UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
"JÚLIO MESQUITA FILHO"

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Aguinaldo Lenine Alves

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES OBTIDOS A PARTIR DA BORRACHA NATURAL COM RASPA DE COURO E NEGRO DE FUMO

PRESIDENTE PRUDENTE
2009

Aguinaldo Lenine Alves

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES OBTIDOS A PARTIR DA BORRACHA NATURAL COM RASPA DE COURO E NEGRO DE FUMO

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a Orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

PRESIDENTE PRUDENTE
2009

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES OBTIDOS A PARTIR DA BORRACHA NATURAL COM RASPA DE COURO E NEGRO DE FUMO

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a Orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

Presidente Prudente
2009

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais.

Aprovada em 02 de junho de 2009.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Prof. Dr. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES

Prof. Dr. MARCELO MULATO

Prof. Dr. ANDERSON RODRIGUES LIMA CAIRES

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, forte rochedo em que me abrigo e que me permite integrar fé, trabalho, paciência e ideologia e também à minha esposa e amiga Vanessa e as minhas queridas filhas Isabela e Rafaela pelo companheirismo, paciência, dedicação, colaboração e compreensão.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Elias e Flora, meus sogros Luiz e Odete e toda minha família, que sempre torceram pelo meu sucesso.

- As tias Carmem e Odélice, pelas dezenas de orações proferidas em meu nome.

- Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, pela amizade, entusiasmo e orientação recebida durante este período.

- Ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, pela amizade e indicação desta Pós-graduação.

- Aos Professores da banca: Francisco Gontijo, Marcelo Mulato e Anderson Caires, Pela colaboração na avaliação deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti, que nos proporcionou esta oportunidade de realizarmos este doutorado muito importante nas nossas vidas profissional.

- Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, pela colaboração nas medidas de Espectroscopia Raman.

- Ao Prof. Dr. Homero Marques Gomes, pelas explicações referentes ao conteúdo de química.

- A Prof. Dra. Ana Maria Osório Araya Balan pela sua colaboração nas medidas de microscopia óptica.

- A Prof. Dra. Rosangela Conrrado e suas alunas Patrícia e Dayana, pelo auxilio na preparação das amostras.

- A todos os professores do programa POSMAT pela colaboração, durante o desenvolvimento deste trabalho.

- Aos professores, técnicos e colegas do Departamento de Física, Química e Biologia do campus de Presidente Prudente da UNESP.

- Aos amigos Alberny, Dalton e Zanfa, pela convivência companheirismo e apoio.

- Ao Amigo Faccenda, pelo incentivo e ajuda nas horas em que precisei.

- Ao meu amigo Rony pela acolhida e ajuda nas medidas realizadas em Maringá.

- Ao meu amigo Faccenda, pela amizade e incentivo.

- Aos meus companheiros de trabalho Elton e Flávinho que muitas vezes não mediram esforços para me auxiliaram na realização deste trabalho.

- Ao colega Flávio Makoto Shimizu, pelas vezes que me auxiliou nas dúvidas referentes a alguns programas computacionais.

- Ao meu sobrinho Enderson, que me auxiliou na formatação de alguns gráficos.

- Ao proprietário da fazenda Indiana pelo fornecimento do látex utilizado, e em especial ao Sr. Antonio, pela coleta do mesmo.

- Ao Curtume Touro LTDA de Presidente Prudente, pelo fornecimento da raspa de couro.

- A empresa Polyorganic Tecnologia LTDA da cidade de São Paulo-SP, pelo fornecimento do acelerador mercaptobenzotiazol (MBT).

- A UEMS e UNESP por tornarem possível este trabalho.

- A CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

“Vim, vi e venci.”

Júlio César.

RESUMO

Compósitos condutores são materiais preparados para combinar as propriedades físicas dos polímeros com partículas condutivas. Neste trabalho, são apresentadas a preparação e caracterização de compósitos condutores contendo borracha natural (BN), raspa de couro (RC) e negro de fumo (NF). As Amostras foram conformadas em diferentes percentuais em massa dos constituintes BN, RC e NF: 38/60/2.0; 37.5/60/2.5; 37/60/3.0 e 36.5/60/3.5, respectivamente, aplicando uma pressão de 12 toneladas durante o 5 minutos à temperatura de 160 ° C, resultando em membranas com boa qualidade e com a espessura desejada. Os compósitos BN/RC/NF foram caracterizados por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia Raman e infravermelho, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória de varredura (DSC), análise dinâmico mecânica (DMA), testes mecânicos (Tensão versus deformação) e medidas de condutividade elétrica. A presença do NF no compósitos BN/ RC/NF, promoveu uma condutividade elétrica da ordem de $1.5x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$. OS Ensaios mecânicos mostram que o compósito BN/RC/NF possui propriedades físicas intermediárias entre as membranas de BN e o couro. Verificou-se que as membranas do compósito BN/RC/NF são de baixo custo, e podem ser facilmente preparadas. Estes compósitos apresentaram boa estabilidade térmica, adequadas propriedade mecânica e condutividade elétrica, e são apropriadas para produzir luvas, mantas e pisos antiestáticos. Além disso, o compósito BN/RC/NF são obtidos a partir de resíduos de curtumes de couro contribuindo para a redução de um problema ambiental.

Palavras-chave: Compósito, Borracha Natural, Raspa de Couro, Negro de Fumo.

ABSTRACT

Conductive composites are materials prepared combining the physical properties of polymers and conductive particles. In this work the preparation and characterization of conducting composites containing natural rubber (NR), leather residue (LR) and carbon black (CB) are presented. Samples were conformed in different percentages of mass of the NR, LR and CB constituents: 38/60/2.0; 37.5/60/2.5; 37/60/3.0 and 36.5/60/3.5, respectively, applying a pressure of 12 tons during 5 minutes at the temperature of 160°C, resulting in membranes with good quality and with the desired thickness. The NR/LR/CB composites were characterized using optical microscopy (OM), scanning electronic microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Raman and infrared spectroscopy, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), mechanical test (stress vs. strain) and he electric conductivity measurements. The presence of the CB in composites NR/LR/CB provided an electric conductivity of the order of $1.5x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$. Mechanical tests show that the NR/LR/CB composites have intermediate properties between the membranes of NR and the leather. It was found that NR/LR/CB membranes can be easily prepared with very low cost. They presented good thermal stability, adequate mechanical and electric conductivity properties that are appropriate to produce gloves, blankets and antistatic floors. In addition, the NR/LR/CB composites are obtained from leather residues from tanneries contributing for the reduction of an environmental problem.

Keywords: Composite, Natural Rubber, Leather of scrap, Carbon Black.

SUMÁRIO

RESUMO i
ABSTRACT ii
LISTA DE FIGURAS v
LISTA DE TABELAS viii
LISTA DE ABREVIATURAS ix
1 INTRODUÇÃO 1
2 CONCEITOS BÁSICOS 2
2.1 Polímeros 2
2.2 Látex 4
2.2.1 Vulcanização 5
2.3 Couro 7
2.4 Negro de fumo – NF 14
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS 19
3.1 Materiais e métodos 19
3.1.1 Látex 19
3.1.2 Raspa de couro – RC 20
3.1.3 Negro de fumo – NF 21
3.1.4 Preparação do compósito BN/RC/NF. 21
3.2 Técnicas experimentais 25
3.2.1 Ensaio mecânico (Teste de tensão versus deformação) 25
3.2.2 Medidas de condutividade elétrica 27
3.2.2.1 Método de duas pontas 27
3.2.3 Microscopia óptica (MO) 31
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a técnica de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDX) 31
3.2.5 Microscopia de força atômica (AFM) 33
3.2.6 Espectroscopia Raman 33
3.2.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 34
3.2.8 Termogravimetria (TG) 35
3.2.9 TG/FT-IR acoplados 35
3.2.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 36
3.2.11 Análise dinâmico-mecânica (DMA) 37
4 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS 41
4.1 Ensaio mecânico 41

4.1.1 Ensaio mecânico de BN e BN/RC 41
4.1.2 Ensaio mecânico dos compósitos BN/RC/NF vulcanizados e não vulcanizados 42
4.2 Caracterização Elétrica 44
4.3 Morfologia do Compósito BN/RC/NF 50
4.3.1 Microscopia óptica (MO) 50
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 53
4.3.3 Microscopia de força atômica (AFM) 64
4.4 Espectrocopia Raman 68
4.5 Espectroscopia FT-IR 74
4.6 Caracterização térmica dos materiais 81
4.6.1 Análise termogravimétrica (TG) 81
4.6.2 TG/FT-IR acoplados 85
4.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 90
4.6.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA) 92
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 96
6 PERSPECTIVAS FUTURAS 99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema mostrando algumas aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores. 3
Figura 2 – Estrutura química do Poli(cis-1,4-isopreno). 5
Figura 3 – Estrutura molecular do *wet blue* 9
Figura 4 – Representação esquemática da produção do couro. 10
Figura 5 – Estrutura química do NF 14
Figura 6 – Agregado de um NF 15
Figura 7 – Seringal de onde foi extraído o látex e coleta do látex pelo método de sangria 1/2 espiral. 20
Figura 8 – Processo de trituração da RC utilizada na conformação dos corpos de prova. 20
Figura 9 – Processo empregado na conformação do NF utilizado nos corpos de prova. 21
Figura 10 – Processo manual utilizado na conformação dos compósitos BN/RC/NF. 22
Figura 11 – (a) Prensa hidráulica utilizada na prensagem das amostras, (b) detalhe do controle de temperatura e (c) corpo de prova após prensagem. 23
Figura 12 – Fotografias dos corpos de prova preparados em diferentes proporções dos constituintes 23
Figura 13 – Tipos gerais de curvas de tensão versus deformação 25
Figura 14 – Detalhe do corpo de prova antes de ser deformado. 27
Figura 15 – Fotografia do equipamento utilizado nas medidas de condutividade elétrica volumétrica das amostras. 28
Figura 16 – Variação da corrente em função do tempo, sendo I_o a corrente ôhmica de condução. 28
Figura 17 – Esquema do equipamento utilizado para medir a condutividade elétrica no volume das amostras em função da pressão. 30
Figura 18 – (a) Equipamento utilizado nas medidas de condutividade elétrica dos compósitos BN/RC/NF, (b) detalhe do controle de pressão e (c) espessura. 30
Figura 19 – Microscópio óptico utilizado na microscopia dos compósitos BN/RC/NF. 31
Figura 20 – *Sputter Coater* e Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na microscopia dos compósitos BN/RC/NF. 32
Figura 21 – Microscópio de força atômica utilizado na microscopia dos compósitos BN/RC/NF. 33
Figura 22 – Equipamento *Renishaw*, modelo *in-Via*, acoplado a um microscópio óptico da marca *Leica*. 34

Figura 23 – Equipamento *NETZSCH* modelo (209) acoplado ao espectrômetro FT-IR *Bruker* modelo Vetor 22. 36
Figura 24 – Foto do equipamento DSC da marca *NETZSCH*, modelo 204..... 37
Figura 25 – Equipamento *NETZSCH* modelo DMA 242C..... 40
Figura 26 – Curvas de tensão (σ) versus deformação (ε) da BN, do compósito BN/RC (40/60 %m). 41
Figura 27 – Curvas de tensão x deformação para os compósitos não vulcanizados e vulcanizados. 42
Figura 28 – Curvas de tensão versus deformação para os compósitos vulcanizados. 44
Figura 29 – Condutividade elétrica em função do percentual de NF para os compósitos BN/RC/NF. 45
Figura 30 – Curvas das espessuras em função das pressões exercidas sobre as amostras. 46
Figura 31 – Gráficos com barras de erro da condutividade elétrica versus pressão, dos compósitos BN/RC/NF. 47
Figura 32 – Gráficos da Tensão elétrica aplicada versus corrente sob pressão nula dos compósitos BN/RC/NF. 48
Figura 33 – Condutividade elétrica versus variação do potencial elétrico quando submetidas a pressão nula. 49
Figura 34 – Microscopia óptica dos constituintes: (a) BN (b) RC. 51
Figura 35 – Microscopia ótica dos compósitos BN/RC/NF, amplificação de 200 vezes. 51
Figura 36 – Microscopia ótica dos compósitos BN/RC/NF, com amplificação de 500 vezes. 52
Figura 37 – Microscopia ótica de um compósito: (a) vulcanizado; (b) não vulcanizado. 53
Figura 38 – Micrografia superficial do filme de BN com amplificação de 2000 vezes. 54
Figura 39 – Micrografia superficial do NF, com amplificação de 2000 vezes. 54
Figura 40 – Micrografia superficial do *wet blue* com amplificações de 2000 (a) e 5000 (b) vezes. 55
Figura 41 – Micrografia superficial do compósito 38/60/2,0 (%m) com amplificação de 5000 vezes. 56
Figura 42 – Micrografia superficial do compósito 37,5/60/2,5 (%m) com amplificação de 5000 vezes. 57
Figura 43 – Micrografia superficial do compósito 37/60/3,0 (%m) com amplificação de 5000 vezes. 57
Figura 44 – Micrografia superficial do compósito 36,5/60/3,5 (%m) com amplificação de 5000 vezes. 58
Figura 45 – Micrografias da fratura criogênica do compósito 38/60/2,0 (%m), com amplificações de: (a) 400 e (b) 700 vezes 59

Figura 46 – Micrografias da fratura criogênica do compósito 38/60/2,0 (%m), com amplificações de: (a) 30 e (b) 200 vezes. 60
Figura 47 – Espectros EDX correspondentes aos compósitos BN/RC/NF..... 61
Figura 48 – Mapeamento por imagem de alguns elementos constatados pelo EDX na superfície e na fratura criogênica da amostra 37/60/3,0 (%m), escolhida aleatoriamente..... 63
Figura 49 – Microscopia de força atômica dos compósitos BN/RC/NF. 64
Figura 50 – Perfil (larguras e alturas) dos glóbulos presentes nos compósitos. 66
Figura 51 – Imagem em 3D dos compósitos BN/RC/NF obtida por AFM. 67
Figura 52 – Gráficos Raman do enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico. 68
Figura 53 – Espectros Raman do NF, RC e BN. 69
Figura 54 – Espectroscopia Raman e imagem ótica para compósitos BN/RC/NF. 72
Figura 55 – Espectroscopia Raman para: os compósitos BN/RC/NF..... 73
Figura 56 – Principais bandas FT-IR para os componentes utilizados na vulcanização da BN. 75
Figura 57 – Espectros FT-IR do NF, RC e BN. 77
Figura 58 – Espectros FT-IR das amostras dos compósitos BN/RC/NF. 79
Figura 59 – Termograma do TG para a BN, RC e NF..... 81
Figura 60 – Termograma do DTG para a BN, RC e NF. 82
Figura 61 – Termograma do TG para os compósitos BN/RC/NF. 83
Figura 62 – Termograma do DTG para os compósitos BN/RC/NF. 84
Figura 63 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 38/60/2,0 (%m) nas temperaturas..... 85
Figura 64 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 37,5/60/2,5 (%m) nas temperaturas..... 86
Figura 65 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 36,5/60/3,5 (%m) nas temperaturas..... 87
Figura 66 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 37/60/3,0 (%m) nas temperaturas..... 89
Figura 67 – Termograma do DSC para a BN, RC e NF. 90
Figura 68 – Termograma do DSC para amostras do compósito BN/RC/NF..... 91
Figura 69 – Módulo de elasticidade em função da temperatura para o compósito BN/RC/NF. 92
Figura 70 – Variação do tan δ em função da temperatura do compósito BN/RC/NF. 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais classes de NF, suas propriedades e aplicações..... 18
Tabela 2 – Valores de tensão e deformação, no ponto de ruptura para compósitos não vulcanizados e vulcanizados. 43
Tabela 3 – Elementos químicos detectados por MEV-EDX nos compósitos BN/RC/NF. 62
Tabela 4 – Rugosidade média dos compósitos BN/RC/NF produzidos em diferentes proporções..... 65
Tabela 5 – Bandas Raman para o enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico. 68
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas Raman para o NF, RC e BN. 70
Tabela 7 - Bandas FT-IR para os componentes utilizados na formulação da vulcanização da BN. 75
Tabela 8 – Atribuição das principais bandas FT-IR para os componentes dos compósitos BN/RC/NF. 79
Tabela 9 – Principais picos de absorções característicos dos compósitos BN/RC/NF. 80
Tabela 10 – Principais picos TG/FT-IR para os compósitos BN/RC/NF. 90

LISTA DE ABREVIATURAS

BN	Borracha natural
RC	Raspa de couro
NF	Negro de fumo
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DMA	Análise dinâmico-mecânica
TG	Análise termogravimétrica
MO	Microscopia óptica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Microscopia de força atômica
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
NBR	Norma brasileira regulamentada
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier
MBT	Acelerador Mercaptobenzotiazol
EPDM	Borracha de etileno propileno com monômero de etileno
V	Volt
KV	Quilovolt
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
PHR	Per hundred rubber (Percentual de borracha seca)
UV	Ultravioleta
ASTM	American Society for Testing and Materials
RRIM	Rubber Research Institute of Malaysia
EDX	Técnica de energia dispersive de raios X
KBR	Brumeto de potássio
ATR	Reflexão total atenuada
DTG	Curva da primeira derivada da análise termogravimétrica
MPa	Mega Pascal
$\bar{X}$	Média
Ra	Rugosidade média
E`	Módulo de elasticidade ou armazenamento
E``	Módulo de perda
PH	Potencial hidrogenado
$S.cm^{-1}$	Siemens/cm - unidade utilizada pelo Sistema Internacional para medir a condutividade elétrica
MESH	Número de malhas por polegadas quadradas

1 INTRODUÇÃO

Tradicionalmente os polímeros são usados como materiais isolantes em diversas aplicações elétricas. Porém, existem casos em que se requer a condutividade elétrica e a resistência mecânica destes materiais. A preparação de compósitos de polímeros condutores com polímeros convencionais é bastante promissora, já que combina a condutividade elétrica dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais, aumentando assim seu potencial tecnológico. O método geralmente usado para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros é através da incorporação de aditivos condutivos, como por exemplo, partículas de negro de fumo (NF) [1] e polianilina (PANI) [2], entre outras. Estas partículas, além de melhorar a condutividade elétrica dos polímeros, melhoram também suas propriedades mecânicas. Outro material que está sendo investigado no melhoramento das propriedades mecânicas de alguns polímeros é a raspa de couro (RC) [3, 4].

