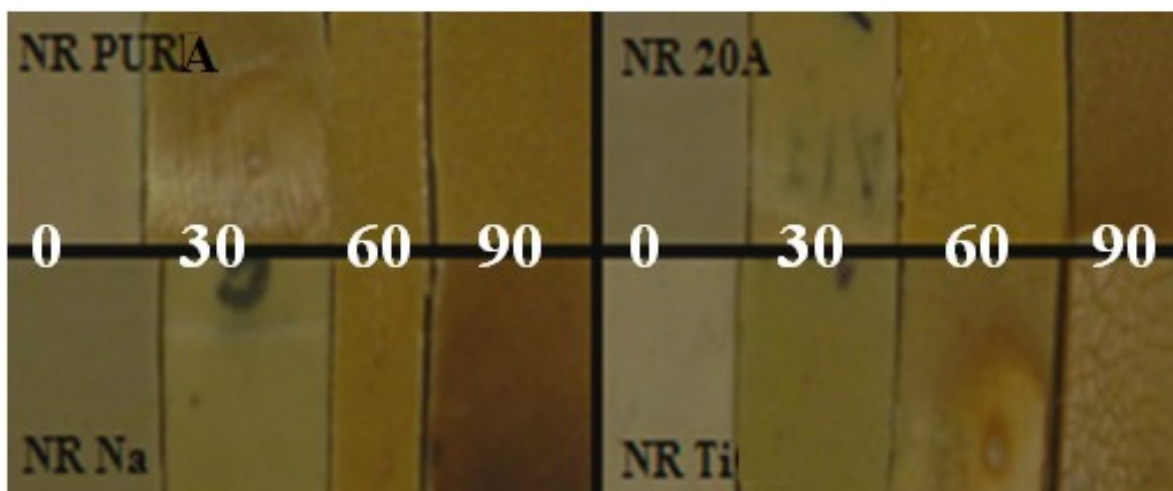


Figura 44 – Imagens comparativas das amostras antes (0) e depois (30,60 e 90 dias) da exposição ao intemperismo das amostras de borracha natural.

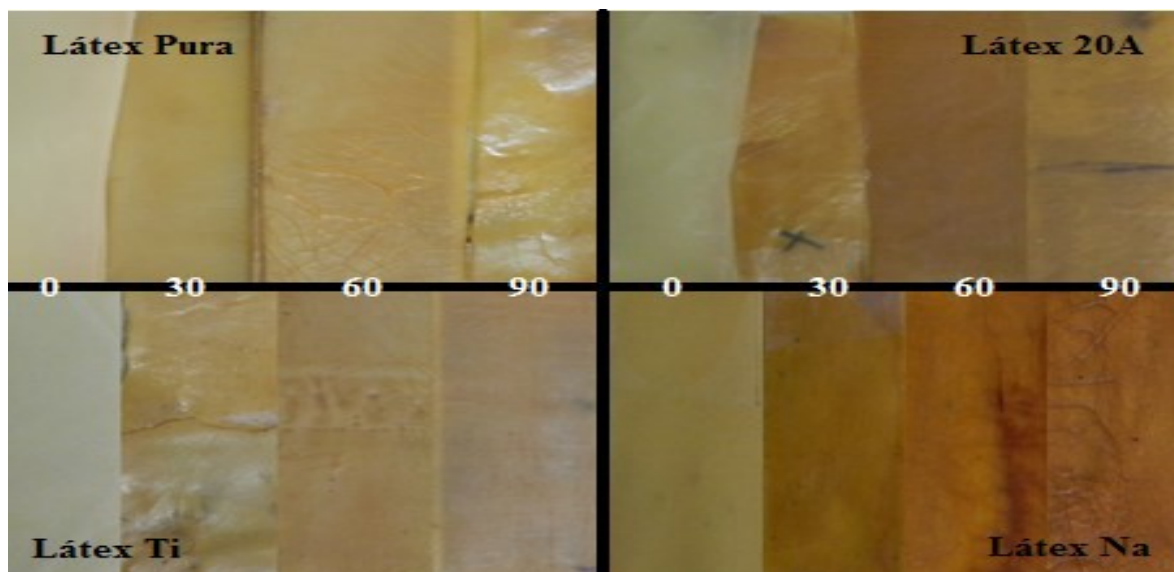


Figura 45 – Imagens comparativas das amostras antes (0) e depois (30,60 e 90 dias) da exposição ao intemperismo das amostras de látex de borracha natural.

A fim de realizar uma análise quantitativa da alteração da coloração das amostras, realizou-se um ensaio comparativo com amostras degradadas e não degradadas, no qual foram determinadas as coordenadas L^*a^*b do espaço cromático CIE Lab.

O fator G é um valor numérico que representa o brilho das amostras. Pela observação da Figura 46, constata-se que, antes de degradadas, ambas as amostras NR 20A e NR Pura possuíam valores de G bastante similares. Já a amostra NR Na possuía maior brilho. Dentre as amostras degradadas, a amostra aditivada com Cloisite 20A foi a que apresentou maior brilho, seguida da amostra de NR Pura. Já a amostra aditivada com o TiO_2 foi a que apresentou menor brilho, sendo mais opaca após a degradação. Com isso, pode-se constatar que esta amostra foi a que sofreu menor variação de brilho, comparando-a antes e após a degradação.

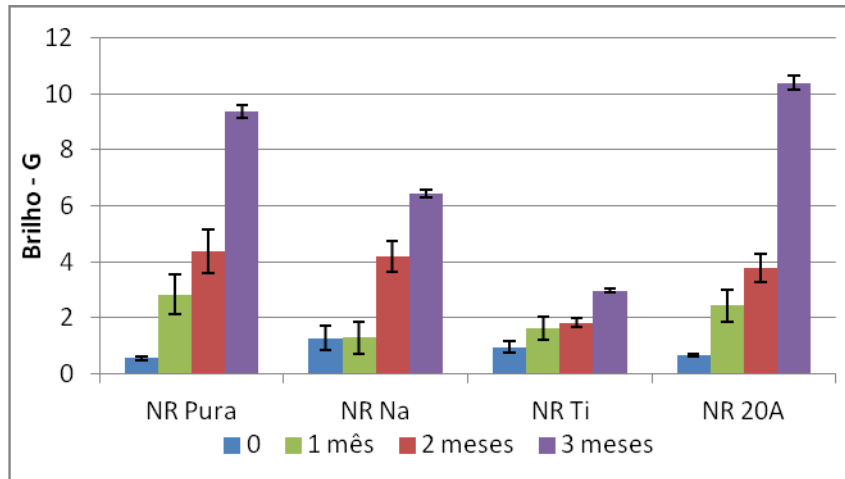


Figura 46 – Índice G (brilho) das amostras de borracha antes e após a degradação por intemperismo.

As amostras de látex apresentadas na Figura 47, antes da degradação, possuíam valores de G bastante similares, assim como as amostras de borracha. Dentre as amostras degradadas, a amostra aditivada com Cloisite Na⁺ foi a que apresentou maior brilho. Já a amostra aditivada com o Ti foi a que apresentou menor brilho. A amostra de Látex Pura foi a que sofreu menor variação de brilho, comparando-a antes e após a degradação.

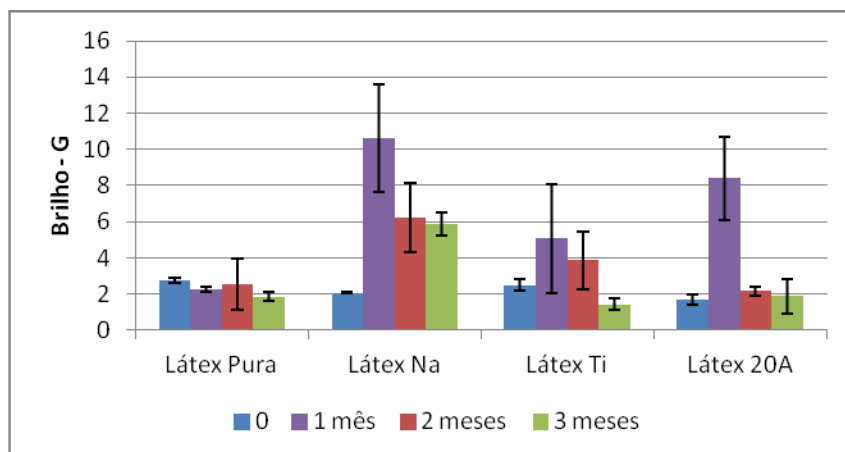


Figura 47 – Índice G (brilho) das amostras de látex antes e após a degradação por intemperismo.

O índice L representa a luminosidade, sendo branco no sentido positivo e preto no negativo. A Figura 48 mostra que, tanto antes quanto após a degradação, as amostras possuíam luminosidade similar. Após a degradação, a perda de

luminosidade foi praticamente a mesma para as amostras NR Pura e NR 20A e para as NR Na e NR Ti.

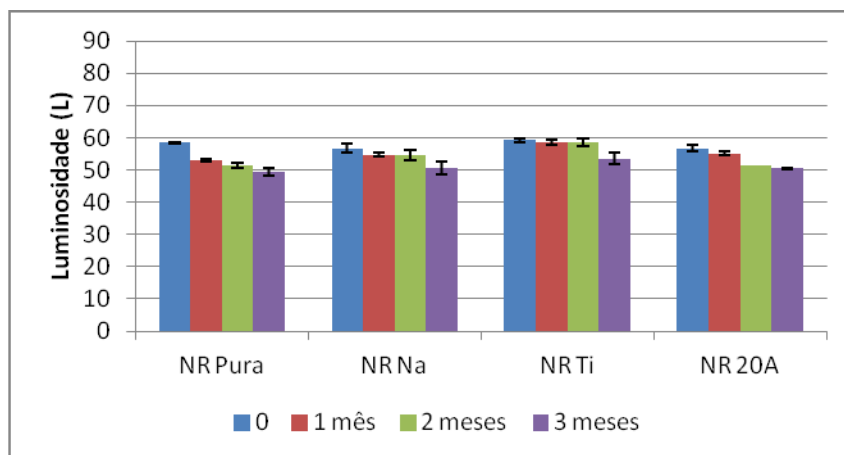


Figura 48 – Índice L das amostras de borracha antes e após a degradação por intemperismo.

As amostras de látex também apresentaram valores bastante similares de luminosidade (Figura 49). Após a degradação, a perda de luminosidade foi praticamente a mesma para todas as amostras, mas se nota que as amostras com as nanoargilas, tanto a Látex Na quanto à Látex 20A, obtiveram uma perda na luminosidade um pouco maior que as demais ao longo do período de ensaio de envelhecimento natural.

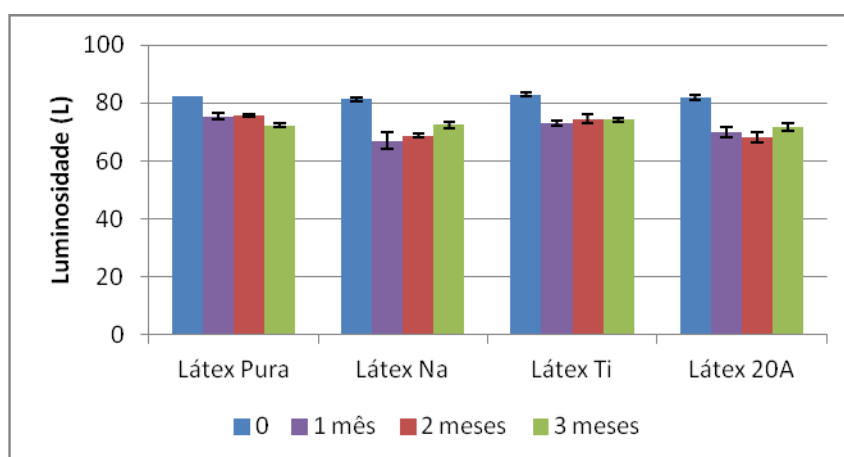


Figura 49 – Índice L das amostras de látex antes e após a degradação por intemperismo.

O fator “b” e o fator “a” referem-se ao índice de amarelo e índice de vermelho, respectivamente, sendo ambos na direção positiva do eixo. O fator b é um

valor numérico que indica o grau de amarelamento partindo do azul (-b) em direção ao amarelo (+b). Esse índice é frequentemente utilizado pelas indústrias de polímeros, porque o amarelecimento ocorre com o envelhecimento dos polímeros. Já o fator “a” representa o grau de avermelhamento da amostra, partindo do verde (-a) para o vermelho (+a). (62)

Na Figura 50, pode ser visto o resultado do ensaio para a amostra antes e após a degradação. Inicialmente, todas as formulações apresentavam um teor de amarelo similar. Após a degradação, as amostras NR Na, NR Ti e NR Na mostrou uma maior estabilidade de cor, apresentando aumento similares no amarelamento (62, 63 e 65%, respectivamente em relação ao valor inicial). A formulação NR 20A sofreu um amarelecimento superior, apresentando um aumento de 70% no final do período.

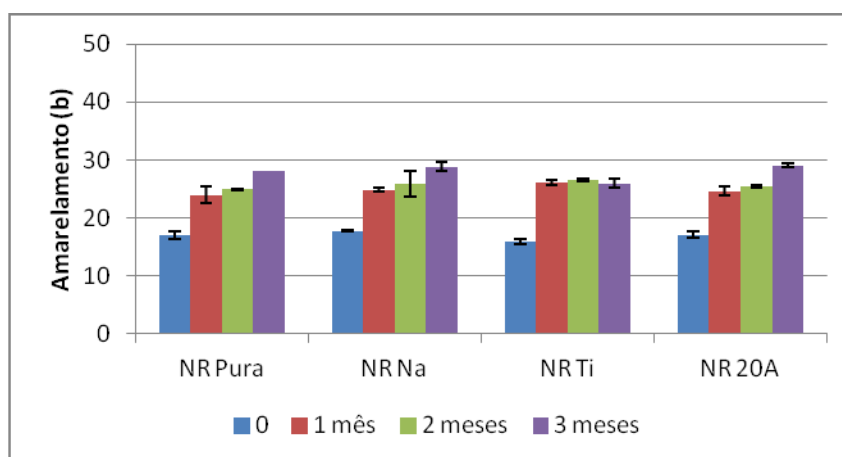


Figura 50 - Índice b (amarelamento) das amostras antes e após degradação.