Estudos realizados por *Ravichandran e Natchimuthu* [3], mostram que as propriedades mecânicas da borracha natural (BN) aumentam com a adição de fragmentos de couro no seu volume, com isto, a utilização da RC no desenvolvimento de compósitos poliméricos pode ser muito interessante, já que diminui seu descarte no meio ambiente. Embora os compósitos normalmente apresentem condutividade elétrica menor que a dos polímeros condutores puros, o desenvolvimento de alguns materiais condutores a partir da BN, RC e do NF, utilizados como embalagens antiestática ou blindagem eletromagnética que exigem respectivamente condutividade elétrica entre 10^{-11}-10^{-2} S.cm^{-1} e 10^{-2}-10^{2} S.cm^{-1} [5], poderão representar um avanço para aplicações tecnológicas, pois, além de apresentarem facilidade no processamento, são relativamente baratos [6 - 10]. Baseando-se nestas informações, desenvolveu-se este trabalho que tem como principal objetivo encontrar uma alternativa para o uso dos rejeitos gerados pela indústria de couro, mais especificamente os curtumes, contribuindo assim para a redução de um grande problema ambiental. Procurou-se

aqui gerar um trabalho eficiente, acessível à maior quantidade possível de leitores, com isto, buscou-se desenvolver um texto didático através de diversas ilustrações e figuras.

2 CONCEITOS BÁSICOS

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica dos materiais utilizados como aditivos principais do compósito polimérico estudado neste trabalho. Será apresentado um breve histórico sobre polímeros, látex, raspa de couro e negro de fumo.

2.1 Polímeros

O conhecimento dos polímeros com uma base molecular representa uma grande contribuição da química para o desenvolvimento industrial no século XX. Este estudo iniciou-se por volta de 1920, quando o químico alemão Herman Staudinger apresentou um trabalho em que considerava embora sem provas, que a BN e outros produtos de síntese, de estrutura química até então desconhecida, eram na verdade materiais formados por moléculas de cadeias longas, e não agregados coloidais de pequenas moléculas, como se pensava naquela época [11]. Desta forma caracterizou-se o conceito de macromoléculas como princípio estrutural para os polímeros. Após a formulação deste conceito, os materiais poliméricos passaram a ser estudados como uma ciência com características próprias o que propiciou um rápido desenvolvimento desta área.

Até o início dos anos 50, os polímeros eram considerados materiais isolantes, mas que apresentava condutividade elétrica entre 10^{-15} a 10^{-5} $S.cm^{-1}$ quando misturados com fragmentos de NF ou metais. Através de pesquisas realizadas nos últimos anos, provou-se que é possível aumentar a condutividade da BN para aproximadamente 10^{-2} $S.cm^{-1}$, quando misturada com partículas de NF ou outras cargas condutoras. A descoberta dos polímeros condutores em meados de 1970 foi um marco para os materiais poliméricos, pois, além de possuírem propriedades elétricas e magnéticas semelhantes aos metais, possuem a leveza, a

processabilidade e as propriedades mecânicas semelhantes aos polímeros convencionais. A descoberta destes polímeros ocorreu de forma casual em 1976 no laboratório de química do professor Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Um estudante de Shirakawa na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto) produziu um filme reluzente, parecido com uma folha de alumínio. Examinando novamente sua metodologia, o mesmo percebeu que havia utilizado uma quantidade de estimulante (iodo) 1000 vezes maior que a necessária. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com os cientistas Alan G. MacDiarmid e Alan Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica foi sensivelmente aumentada [12 - 16].

A qualidade dos polímeros condutores depende da sua microestrutura e morfologia as quais estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores. Um dos maiores desafios para melhorar e garantir o desempenho destes materiais consiste na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias e maiores valores de condutividade.

A Figura 1 ilustra algumas aplicações já conhecidas para os polímeros condutores [17 - 19].

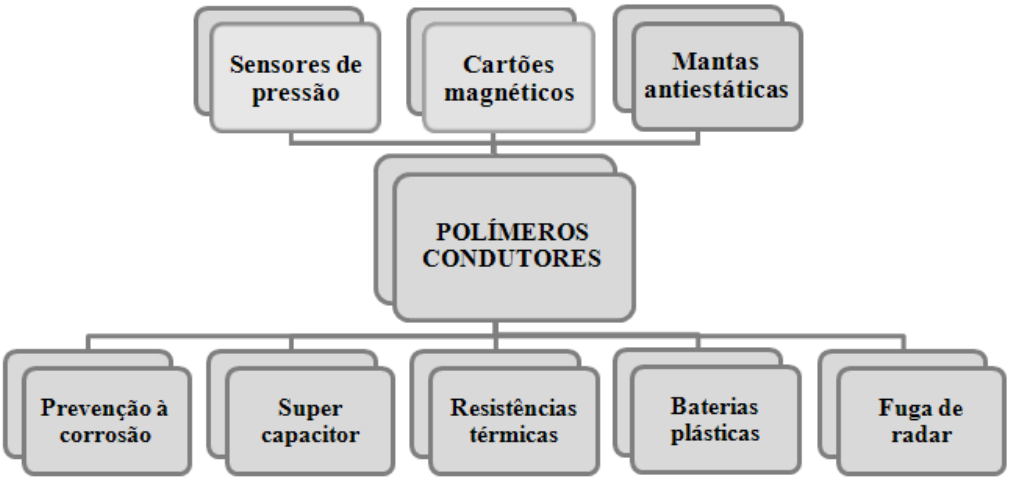

Figura 1 – Esquema mostrando algumas aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores.

2.2 Látex

O látex pode ser definido como um fluido leitoso, composto de um soro suspenso em uma solução liquida que possui uma complexa estrutura molecular. Embora possa ser extraído de mais de 2500 plantas, o látex comercial é extraído da seringueira *Hevea brasiliensis*, originária da Amazônia localizada na América do Sul. Atualmente, o continente asiático, em particular a Tailândia, a Indonésia e a Malásia é o responsável por mais de 90% da produção mundial da BN. Em contraste com esta rica produção, o Brasil, apesar das condições favoráveis só produz aproximadamente 1% de produção mundial, quantidade insuficiente até mesmo para o seu consumo interno, sendo o estado de São Paulo seu maior produtor. A razão para esta discrepância é o fato de que na Ásia, a BN é cultivada em grande escala, enquanto que no Brasil, este produto é explorado sem a preocupação com a conservação das espécies ou do meio ambiente (modo extrativista) [20 - 22].

O latex é um polímero que consiste principalmente pelo monômero cis -1,4-isopreno (C_5H_8) o qual suas unidades estão arranjadas na configuração cabeça-cauda, como mostra a Figura 2. Suas partículas se apresentam em formas esféricas de tamanhos que variam de 0,2 a 10 μm e se agrupam formando moléculas de maior tamanho. A composição típica do látex consiste em: borracha seca, entre 33 e 35%, proteínas, entre 1 e 1,5%, resinas, entre 1 e 1,25%, açúcar 1%, e água aproximadamente 60% [23, 24]. Devido sua baixa estabilidade coloidal, o látex em seu estado natural deve ser estabilizado em amônia imediatamente após sua coleta [25], caso contrário, o mesmo coagulará espontaneamente. A elevada massa molecular da BN, que compreende entre 10^5 e 10^6 g/mol, faz com que a mesma seja insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, e mais, a complexidade de seus componentes secundários como as proteínas, os minerais, os carboidratos e os lipídios, a transforma em um polímero de propriedades únicas [26].

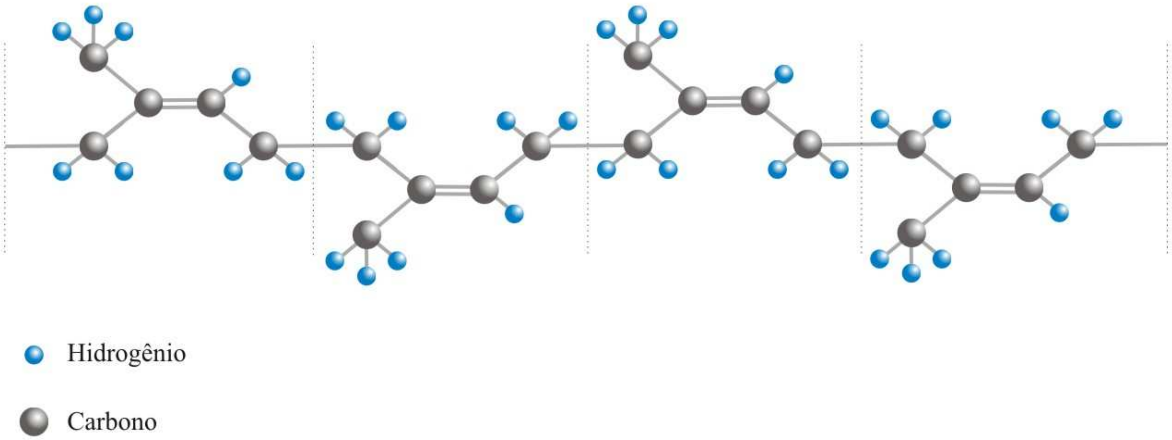

Figura 2 – Estrutura química do Poli(cis-1,4-isopreno).

Dentre os vários tipos de polímeros, a BN é um do mais usados, tanto em aplicações industriais como domésticas. O interesse por este produto deve-se principalmente pelas suas características físicas [27], porém, em seu estado natural, a borracha se torna um material pegajoso ou rígido quando submetido ao calor ou ao frio respectivamente. Este fraco desempenho foi superado em 1838 quando Charles Goodyear descobriu que a mistura do látex com enxofre originava um material que mantinha sua firmeza mesmo sendo aquecido em altas temperaturas, este processo recebeu o nome de vulcanização.

2.2.1 Vulcanização

A vulcanização da BN é definida como sendo o processo através do qual a mesma reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas [18]. O processo mundialmente empregado (convencional) vulcaniza o látex na presença de enxofre, aditivos e calor. No início, a vulcanização da BN era realizada apenas com o enxofre, o que tornava os produtos comercialmente inviáveis, pois, além da utilização de um alto teor de enxofre (≈ 8 phr), os produtos necessitavam de muito tempo (5h) e altas temperaturas (140ºC) para serem vulcanizados. Com o passar dos anos, outros produtos foram adicionados ao enxofre para melhorar o processo de vulcanização. A adição do óxido de zinco (ZnO) e do ácido esteárico ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) exercendo papeis respectivamente de ativador e co-

ativador da vulcanização reduziu o tempo de cura para 3h. Com a descoberta do primeiro acelerador (anilina) pelo químico George Oenslager em 1906, foi possível melhorar ainda mais o processo de vulcanização, haja vista que a mesma possibilitou a redução no teor de enxofre de 8 para 0,5 phr e do tempo de cura de 3 horas para 3 minutos. Foi observado porém um inconveniente, a anilina é extremamente tóxica. Partindo dessa observação, em 1907 utilizou-se o dissulfeto de carbono (CS_2), um produto menos tóxico, porém, com leve tendência a queimaduras, que o impossibilitou de ser utilizado em várias situações.

Em 1925, surgiram o 2–Mercaptobenzotiazol (MBT), cuja fórmula química é dada por $C_7H_5NS_2$ e o 2–Benzotiazol que se tornaram os primeiros aceleradores comerciais. Estes produtos possuem muitas vantagens em relação a outros, tais como tempos de vulcanização ainda mais curtos, melhores propriedades físicas e menores toxicidades. Não existe uma temperatura definida para a vulcanização da BN, pois esta vai depender da sua aplicação, no entanto, sua formulação básica geralmente varia entre os seguintes percentuais: 0,5 – 4 phr de enxofre, 2 – 10 phr de óxido de zinco, 1 – 4 phr de ácido graxo (ex. ácido esteárico) e 0,5 – 2 phr de acelerador [28].

Para converter o látex em peças de borracha, o mesmo é mantido estável por um determinado tempo, quando então partículas não borrachas presente no látex são eliminadas através do processo de coagulação, que consiste na formação de um grande número de aglomerações de partículas de borracha. Além da coagulação espontânea do látex que pode ocorrer a partir de 27^{o}C, a literatura apresenta outros processos rápidos utilizados na indústria, como: coagulação por acidificação, coagulação por adição de sais, coagulação por adição de álcoois, coagulação por agitação mecânica, coagulação por resfriamento e coagulação por termossensibilização [29].

A coagulação por termosensibilizadores é o processo pelo qual, substâncias termosensíveis produzem um pequeno efeito sobre a estabilidade coloidal do látex a

temperatura ambiente, mas promovem rapidamente a coagulação quando atinge certa temperatura crítica. Os termosensibilizadores se dividem em duas classes: os químicos e os físicos. Os termosensibilizadores químicos dependem do calor específico de certas reações envolvidas e atuam entre 50 e 70^{o}C. Os termosensibilizadores físicos dependem do fenômeno denominado “solubilidade inversa”, isto é, determinadas substâncias são solúveis em um meio até certa temperatura, porém quando se tornam insolúveis absorvem o estabilizador das partículas da borracha, isto acontece a aproximadamente 35^{o}C. Dentre os termosensibilizadores físicos mais conhecidos comercialmente, estão o éter polivinil metílico, que se dissolve em água a temperatura e o polioximetileno glicol, menos efetivo que o primeiro [29 - 31].

2.3 Couro

O uso de produtos de couro vem desde a pré-história, na forma de calçados, artigos de vestuário, cintos; pergaminhos, etc [32]. Define-se como couro qualquer pele, independentemente da fonte, que tenha passado por algum tipo de curtimento [33]. A pele é constituída, em sua estrutura primária, por cadeias de aminoácidos unidas entre si que dão origem a uma estrutura secundária que interage com outras cadeias através de ligações transversais. Esta série de interações origina filamentos e fibras de colágeno, que é a principal proteína estrutural dos tecidos dos vertebrados, correspondendo de 20 a 25% do total de proteínas e que possui grande resistência à tensão. Portanto, a pele pode ser classificada como um polímero protéico, ou biopolímero, cuja massa molecular está entre 10^4 e 10^6 g/mol [34].

A pele do animal assim como é concebida, se divide em três partes, sendo a epiderme, a derme e a hipoderme. A epiderme é constituída por camadas superpostas, sendo que as camadas mais próximas da derme possuem células cheias de vitalidade. Nestas camadas, as células mais velhas são continuamente empurradas para cima, constituindo assim as células superiores da epiderme ricas em queratina, proteína sintetizada pelos animais para

formar diversas estruturas do corpo. O sistema epidérmico também é constituído por pêlos e glândulas sebáceas e sudoríparas que são destruídos durante o processo de depilação. A derme constitui-se na parte mais importante para o curtidor, pois é ela que será transformada em couro. Pode-se dizer que a derme é constituída de duas partes, uma superior e outra inferior. A camada superior conhecida como flor, é penetrada por glândulas sebáceas e sudoríparas, assim como por folículos pilosos. A camada inferior, denominada camada reticular, apresenta um entrelaçamento rico em colágeno. A derme também possui fibras de elastinas, responsáveis pela elasticidade da pele que se distendem facilmente, porém, quando a tensão deixa de existir, voltam ao comprimento normal. A hipoderme é constituída por tecidos adiposos, vasos sanguíneos, nervos e músculos.

Tanto a epiderme quanto a hipoderme devem ser removidas antes do processo de curtimento. Esta remoção, realizada através de um processo denominado píquel, tem por objetivo eliminar os pêlos e o sistema epidérmico e pode ser executada através de raspagem mecânica ou através da degradação química com agentes redutores como sulfeto de sódio e aminas [35]. Em seguida, adiciona-se cal (hidróxido de cálcio), que promove o inchamento das peles através da absorção de água, dessa forma, as peles ficam nas condições adequadas para as operações de descarne. O tratamento com cal que consiste num banho de aproximadamente dezessete horas, com agitação periódica numa solução aquosa, obriga sua passagem por mais um processo, a desencalagem, um processo químico que tem por finalidade a remoção do cálcio incorporado à pele e a neutralização do seu pH [36]. A eliminação do cálcio presente na pele faz-se necessária devido aos inúmeros problemas que o mesmo pode ocasionar nas etapas posteriores, como por exemplo, a dificuldade na penetração de curtentes, recurtentes e corantes [35].

Outro fator importante no trabalho com peles é a conservação das mesmas, que pode ser feita através de secagem ou salgagem, pois, como toda matéria de origem animal é

putrecível. Esta conservação ajuda a reduzir o teor de umidade das peles e deve ser feita antes da etapa subsequente, que é o curtimento. O curtimento de pele é um processo antigo, e pode ser realizado através de vários métodos, porém, o método utilizado pela maioria dos curtumes atuais é feito através da aplicação do sulfato a base de cromo, um método de curtimento vantajoso, pois confere ao couro propriedades como suavidade, flexibilidade, força, durabilidade e resistência hidrotérmica. Neste método, a pele passa primeiramente pelo banho de cromo que a torna molhada e com tom azulado, recebendo assim a designação de *wet blue*.

A função do cromo no couro *wet blue*, é de atuar como ponte, interligando os grupos protéicos do couro, como pode ser visto na Figura 3, proporcionando assim maior estabilidade química e mecânica ao produto final [37].

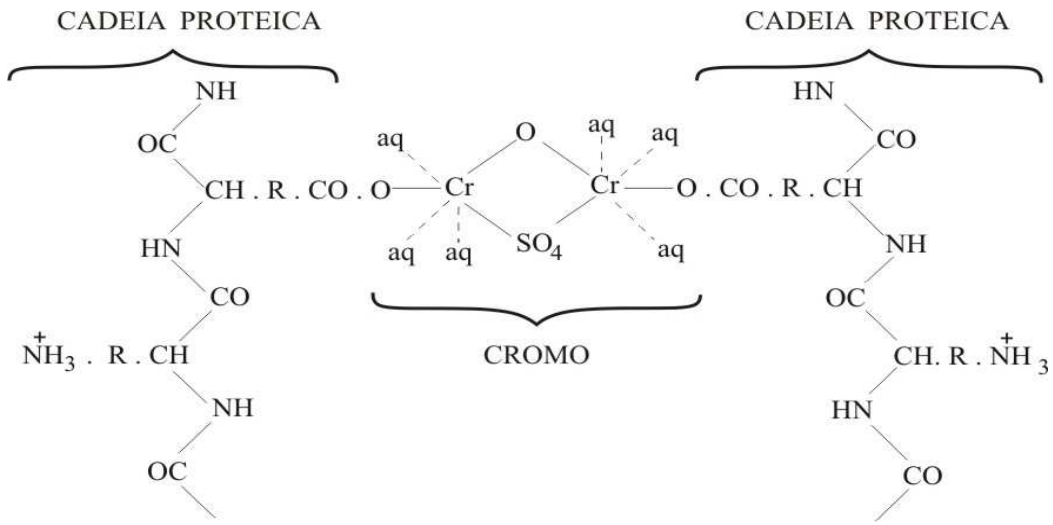

Figura 3 – Estrutura molecular do *wet blue* [39].

Porém, estas mantas apresentam formas irregulares, denominadas defeitos, em relação à espessura e a geometria superficial, fato que as obriga a passar por um novo processo, o *crust*. Neste processo a superfície do *wet-blue* é desbastada para obter as formas desejadas, porém, nesta operação, gera-se uma espécie de resíduo de couro, que se denomina pó-de-rebaixadeira.

A Figura 4 apresenta as respectivas etapas de produção do couro, sendo a pecuária, o abate, o descarne e a aplicação de conservantes.

Figura 4 – Representação esquemática da produção do couro.

O pó de rebaixadeira é identificado pelo código K194 do Anexo B, da norma da ABNT NBR 10.004, onde é classificado como pertencente à Classe I, ou seja: perigoso, pelo alto teor de cromo presente. A norma ABNT NBR 13525/1995 fixa em 3,5% em massa a quantidade mínima de cromo que deve ser utilizada no processo de curtimento do couro. O pó de rebaixadeira é hoje um dos principais problemas para os donos de curtume, pois, cada manta aparada produz em média 4,5 Kg deste produto [38 - 43].

Dados do IBGE indicam que no Brasil foram produzidos aproximadamente 8,6 milhões de peças de couro somente no terceiro trimestre de 2008, mostrando que o país é um dos principais responsáveis por este resíduo ameaçador ao meio ambiente [44]. As novas exigências de um mercado cada vez mais competitivo e globalizado e, paralelamente, a valorização das questões ambientais impõe uma nova visão para os setores produtivos do couro, desde a pecuária, passando pelos frigoríficos, curtumes e fabricantes de calçados e

outros artefatos, até a comercialização [45]. Em todas estas etapas devem ser considerados os resíduos, porém, é no processo de curtimento que está a maior preocupação, já que a quantidade estimada de cromo presente no pó de rebaixadeira é de 3,28%, um número considerado muito elevado [46].

No mundo todo, muitos pesquisadores das mais diversas áreas, trabalham para transformar a raspa de couro considerada como lixo, em novos produtos, e o melhor, com o "selo" de ecologicamente corretos. Dentre estas pesquisas destacam-se:

a) O descurtimento para obtenção de proteínas e aminoácidos e a construção de aterros em áreas agrícolas [47];
b) A tentativa de utilização do pó de rebaixadeira como combustível através da sua incineração, já que o poder calorífico do couro está entre 12,5 e 21 MJ/kg, sendo assim considerado um combustível regular, além disso, possui um baixo índice de cinzas (5,2 %). Porém, neste caso alguns fatores merecem atenção especial, em consequência do elevado índice de nitrogênio (14,1%), ocorre a emissão de óxido nitroso (N_2O) e de Óxido de Nitrogênio (NO_x) e também a emissão do cromo, o principal elemento da cinza (3,2%), elementos prejudiciais ao meio ambiente [48];
c) O reforço da BN através da incorporação de partículas de couro [3];
d) Métodos para a remoção do cromo, tanto da manta de *wet blue*, quanto da água utilizada no processo de curtimento. Dentre estes métodos, a utilização de materiais baratos e alternativos com alto poder de adsorção para resolver problemas ambientais recebeu atenção considerável durante os últimos anos. Materiais como argilas, bagaços de cana, madeiras, materiais de celulose, escamas de peixe e carbono mineral, foram testados como adsorvente em tratamentos de água contaminada. Através destas pesquisas, já é possível remover o cromo entre 96 a 99,8%, sendo que 40% deste percentual são reutilizadas no processo de curtume [49 - 51];

e) Obtenção de materiais como solados de sapatos. Este projeto é desenvolvido pelo centro tecnológico de polímeros do SENAI, em conjunto com universidades como a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) [52];

f) A utilização da RC na fabricação de tijolos, onde o cromo permanece encapsulado na resina usada na confecção do tijolo, evitando assim a contaminação do meio ambiente. Este estudo está sendo coordenado pelo professor Adilson Renófio, da Unesp de Bauru, que desenvolve também outros estudos, como por exemplo, a utilização destas raspas na produção de placas para pisos (do tipo "Paviflex"), móveis e divisórias [47].

No Brasil, a indústria coureira é constituída basicamente pelos segmentos de curtumes e de artefatos de couro. Embora tenha uma grande importância para a economia nacional já que além da geração de milhares de empregos, movimenta em torno de US$ 21 bilhões por ano, muitas empresas, a maioria de pequeno e médio porte, não possui uma política ambiental adequada, motivo pelo qual a produção do couro aconteça de forma menos controlada, o que proporciona a maior carga poluidora, tanto de efluentes (produtos líquidos ou sólidos produzidos por indústrias ou resultante dos esgotos domésticos, lançados no meio ambiente), causando elevados impactos ambiental quando não tratados.

A ausência de uma política ambiental nestas empresas deve-se ao alto custo atribuído ao couro acabado, que é da ordem de US$ 3 por peça (cada pele retirada do animal equivale a uma peça). Conforme estudos realizados por *Konzen* [53], os principais impactos ambientais causados pela indústria de curtume são:

a) Geração de efluentes líquidos

A geração destes efluentes varia de acordo com cada etapa da produção; também há grande variação de curtume para curtume e depende dos processos utilizados. Na operação de remolho, ocorre a dissolução do sal (cloreto de sódio). O sangue e outras substâncias orgânicas também constituem carga orgânica no efluente. O banho do caleiro residual contém

matéria orgânica em grande quantidade (proteínas, cal e sulfeto). As operações seguintes: depilação, piquelagem e curtimento, produzem uma poluição salina e tóxica devido ao cromo.

As principais características dos efluentes líquidos gerados nos curtumes são:

- Presença de cal e sulfetos livres;
- Presença de cromo potencialmente tóxico;
- Grande quantidade de matéria orgânica;
- Elevado teor de sólidos em suspensão (principalmente pêlos, fibras, sujeira, etc);
- Coloração leitosa devido à cal, verde-castanho ou azul, devido ao cromo do curtimento;
- Elevada salinidade;

b) Geração de efluentes sólidos

Os resíduos sólidos gerados nos curtumes compreendem os sólidos não curtidos representados por: carnaça, aparas não caleadas, aparas caleadas e aparas do couro dividido; os resíduos sólidos curtidos compreendem: aparas do couro curtido; pó de rebaixadeira e serragem da operação de rebaixamento; e por fim o lodo gerado no tratamento de efluentes líquidos.

c) Geração de poluentes atmosféricos

São gerados nos curtumes, gases e vapores dos banhos, que saem dos fulões (cilíndricos rotativos nos quais as operações de curtimento são realizadas), especialmente quando estes são abertos para retirada da carga após o curtimento. O problema mais grave de poluição atmosférica produzida nos curtumes refere-se à geração de odores, que ocorre especialmente na decomposição de matéria orgânica presente nos resíduos.

Por outro lado, devido às restrições que sofrem pelo uso de determinados produtos utilizados na produção do couro, curtumes com potencial exportador, apresentam uma boa redução destes resíduos [40, 41].

2.4 Negro de fumo – NF

O NF é a forma química do carbono praticamente puro, faz parte da classe dos carbonos poliméricos e assemelha-se muito ao grafite e ao diamante, porém com um grau organizacional extremamente inferior [54]. Sua estrutura química, apresentada na Figura 5, é formada basicamente por carbono (97 – 98%); hidrogênio (0,5 – 10%); nitrogênio (0,02 – 0,09%); oxigênio (2,5 – 7%); enxofre (0,01 – 0,03%); dióxido de carbono (0,1 – 1,5%) e monóxido de carbono (0.2 – 4.0%). Considerado um material amorfo proveniente de óleo pesado, um subproduto do petróleo bruto, o NF é constituído em sua forma primária por partículas nanométricas que variam entre 3 e 500 nm, se apresentam sob forma de grânulos pretos esféricos ou elípticos, obtidos por decomposição térmica (pirólise) ou queima parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, área superficial entre 25 e 150 m^2/g e degradação térmica por volta de 900^oC. Estas partículas primárias (grânulos) se unem através de forças eletrostáticas, formando assim estruturas maiores, os agregados, as menores unidades na qual o material se dispersa [55, 56].

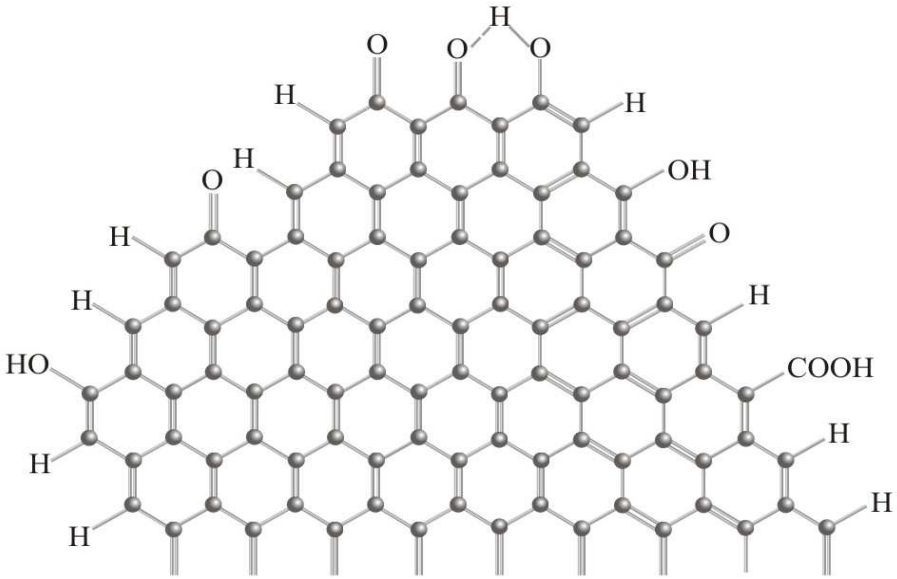

Figura 5 – Estrutura química do NF [57].

Durante a combustão incompleta do petróleo, os agregados se unem em formações maiores, chamados aglomerados ou agregados ligados por forças de Van der Walls [55], como apresentado na Figura 6. Estes aglomerados são definidos como índice de estrutura, quanto maior a aglomeração maior o índice, ou seja, o índice é maior quanto maior o número de partículas fundidas entre si para formar aglomerados.

A utilização do NF como reforço para compostos de borrachas, pigmentos para tintas, proteção contra degradação ultravioleta (UV) e aplicações onde se requer condutividade elétrica, já que o mesmo possui condutividade elétrica na ordem dos semicondutores de 10^{-10} a 10^{4} $S.cm^{-1}$ [58], o torna um importante propulsor no desenvolvimento tecnológico das indústrias que atuam nestas áreas.

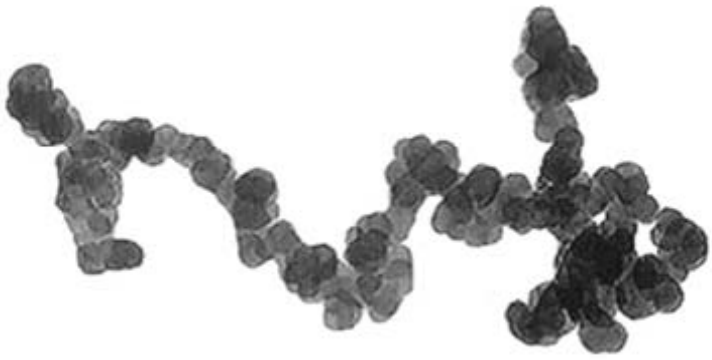

Figura 6 – Agregado de um NF [59].

Embora conhecido desde a pré-história sob as formas de carvão vegetal e usado como pinturas de cavernas, o NF só começou a ser produzido em escala comercial a partir de 1870 para atender as necessidades da indústria de tintas. Porém, nos primeiros anos do século XX, descobriu-se que a incorporação de partículas de NF à BN, elevava substancialmente sua resistência mecânica. Este fato tornou este produto a principal carga utilizada na indústria da borracha, representando cerca de 1/4 do peso total de um pneu e capaz de aumentar a vida útil de alguns tipos de pneus em até 16 vezes [59 - 65].

O NF possui especificações bem definidas, que podem ser mantidas através da manutenção das condições do processo de produção. Porém, as modificações destas condições ou do tipo de equipamentos, permitem o desenvolvimento de vários tipos de NF. Conforme o tipo de processo de produção escolhido, o NF pode ser classificado como:

a) *Lampblack* ou NF de lamparina. É a forma mais antiga de NF. Seus descobridores foram os chineses que os utilizavam como pigmentos pretos de tintas. Atualmente, o *Lampblack* é produzido em múltiplos fornos através combustão incompleta de petróleo ou resíduo de alcatrão de carvão. Suas partículas são relativamente macias, com tamanho médio de entre 100 a 200 nm [66];
b) *Acetylene black* ou NF de acetileno (C_2H_2). Obtido da dissociação do acetileno em carbono e hidrogênio. Produzido semelhantemente ao *lampblack*, porém com maior pureza, capacidade de absorção líquida e maior condutividade elétrica. Suas partículas podem variar de 3 a 130 nm [66];
c) *Channel black* ou NF de canal. Neste processo, pequenas chamas de gás natural são produzidas em uma superfície metálica fria, que pode ser um canal, um rolo, ou um disco giratório. Estas superfícies são expostas a altas temperaturas ao ar livre. Este fato faz com que pequenas partículas esféricas de NF sejam formadas. O tamanho de cada partícula é de aproximadamente 10 nm com grande área superfícial e considerado o NF mais volátil de todos [66];
d) *Furnace black* ou NF de fornalha. O NF de fornalha predomina atualmente de forma quase absoluta, constituindo mais de 95% do total de NF produzidos no mundo, devido aos custos mais reduzidos e por cobrir a grande maioria das aplicações existentes. Por ser formulado de minúsculas partículas variando de 8 a 100 nm, é um material largamente utilizado na indústria de tintas [66];

e) *Thermal black* ou NF térmico. No processo térmico, o NF é formado pela decomposição térmica de gás natural na ausência de ar em uma câmara forrada de tijolos refratários pré-aquecidos. Este processo produz partículas de até 500 nm, bem maiores que os demais, porém com menor área superficial [66].

Conforme o artefato a ser construído, a escolha do tipo de NF que será adicionado ao composto é fundamental, pois, influencia diretamente nas propriedades desejadas e nas condições de processamento. Por exemplo, na fabricação de tintas são utilizadas partículas com tamanho na ordem de 20 nm. Já os tamanhos de partículas para fabricação de materiais condutores podem variar entre 3 e 200 nm. Desta forma, diferentes indústrias, utilizam diferentes tipos de NF no desenvolvimento de seus produtos.

Para classificar o tipo de NF a ser utilizado na indústria da borracha, existe um sistema de código elaborado pelo comitê D-24 sobre negro de fumo da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Norma ASTM D 1765-96, que consiste em uma letra e três dígitos, sendo que a letra sempre precede os algarismos e é dada por “N” ou “S”. A letra “N” significa que a velocidade de vulcanização da borracha é normal, enquanto que o “S” denota que a velocidade é lenta, o primeiro dígito indica a variação do tamanho de partícula em dezenas nanométricas e os demais significam diferenças na área superficial, estrutura e outras características [67].

As principais propriedades químicas do NF são acidez, umidade e condutividade elétrica. A acidez associa-se com a quantidade de oxigênio volátil na superfície, a umidade relaciona-se com a higroscopicidade do material e a condutividade elétrica expressa em $S.cm^{-1}$, é usada para especificar o caráter elétrico do compósito.

Atualmente existem aproximadamente 30 classes de NF que frequentemente são usados em produtos de borracha. Uma das principais contribuições do NF na indústria polimérica é o fato do mesmo contribuir na conservação de seus artefatos, pois, o principal

fator de deterioração de pneus e outros polímeros é o gás ozônio (O_3) combinado com a radiação UV. Estes dois processos quando combinados desencadeiam degradações. Então, quando se mistura NF a estes produtos, o mesmo captura e absorve a radiação UV fazendo com que esta seja dissipada sem causar praticamente nenhum dano ao material. Para proteger estes produtos de outros danos, adicionam-se cera, pois, quando flexionados, as moléculas de cera migram para a superfície, formando barreiras protetoras entre o ar (ozônio e oxigênio) e o polímero [57].

A Tabela 1 apresenta algumas das principais classes de NF juntamente com suas respectivas propriedades e aplicações industriais [68, 69].

Tabela 1 – Principais classes de NF, suas propriedades e aplicações [70].

Classificação (ASTM D 1765-96)	Propriedades	Aplicações
N 110; N 121; N 166	Alta resistência à abrasão	Pneus para aviação e carros de corrida.
N 220; N 234; N299	Alta resistência à abrasão e fácil processamento	Pneus para serviços especiais.
N 326	Boa resistência ao rasgo	Tiras de pneus, mangueiras e buchas.
N 330, N 339, N 347	Alta resistência à abrasão e fácil processamento	Rodas duras, tapetes, tiras de pneus e recauchutagem.
N 550, N 650	Alta dureza e extrusão macia	Parte interna de pneus e tubos, mangueiras e cintos.
N 660	Propósito geral e extrusão macia	Pavimentação, acabamento para jaquetas e mangueiras.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentam-se os materiais e os métodos adotados para a obtenção dos compósitos condutores formados pela BN, RC e NF, bem como as técnicas utilizadas nas caracterizações. O item 3.1 apresenta os materiais e os métodos utilizados e o item 3.2 as técnicas experimentais empregadas.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Látex

O látex utilizado foi extraído de seringueiras *Hevea brasiliensis*, clone RRIM 600, o mais plantado na região do Planalto do Estado de São Paulo, por apresentar maior produtividade de borracha seca. Este clone foi desenvolvido pelo *Rubber Research Institute of Malaysia* – RRIM e sua coleta se deu através do método de sangria em meio espiral, onde o seringueiro, através de uma faca (jebongue) especialmente fabricada para este fim executa um corte no tronco da árvore de aproximadamente 1,5 mm de profundidade e ângulo de 30º para baixo em relação a horizontal, o qual atinge convenientemente os vasos lactíferos e faz com que o látex escorra para o interior de potes depositados logo abaixo do corte [71].