Os resultados para as amostras de látex são apresentados na Figura 51 a seguir. Nessas amostras, antes da degradação, a Látex 20A apresentou o menor teor de amarelo, enquanto que a Látex Na já possuía uma coloração mais amarelada. Após a degradação, a amostra de Látex Pura mostrou uma maior estabilidade de cor, possuindo um aumento no teor de amarelo de 24% em relação ao valor inicial. Já a formulação aditivada com a nanoargila Cloisite 20A sofreu um maior amarelecimento, tendo um aumento de 136% em relação ao valor inicial, seguida pela Látex Na, com aumento de 52%.

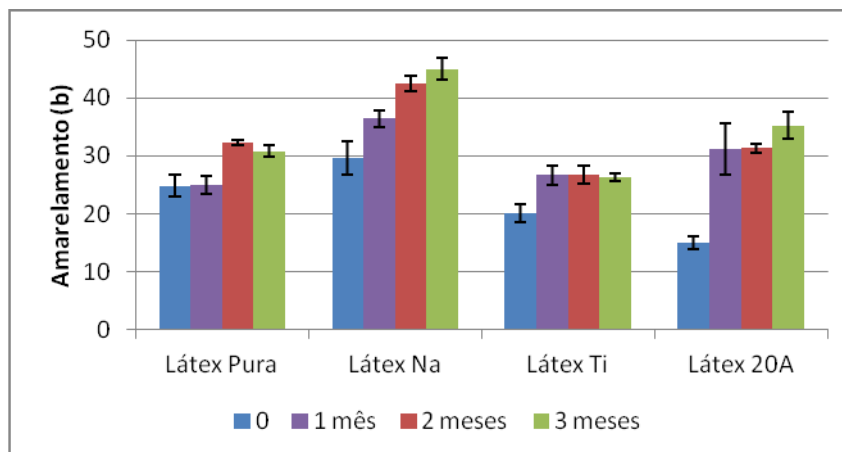


Figura 51 - Índice b (amarelamento) das amostras de látex antes e após degradação.

Com relação ao teor de vermelho (Figura 52), no tempo $t=0$, a amostra NR 20A era a mais avermelhada, sendo que as outras duas formulações possuíam valores inferiores e similares. Após a degradação, os valores de avermelhamento ficaram similares para as amostras NR Pura e NR Na. Já as amostras NR Ti e a NR 20A foram as que apresentaram os maiores valores de avermelhamento.

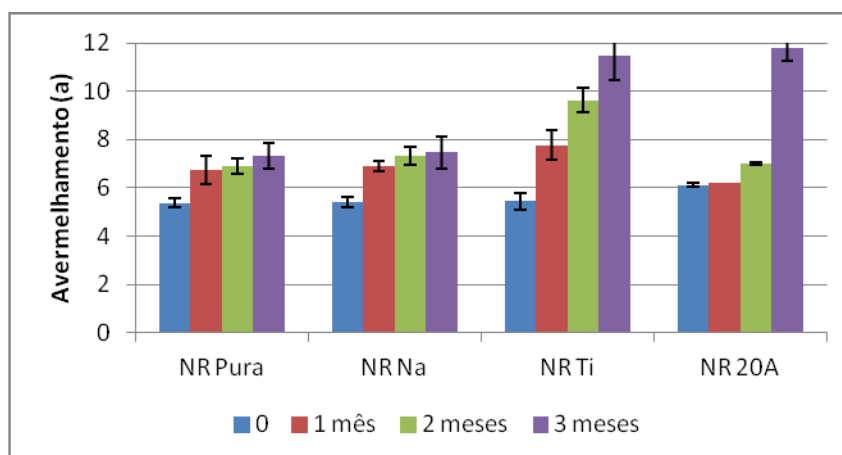


Figura 52 - Índice a (avermelhamento) das amostras antes e após degradação.

Para as amostras de látex, o teor de vermelho teve uma variação contrária ao teor amarelo, sendo essa decrescente após a degradação, como observado na Figura 53. No tempo $t=0$, a amostra Látex 20A era a menos avermelhada, sendo que as outras três formulações possuíam valores superiores e similares. Após o fim do período de estudo da degradação, os valores de avermelhamento ficaram similares.

Comparando-se o teor de vermelho ao longo do período, a amostra Látex Pura foi a que apresentou os menores valores.

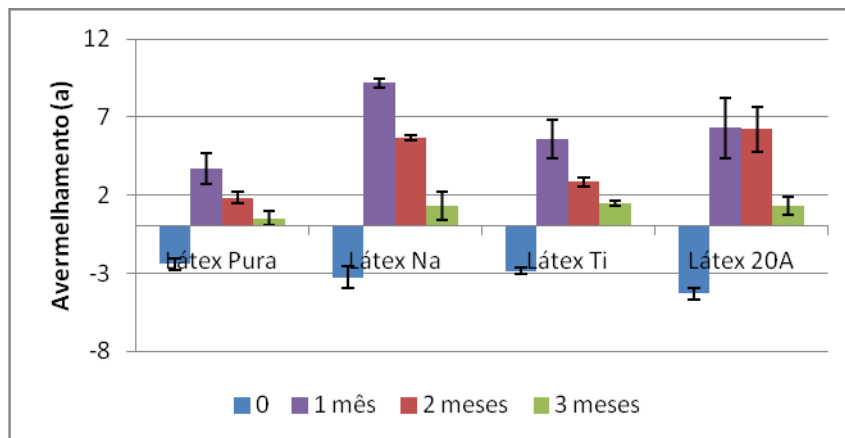


Figura 53 - Índice a (avermelhamento) das amostras antes e após degradação.

Calculou-se o ΔE , a fim de verificar a diferença de coloração entre as amostras antes e após a degradação. Cabe salientar que as cores serão significativamente diferentes apenas se os valores de ΔE forem superiores a dez. Como visto na Figura 54, observou-se variação significativa na coloração, sendo a NR 20A que possui a maior diferença entre suas cores antes e após a degradação de 90 dias, sendo essa de 92% comparando-se a variação entre o primeiro e o último mês de ensaio. Essa amostra é seguida pela NR Na, que apresentou aumento de 80%. NR Ti e NR Pura apresentaram aumentos de 24 e 33%, respectivamente.

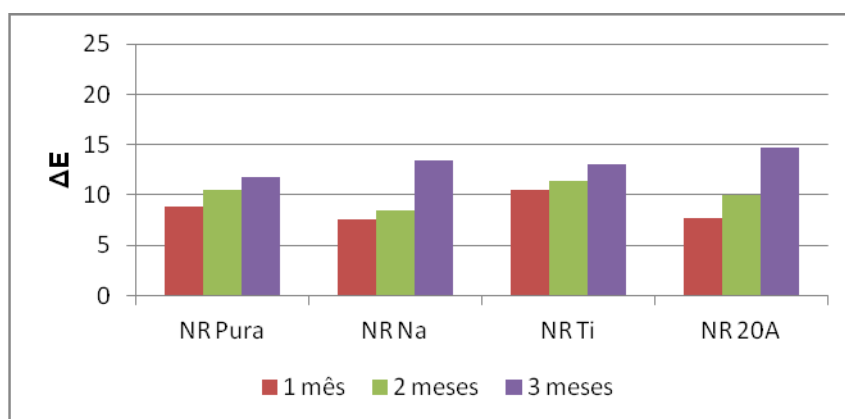


Figura 54 - Valores calculados de ΔE .

O resultado para as amostras de látex são vistos na Figura 55, na qual não se observou variação significativa na coloração das amostras entre o primeiro e o último mês de degradação. Porém, essa variação foi elevada se comparada com o estado não degradado aditivadas com as nanoargilas, sendo as Látex 20A seguida da Látex Na as que possuíram maior ΔE .

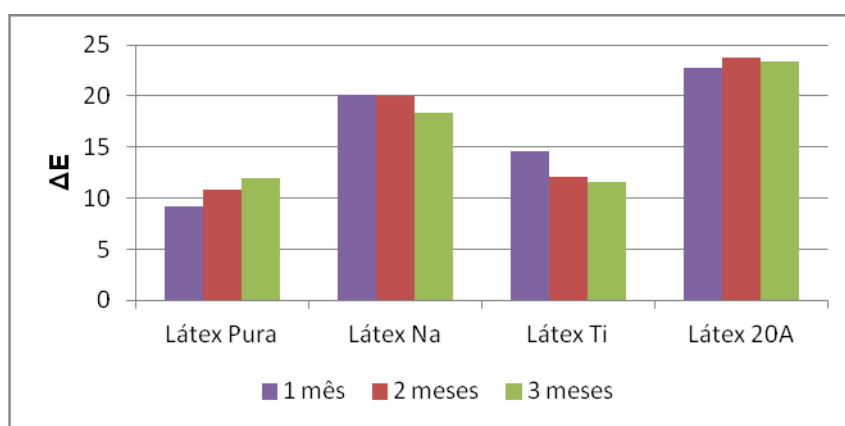


Figura 55 - Valores calculados de ΔE .

4.4. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível avaliar o nível de degradação da superfície das amostras após 90 dias de exposição ao intemperismo. Percebe-se pela análise da micrografia da superfície, na Figura 56, que, dentre as amostras analisadas, a amostra NR Na apresenta um maior número de fissuras de que as demais, podendo-se inferir visualmente que ela apresentou uma maior degradação superficial.

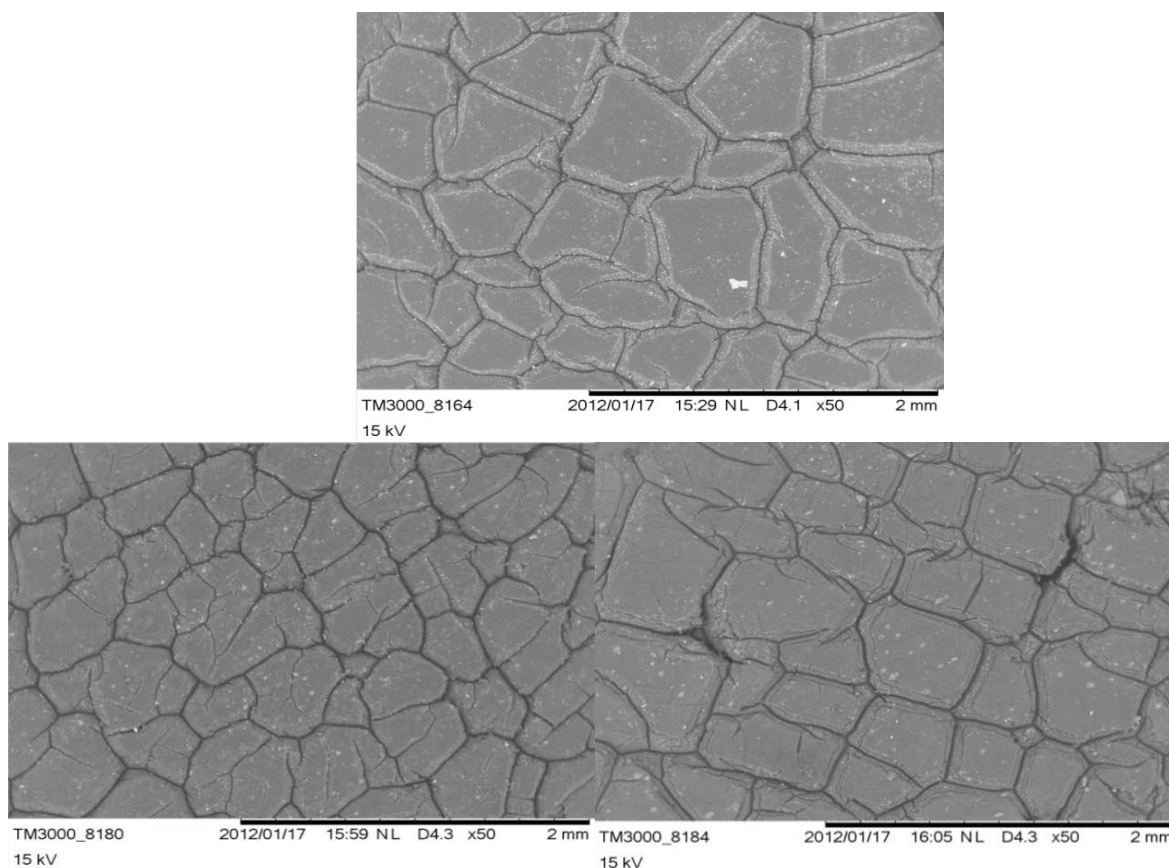


Figura 56 – Imagens obtidas por MEV das amostras (A) NR Pura, (B) NR Na, (C) NR 20A após 90 dias de degradação.

4.5. Análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR das amostras de borracha natural seca antes e após exposição ao intemperismo, nos períodos de 30, 60 e 90 dias, podem ser vistos a seguir, nas Figuras 57 a 60, nas quais círculos destacam as ligações que destacam a degradação das amostras.

Todas as amostras de borracha natural, tanto de borracha seca quanto de látex, antes e após degradação, apresentam fortes bandas na região de 3015-2744 cm^{-1} , sendo essas referentes às frequências dos grupos C-H (C-CH₃ e -CH₂-). Além disso, a configuração cis do isômero da borracha natural pode ser observada pelo pico presente entre 870-780 cm^{-1} . O pico presente em 840 cm^{-1} representa a vibração fora do plano da ligação CH presente em C=C da borracha natural. A

presença de bandas intensas na região de 1171–935 cm^{-1} indica a formação de alto número de ligações carbono-enxofre formadas nesse sistema. Picos relacionados a presença das nanoargilas montmoriloníticas podem ser vistos na região de 1050 cm^{-1} e 462 cm^{-1} , sendo o primeiro ao estiramento e o segundo devido a flexão das ligações Si–O. Picos na região de 517 cm^{-1} representam o estiramento das ligações Al–O (27, 28, 62).