O látex utilizado na realização deste estudo foi gentilmente cedido pela Fazenda Indiana, localizada no município de Indiana-SP. Logo após sua coleta, o mesmo foi armazenado em vidros escuros de um litro, previamente limpos e contendo aproximadamente 2% de seu volume de amônia. A adição de amônia ao látex aumenta a sua estabilidade, evitando assim sua coagulação, que pode ocorrer em curto período de tempo. Posteriormente a sua estabilização, o látex foi estocado no interior de uma geladeira onde permaneceu sob temperatura de aproximadamente 5^{o}C até a sua utilização.

A Figura 7 apresenta duas fotos. A primeira exibe o seringal responsável pela produçao da seringueira *Hevea brasiliensis*, e a segunda, detalha o método de sangria.

Figura 7 – Seringal de onde foi extraído o látex e coleta do látex pelo método de sangria 1/2 espiral.

3.1.2 Raspa de couro – RC

As raspas de couro utilizada neste projeto foram produzidas pela indústria Curtume Touro Ltda da cidade de Presidente Prudente-SP. Conforme exibe a Figura 8, percebe-se que a mesma inicialmente possuía uma configuração totalmente irregular. Para transformá-la em um material com a textura desejável, a mesma foi triturada em um moinho da marca Marconi com malhas de 0,583 mm (30 mesh) pertencente a Escola de couro do SENAI de Presidente Prudente-SP.

Figura 8 – Processo de trituração da RC utilizada na conformação dos corpos de prova.

3.1.3 Negro de fumo – NF

Assim como ocorreu para a RC, percebe-se a princípio, Figura 9, que o NF do tipo *Lampblack*, produzido pela Degussa do Brasil S.A, não possuía uma granulometria uniforme. Para que isto ocorresse, o mesmo foi peneirado em uma peneira da marca Granutest com malhas de 0,210 mm.

Figura 9 – Processo empregado na conformação do NF utilizado nos corpos de prova.

3.1.4 Preparação do compósito BN/RC/NF.

Neste trabalho os compósitos obtidos utilizando BN, RC e NF foram denominados BN/RC/NF, cuja preparação foi feita em proporções em massa para cada componente. Sabendo-se que o látex possui um percentual de partículas de borracha seca entre 33 – 35%, calculou-se a quantidade necessária de latex em mL para se obter a massa desejada de borracha seca, que posteriormente foi adicionada a RC e ao NF.

Tendo como base um compósito desenvolvido pelo grupo de polímeros do DFQB/FCT-UNESP de Presidente Prudente, que reune a BN e a RC bovina (BN/RC), preparados em diferentes proporções, temperaturas, pressão e tempo de prensagem, muito semelhante ao compósito BN/RC/NF, realizou-se dezenas de testes com diferentes proporções em massa de BN, RC e NF. Buscando uma proporção máxima para a RC, pois o objetivo é *dar um melhor direcionamento a este material* e definidos os percentuais máximos e mínimos para cada componente, bem como a pressão, o tempo de prensagem e a temperatura,

iniciou-se a mistura de cada componente. Nesta mistura, realizada de forma manual, cada componente foi depositado em uma placa de petri de 9 cm de diâmetro e misturado através de uma espátula de inox. Este procedimento gerou um compósito que se apresentou sob a forma de uma massa pastosa com alto teor de umidade devido a presença do látex.

A Figura 10 apresenta o procedimento manual para a obtenção dos compósitos BN/RC/NF.

Figura 10 – Processo manual utilizado na conformação dos compósitos BN/RC/NF.

Na confecção dos compósitos BN/RC/NF, utilizou-se o processo de compressão a quente, onde a massa obtida anteriormente foi depositada em um molde de alumínio de dimensões 50 mm/40 mm/2 mm, sob uma temperatura de 160ºC. Para facilitar sua retirada do molde, recobriram-se ambos os lados por folhas de Kapton, e visando aumentar a vida útil das folhas de Kapton, inseriu-se o conjunto (molde/folhas de Kapton) entre duas barras de alumínio que posteriormente foram levadas a uma prensa hidráulica marca CHARLOTT, modelo PH 15 Ton. Este processo foi executado em duas etapas: na primeira, definida como pré-prensagem onde a parte superior da prensa, já aquecida, foi encostada no compósito durante 20 segundos, seguida por um breve alívio. Este fato se deu para eliminação de substâncias voláteis presentes no material. Na segunda, a prensagem durou 5 minutos, com

uma carga constante de 12 toneladas. Para evitar que os corpos de provas fossem afetados por possíveis irregularidades, como bolhas de ar, a cada 2,5 minutos foi realizada um breve alívio de carga seguida de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

A Figura 11 apresenta imagens da prensa hidráulica utilizada na prensagem com controle de temperatura e corpo de prova após prensagem.

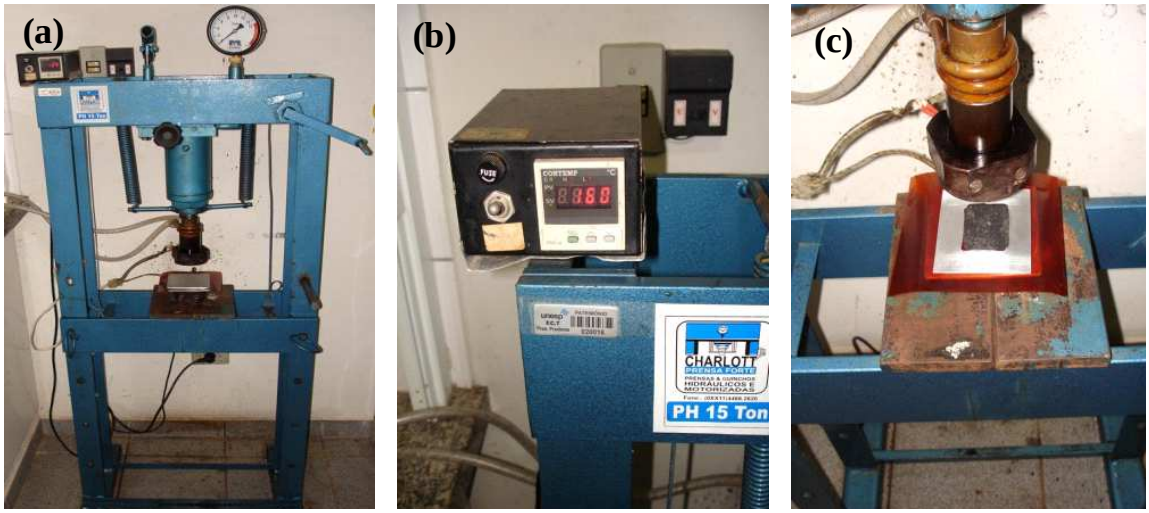

Figura 11 – (a) Prensa hidráulica utilizada na prensagem das amostras, (b) detalhe do controle de temperatura e (c) corpo de prova após prensagem.

A Figura 12 apresenta as imagens dos compósitos BN/RC/NF obtidos em diferentes proporções e registradas através de uma máquina fotográfica digital Sony Cyber-shot DSC-S600 de 7.5 megapixels de resolução.

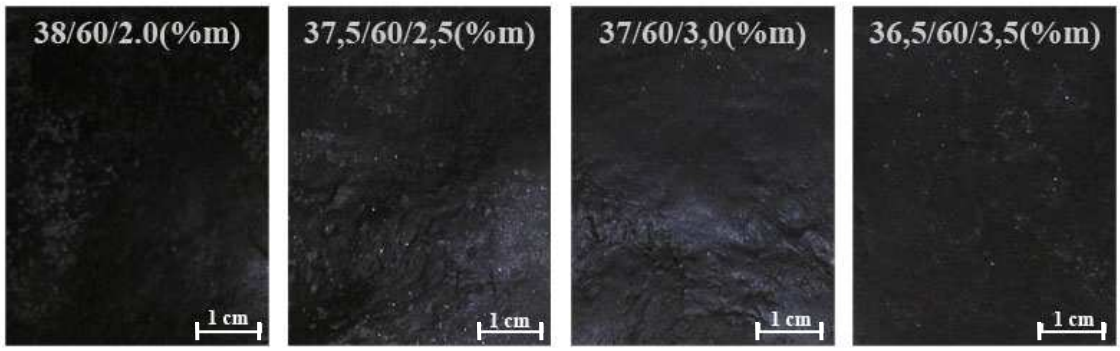

Figura 12 – Fotografias dos corpos de prova preparados em diferentes proporções dos constituintes.

Amostras com percentuais acima de 60% para a RC e 3,5% para o NF, tornaram-se quebradiças, com isto, fixou-se o percentual máximo para cada corpo de prova, ficando a RC em 60% e o NF em 3,5%.

Obtidos os compósitos utilizando os percentuais máximos de BN, RC e NF, iniciou-se vários testes de tensão versus deformação e de condutividade elétrica. Inicialmente trabalhou-se com oito corpos de prova, onde a variação dos materiais constituintes BN, RC e NF apresentam as respectivas proporções em massa: 40/60/0,0 (%m), 39,5/60/0,5 (%m); 39/60/1,0 (%m); 38,5/60/1,5 (%m); 38/60/2,0 (%m) 37,5/60/2,5 (%m), 37/60/3,0 (%m) e 36,5/60/3,5 (%m). Nesta fase não se utilizou nenhuma formulação para a vulcanização da BN, com isto, verificou-se que todos os corpos de prova possuiam uma resistência mecânica muito próxima do compósito BN/RC citado anteriormente, que esteve menor que 30 MPa. Para melhorar o comportamento físico destes compósitos, fez-se necessário a realização do processo de vulcanização da BN envolvendo todos os aditivos.

A vulcanização foi realizada sob temperatura de 160^{o}C, utilizando 2,5 phr de enxofre, 3 phr de óxido de zinco, 1 phr de ácido esteárico e 0,7 phr de mercaptobenzotiazol (MBT) que foram adicionados manualmente aos componentes borracha natural, raspa de couro e negro de fumo. Compósitos vulcanizados, porém com teor em massa de NF abaixo de 2%, apresentaram resistência mecânica próximo dos compósitos não vulcanizados, fato que contribuiu para determinar o percentual mínimo de NF para cada amostra, ou seja, as amostras com percenturais de 40/60/0,0 (%m), 39,5/60/0,5 (%m); 39/60/1,0 (%m); 38,5/60/1,5 (%m) foram descartadas. Portanto, diante das variações de parâmetros impostos neste trabalho, caracterizou-se apenas as amostras com as proporções de 38/60/2,0 (%m) 37,5/60/2,5 (%m) 37/60/3,0 (%m) e 36,5/60/3,5 (%m). Todas estas informações, são apresentadas nos dos gráficos apresentados nos ítens 4.1.1 e 4.1.2 referente a caracterização dos materiais.

3.2 Técnicas experimentais

Neste item serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nas caracterizações dos compósitos BN/RC/NF.

3.2.1 Ensaio mecânico (Teste de tensão versus deformação)

Em testes de tensão versus deformação o aumento da força é medido mediante uma taxa de deformação constante da amostra. A Figura 13 ilustra o comportamento geral para algumas curvas de tensão versus deformação para um material: frágil (curva A), plástico (curva B), e altamente elástico (curva C).

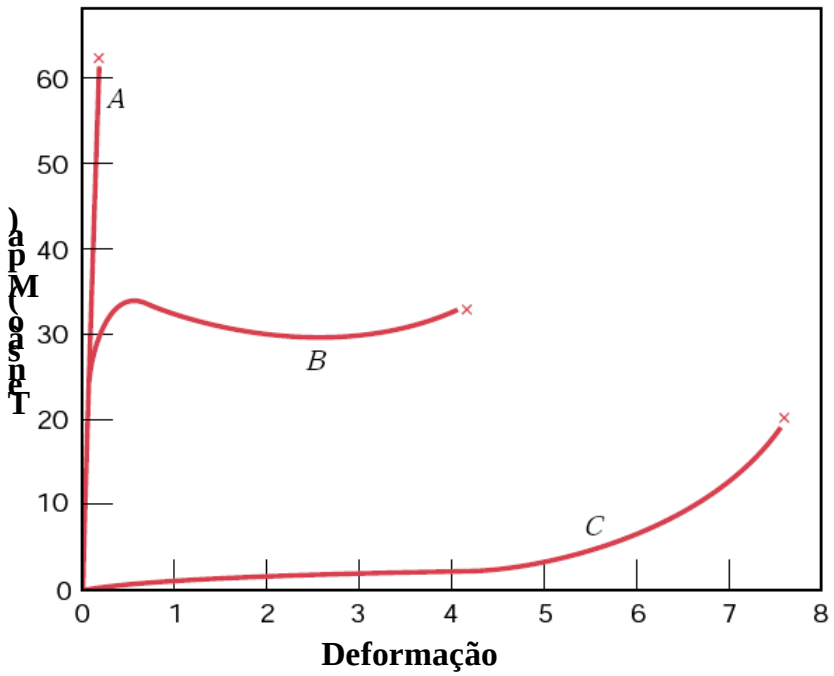

Figura 13 – Tipos gerais de curvas de tensão versus deformação [72]

A porção linear da curva tensão versus deformação é definido como módulo elástico (E) do material, que segundo *Wasilkoski* [73], pode ser definido também como módulo de Young, cuja equação é dada por:

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\sigma \qquad (1).$$

Onde σ é a tensão requerida e ε a deformação obtida.

O final da curva mostra a falha do material, a qual é caracterizada pela tensão de ruptura e pela deformação última. Quando a tensão é calculada considerando a área inicial A_o (antes da deformação) da seção transversal da amostra, tem-se a tensão de engenharia que pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{\text{Força ou carga F}}{\text{Área da seção transversal } A_o} \qquad (2)$$

Se a área da seção transversal for continuamente monitorada ou conhecida durante o teste, esta é a tensão verdadeira.

A deformação ε em percentual, pode ser definida como:

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o} \qquad (3).$$

Onde l_f é o comprimento da amostra deformada e l_o é o comprimento inicial da amostra.

Com isto, substituindo a equação (2) e (3) na equação (1), tem-se:

$$F = \frac{E \cdot A_o}{l_o} \Delta l \quad \text{(Lei de Hooke)} \qquad (4)$$

Os ensaios de resistência a tração, cujo objetivo foi investigar através de comparações entre os resultados a atuação do NF e da RC no desempenho da resistência mecânica do compósito, foram realizados à temperatura ambiente em um equipamento de Ensaio Universal–EMIC DL 2000. Os parâmetros utilizados foram: abertura entre as garras 30 mm, velocidade de deslocamento das garras de 500 mm/min, célula de carga de 500 N. Foram feitos vários ensaios para cada corpo de prova, todos cortados em tiras de 10 mm de largura e considerados somente aqueles que não romperam próximos as garras.

A Figura 14 exibe no detalhe o corpo de prova fixo entre as garras antes da deformação.

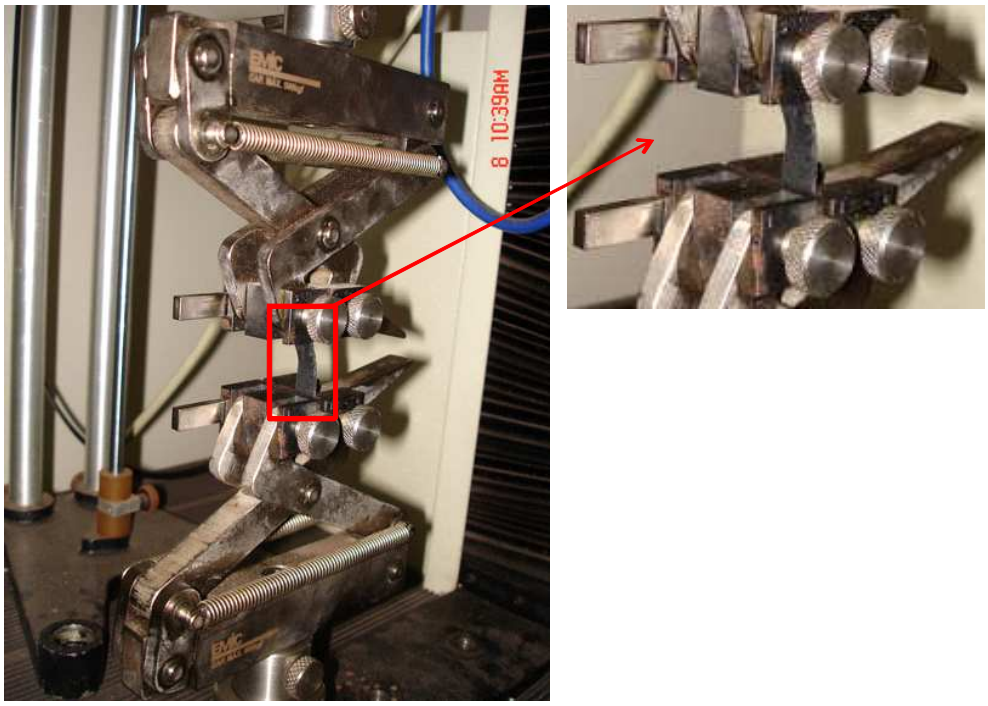

Figura 14 – Detalhe do corpo de prova antes de ser deformado.

3.2.2 Medidas de condutividade elétrica

Partículas condutoras de NF dispersas no volume do compósito BN/RC/NF, tornaram este material condutor. Com o objetivo de investigar a influência do NF na condutividade elétrica destes compósitos, realizou-se então este estudo através do método de duas pontas.

3.2.2.1 Método de duas pontas

Neste método, a amostra é colocada entre dois contatos elétricos (eletrodos) e pressionada em sua superfície, fazendo com que sua espessura diminua. Um potencial elétrico é aplicado nos contatos metálicos e a corrente elétrica gerada no circuito fechado, medida entre os contatos pelo eletrômetro. Na realização destas medidas foi usada uma fonte programável de voltagem da marca MINIPA modelo MPC-303DI que fornece até 110 volts, e como medidor de corrente, um multímetro digital MINIPA modelo MDM 8146.

A Figura 15 apresenta o equipamento utilizado para determinar a condutividade elétrica no volume das amostras.

Figura 15 – Fotografia do equipamento utilizado nas medidas de condutividade elétrica volumétrica das amostras.

Para dielétricos, quando se aplica um campo elétrico, a corrente I no instante inicial t_o atinge um valor alto, como ilustrado na Figura 16, que decai com o tempo até um valor I = V/R, onde R é a resistência da amostra. Essa variação de corrente é atribuída aos processos de relaxações dielétricas sobrepostas à corrente de condução ôhmica. Dependendo da amostra, muitas vezes a corrente leva várias horas para atingir o valor estacionário [74].

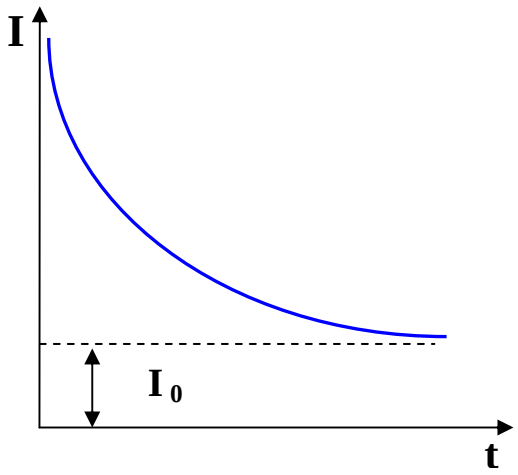

Figura 16 – Variação da corrente em função do tempo, sendo I_o a corrente ôhmica de condução.

A partir da corrente ôhmica (ou estacionária), a condutividade elétrica pode ser calculada através da lei de Ohm, dada pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{J_C}{E} \qquad (1).$$

Onde σ é a condutividade elétrica, J_c a densidade de corrente, e E o campo elétrico aplicado.

Sabendo-se que o campo elétrico *E* pode ser obtido através da equação:

$$E = \frac{V}{L} \qquad (2).$$

Onde L é a espessura da amostra e V a diferença de potencial aplicado.

Substituindo a equação (2) na equação (1), tem-se:

$$\sigma = \frac{J_C.L}{V} \qquad (3).$$

Supondo A a área do eletrodo, então a densidade de corrente pode ser obtida por:

$$J_C = \frac{I_0}{A} \qquad (4).$$

Substituindo a equação (4) na equação (3), tem-se a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{I_o.L}{A.V} \qquad (5)$$

Esta equação é utilizada para a realização de medidas condutividade elétrica σ através do método de duas pontas.

3.2.2.2 Medidas de condutividade em função da pressão.

Na Figura 17 é apresentado o diagrama esquemático do equipamento utilizado para realizar as medidas de condutividade elétrica em função da pressão, definido como método de duas pontas.

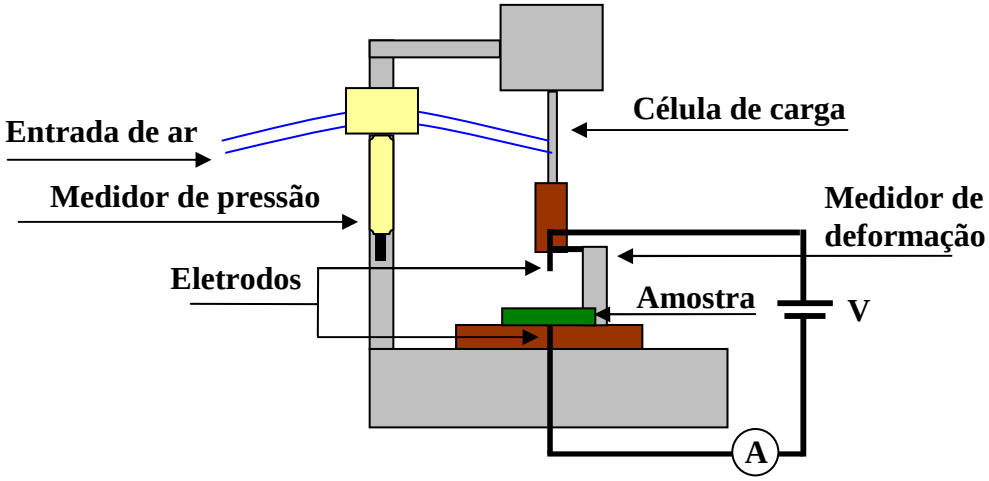

Figura 17 – Esquema do equipamento utilizado para medir a condutividade elétrica no volume das amostras em função da pressão.

Para efetuar as medidas de condutividade elétrica em função da pressão utilizou-se o equipamento ilustrado na Figura 18, que possui um atuador pneumático para exercer a pressão sobre as amostras. O equipamento utiliza um sistema de controle de pressão permitindo a sua variação de zero até 1,1 MPa, a qual pode ser mantida constante (método estático) ou variada continuamente (método dinâmico). Usou-se uma válvula de descarga de ar e um manômetro analógico da ARPREX para medir a pressão, como é mostrado na Figura 18 b. A medida da espessura da amostra que varia com a pressão aplicada é feita utilizando o micrômetro mostrado na Figura 18 c [75].

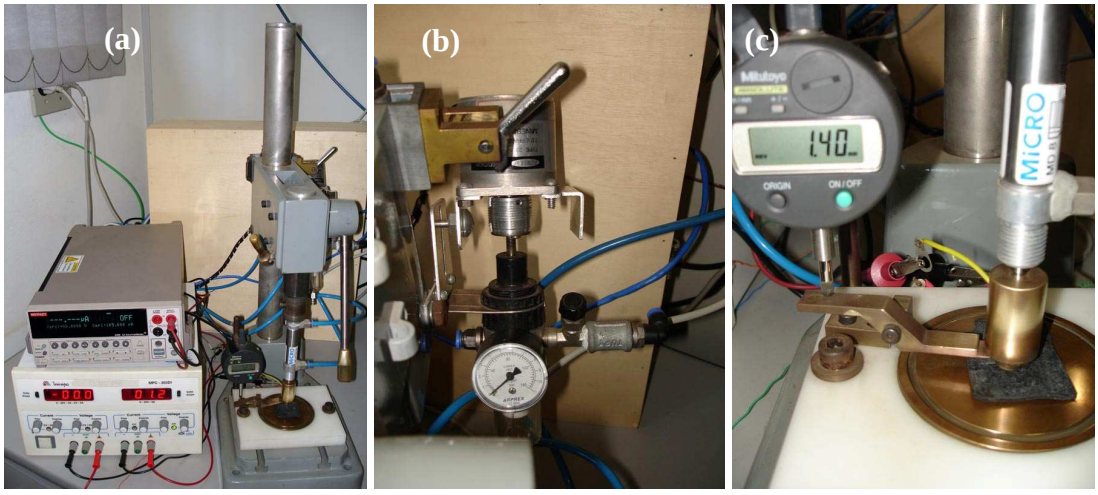

Figura 18 – (a) Equipamento utilizado nas medidas de condutividade elétrica dos compósitos BN/RC/NF, (b) detalhe do controle de pressão e (c) espessura.

3.2.3 Microscopia óptica (MO)

Na realização da técnica de microscopia óptica, seu principal objetivo foi a comparação entre as morfologias superficiais de cada compósito. Esta microscopia foi aplicada utilizando um microscópio da marca *Leica DMRX* e um computador Pentium III acoplado a uma câmera digitalizadora *Exwave HAD, Sony*, modelo SSC-DC54A, conforme apresenta a Figura 19. A análise microscópica de cada amostra foi realizada com aumento de 50, 100, 200 e 500 vezes. Para cada amplificação, foram feitas cinco imagens de diferente pontos da superfície do material.

Figura 19 – Microscópio óptico utilizado na microscopia dos compósitos BN/RC/NF.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a técnica de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDX)

Objetivando obter uma análise mais aprofundada da morfologia superficial de cada corpo de prova, realizou-se estas análises, que foram aplicadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX–550 acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDX), ambos da marca *SHIMADZU*, pertencentes

ao Laboratório de Microscopia da Central Analítica da Universidade Estadual de Maringá– UEM.

O EDX (energia dispersiva de raios X) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando um material é bombardeado por um feixe de elétrons, libera um pouco da energia absorvida em forma de raios X. Como a quantidade de energia liberada é específica para cada elemento, é possível, no ponto de incidência do feixe, identificar quais os elementos químicos que se fazem presentes naquele local. Além da identificação de cada elemento químico, este equipamento permite ainda o mapeamento da sua distribuição, gerando assim mapas composicionais para cada elemento desejado [76].

Na realização desta técnica, as amostras foram colocadas sobre um suporte de alumínio e fixadas através de uma fita de carbono condutora dupla face. Sobre estes filmes foi pulverizada uma fina camada de ouro usando "*sputter coater*" marca *SHIMADZU* modelo IC-50, em seguida as amostras foram depositadas no interior do Microscópio Eletrônico de Varredura, onde se realizou as análises morfológicas e as análises por energia dispersiva por raios X.

A Figura 20 apresenta os dois aparelhos utilizados na realização destas medidas.

Figura 20 – *Sputter Coater* e Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na microscopia dos compósitos BN/RC/NF.

3.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi aplicada devido sua capacidade de fornecer informações complementares não encontradas na microscopia eletrônica de varredura (MEV), como por exemplo, a geração de imagens 3D no estudo da rugosidade das superfícies estudadas [77]. Na realização destas medidas, utilizou-se um microscópio AFM modelo *Nanoscope IV* da marca *Digital Instrument*, pertencente ao departamento de Química & Bioquímica da Universidade de *Windsor* no Canadá, conforme mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Microscópio de força atômica utilizado na microscopia dos compósitos BN/RC/NF.

As medidas foram realizadas com os seguintes parâmetros: área de varredura de aproximadamente de 5,5 μm^2, freqüência de oscilação de 0,5 Hz e altura da ponta com a amostra variando entre 820 e 1538 nm.

3.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica fotônica que proporciona informações químicas e estruturais de vários tipos de materiais permitindo assim suas identificações [78]. Na realização destas medidas utilizou-se o equipamento fabricado pela

Renishaw, modelo *in-Via*, com um laser de Argônio de 514,5 nm de comprimento de onda para a excitação, apresentado na Figura 22. Como ajuste do equipamento, focalizou-se o feixe de laser com o auxílio de um microscópio óptico da marca *Leica* com um aumento de 500 vezes. Como parâmetro para aquisição, selecionou-se o intervalo entre 200 – 3200 cm^{-1} utilizando sempre três acumulações. Os objetivos destas medidas foram investigar possíveis interações químicas entre os componentes, bem como obter informações quanto à homogeneidade dos filmes em nível microscópico pelo uso do microscópio óptico acoplado ao espectrógrafo.

Figura 22 – Equipamento *Renishaw*, modelo *in-Via*, acoplado a um microscópio óptico da marca *Leica*.

3.2.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) é um tipo de espectroscopia de absorção na qual se utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético para identificar um material ou investigar sua composição química. Este estudo foi realizado através de um espectrômetro *Bruker* modelo Vector 22 com número de onda que percorre o intervalo de 600-4000 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1}, 32 *scans* e atmosfera ambiente. Como este aparelho está acoplado ao aparelho de termogravimetria, o mesmo será apresentado na Figura 23. As amostras dos materiais em forma de pó (enxofre,

óxido de zinco, NF, RC, ácido esteárico e acelerador), foram primeiramente pesadas em uma balança de precisão, de onde se retirou aproximadamente 0,025 g de cada amostra para ser adicionada a 0,5 g de KBr. Em seguida esta combinação foi prensada formando pastilhas de KBr que foram então analisadas no espectrômetro através do modo transmissão. Para os compósitos, a técnica foi executada através do modo Reflexão Total Atenuada (ATR).

3.2.8 Termogravimetria (TG)

É uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros materiais. A exposição a temperaturas elevadas pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por conseqüência, as propriedades físicas dos materiais. Em uma curva de TG observa-se a inflexão devido ao processo de degradação térmica do material, o qual depende da natureza química e da extensão das forças de interação. Através da curva de DTG, que fornece o resultado da primeira derivada da curva termogravimétrica em função da temperatura, obtém-se o comportamento mais detalhado do processo de degradação [79].

Na realização destas análises, cujo principal objetivo foi analisar o perfil termogravimétrico de cada amostra, utilizou-se o equipamento da marca *NETZSCH* modelo 209, mostrado na Figura 23, utilizando aproximadamente 5.0 mg de cada amostra em cadinho de alumina e atmosfera de nitrogênio puro com fluxo de 20 mL/min. A razão de aquecimento foi de 10^{o}C/min e varredura da temperatura ambiente até 900^{o}C.

Os valores obtidos por estas técnicas foram apresentados graficamente, sendo que o eixo das abscissas representa a variação da temperatura e o eixo das ordenadas as perdas de massa.

3.2.9 TG/FT-IR acoplados

A técnica TG/FT-IR é composta de um analisador termogravimétrico (TG), acoplado através de um tubo a um espectrômetro FT-IR. Nesta técnica, gases evaporados nos

resultados termogravimétricos são canalizados para o interior de uma célula de gás que realiza simultaneamente medidas de infravermelho. No final de cada medida, o *software* agrupa todas as medidas realizadas e configura uma imagem tridimensional (3D), onde se relaciona em determinada temperatura ou tempo, o que evaporou do material analisado. Para a realização desta técnica utilizou-se um equipamento de análise termogravimétrica (TG) da marca *NETZSCH* modelo 209, acoplado com o espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), da marca *Bruker* modelo Vector 22, conforme Figura 23.

Figura 23 – Equipamento *NETZSCH* modelo (209) acoplado ao espectrômetro FT-IR *Bruker* modelo Vetor 22.

3.2.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica quantitativa e qualitativa que mede a diferença de energia entre uma substância e um material de referência, inerte termicamente, enquanto são submetidas simultaneamente a uma variação controlada de temperatura. Esta técnica fornece informações sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor). A DSC pode proporcionar informações tais como: transição vítrea, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reação e outros. Em uma curva de DSC observa-se uma inflexão na região da temperatura de transição

vítrea (Tg) devido ao aumento no calor específico à medida que a movimentação das cadeias aumenta, que por sua vez é devido a mudanças causadas por vários fatores, como por exemplo, o aumento da mobilidade molecular [79].

As medidas de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em um equipamento da marca *NETZSCH*, modelo 204, Figura 24. Aproximadamente 5,0 mg de amostra foram depositadas em cadinho de alumínio, a razão de aquecimento de 5^{o}C/min, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min e faixa de temperatura de –100 a 500^{o}C.

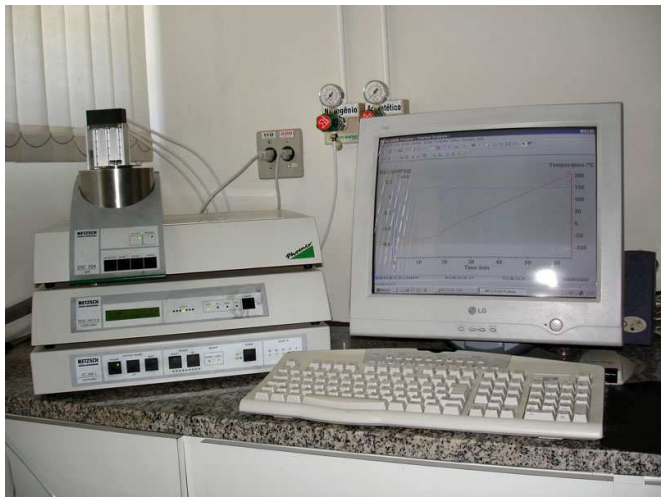

Figura 24 – Foto do equipamento DSC da marca *NETZSCH*, modelo 204.

3.2.11 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O DMA é uma técnica na qual é possível se obter medidas de propriedades mecânicas de uma amostra quando esta é submetida a uma carga oscilante em função da temperatura, tempo e freqüência. O módulo de elasticidade (parâmetro que mede a resistência mecânica de um corpo elástico a deformação por uma força aplicada) e as temperaturas de transições de fase são alguns dos eventos que se pode determinar através desta técnica. Os equipamentos modernos de DMA utilizam um conjunto de freqüências que variam de 0,01 a 100 Hz e temperatura de -170ºC até 630ºC.

O comportamento mecânico dos polímeros varia em função da temperatura, tempo de aplicação do esforço, tipo e intensidade da carga aplicada, taxa de aquecimento e freqüência de aplicação do esforço. Transformações estruturais, como por exemplo, transição vítrea e relaxações secundárias são observadas através de consideráveis variações das propriedades térmicas e mecânicas, as quais são demonstradas com o DMA.

Na realização de ensaios dinâmico-mecânicos de tração, compressão e flexão apoiada em dois pontos, aplica-se sobre a amostra uma força estática a qual a sustenta ou a mantém em contato com a haste, e uma força alternada (dinâmica) responsável pela determinação da viscoelasticidade do material. Portanto, o módulo da força estática deverá ser maior que o módulo da força dinâmica [64].

Conforme *Cassu e Felisberti* [80], ao submeter uma amostra a uma tensão senoidal (σ)

$$\sigma(t) = \sigma_o.\text{sen}(\omega t) \qquad (1)$$

sua resposta será uma deformação também senoidal (ε)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o.\text{sen}(\omega t + \delta) \qquad (2),$$

onde σ_o e ε_o são respectivamente as amplitudes da tensão e da deformação, ω a freqüência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t o tempo e δ o ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima.

Reescrevendo a equação (2) obtem-se:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o.\text{sen}(\omega t).\cos\delta + \varepsilon_o.\cos(\omega t).\text{sen}\,\delta \qquad (3).$$

No caso de materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estão em fase, e o ângulo de defasagem, δ, será zero. Neste caso, a Equação (3) se reduz a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o.\text{sen}(\omega t) \qquad (4).$$

Assim sendo, tanto a tensão aplicada quanto a deformação variam em função do sen(ωt).

No caso de materiais completamente viscosos o ângulo máximo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação gerada será de 90^o, e a Equação (3) se reduzirá a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o.\cos(\omega t) \qquad (5)$$

que representa a deformação completamente fora de fase em relação à tensão aplicada.

No caso de materiais viscoelásticos o valor de δ estará entre 0 e 90°, descrevendo o comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso.

Define-se como módulo de armazenamento, E' o quociente entre a amplitude da componente da tensão (σ_o) e a amplitude da componente deformação (ε_o), multiplicada pelo cosseno do ângulo de defasagem δ, ou seja:

$$E' = (\sigma_o / \varepsilon_o).\cos\delta \qquad (6)$$

onde o módulo de armazenamento (E'), é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica.