Durante a degradação, mais precisamente na foto-oxidação, as macromoléculas do polímero se degradam levando à formação de radicais alquil que são instáveis e, portanto, combinam-se com oxigênio para formar hidroperóxidos, os quais podem se decompor e produzir radicais alcóxi. Esses últimos, podem, tanto abstrair um hidrogênio da cadeia polimérica, ou levar à uma cisão C-C. Como resultado dessa etapa de propagação da degradação, haverá a formação de espécies carbonila e hidroxila. Dessa maneira, as mudanças sofridas pelas amostras após envelhecimento natural podem ser percebidas pelo aparecimento e desaparecimento de alguns picos. (28)

É possível verificar que para todas as amostras antes do envelhecimento ocorre a absorção de grupos carbonila na região de $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ relacionado ao grupo éster e depois observa-se a absorção $\sim 1712 \text{ cm}^{-1}$, referente à formação do grupo carbonila do ácido carboxílico. Este comportamento também foi observado por Zhao no estudo do envelhecimento ambiental de filmes de LLDPE/LDPE. Estes autores discutem que o envelhecimento não depende apenas do comportamento físico e químico dos materiais, mas também de outros fatores como a distribuição espectral e a intensidade da luz ultravioleta. (63, 64)

O pico referente ao grupo carbonila (C=O) e à ligação (C-O-C) podem ser percebidos em todas as amostras após degradação, sendo identificados entre as regiões de 1712 cm^{-1} e 1020-1050 cm^{-1} , respectivamente. As amostras aditivadas com as nanocargas possuem esses picos com intensidade relativa superior se comparadas com a amostra de NR Pura. A presença dos picos relativos aos grupos C=O ocorre devido à oxidação da cadeia polimérica principal, especialmente após três meses de degradação, fato relacionado à presença do oxigênio do ar e outros agentes de oxidação do ambiente ao qual foram expostas as amostras. (48)

A intensidade dos picos presentes na região de 3400 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} , os quais são atribuídos aos grupos hidroxilas (OH), também sofreram aumento após a degradação, sendo esse efeito mais evidente nas amostras de NR 20A e NR Na. Esse pico tem relação direta com a umidade do ar e sua intensidade pode ser relacionada com a precipitação observada durante o período de exposição das amostras. Percebe-se que no primeiro mês de exposição houve maior volume de chuvas, e isso pode ser ligado à uma variação maior em hidroxilas, se comparado com a amostra sem exposição. Já no segundo e terceiro mês, o volume total de chuvas foi bastante inferior, o que pode ser atribuído a variação menor na intensidade dessa banda entre o segundo e o último mês (Figura 25). (65)

A intensidade dos picos ao redor de 2960 , 2920 , 2850 cm^{-1} e também 1536 cm^{-1} foi atenuada nas amostras NR 20A e NR Na, sendo que esses picos são referentes à deformação axial assimétrica da ligação C-H de grupos alquil, que se estende enquanto as ligações de CH_3 se contraem, sendo assim, quanto mais degradada estiver a amostra, menor será a intensidade dessas bandas. Todas essas mudanças confirmam a degradação das amostras. (66)

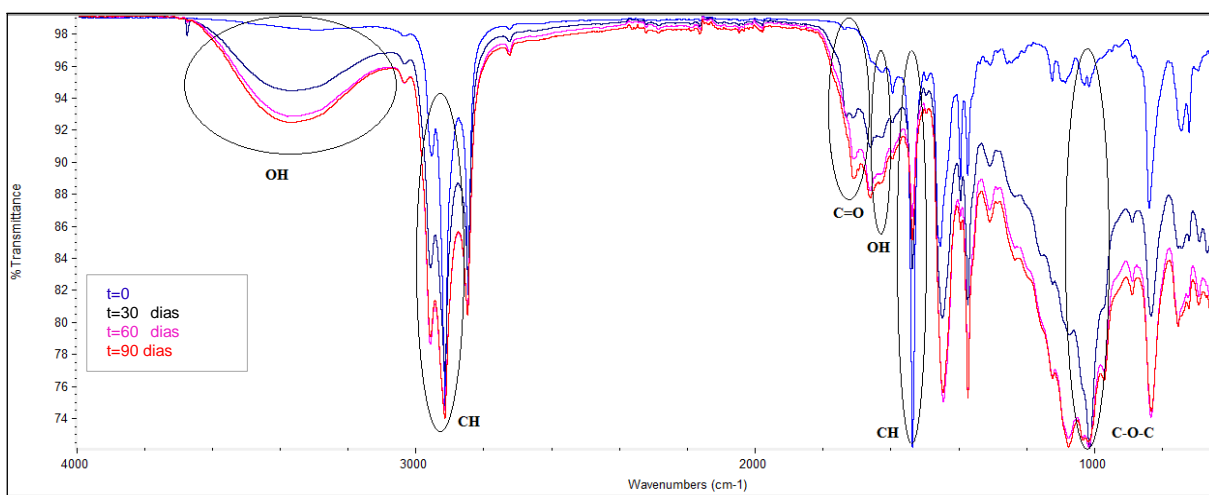


Figura 57 – Espectros de FTIR-ATR da amostra de NR Pura antes e após envelhecimento.

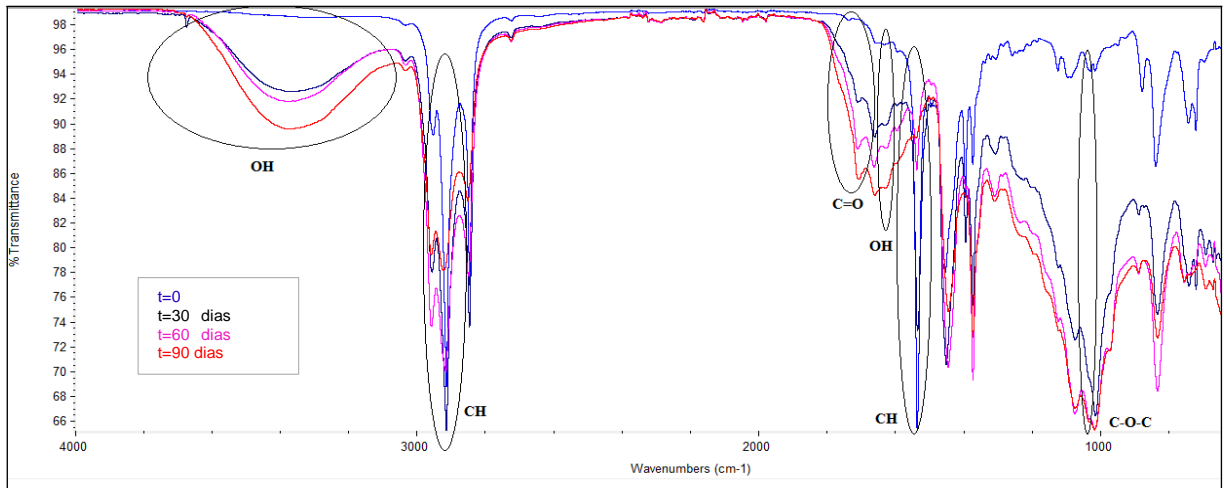


Figura 58 - Espectros de FTIR-ATR da amostra de NR 20A antes e após envelhecimento.

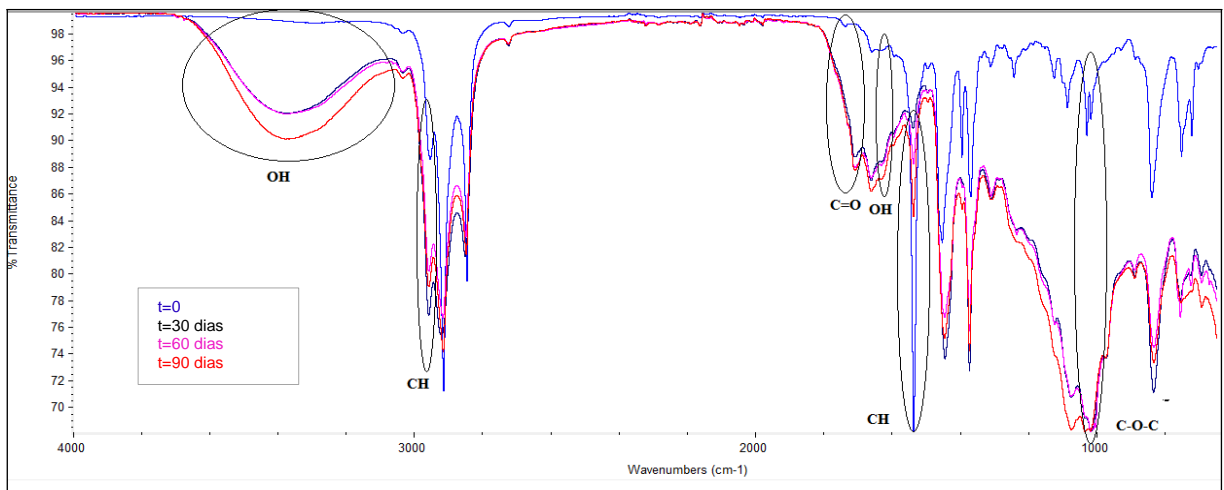


Figura 59 - Espectros de FTIR-ATR da amostra de NR Na antes e após envelhecimento.

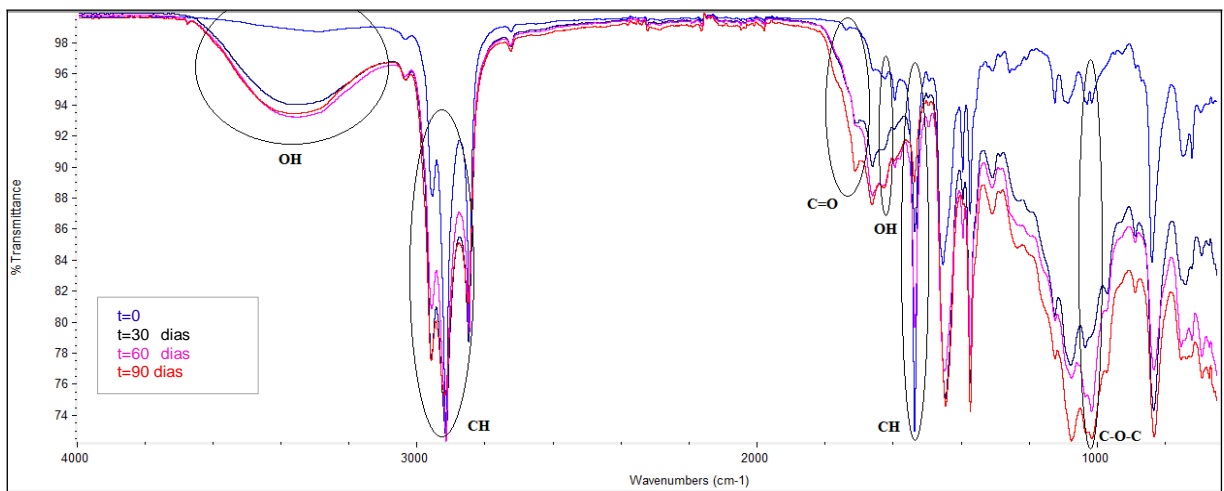


Figura 60 - Espectros de FTIR-ATR da amostra de NR Ti antes e após envelhecimento.

Visto que a área do pico relacionado ao grupo da carbonila é utilizada como parâmetro para quantificar a degradação, a mesma foi calculada em relação à área do pico referente ao CH_2 (1450 cm^{-1}). Os resultados podem ser vistos na Figura 61, a seguir. Cabe ressaltar que, inicialmente, todas as amostras apresentaram índice de carbonila baixo e com valores similares. A amostra que apresentou um aumento pronunciado desse índice, desde o primeiro mês de intemperismo, foi a amostra NR Na.

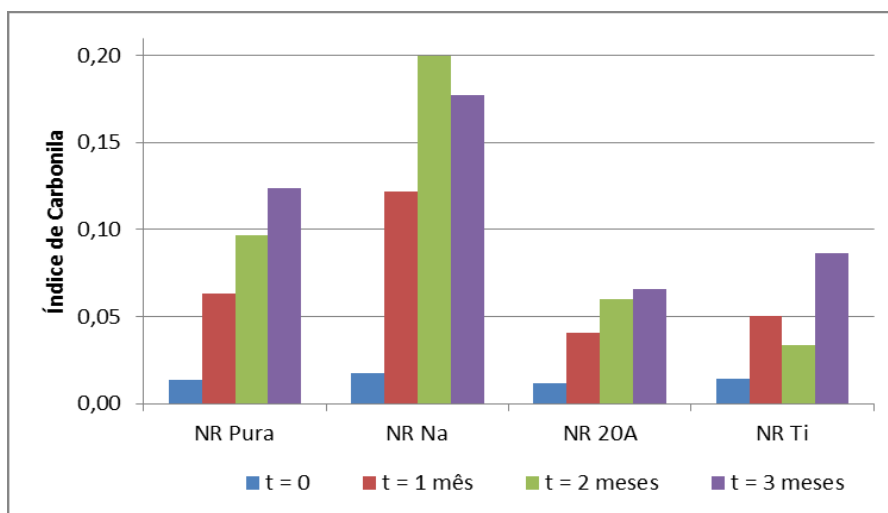


Figura 61 - Índices de carbonila calculados para as amostras de borracha seca ao longo do período de exposição ao intemperismo.

Com base nesses resultados, pode-se afirmar que a amostra NR Na foi a que sofreu maior degradação.