O quociente entre a amplitude da componente da tensão (σ_o) e a amplitude da componente deformação (ε_o), multiplicada pelo seno do ângulo de defasagem δ é definida como sendo o módulo de perda E".

$$E'' = (\sigma_o / \varepsilon_o).\mathrm{sen}\delta \qquad (7)$$

onde o E" é definido como sendo a energia dissipada em forma de calor.

Dividindo-se a Equação (7) pela Equação (6) tem-se:

$$E''/ E' = \tan\delta \qquad (8)$$

onde tan δ, representa a razão entre energia dissipada e armazenada, e é definido como fator de perda,

As medidas de análise dinâmico-mecânica foram realizadas através de um equipamento DMA 242C *NETZSCH* exibido na Figura 25. As condições dos ensaios foram: intervalo de temperatura de -130ºC até 200ºC, força dinâmica de 1,8 N, força estática de 2,0

N, razão de aquecimento de 5ºC/min, freqüência de 1 Hz e corpos de prova com dimensões de aproximadamente 2,0x2,0x10 mm.

Figura 25 – Equipamento *NETZSCH* modelo DMA 242C.

4 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações dos componentes e dos compósitos BN/RC/NF.

4.1 Ensaio mecânico

Os testes mecânicos foram realizados individualmente para amostras de BN, compósito BN/RC e compósitos de BN/RC/NF obtidos em diferentes proporções de forma vulcanizada e não vulcanizada.

4.1.1 Ensaio mecânico de BN e BN/RC

Objetivando-se comparar o desempenho físico entre os materiais envolvidos na obtenção dos compósitos BN/RC/NF, realizaram-se ensaios de tensão versus deformação para um filme de BN não vulcanizado e um filme do compósito BN/RC conformado na proporção de 40/60 (% m) e cujas dimensões foram aproximadamente 2 mm de espessura, 10 mm de largura e 30 mm de comprimento.

A Figura 26 exibe as curvas de tensão (σ) versus deformação (ε) da BN e do compósito BN/RC (40/60 % m).

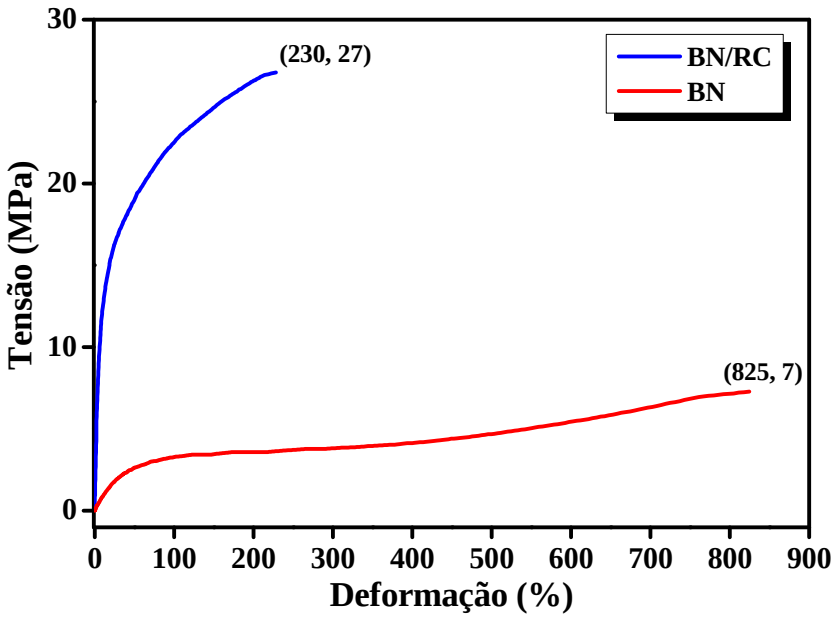

Figura 26 – Curvas de tensão (σ) versus deformação (ε) da BN, do compósito BN/RC (40/60 %m).

O comportamento mecânico para estes dois materiais, determinado pelas curvas de tensão (σ) versus deformação (ε), apresenta comportamentos físicos distintos, ou seja, enquanto a BN precisa de uma pequena tensão (≈ 7 MPa) para se obter uma grande deformação (≈ 825 %) em relação ao seu comprimento inicial, o compósito BN/RC necessita de aproximadamente 27 MPa de tensão para se obter uma deformação de aproximadamente 230 %. Outro dado observado nestas curvas é o comportamento elástico e plástico de cada material. Para o compósito BN/RC, percebe-se uma deformação elástica até aproximadamente 14 MPa, enquanto que para o filme de BN esta deformação é praticamente desapercebida. Tanto o compósito BN/RC quando o filme de BN podem ser classificados como materiais dúcteis, já que ambos possuem a característica de suportarem uma grande deformação plástica antes de se romperem ou fraturarem. Conforme literatura, a BN vulcanizada com enxofre pode apresentar um módulo tensão de aproximadamente 50 MPa que pode ocasionar uma deformação de até 600% [72].

4.1.2 Ensaio mecânico dos compósitos BN/RC/NF vulcanizados e não vulcanizados

A Figura 27 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos para as sete amostras iniciais do compósito BN/RC/NF, sendo elas vulcanizadas e não vulcanizadas.

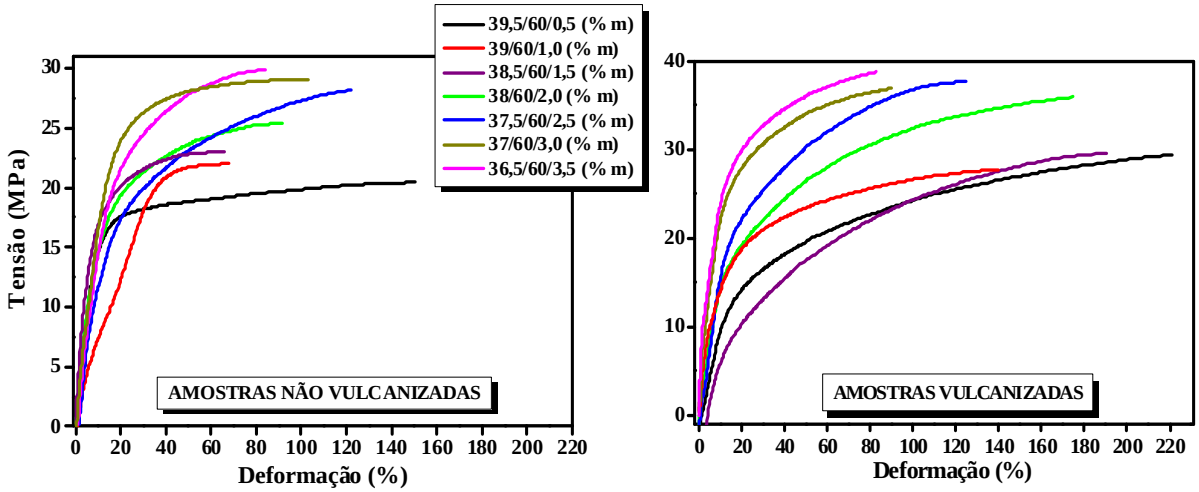

Figura 27 – Curvas de tensão x deformação para os compósitos não vulcanizados e vulcanizados.

Comparando os resultados das amostras não vulcanizadas com o resultado do compósito BN/RC, apresentado na Figura 26, observa-se para todas, que os percentuais de deformação diminuem consideravelmente com o acréscimo de NF, porém, a tensão de ruptura permanece próxima de 27 MPa que é a tensão de ruptura do compósito BN/RC. Com a vulcanização, a tensão de ruptura das amostras 38/60/2,0; 37,5/60/2,5; 37/60/3,0 e 36,5/60/3,5 (% m) aumentam para valores acima de 35 MPa enquanto que para as amostras 39,5/60/0,5; 39/60/1,0 e 38,5/60/1,5 (% m) continuam apresentando resultados muito próximos das amostras não vulcanizada.

Diante destes resultados, serão consideradas a partir deste ponto, somente as amostras vulcanizadas com os respectivos percentuais em massa de BN, RC e NF: 38/60/2,0 (% m); 37,5/60/2,5 (% m); 37/60/3,0 (% m); e 36,5/60/3,5 (% m). Este fato justifica-se devido às mesmas apresentarem resistência a tração superior as encontradas para o compósito BN/RC exibido anteriormente

A tabela 2 exibe os respectivos pontos de ruptura das curvas da Figura 27.

Tabela 2 – Valores de tensão e deformação, no ponto de ruptura para compósitos não vulcanizados e vulcanizados.

Amostras BN/RC/NF (%m)	Amostras não vulcanizadas		Amostras vulcanizadas	
	σ (MPa)	ε (%)	σ (MPa)	ε (%)
36,5/60/3,5	29	84	39	83
37/60/3,0	29	103	38	90
37,5/60/2,5	28	122	37	125
38/60/2,0	25	91	35	174
38,5/60/1,5	23	65	29	190
39/60/1,0	22	67	27	139
39,5/60/0,5	20	150	29	221

A Figura 28 exibe as curvas de tensão (σ) versus deformação (ε) para os quatro compósitos vulcanizados que foram consideradas nestes estudos.

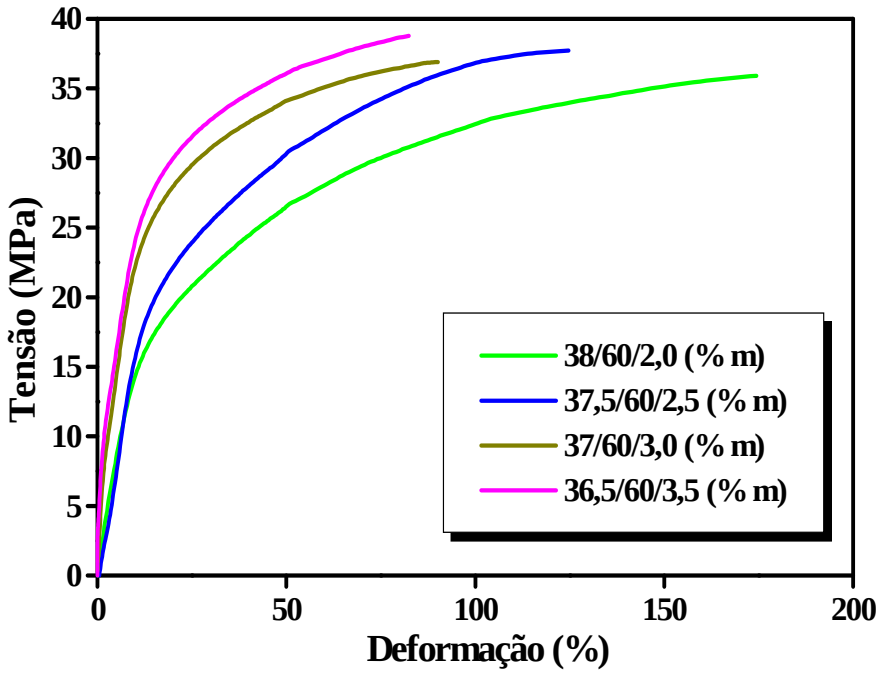

Figura 28 – Curvas de tensão versus deformação para os compósitos vulcanizados.

Analisando o desempenho mecânico destas curvas, observa-se uma redução na deformação percentual, mantendo-se quase constante a resistência mecânica. O primeiro devido a grande redução na deformação percentual (≈ 50%) da amostra 36,5/60/3,5 em relação a amostra 38/60/2,0 e o segundo referente a pequena perda de resistência mecânica entre todas as amostras (de 39 MPa para 35 MPa). Estes resultados estão em consonância com *Sau et al.* [81], pois, embora o NF atue como reforço para este compósito, melhorando sua resistência mecânica, o aumento de seu conteúdo diminui a mobilidade molecular do polímero, isto se deve à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Consequentemente, este fato provoca também uma diminuição considerável na elongação de ruptura. Este estudo mostra que o comportamento do ensaio tensão (σ) versus deformação (ε%) dos compósitos BN/RC/NF assume uma característica própria para cada proporção [82].

4.2 Caracterização Elétrica

A Figura 29 apresenta as curvas de condutividade elétrica para as quatro amostras consideradas, ou seja, amostras em que os percentuais em massa da RC permaneceram

constante em 60% e do NF variaram entre 2,0 – 3,5% com acréscimo de 0,5% em relação a BN. Esta medida, executada com a pressão variando entre 0 – 0,5 MPa e voltagem fixa de1.2 V (modo dinâmico) teve por objetivo obter informações adicionais em relação à condutividade elétrica dos compósitos, já que, conforme literatura, a condutividade elétrica da BN e do compósito BN/NF verificada pelo método de duas pontas são respectivamente 10^{-12} $S.cm^{-1}$ e 10^{-3} $S.cm^{-1}$ [7, 15].

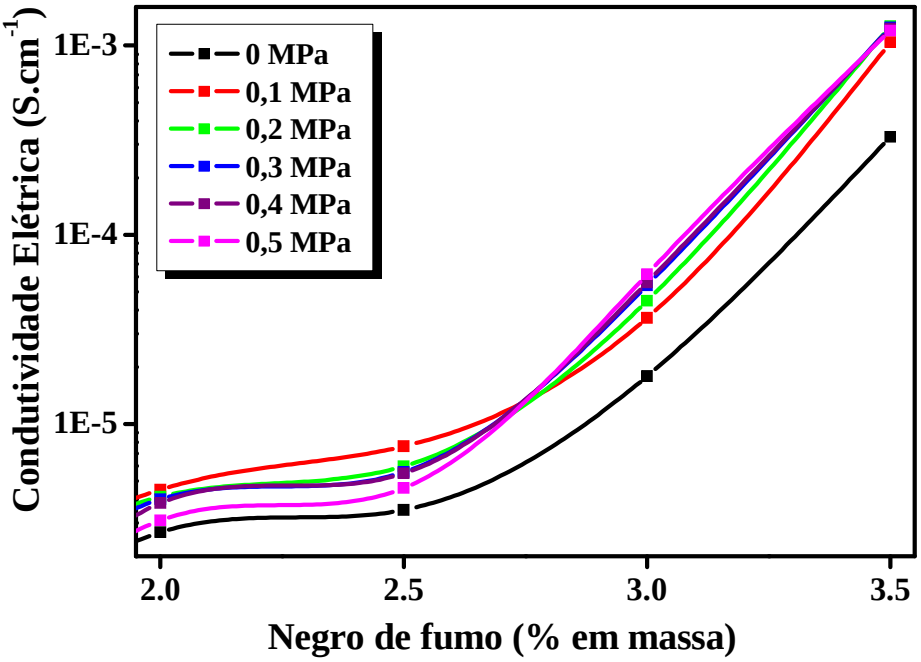

Figura 29 – Condutividade elétrica em função do percentual de NF para os compósitos BN/RC/NF.

Percebe-se que a condutividade elétrica dos compósitos cresce conforme se aumenta o percentual de NF. Porém, nota-se inicialmente entre 2,0 – 2,5 (% m) uma pequena alteração na condutividade elétrica que varia entre 10^{-6} e 10^{-5} $S.cm^{-1}$, mas que aumenta abruptamente, passando de 10^{-3} $S.cm^{-1}$ quando se atinge uma determinada concentração de carga de NF na matriz polimérica. Essa concentração crítica, conhecida como limite de percolação indica uma mudança no estado de dispersão da carga condutora. Segundo *Rodrigues* [83], este aumento ocorre devido ao acréscimo de NF formar uma rede condutora que facilita a condutividade elétrica na mistura.

De acordo com *Zucolotto et al.* [13], a não linearidade da condutividade elétrica é um fato característico de compósitos carregados com partículas condutoras. Outro comportamento a se destacar é o surgimento de um ponto de intersecção entre as curvas, que ocorre em aproximadamente 2,75 (%m) de NF. Este ponto denominado “ponto isosbéstico”, mostra o equilíbrio da condutividade elétrica dos compósitos independentemente da proporção em massa de NF ou da pressão exercida sobre suas superfícies. Percebe-se também que para percentuais em massa de NF menores que 2,75 (%m) os valores da condutividade elétrica são maiores para menores pressões, porém, quando o percentual em massa de NF ultrapassa este ponto estes valores são invertidos. Sugere-se então, que este fenômeno ocorra devido a influência da pressão na superfície destas amostras. Objetivando analisar esta influência, esboçaram-se as curvas exibidas através da Figura 30.

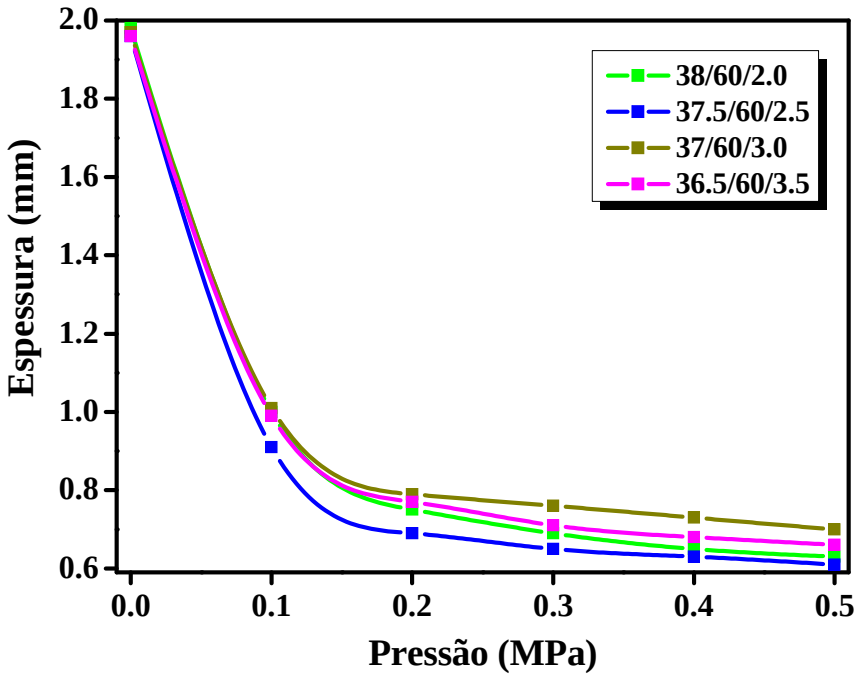

Figura 30 – Curvas das espessuras em função das pressões exercidas sobre as amostras.