Nas amostras de látex, realizou-se o ensaio antes e após os períodos de 60 e 90 dias de degradação, e os resultados podem ser vistos nas figuras 62 a 65. Os picos característicos do látex de borracha natural encontrados nos espectros podem ser vistos na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 -Bandas encontradas nas amostras de látex de borracha natural. (67)

Comprimento de onda (cm^{-1}) das bandas características encontradas	Vibrações
1460	C-CH ₃ assimétrica, modo flexão
1375	C-CH ₃ simétrica (modo guarda-chuva)
1660-1630	C=C unidade cis-1,4 estiramento
1644	C=C unidade 3,4, estiramento
889	=C-H unidade 3,4 no poliisopreno
870	C-O-C simétrica
836	=C-H unidade 1,4 no poliisopreno
815	C-H trissubstituído, flexão fora do plano
720	C-CH ₂
690	C-H cis fora do plano, modo flexão

O pico referente à carbonila (C=O) e à ligação (C-O-C) pode ser percebido em todas as amostras após degradação, sendo que as amostras aditivadas com as nanocargas possuem esses picos com intensidade relativa superior se comparadas com a amostra de Látex Pura.

A intensidade dos picos atribuídos aos grupos OH e C=O, também sofreram aumento após a degradação, sendo esse efeito mais evidente nas amostras de Látex 20A e Látex Ti. Na amostra de Látex Na, o pico referente à hidroxila foi superior na amostra não degradada do que após sua degradação. Esse efeito pode ser atribuído a uma maior absorção de umidade da amostra antes da degradação.

Já a diminuição da intensidade dos picos referentes às ligações C-H de grupos alquil, na região em torno de 2960 cm^{-1} , não foi evidente, como visto anteriormente nas amostras de borracha seca. Já na região de 1450 cm^{-1} a redução do pico foi significativa.

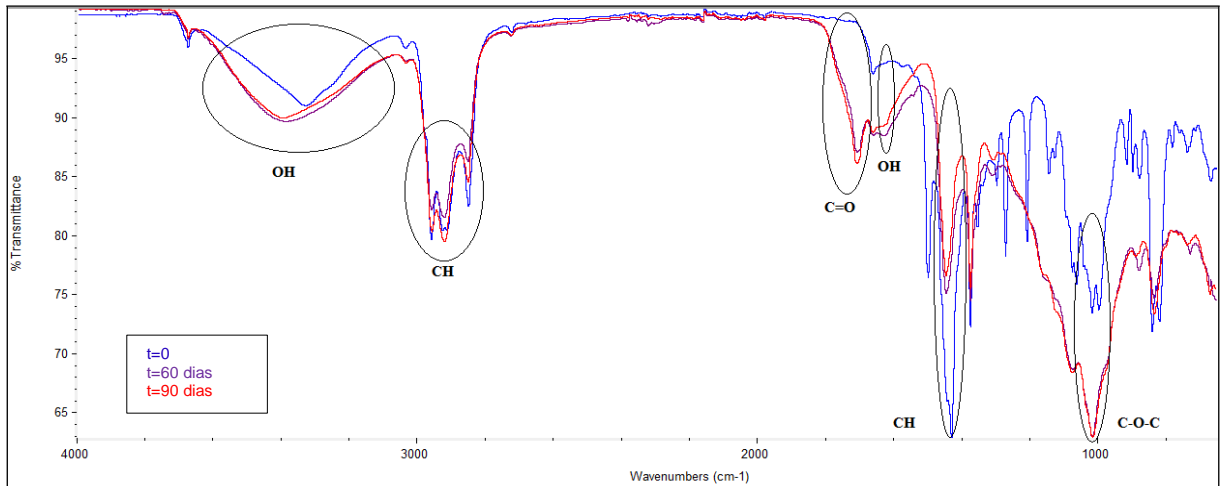


Figura 62 –Espectros de FTIR-ATR da amostra de Látex Puro antes e após envelhecimento.

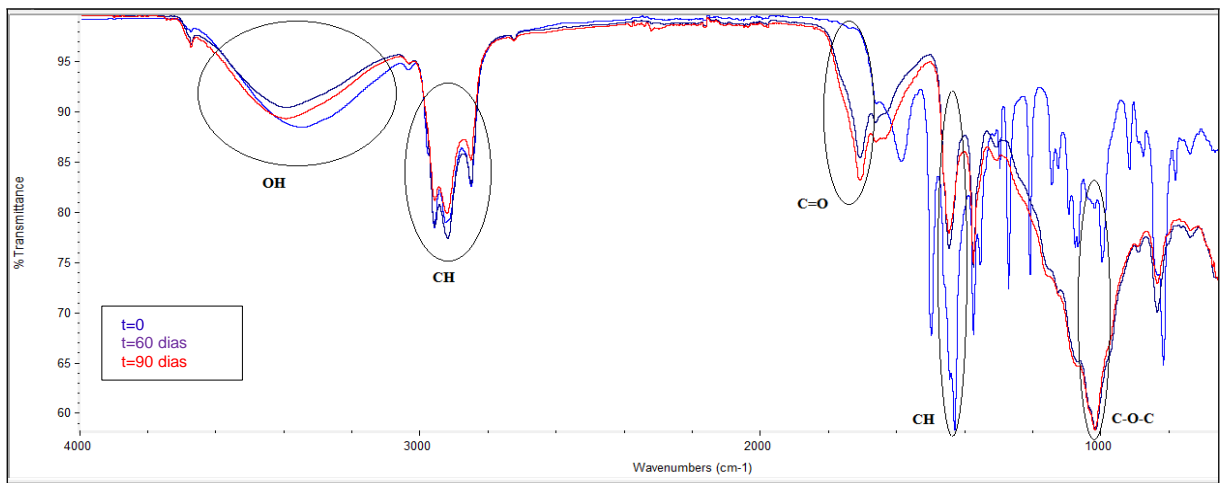


Figura 63 –Espectros de FTIR-ATR da amostra de Látex 20A antes e após envelhecimento.

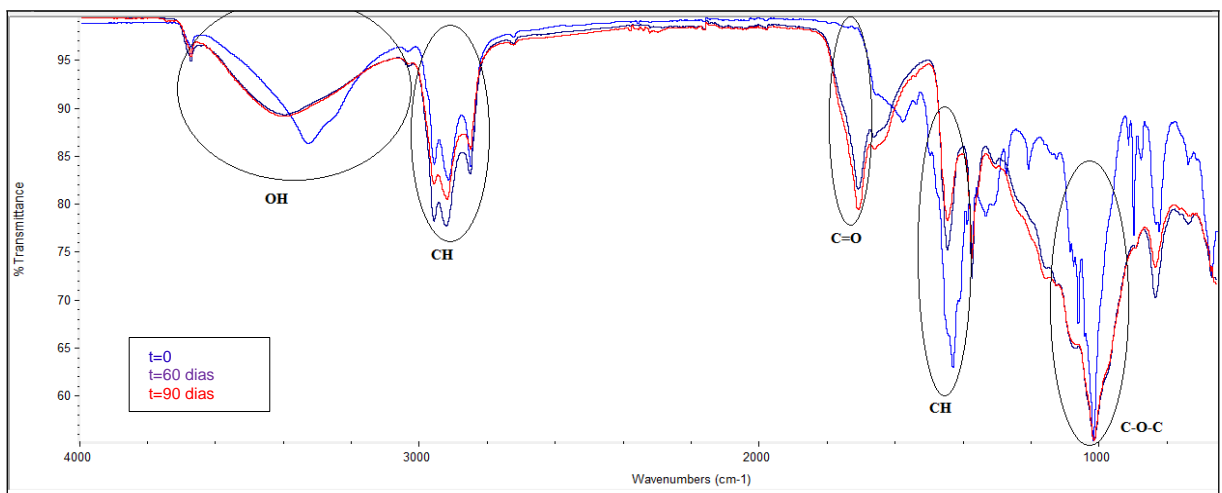


Figura 64 – Espectros de FTIR-ATR da amostra de Látex Na antes e após envelhecimento.

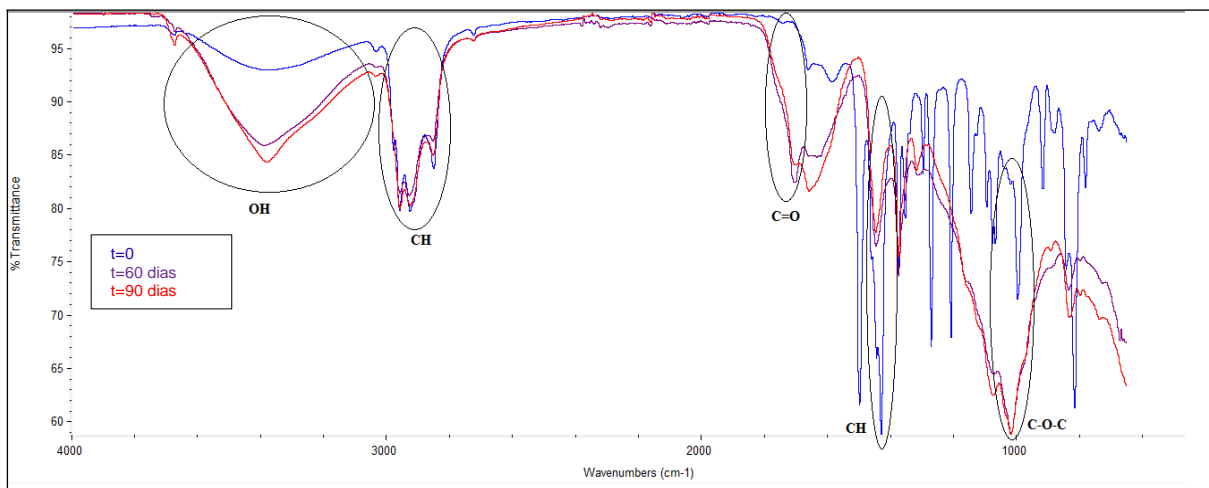


Figura 65 – Espectros de FTIR-ATR da amostra de Látex TiO₂ antes e após envelhecimento.

Os índices de carbonila foram calculados da mesma forma como feito anteriormente para as amostras de borracha seca. Os resultados podem ser vistos na Figura 66, a seguir. Cabe ressaltar que os valores iniciais de todas as amostras apresentaram um índice de carbonila superiores quando comparados as amostras de NR.

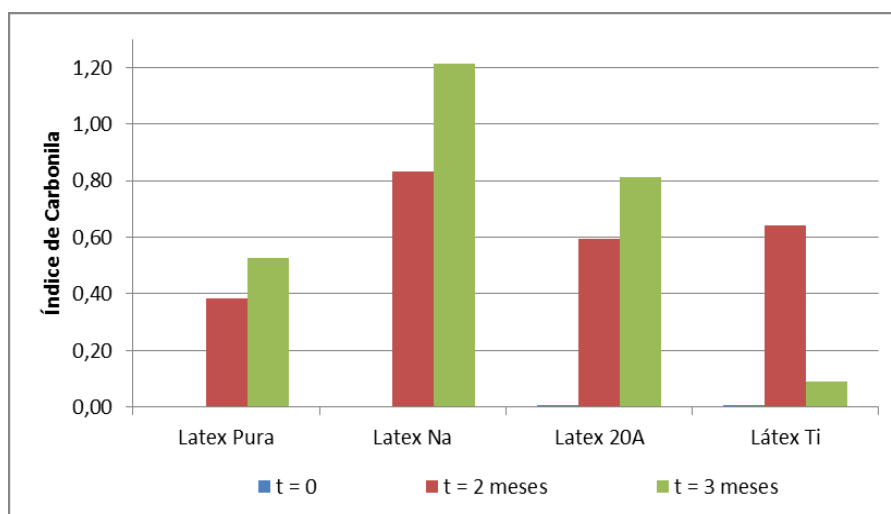


Figura 66 - Índices de carbonila calculados para as amostras de látex ao longo do período de exposição ao intemperismo.

Com base nos resultados do índice de carbonila, pode-se afirmar que a amostra Látex Na foi a que sofreu maior degradação. O valor calculado para

amostra de Látex Ti que sofreu 3 meses de envelhecimento sofreu influência do pico ao lado, havendo sobreposição dos picos, impondo erros ao cálculo da área com o software utilizado. Mas, pode-se afirmar que, essa área era inferior a da amostra de Látex 20A e a de Látex Na, por análise visual do espectro.

4.6. Análises de Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas para determinar o espaçamento interlamelar das nanoargilas e para verificar a possibilidade de formação de um nanocompósito intercalado, visto que as argilas utilizadas neste trabalho estão presentes em estudos de fabricação de nanocompósitos. No caso de haver formação de um nanocompósito, o padrão de difração referente ao polímero aditivado contém um pico idêntico ao encontrado na nanoargila pura. Porém, deslocado para valores de ângulos inferiores no eixo 2θ , demonstram que houve uma expansão no espaçamento interlamelar da argila, devido à intercalação das lamelas pelo polímero. O pico de difração de interesse na caracterização de nanocompósitos é o que aparece na argila em pequenos valores de 2θ , pois é o referente ao espaçamento basal, ou seja, pico do plano (001) da argila. Portanto, realiza-se a varredura de 0° à 10° . Cabe destacar que, se há a formação de um nanocompósito, a atividade da nanoargila é intensificada, especialmente no seu desempenho mecânico (33, 42, 68).

As análises mostraram que a nanoargila Cloisite Na^+ possui um pico na posição 2θ igual a $7,22^\circ$ que se refere a uma distância interlamelar de $12,23 \text{ \AA}$, como pode ser visto na Figura 67. Na análise realizada com a amostra de NR Na, há presença de um pico em 2θ igual a $2,29^\circ$ que se refere a uma distância interlamelar de $38,49 \text{ \AA}$. Isso mostra que houve formação de um nanocompósito intercalado.