Percebe-se através da Figura 30, que conforme se aumenta a pressão sobre a superfície das amostras, suas respectivas espessuras vão diminuindo. Fisicamente o que pode estar ocorrendo é que o aumento da pressão na superfície da amostra gera uma diminuição na

espessura da mesma. Este fato provoca uma ligeira aproximação entre os caminhos condutores (formados pelas partículas de NF) existentes no volume destes materiais acarretando assim um aumento na condutividade elétrica do material.

Para confirmar o efeito da pressão exercida sobre as superfícies das amostras na condutividade elétrica destes materiais, esboçaram-se os gráficos referentes a estas curvas, conforme pode ser verificado através da Figura 31. Esta relação apresenta uma dispersão de pontos para cada pressão aplicada que exprimem fielmente a faixa de erro ($\bar{x} \approx 10^{-4}$) do método analítico. Vale salientar ainda que na obtenção destes resultados foram executadas cinco medidas para cada corpo de prova.

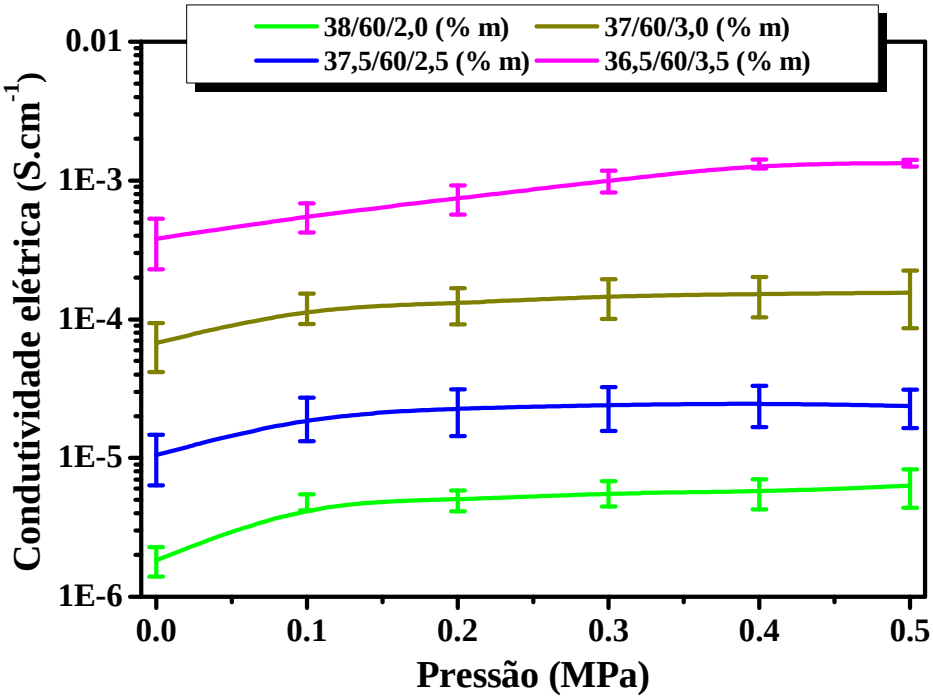

Figura 31 – Gráficos com barras de erro da condutividade elétrica versus pressão, dos compósitos BN/RC/NF.

Observa-se através da Figura 31, que as amostras 38/60/2,0 (%m); 37,5/60/2,5 (%m) e 37/60/3,0 (%m), apresentaram um pequeno aumento na condutividade elétrica entre 0 – 0,1 MPa, em seguida as mesmas se mantiveram praticamente constantes até o final das medidas. Para a amostra 36,5/60/3,5 (%m), observa-se um aumento linear de entre 0 – 0,4

MPa, alcançando uma condutividade elétrica de aproximadamente $1{,}5x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$. Baseando-se em *Job* [1] *e Oliveira et al.* [15], pode-se assegurar um comportamento linear e reversível destes compósitos, sendo o mesmo proposto à aplicações como sensores de pressão.

Objetivando verificar possíveis características ôhmicas destes materiais quando submetidos a testes da tensão pela corrente sem a ocorrência de pressão, esboçaram-se os gráficos apresentado na Figura 32.

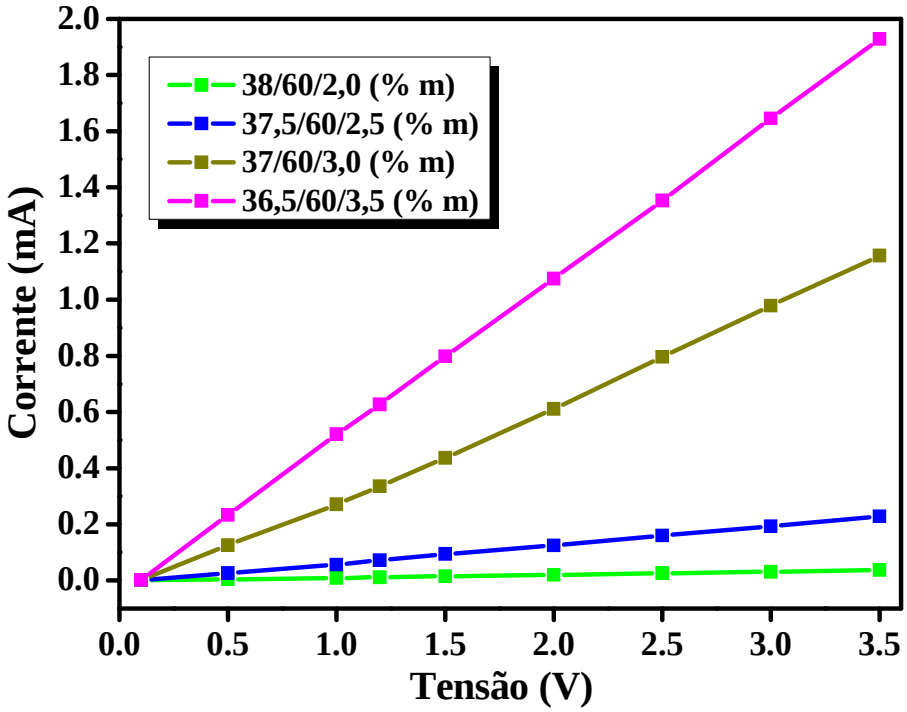

Figura 32 – Gráficos da Tensão elétrica aplicada versus corrente sob pressão nula dos compósitos BN/RC/NF.

Através destes gráficos pode-se perceber que todas as amostras revelam uma característica ôhmica, quando medidas sob pressão nula. Sendo assim, pode-se se afirmar que a razão entre ‘V’ e ‘i’ verificada anteriormente através da equação R = V / i é constante, sendo R a resistência da amostra, i a corrente obtida e V a tensão aplicada.

A Figura 33 apresenta as medidas de condutividade elétrica mantida sob pressão nula em função da variação do potencial aplicado para os quatro compósitos BN/RC/NF estudados.

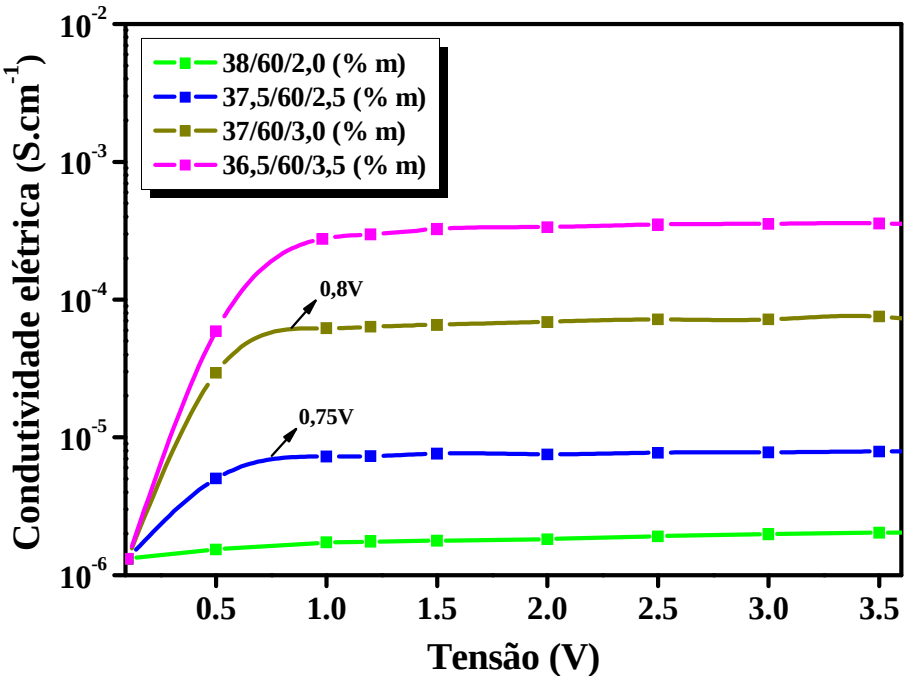

Figura 33 – Condutividade elétrica versus variação do potencial elétrico quando submetidas a pressão nula.

Observa-se que quando variou o potencial elétrico entre 0,1 – 3,5 V ocorreram aumentos na condutividade elétrica de todas as amostras, sendo que as amostras com percentuais em massa de 38/60/2,0 (%m) e 36,5/60/3,5 (%m) foram as que apresentaram menor e maior condutividade elétrica respectivamente, ocorrência já esperada.

O fato de estes materiais possuírem um comportamento ôhmico, Figura 32, fez com que a condutividade elétrica dos mesmos tivesse um comportamento constante, conforme Figura 33. Porém, esta invariabilidade na condutividade elétrica tem início aparentemente em aproximadamente: 1V para a amostra 36,5/60/3,5 (%m), em 0,8V para a amostra 37/60/3,0 (%m), em 0,75V para a amostra 37,5/60/2,5 (%m) e em aproximadamente 0,5V para a amostra 38/60/2,0 (%m). Percebe-se então que, conforme se aumenta o percentual em massa de NF nas amostras, ocorre um ligeiro atraso na estabilização da condutividade elétrica, fato que pode estar atribuído ao aumento da interação entre as cargas condutoras de NF.

Após a realização destas medidas, concluiu-se que, independentemente da variável (eixo das abscissas), todos os resultados apresentados mostram que a incorporação

gradativa de partículas de NF promove um aumento na condutividade elétrica. Estes resultados são importantes, pois, além de exibir materiais de fácil processamento, exibem também boa resistência mecânica e adequada condutividade elétrica para os propósitos deste estudo.

Os valores de condutividade elétrica aqui obtidos estão na faixa dos semicondutores, com vasta aplicação, como por exemplo, na dissipação de carga estática (principal objetivo deste trabalho), sensores de pressão e no uso como absorvedores de radiação [1, 5, 84].

4.3 Morfologia do Compósito BN/RC/NF

Neste ítem apresenta-se estudos morfológicos das amostras de BN, do couro *wet blue* e dos compósitos obtidos nas quatro diferentes proporções, utilizando as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

4.3.1 Microscopia óptica (MO)

Conforme *Piccoli et al*. [79], para materiais opacos à luz visível (característica do compósito BN/RC/NF), a microscopia óptica revela somente detalhes da microestrutura superficial.

Com a finalidade de se comparar a morfologia superficial entre os materiais envolvidos na obtenção dos compósitos BN/RC/NF, primeiramente realizou-se de forma separada a microscopia óptica para um filme de BN, um filme de NF e um filme de RC, todos obtidos através do método de prensagem.

A Figura 34 exibe apenas a microscopia óptica (com amplificação de 200 vezes) para os filmes de BN e RC, já que o filme de NF não apresentou nenhuma característica interessante para este estudo.

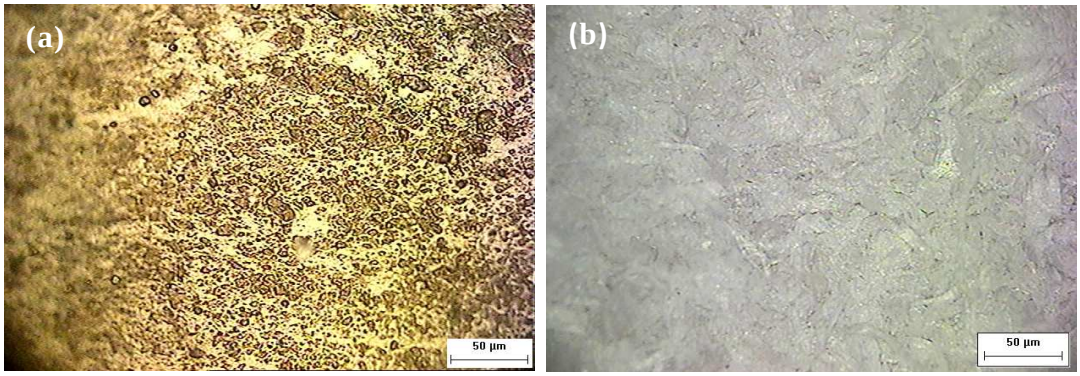

Figura 34 – Microscopia óptica dos constituintes: (a) BN (b) RC.

Constatou-se que o filme de BN apresenta uma coloração amarelada, com domínios de agregados de borracha, uma característica própria deste material quando prensado sob altas temperaturas. Para a RC percebe-se além da estrutura fibrilar típica do couro, uma tonalidade azulada que deve ser atribuída ao processo de curtimento do *wet blue* executado a base de cromo.

A Figura 35 exibe a microscopia óptica dos compósitos BN/RC/NF com amplificação de 200 vezes.

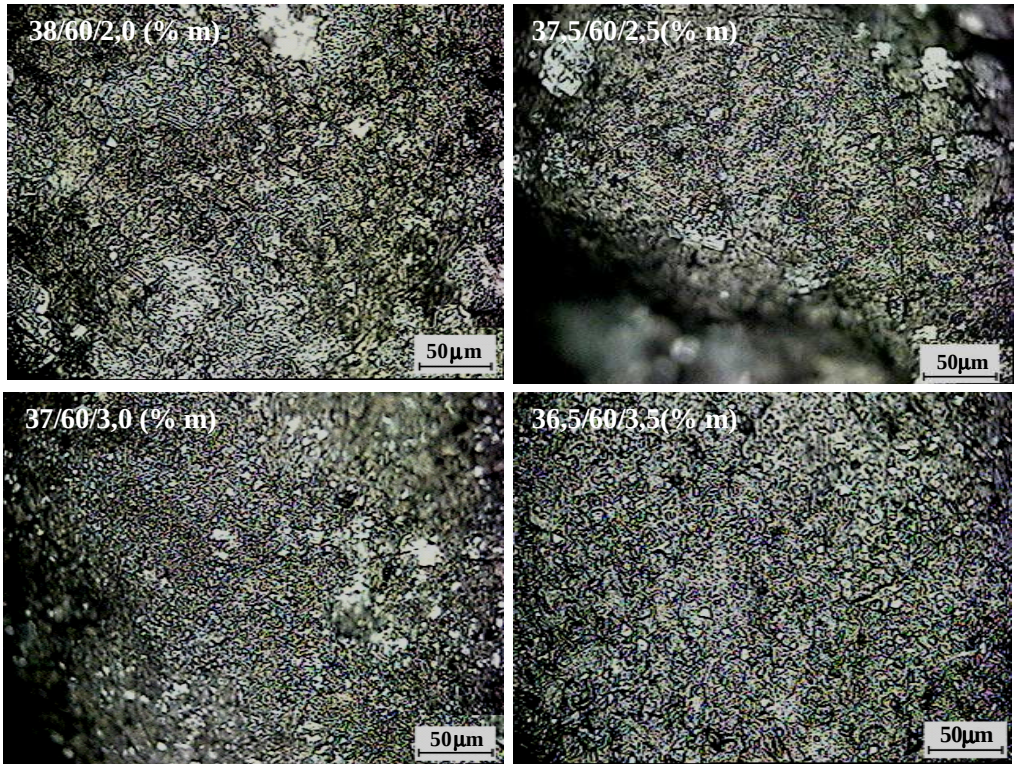

Figura 35 – Microscopia ótica dos compósitos BN/RC/NF, amplificação de 200 vezes.

A presença da RC e do NF nestes compósitos além de os tornarem opacos e embora sua cor vista a olho nu seja preta, a microscopia óptica, faz com que os mesmos adquiram uma coloração prateada, resultado do reflexo da luz sobre minúsculos corpúsculos presentes na superfície de cada amostra. A amplificação de 200 vezes, aparentemente apresentou superfícies uniformes independentemente da proporção do NF e látex.

A Figura 36 exibe a microscopia óptica dos compósitos BN/RC/NF com amplificação de 500 vezes.

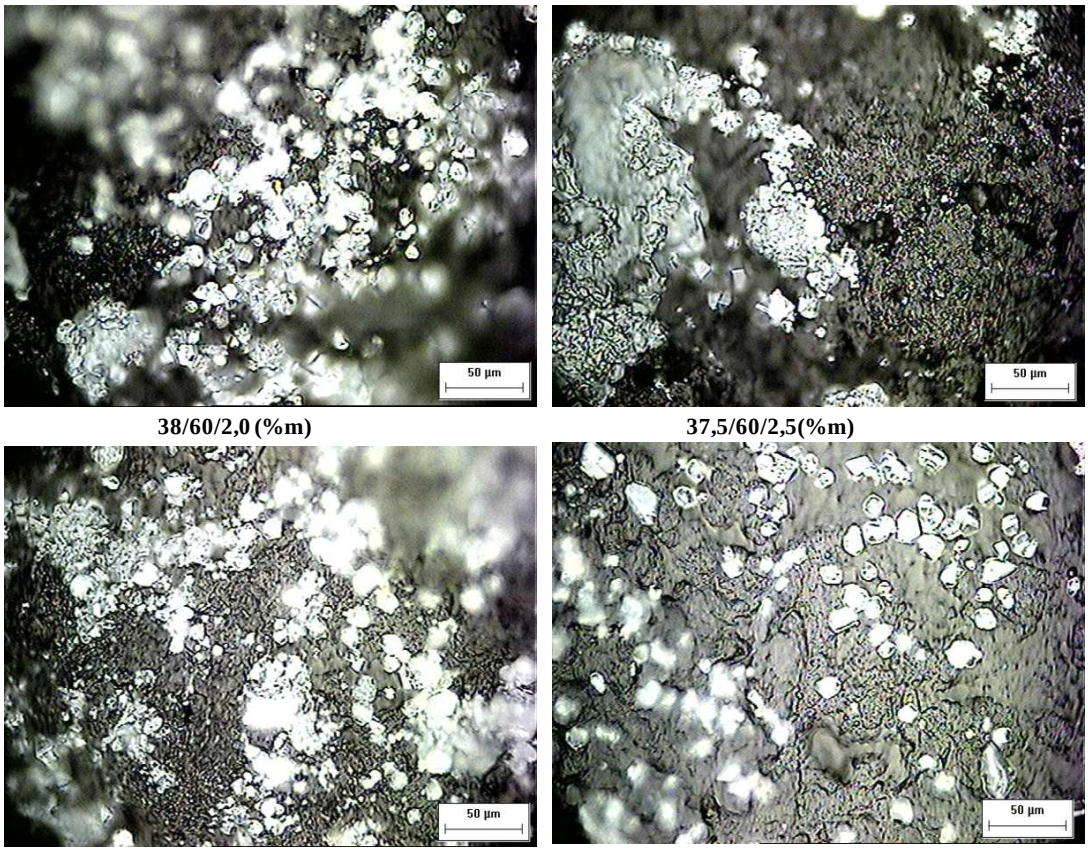

Figura 36 – Microscopia ótica dos compósitos BN/RC/NF, com amplificação de 500 vezes.