O mesmo ocorreu para a amostra NR 20A. A distância interlamelar determinada para a nanoargila Cloisite 20A foi de $24,19 \text{ \AA}$ (Figura 68). O pico que aparece na região entre 6° a 8° é considerado um pico de segunda ordem. Já na amostra de NR 20A, o primeiro pico encontrou-se na região de 2° , que se refere a

distância de 41,86 Å. Sendo assim, houve maior interação das nanoargilas com o polímero.

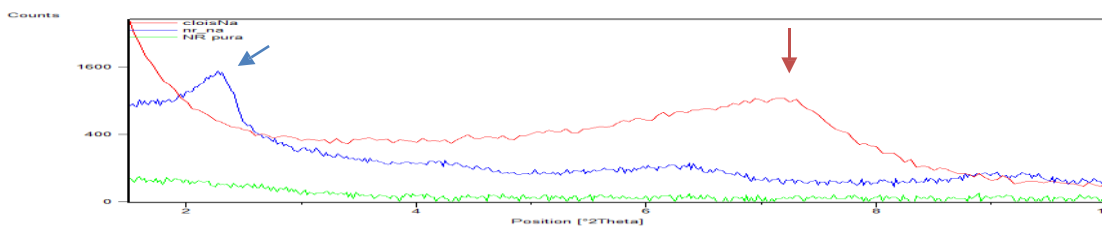


Figura 67 – Sobreposição da DRX realizada na nanoargila Cloisite Na⁺ (em vermelho), NR Na (em azul) e na NR Pura (em verde).

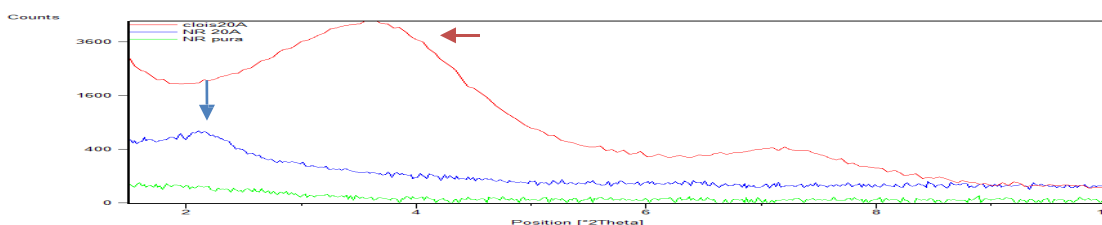


Figura 68 – Sobreposição da DRX realizadas na nanoargila Cloisite 20A (em vermelho), NR 20A (em azul) e na NR Pura (em verde).

Já na análise realizada com a amostra de Látex Na (Figura 69), o pico que se observa na Cloisite Na⁺ na posição 2θ igual a 7,22° (12,23 Å), aparece em 7,61° (11,6 Å). Sendo assim, não se observou no látex aditivado, a presença de nenhum pico em valores inferiores de 2θ, o que mostra que não houve a formação de um nanocompósito, e a atividade da nanoargila ficou restrita a de uma carga apenas, porém é necessária a confirmação através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

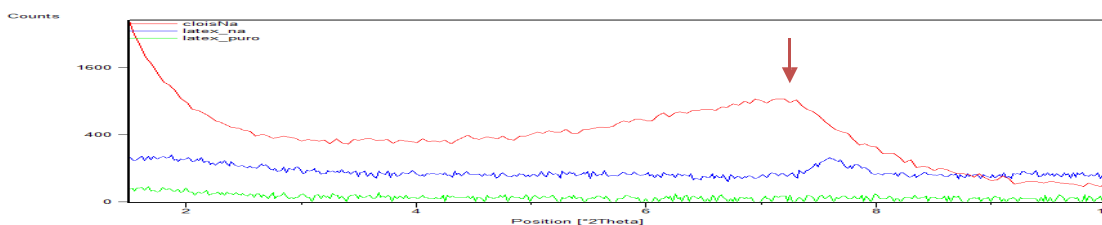


Figura 69 – Sobreposição da DRX realizada na nanoargila Cloisite Na⁺ (em vermelho), NR Na (em azul) e na NR Pura (em verde).

Já para a amostra de Látex 20A, houve o aparecimento de um pico com baixa intensidade na região de $2,12^\circ$, referente à distância de $41,65 \text{ \AA}$, havendo um aumento na distância interplanar de $17,5 \text{ \AA}$, sugerindo intercalação da nanoargila pelo polímero (Figura 70). Porém, a intercalação só pode ser confirmada através de uma análise de MET.

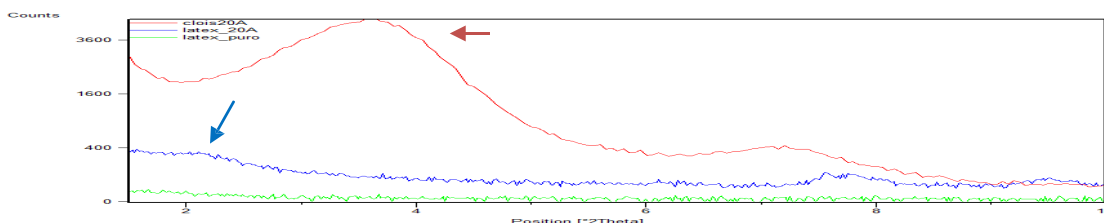


Figura 70 – Sobreposição da DRX realizadas na nanoargila Cloisite 20A (em vermelho) e nas amostras de Látex 20A (em azul) e Látex Pura (em verde).

4.7. Análises Termogravimétricas (TGA)

As curvas de perda de massa das amostras de borracha natural pura e aditivadas com Cloisite Na^+ , Cloisite 20A e TiO_2 são mostradas nas Figuras 71, 72, 73 e 74, respectivamente. As temperaturas de início de decomposição e de decomposição máxima podem ser visualizadas a partir das curvas derivadas da TGA (DTG).

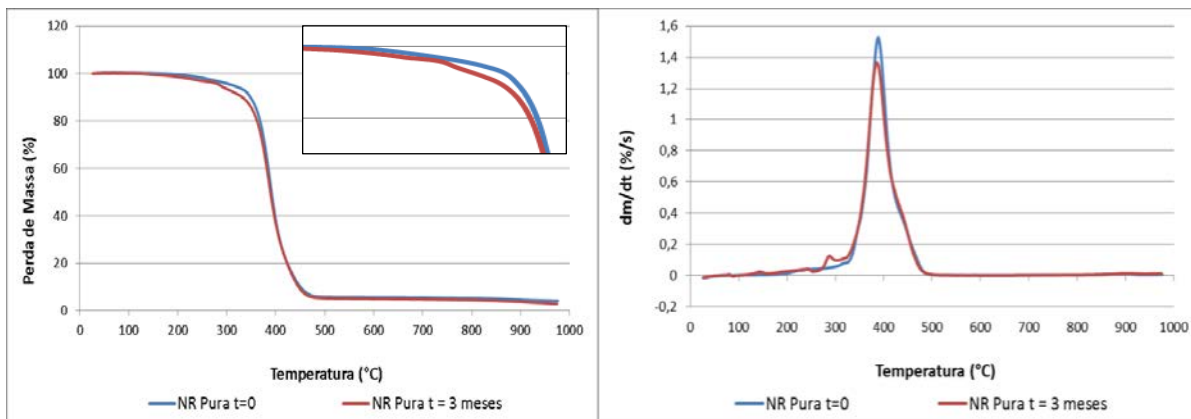


Figura 71 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de NR Pura sem degradação ($t=0$) e NR Pura degradada ao intemperismo por 3 meses.

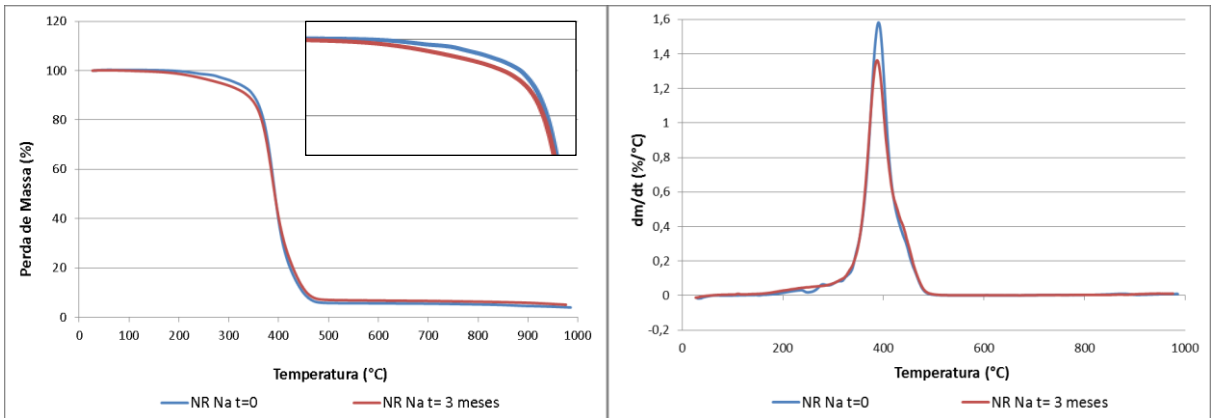


Figura 72 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de NR Na sem degradação (t=0) e NR Na degradada ao intemperismo por 3 meses.

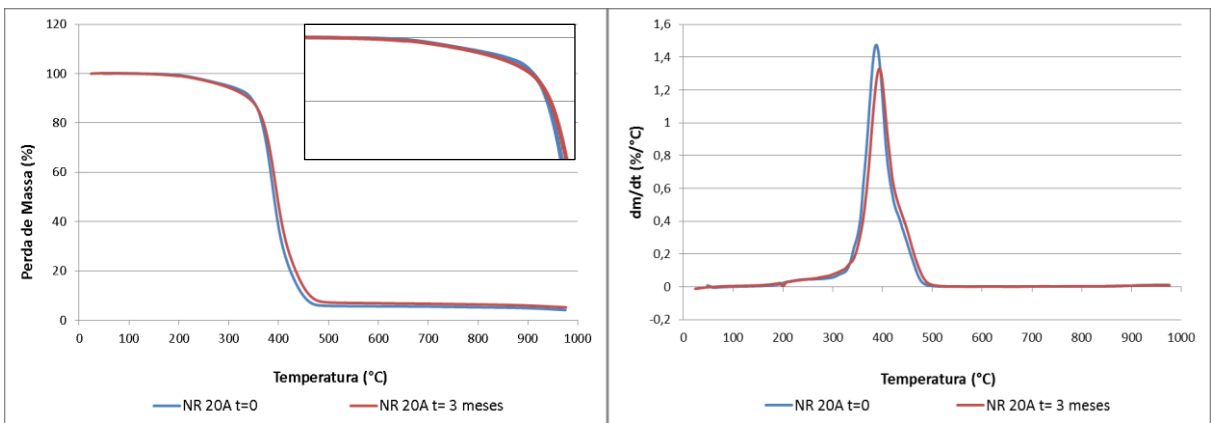


Figura 73 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de NR 20A sem degradação (t=0) e NR 20A degradada ao intemperismo por 3 meses.

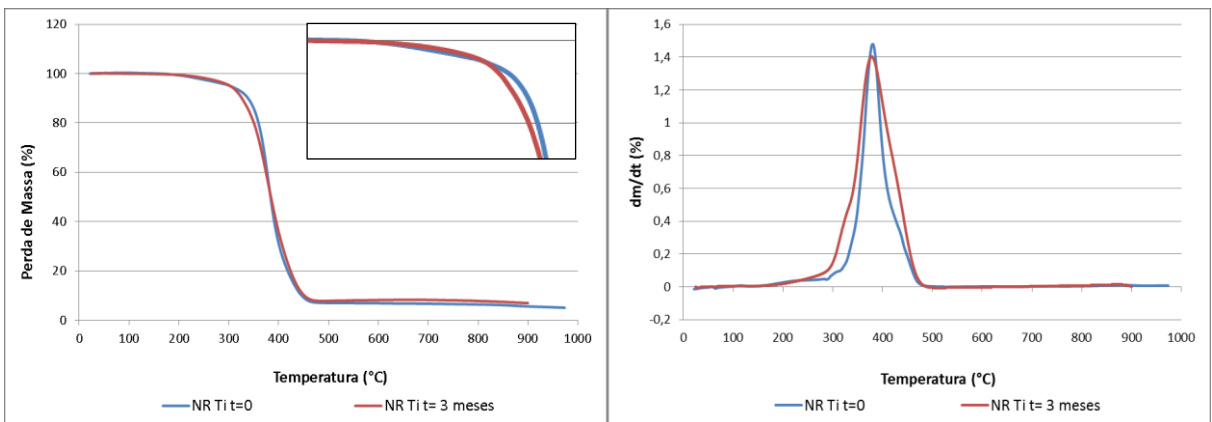


Figura 74 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de NR Ti sem degradação (t=0) e NR Ti degradada ao intemperismo por 3 meses.

Na Tabela 8, são apresentadas as temperaturas iniciais de decomposição e as temperaturas onde a cinética de decomposição é máxima, para as amostras de borracha natural. A temperatura inicial de decomposição é utilizada para prever a estabilidade térmica das amostras, e esta foi definida como a temperatura na qual se obteve uma perda de massa de 3% em relação à massa inicial da amostra. Analisou-se, também, a temperatura na qual a perda de massa foi de 10% e 50%, a fim de eliminar qualquer interferência que possa ser causada pela umidade presente nas amostras. (69)

Tabela 8 - Temperaturas iniciais e de máxima de decomposição para as amostras de borracha natural seca (NR).

Amostras	Tempo Exposição ao Intemperismo	Temperatura Inicial de Decomposição - T_{onset} (°C)			Temperatura de Máxima Decomposição (°C)	Resíduo (%)
		3%	10%	50%		
NR Pura	0	253	348	391	388	4,1
	3 meses	242	332	389	386	2,9
NR Na	0	238	349	393	391	3,9
	3 meses	231	337	392	388	5
NR 20A	0	232	345	390	388	4,1
	3 meses	200	340	397	394	5,2
NR Ti	0	305	339	383	380	5
	3 meses	319	326	384	378	7

Assim, pode verificar-se que a ordem de estabilidade térmica observada para as amostras não degradadas, com base na temperatura inicial de decomposição após perda de massa de 3%, foi: NR Ti > NR Pura > NR Na > NR 20A. Esse resultado é interessante, pois contradiz diversos estudos realizados com polímeros, tais como PMMA, PS, PP, nos quais foi visto que a incorporação de argilas na matriz polimérica faz com que a estabilidade térmica desse nanocompósito formado seja superior ao do polímero puro. Isso ocorre pois, a nanoargila age como uma barreira isolante para o transporte dos produtos voláteis, gerados durante a decomposição. Nesse caso, percebeu-se que as nanoargilas diminuíram a estabilidade térmica das amostras, favorecendo a decomposição,

indicando a eficácia das argilas. Já a amostra NR Ti foi a mais estável entre todas, considerando como ponto de comparação a temperatura referente à 3% de perda de massa. (70, 71)

Nas amostras expostas, era esperado que as temperaturas de início da degradação diminuíssem, uma vez que a T_{onset} depende das forças das ligações da molécula. Essa diminuição ocorre pois, a foto-oxidação cria ligações termicamente fracas, (por exemplo, hidroperóxidos e peróxidos) que podem iniciar a degradação térmica. Durante a foto-oxidação da borracha, as reações de reticulação são mais importantes que as de cisão da cadeia, nos momentos iniciais da exposição aos raios UV, mas o inverso é verdadeiro em momentos posteriores dessa exposição. Isso sugere que as reações de reticulação que ocorrem após exposição são responsáveis pela variação na formação de resíduo carbonado. (32)

Após exposição ao intemperismo, a amostra menos estável termicamente foi a NR 20^a. Isso pode ser atribuído a presença de umidade absorvida pela amostra, visto que ela foi menos estável apenas na temperatura ligada a uma perda de massa de 3%. Observou-se, na amostra NR Pura com 3 meses de degradação, picos próximos à região de 140°C, os quais podem ser relacionados à reações de reticulação residual da borracha natural.

Nas figuras 75 a 78, são apresentados os resultados das análises termogravimétricas para as amostras de látex de borracha natural.

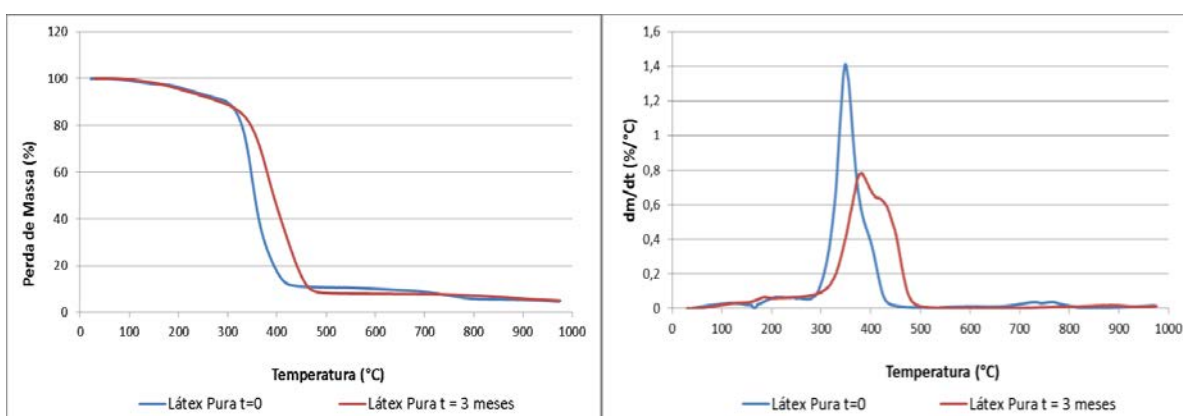


Figura 75 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de Látex Pura sem degradação (t=0) e Látex Pura degradada ao intemperismo por 3 meses.

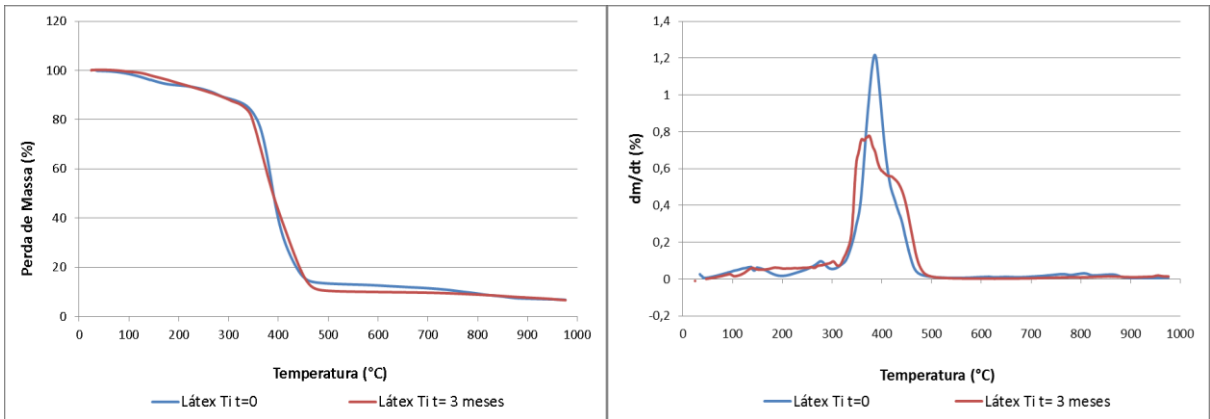


Figura 76 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de Látex Ti sem degradação (t=0) e Látex Ti degradada ao intemperismo por 3 meses.

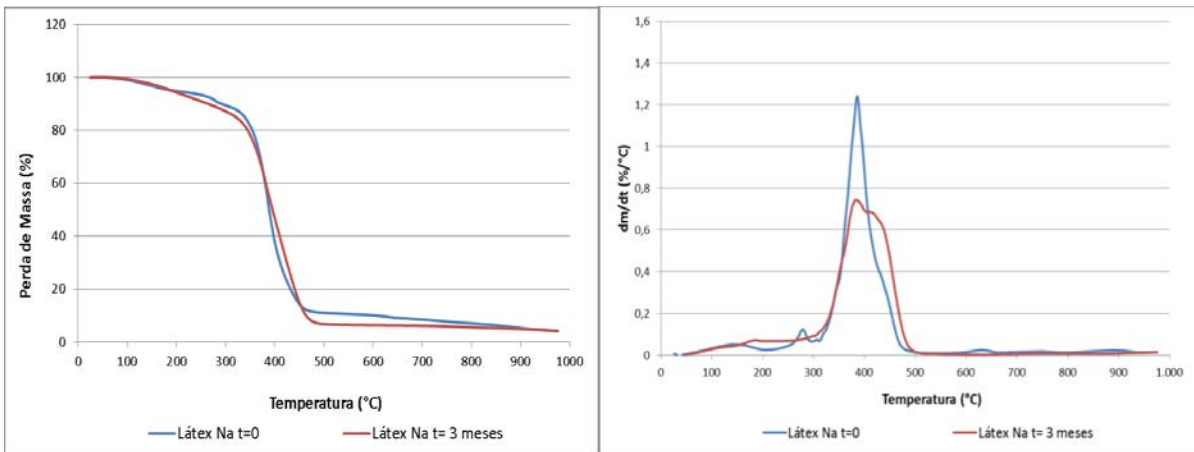


Figura 77 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de Látex Na sem degradação (t=0) e Látex Na degradada ao intemperismo por 3 meses.

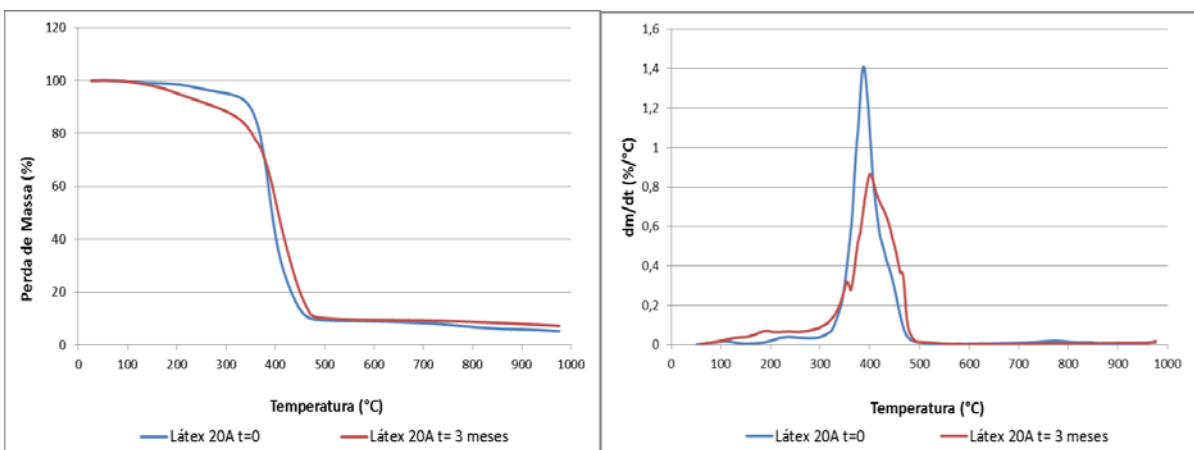


Figura 78 - Curvas de TGA e sua derivada DTG das amostras de Látex 20A sem degradação (t=0) e Látex 20A degradada ao intemperismo por 3 meses.

Pela observação das curvas de TGA, percebe-se que houve deslocamento da curva para direita nas amostras pós-degradação. O mesmo é visto, mais claramente, nas curvas de DTG, pelo alargamento do pico e formação de picos secundários. Isso ocorre, devido à ruptura da cadeia principal, levando a formação de grupamentos menores, mas, com grande densidade de duplas ligações, consequência da degradação. Na Tabela 9, encontram-se as temperaturas iniciais e as temperaturas de decomposição máxima para as amostras de látex borracha natural.

Tabela 9 - Temperaturas iniciais e de máxima de decomposição para as amostras de látex de borracha natural.

Amostras	Tempo Decomposição	Temperatura Inicial de Decomposição (°C)			Temperatura de Máxima Decomposição (°C)	Resíduo (%)
		3%	10%	50%		
Látex Pura	0	187	298	354	348	4,7
	3 meses	176	285	392	382	4,9
Látex Na	0	147	291	388	385	4,1
	3 meses	160	265	395	383	4,1
Látex 20A	0	244	348	393	387	5,2
	3 meses	173	279	405	400	7,2
Látex Ti	0	130	280	390	386	6,8
	3 meses	162	278	389	374	6,7

Nas amostras de látex, a fim de avaliar a estabilidade térmica, não se pôde utilizar para T_{onset} , a temperatura na qual se obteve uma perda de 3% em relação à massa inicial. Isso devido a visível influência da água nesses valores de temperatura, principalmente na amostra com Ti, sendo que essa carga, já foi utilizada por Sikong para aumentar a higroscopicidade do látex. Portanto, utilizou-se para T_{onset} , a temperatura referente a 10% de perda de massa. (29)

Assim, pode verificar-se que a ordem de estabilidade térmica observada para as amostras não degradadas, foi: Látex 20A > Látex Pura > Látex Na > Látex Ti. Cabe destacar que a amostra Látex 20A apresentou T_{onset} bastante elevada e isso pode ser explicado pela presença de compatibilizante nessa argila. As amostras degradadas por 3 meses ao intemperismo, as T_{onset} sofreram diminuição, sendo a

Látex Na a menos estável. Assim, pode-se destacar, novamente, a nanoargila Cloisite Na⁺ como beneficiadora da degradação.

Observou-se, nas amostras Látex Ti com três meses de degradação, e Látex 20A sem degradação, picos próximos à região de 100°C, os quais podem ser atribuídos à presença de umidade nessa amostra. Picos em torno da região de 140-160°C presentes em praticamente todas as amostras podem ser atribuídos a reações de reticulação residual da borracha natural.

4.8. Análises de Ângulo de Contato

Os resultados para a energia da superfície, calculada a partir dos ângulos de contato, formados com os líquidos água e diiodometano entre a superfície das amostras, são mostrados nas Figuras 79 a 82 seguintes. Como já afirmado anteriormente no trabalho de Van der Wel, a presença de grupos hidroxilas, formados devido à degradação das amostras, tende a aumentar a energia da superficial. Através dos resultados obtidos foi possível confirmar que, independentemente do processo utilizado para degradar as amostras (estufa ou intemperismo), de acordo com o aumento do tempo de exposição, maior foi a energia superficial mensurada. Cabe salientar que, para as amostras envelhecidas ao intemperismo, o aumento da energia superficial foi mais pronunciado, porque, justamente, os agentes externos foram mais agressivos do que o ambiente da estufa. (48, 72)

Na Figura 79, referente às amostras de borracha natural seca degradada em estufa, percebe-se que, inicialmente, todas as amostras possuíam energia superficial semelhante. Esse comportamento manteve-se até o tempo de degradação de 96 horas. Já para a degradação durante 240 horas, a amostra NR 20A teve um aumento de 43% referente à energia inicial (t=0), seguida por NR Pura, NR Ti e NR Na, com aumentos de 35, 27 e 13%, respectivamente.

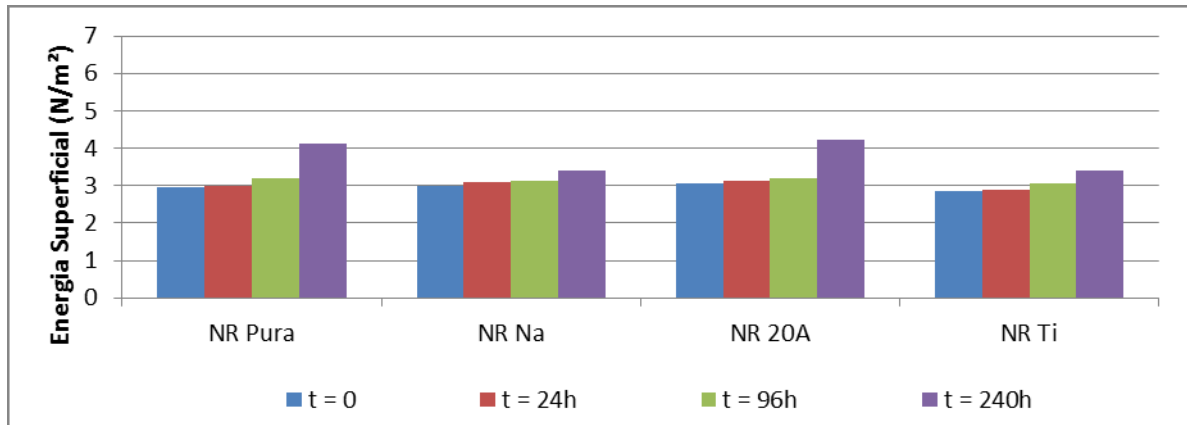


Figura 79 – Energia Superficial para as amostras de borracha natural seca envelhecidas à 70°C em estufa.

A energia superficial para as amostras de látex de borracha natural degradadas em estufa pode ser vista na Figura 80. Percebe-se que, inicialmente, as amostras já possuíam valores de energia superficial diferentes. À medida que o tempo de degradação aumentou, a energia também aumentou e, após 240 horas, a amostra Látex Ti teve um aumento de 97% referente à energia inicial (t=0), seguida por Látex Na, Látex Pura e Látex 20A, com aumentos de 93, 52 e 43%, respectivamente.

Comparando-se a mudança do látex com a borracha seca (Figuras 79 e 80), percebe-se o quanto o látex teve maior tendência à modificação superficial, atingindo valores de 5,5 a 6,0 N/m², visto que, inicialmente, borracha seca e látex possuíam valores similares de energia superficial (em torno de 3 N/m²). Outro ponto a salientar é que a ação das cargas foi diferenciada na borracha seca e no látex. Na borracha, a carga mais efetiva foi a 20A e, no látex, a situação foi totalmente inversa, sendo a 20A a menos propensa a acelerar a degradação térmica.

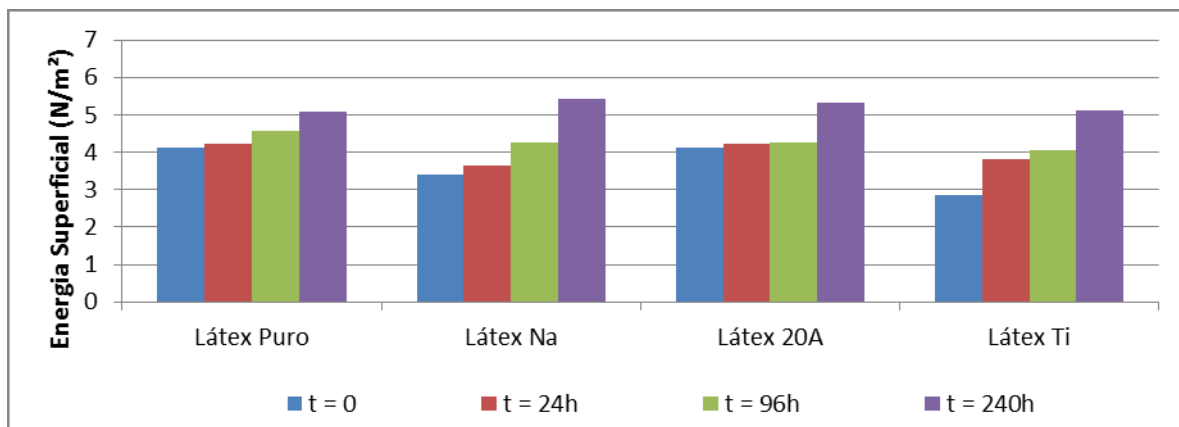


Figura 80 – Energia Superficial para as amostras de látex de borracha natural envelhecidas à 70°C em estufa.

Na Figura 81, encontram-se os resultados para as amostras de borracha natural seca degradada ao intemperismo. Percebe-se que, à medida que o tempo de degradação aumentou, a energia também aumentou, mas foi bem menor entre os meses dois e três para as amostras aditivadas, sugerindo uma estabilização. Após o período de três meses de exposição ao intemperismo, a amostra NR Ti teve um aumento de 94% referente à energia inicial (t=0), seguida por NR Pura, NR Na e NR 20A, com aumentos de 76, 60 e 43%, respectivamente.

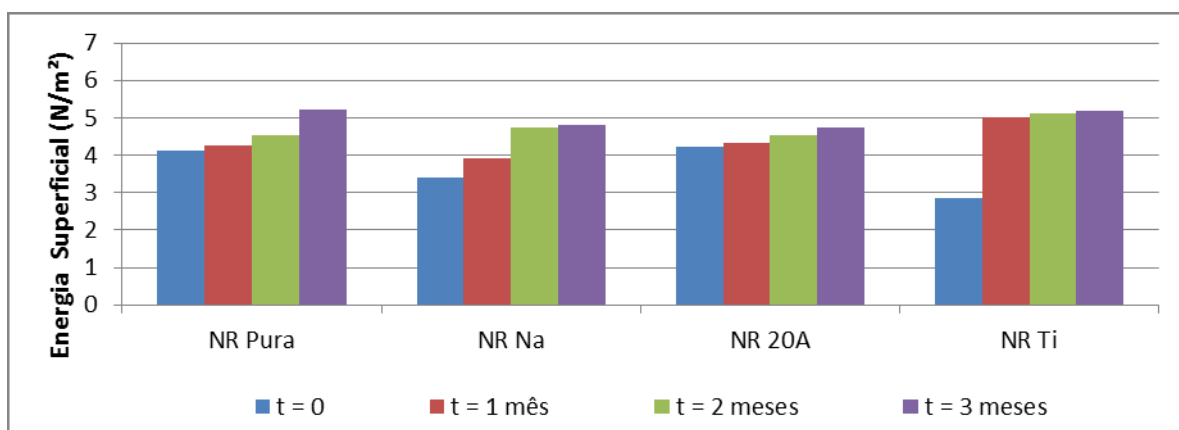


Figura 81 – Energia Superficial para as amostras de borracha natural seca envelhecidas ao intemperismo.

A energia superficial das amostras de látex (degradadas ao intemperismo) pode ser vista na Figura 82. Nota-se, mais uma vez, que, à medida que o tempo de degradação aumentou, a energia também aumentou. Após três meses, a amostra

Látex Ti teve um aumento de 143% referente à energia inicial (t=0), seguida por Látex Na, Látex 20A e Látex Puro, com aumentos de 88, 17 e 16%, respectivamente.

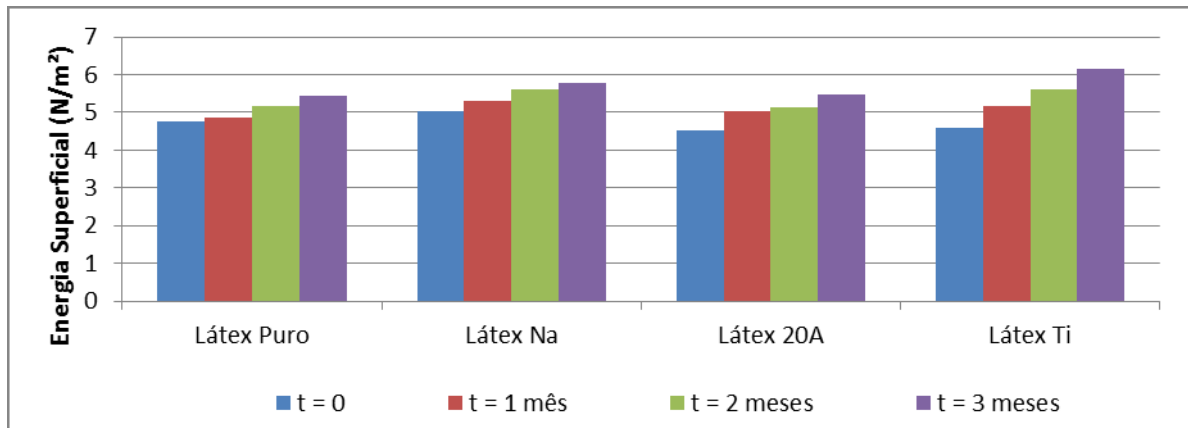


Figura 82 – Energia Superficial para as amostras de látex de borracha natural envelhecidas ao intemperismo.

Pode-se perceber que o dióxido de titânio foi a carga que proporcionou maior aumento da energia de superfície após o envelhecimento para as amostras de látex. Isso pode ser explicado pelo fato dessa carga aumentar a hidrofiliabilidade do material

CONCLUSÃO

Através da análise dos dados de perda de massa, pode-se concluir que o dióxido de titânio é uma carga que aumenta satisfatoriamente a degradação das amostras nas condições em que a luz UV e o calor estão presentes. Já para as amostras aditivadas com as nanoargilas, especialmente na argila Cloisite 20A, a degradação por compostagem foi favorecida.

Com relação aos resultados obtidos pela análise visual da superfície do material e dos resultados obtidos com ensaios colorimétricos, observou-se aumento na degradação das amostras aditivadas, se comparadas com a amostra pura, sendo as aditivadas com Cloisite 20A, seguidas das aditivadas pela Cloisite Na⁺, as que mais apresentaram deterioração pela coloração mais avermelhada, mais amarelada e maiores valores de ΔE .

Baseados nos estudos de TGA, realizados com as amostras de borracha natural seca, conclui-se que as nanoargilas diminuíram satisfatoriamente a estabilidade térmica das amostras. As nanoargilas Cloisite 20 e Cloisite Na⁺ diminuíram a estabilidade térmica em 21°C e 15°C, respectivamente, se comparadas com a amostra pura. Para as amostras de látex, a nanoargila Cloisite Na⁺ foi a que se destacou, diminuindo a estabilidade da amostra pura em 7°C.

Os resultados obtidos pelo ensaio mecânico de tração indicaram que as formulações contendo nanoargilas (sem envelhecimento) apresentaram um melhor desempenho mecânico do que as demais, no qual as amostras de borracha aditivadas com as nanoargilas obtiveram um acréscimo da resistência máxima na ruptura de até 6 MPa, mostrando a eficiência dessas como reforço. Após exposição ao intemperismo, houve um decréscimo do desempenho mecânico, onde destacou-se a amostra NR Na, que perdeu 87% de tensão máxima na ruptura contra 77% de perda da amostra pura.

Resultados das análises de DRX mostraram que, através do método utilizado para a incorporação das nanoargilas na borracha seca, obteve-se um nanocompósito intercalado, pois houve alteração na distância interlamelar das

nanoargilas, potencializando a ação dessas nas amostras, o que pode comprovar os resultados obtidos pelo ensaio de tração. Nas amostras de látex se obteve um nanocompósito somente para a amostra contendo Cloisite 20A. Na amostra com Cloisite Na não se obteve um nanocompósito, pois não houve alteração na distância interlamelar.

Análises de FTIR, antes e após a degradação por 60 e 90 dias, mostraram o aparecimento de picos mais intensos referentes à grupos oxigenados nas amostras degradadas e diminuição da intensidade de grupos referentes às ligações CH₂ e CH₃, sendo esse efeito catalisado nas amostras de borracha aditivadas com as nanoargilas. Através do cálculo do índice de carbonila, destacaram-se as amostras aditivadas com a Cloisite Na⁺ tanto para o látex quando para a borracha seca.

Através dos resultados obtidos pelas medidas de ângulo de contato pode-se afirmar que a Cloisite 20A e a Cloisite Na foram cargas que contribuíram satisfatoriamente para aceleração da degradação oxidativa das amostras de látex e de borracha seca, devido ao aumento da energia superficial, que pode ser vinculada ao aumento da presença de grupos hidroxilas na superfície da amostra.

Com base nos resultados obtidos com esse trabalho, pode-se afirmar que todas as nanoacargas tiveram um efeito catalítico na degradação dos corpos de prova de borracha natural. Destaca-se as amostras aditivadas com a nanoargila Cloisite Na⁺, que proporcionou maior efeito degradativo após o período de ensaio, segundo os resultados observados nos ensaios de análise visual e colorimétrica, tração, TGA e FTIR-ATR, sendo esse último ensaio decisivo para o destaque dessa amostra, devido à importância do mesmo na quantificação da degradação pelo índice de carbonilas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar diferentes concentrações de nanocargas, especialmente Cloisite Na⁺, tanto no látex, quanto na forma sólida da borracha natural seca;
- Usar argilas montmoriloníticas brasileiras e o dióxido de titânio produzido nos laboratórios do departamento de Engenharia de Materiais;
- Realizar fluorescência de raios-X a fim de determinar a composição química das nanocargas utilizadas nesse trabalho;
- Realizar ensaios de envelhecimento em câmara de ensaios acelerados;
- Aumentar o tempo de mistura no cilindro das nanoargilas na borracha e verificar o quanto isso influi na intercalação da argila, ou seja, na formação do nanocompósito;
- Realizar ensaios de TEM em conjunto com a difração para melhor definição das estruturas do nanocompósito;
- Estudar a dispersão da argila anteriormente em água ou outros agentes dispersantes/compatibilizantes antes de adicioná-la ao látex;
- Fazer análises microbiológicas na superfície da borracha, após a retirada do solo, para verificar se há presença de proliferação de algum microrganismo, visto a coloração escura obtida no látex após a retirada do solo (semelhante à mofo);
- Realizar reometria de torque para melhor definir a temperatura de vulcanização e sua influência com o teor de argila;
- Fazer culturas de fungos sob as amostras de borracha seca e no látex e verificar a possibilidade de degradação ou dessulfuração;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) RAJAN, V.V.; DIERKES, W.K.; JOSEPH, R.; NOORDERMEER, J.W.M.. **Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products.** Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 811–834.
- (2) 3º Congresso Brasileiro de Heveicultura – Guarapari – ES, 2013. Disponível em: <<http://www.congressoborracha.com.br>>. Acessado em 25 de novembro de 2013.
- (3) GENOVA, Roberto. **Usos e aplicação do látex centrifugado: Passado, presente e futuro.** Congresso Brasileiro de Heveicultura. Guarapari, ES - 2007.
- (4) BESWICK, R.H.D.; DUNN, D. **Global latex industry: Technology and markets.** Paper presented at the Latex conference. Hamburg, Germany, April 2004.
- (5) JOKURA, Tiago. Mundo Estranho. **Quanto tempo leva para nossas coisas se decomporem?** Editora Abril: 2012.
- (6) Rutgers Cooperative Extension. Don't Trash the Planet. Science Discovery Series: 2003.
- (7) PIZZO, Esnider (Ed.). **Meio Ambiente e Consumo.** Coleção Educação para o consumo responsável. Inmetro. Idec: 2012.
- (8) RIPPEL, Márcia Maria; BRAGANÇA, Fábio do Carmo. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, 818-826, 2009.
- (9) BRYDSON, J.A. **Rubbery Materials and their compounds.** Elsevier Science - England 1988. Pag 81-90.
- (10) ROCHA, Edmundo Cidade da; LOVISON, Viviane M. H.; PIEROZAN, Nilso José. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** 2. ed. rev. e ampl. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- (11) GARBIM, Valdemir José. **Borrachas: tecnologia, características, compostos e aplicações.** Publit, 2012

- (12) SANTOS, Ronald Guedes. **Látex Sintético de SBR – Aspectos Gerais e Técnicas de Composição.** Parte 1. Disponível em: <<http://www.borrachaatual.com.br/adm/materias/6dcac490bfa16a2476e1aeafaa73938f.pdf>> Acesso em 28 de agosto de 2013.
- (13) JUNIOR, Luiz Emiliani. Minicursos CRQ-IV – 2011 - **Introdução à Tecnologia da Borracha.** São Paulo, 2011. Disponível em <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Introducao_a_tecnologia_da_borracha_site.pdf> Acessado em 28 de agosto de 2013
- (14) SOUZA, Áurea de. **Comportamento do An-B/KOH/HPt-B na vulcanização do látex de borracha natural induzida com raios gama.** 1994. 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear Básica) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo.
- (15) VANDERBILT, R.T.. **The Vanderbilt rubber handbook.** 9th ed. New York: R.T. Vanderbilt, 1948.
- (16) CAETANO, Mário J.L.. **A Descoberta da Vulcanização.** 2001. Disponível em : <http://www.ctb.com.pt/?page_id=514>. Acessado em 28 de agosto de 2013.
- (17) GOMES, Manuel Morato. **Vulcanização com enxofre.** Disponível em <http://www.rubberpedia.com/vulcanizacao-com-enxofre.php>. Acessado em 29 de Agosto de 2013.
- (18) MARK, James E. (Ed). **Science and Technology of Rubber.** USA: Elsevier, 2005.
- (19) EIRICH, Frederick R. **Science and Technology of Rubber.** New York: Academic Pres, 1978.
- (20) DATTA, R. N. **Rubber Curing Systems.** Vol. 12, Num, 12. Rapra Technology, 2011. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=mTtf-D25NWEc&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. Acessado em 29 de Agosto de 2013.
- (21) GRISON, Élyo Caetano. **Borrachas e seus aditivos – Componentes, Influências e Segredos.** 1ª Ed. Porto Alegre: Editora Suliani, 2010.

- (22) MARTINS, Carlos Felipe Pinto. **Estudo da Biodegradabilidade e Envelhecimento de Filmes de Borracha Obtidos por Processos de Vulcanização do Látex por Radiação Induzida de Fonte Gama**. 2005. 52 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo.
- (23) YANO, S. **Photo-oxidation of an IR vulcanizate**. Rubber Chemistry and Technology 54, 1, p. 1, (1981).
- (24) MCPHERSON, A.T.; KLEMIN, Alexander (Ed.). **Engineering uses of Rubber**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956.
- (25) COMMEREUC, Sophie; LACOSTE, Jacques. **Photo and thermo-oxidation of polyoctenamer. Photostability of hydroperoxides**. Polymer Degradation and Stability 57 (1997) 31-41.
- (26) KONWAR, Uday; KARAK, Niranjana., MANDAL, Manabendra. **Mesua ferrea L. seed oil based highly thermostable and biodegradable polyester/clay nanocomposites**. Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 2221–2230.
- (27) QIN, Huaili; ZHANG, Shimin; LIU, Huiju; XIE, Shaobo; YANG, Mingshu; SHEN, Deyan. **Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites**. Polymer 46 (2005) 3149–3156.
- (28) KUMANAYAKA, T.O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. **Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites**. Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 672 – 676.
- (29) SIKONG, L.; MASAE, M.; KOOPTARNOND, K.; TAWEEPRED, W.; SAITO, F. **Improvement of hydrophilic property of rubber dipping former surface with Ni/B/TiO₂ nano-composite film**. Applied Surface Science 258 (2012) 4436–4443.
- (30) QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. **Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite**. Polymer Degradation and Stability. 2003; 81(3):497-500.
- (31) QIN, Huaili; ZHANG, Shimin; LIU, Huiju; XIE, Shaobo; YANG, Mingshu; SHEN, Deyan. **Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites**. Polymer 46 (2005) 3149–3156.

- (32) TIDJANI A.; WILKIE CA. **Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations.** Polymer Degradation and Stability 2001;74(1):33-7
- (33) PANDEY, Jitendra K.; REDDY, K. Raghunatha; KUMAR, Pratheep; SINGH, R.P. **An overview on the degradability of polymer nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability 2005;88(2):234-50.
- (34) ZHU, Lin., WOOL, Richard P. **Nanoclay reinforced bio-based elastomers: Synthesis and characterization.** Polymer 47 (2006) 8106-8115.
- (35) ZHOU, Q., XANTHOS, M. **Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides.** Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1450–1459.
- (36) SIKONG, L.; MASAE, M.; KOOPTARNOND, K.; TAWEEPRED, W.; SAITO, F. **Improvement of hydrophilic property of rubber dipping former surface with Ni/B/TiO₂ nano-composite film.** Applied Surface Science 258 (2012) 4436–4443.
- (37) GOMES, Manuel Morato. **Como Formular Borracha.** Disponível em < <http://www.rubberpedia.com/formular.php>>. Acessado em 4 de setembro de 2013.
- (38) BERNARDI, Paulo Henrique. **Cargas e Aditivos em Borrachas.** Disponível em <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/PauloBernardi.pdf>. Acessado em 4 de setembro de 2013.
- (39) American Society for Testing and Materials. **ASTM D3184 – 11:** Standard Practice for Rubber - Evaluation of NR (Natural Rubber).
- (40) American Society for Testing and Materials. **ASTM D1171-99(2007):** Standard Test Method for Rubber Deterioration—Surface Ozone Cracking Outdoors or Chamber (Triangular Specimens).
- (41) American Society for Testing and Materials. **ASTM D573 - 04(2010):** Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven
- (42) TJONG, S.C.. **Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites.** Materials Science and Engineering R 53 (2006) 73–197.

- (43) American Society for Testing and Materials. **ASTM D412-06a(2013)**: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension.
- (44) MARINS, Nazir Monteiro dos Santos. **Deposição de carbono amorfo hidrogenado sobre instrumento de corte cirúrgico (lâmina de bisturi)**. 2003. 61 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica. Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos-SP.
- (45) CANEVAROLO JR, Sebastião V (Coord.) . **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2003.
- (46) ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63.
- (47) CARLI, Larissa N.; RONCATO, Cássio R.; ZANCHET, Aline; MAULER, Raquel S.; GIOVANELA, Marcelo; BRANDALISE, Rosmary N.; CRESPO, Janaina S. **Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method**. Applied Clay Science 52 (2011) 56–61.
- (48) H. VAN DER WEL ; F.C.B.M. VAN VROONHOVEN; J. LUB. **Surface modification of polycarbonate by u.v. light as studied by TOF-SIMS**. Polymer -Volume 34, Issue 10, 1993, Pages 2065–2071.
- (49) FARIAS, Mônica Guimarães; DE LIMA, Ronaldo Freire Mendes; DE CARVALHO, Carlos Wanderlei Piler. **Efeito do ângulo de contato e atividade de água em filmes de amido com polpa de fruta**.
- (50) BUZETO, Fabrício A.; CAMPOS, João S.C.. **Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona**. Congresso CONAMET/SAM 2004.
- (51) OWENS, D. K.; WENDT, R. C. **Estimation of the surface free energy of polymers**. Journal of Applied Polymer Science. Volume 13, Issue 8, pages 1741–1747, August 1969.
- (52) S. WU IN L. H. LEE (Ed.). **Adhesion and Adsorption of Polymers**. Polymers Science and Technology. 12A, Plenum Press, NY, 1980.

- (53) **Surftens - Measuring instrument for contact angle, surface tension and free surface energy.** Optophase. Disponível em: http://www.optophase.com/Brochure/OEG/SurfTens/Surftens_universal_e.pdf. Acessado dia 16 de outubro de 2013.
- (54) KHAN, Mohammad Ashik Iqbal., UENO, Kinachi., HORIMOTO, Sakae., KOMAI, Fuminori., SOMEYA, Takashi., INOUE, Koichi., TANAKA, Kinji., ONO, Yoshitaka. **CIELAB color variables as indicators of compost stability.** Waste Management 29 (2009) - 2969-2975.
- (55) MACEVOY, Bruce. **Modern Color Models.** Última revisão em 08.01.2005. Disponível em: <http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html#CIELAB>. Acessado 09 de setembro de 2013.
- (56) RUBEL, Franz., KOTTEK, Markus. **Observed and projected climate shifts 1901-2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification.** Meteorologische Zeitschrift, 19 (2010) 135-141.
- (57) DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros.** 2ª versão on-line (revisada). Chemkeys, 2008. 228 p. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>> Acessado em 1 de outubro de 2013.
- (58) **Tempo Agora: Dados mensais da climatologia em Porto Alegre – RS:** Temperaturas Máximas, Mínimas e Precipitação. Dados disponíveis em: <http://www.tempoagora.com.br/previsaodotempo.html/brasil/climatologia/PortoAlegre-RS/> Acessado entre 1 de setembro à 31 de dezembro de 2011.
- (59) INPE – Divisão de Satélites e Sistemas Ambientais: **Índice Ultravioleta.** Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/acervo/imgacervo.jsp?idSubprod=4033&idProd=4000&consultar=Consultar&dtFim=2011%2F12%2F31&malni=&dtIni=2011%2F09%2F01&idFonte=72&d-49653-p=2&maFim=>. Acessado em 13 de junho de 2012.
- (60) Prefeitura de Porto Alegre. **Medição Diária dos Pluviômetros de Porto Alegre.** PL N° 000/07 – Lomba do Pinheiro. Disponível em:

http://www2.portoalegre.rs.gov.br/metroclima/default.php?p_secao=16.

Acessado periodicament de 1 de setembro a 31 de dezembro de 2011.

- (61) TASAKORN, Pienpak; AMATYAKUL, Wannipha. **Photochemical reduction of molecular weight and number of double bonds in natural rubber film.** J. Chem. Eng., 25(6), 1532-1538 (2008).
- (62) BOONSONG, Kwanruethai; SEADAN, Manus; LOPATTANANON, Natinee. **Compatibilization of natural rubber (NR) and chlorosulfonated polyethylene (CSM) blends with zinc salts of sulfonated natural rubber.** Songklanakarin J. Sci. Technol. 30 (4), 491-499, Jul. - Aug. 2008.
- (63) ZHAO, B.Y.; YI, X.W.; LI, R.Y.; ZHU, P.F.; HU, K.A.. **Characterization to the weathering extent of LLDPE/LDPE thin film.** Journal of Applied Polymer Science 88 (1), 12-16 (2003).
- (64) SILVA, Roberto L.; DE PAOLI, Marco-A.; SPINACÉ, Márcia A. S.. **Envelhecimento ambiental de compósitos de polipropileno com fibras de curauá.** 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol). Florianópolis-SC. 2013.
- (65) SANCHEZ, Elisabete Maria Saraiva., FELISBERTI, Maria Isabel. **Degradação Fotooxidativa do ASA.** IN: V Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, São Paulo. Anais do V Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo : Associação Brasileira de Polímeros, 1999. v. 1. p. 465-469.
- (66) MUNIANDY, K.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. **Biodegradation, morphological and FTIR study of rattan power-filled natural rubber composites as a function of filler loading and a silane coupling agent.** BioResources 7(1) 957-971.
- (67) SANTIN, Cristiane Krause. **Hidrogenação e epoxidação de polidienos como alternativa para a obtenção de novos materiais.** 2008. 164 f. Dissertação de Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.
- (68) BHOWMICK, ANIL K.; BHATTACHARYA, MITHUN; MITRA, SUMAN. **Exfoliation of Nanolayer Assemblies for Improved Natural Rubber**

Properties: Methods and Theory. Journal of Elastomers and Plastics 2010 42: 517.

- (69) YAHYA, Y.S. Rohana; AZURA, A. R.; AHMAD, Z.. **Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60).** Journal of Physical Science, Vol. 22(2), 1–14, 2011.
- (70) ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.** Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63.
- (71) RAY, Suprakas Sinha; OKAMOTO, Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539–1641.
- (72) MAULER, R.S.; GALLAND-BARRERA, G.; SAMIOS, D.; GUARAGNA, F.; CROSSETTIE, G.; GOBI, D. **Estudo da Reação de Quebra de Polímeros com H5106 para Obtenção de Polímeros Com Terminações Funcionais.** Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jan/Mar-92.