Observa-se que a uniformidade citada na Figura 35 não existe, ou seja, este material apresenta uma superfície não homogênea com a ocorrência de aglomerações (*clusters*), que possivelmente seja gerada por algum agente vulcanizante utilizado no processo de vulcanização da BN. Outro evento observado através da Figura 36 é o fato de que

aparentemente os compósitos com maior proporção de BN possuem maiores quantidades de *clusters*, isto ocorre devido a variação do *phr* dos agentes vulcanizantes ser mais elevada nas amostras com maior quantidade de BN.

A afirmação de que os *clusters* possivelmente são oriundos de algum agente vulcanizante da BN, ocorreu pelo fato deste fenômeno não ser apurado para os compósitos não vulcanizados, conforme mostra o item b Figura 37.

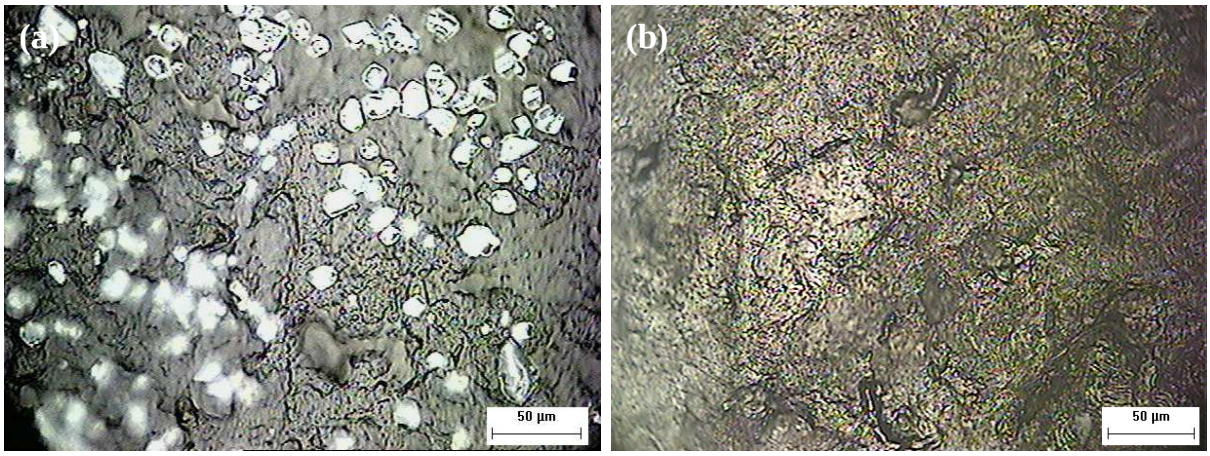

Figura 37 – Microscopia ótica de um compósito: (a) vulcanizado; (b) não vulcanizado.

Segundo Piza [85], quando se adiciona um polímero condutor (neste caso o NF) a uma matriz polimérica, a mesma adquire um caráter granular, com isto se pode afirmar que o estilo apresentado pela morfologia de todas estas amostras é uma tendência presente em materiais que utilizam a mistura do NF com látex.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 38, 39 e 40 apresentam respectivamente as micrografias morfológicas das superficiais obtidas por MEV de um filme de borracha natural, o negro de fumo e a raspa de couro classificados como componentes principais do compósito BN/RC/NF.

A Figura 38 exibe a micrografia de um filme de BN obtido através do método *casting* com ampliação de 2000 vezes.

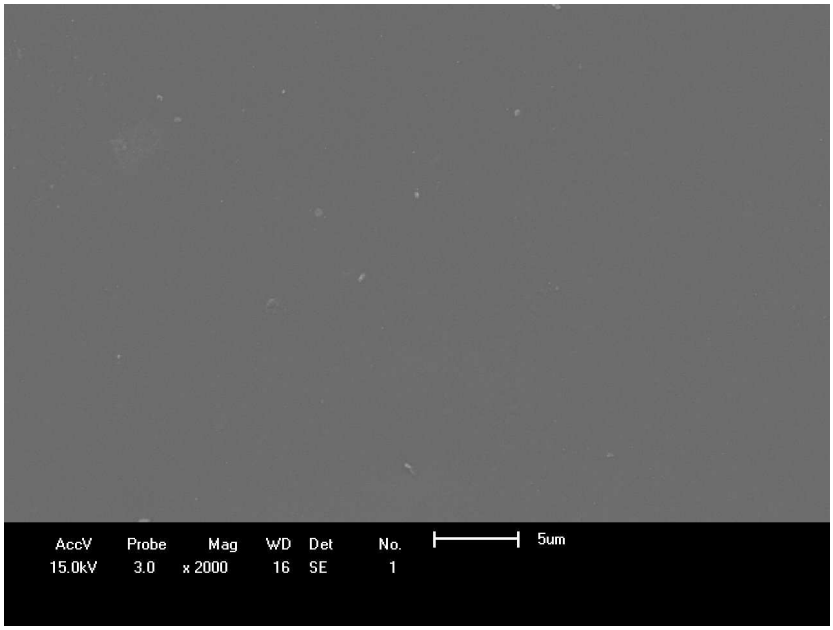

Figura 38 – Micrografia superficial do filme de BN com amplificação de 2000 vezes.

Nota-se através desta micrografia, a presença de uma superfície uniforme e lisa, destacando-se apenas alguns pequenos pontos atribuídos a moléculas menores de BN que coagularam antecipadamente durante o processamento deste material.

A Figura 39 apresenta a micrografia com amplificação de 2000 vezes de uma dispersão do pó do NF do tipo *lampblack*, sobre uma fita magnética de dupla face.

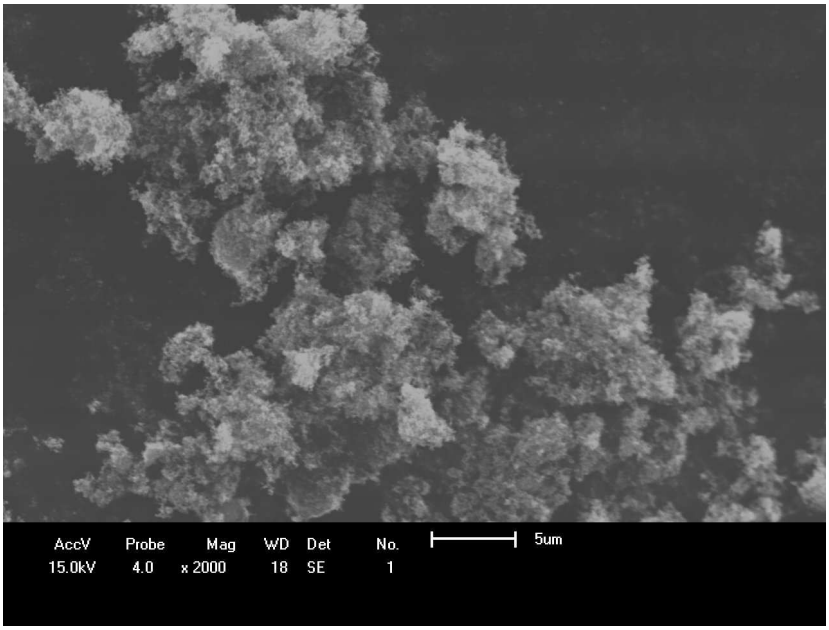

Figura 39 – Micrografia superficial do NF, com amplificação de 2000 vezes.

Percebe-se para esta micrografia uma superfície com textura totalmente irregular, formada por espaços livres entre aglomerados de diferentes tamanhos. Segundo *Stoffyn-egli. et.al* [86], além de porosas, as partículas de NF possuem formas geométricas aleatórias, sendo assim, acredita-se que ao compactar manualmente este material, fixaram-se na superfície da fita condutora, partículas com tamanhos e formas diferentes.

A Figura 40 (a e b) exibe os resultados do MEV para a superfície do *wet blue* com aumentos de 2000 (a) e 5000 (b) vezes respectivamente.

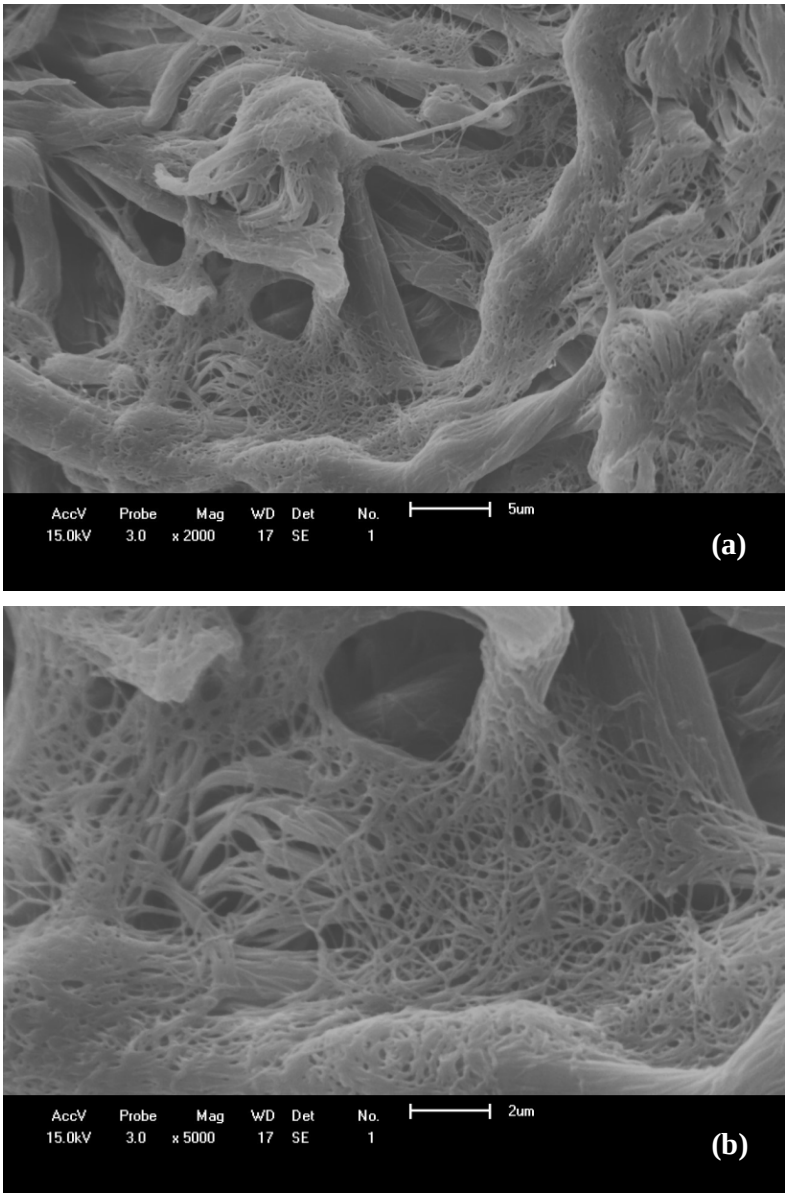

Figura 40 – Micrografia superficial do *wet blue* com amplificações de 2000 (a) e 5000 (b) vezes.

Através da Figura 40 (a), observa-se a presença de uma estrutura micro-fibrilar de colágeno, que com um aumento microscópico para 5000 vezes, Figura 40 (b), tornam-se mais nítidas, facilitando assim as medidas de seus diâmetros que variam entre 0,1 – 6 μm. Outro fato observado é o entrelaçamento de pequenas fibras que dão origem a formação de fibras maiores. Estas fibras formam um emaranhado totalmente caótico que adquirem maior resistência mecânica através do processo de curtimento.

Conforme citado por *Dallago e colaboradores* [37], o processo de curtimento a base de cromo é importante, pois, atuam como ponte que interligam os grupos protéicos da pele, o que acarreta maior estabilidade química e física ao *wet blue*.

As Figuras 41, 42, 43 e 44, exibem as respectivas micrografias superficiais com amplificação de 5000 vezes para os quatro compósitos BN/RC/NF.

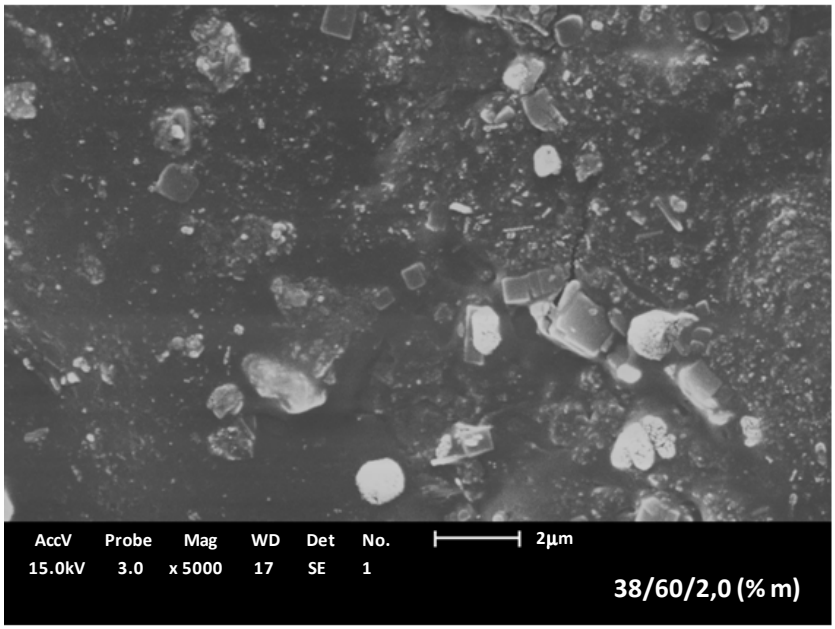

Figura 41 – Micrografia superficial do compósito 38/60/2,0 (%m) com amplificação de 5000 vezes.

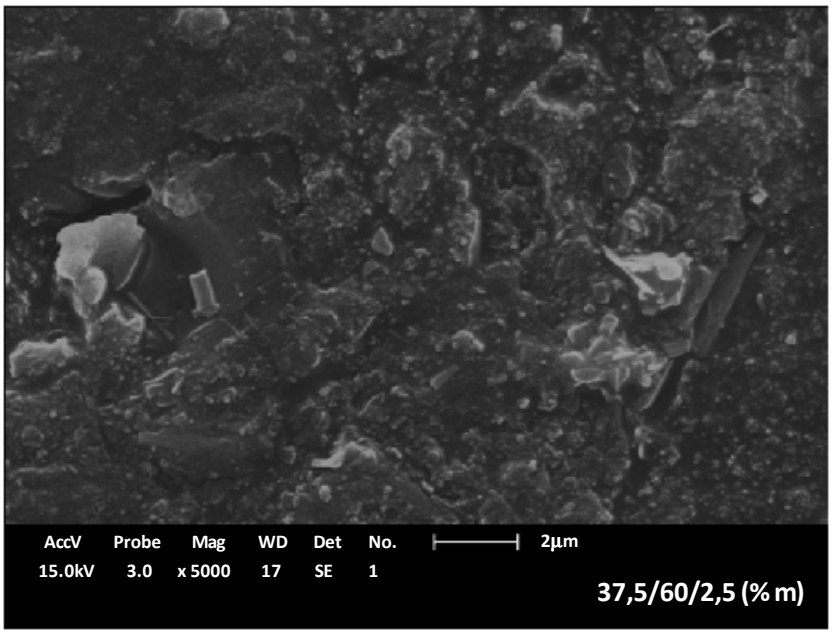

Figura 42 – Micrografia superficial do compósito 37,5/60/2,5 (%m) com amplificação de 5000 vezes.

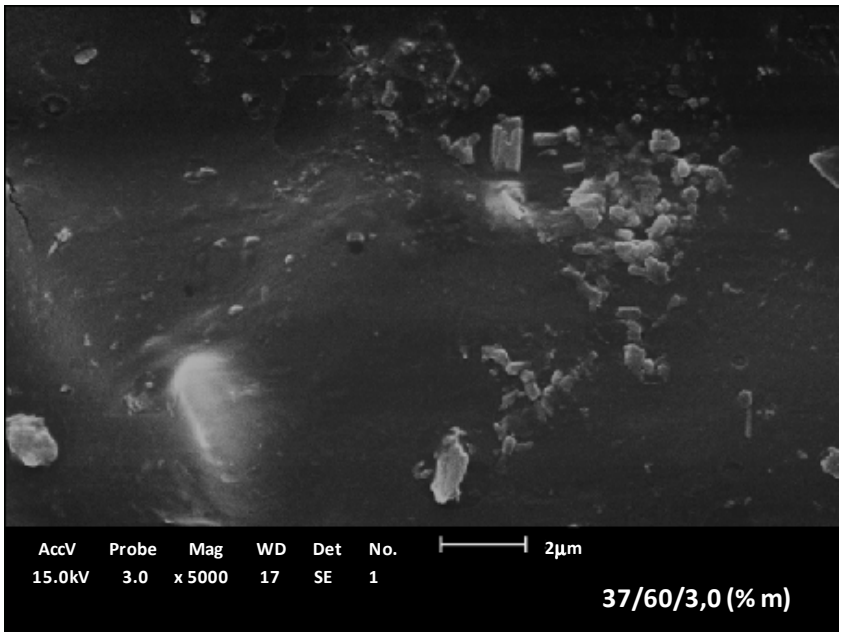

Figura 43 – Micrografia superficial do compósito 37/60/3,0 (%m) com amplificação de 5000 vezes.

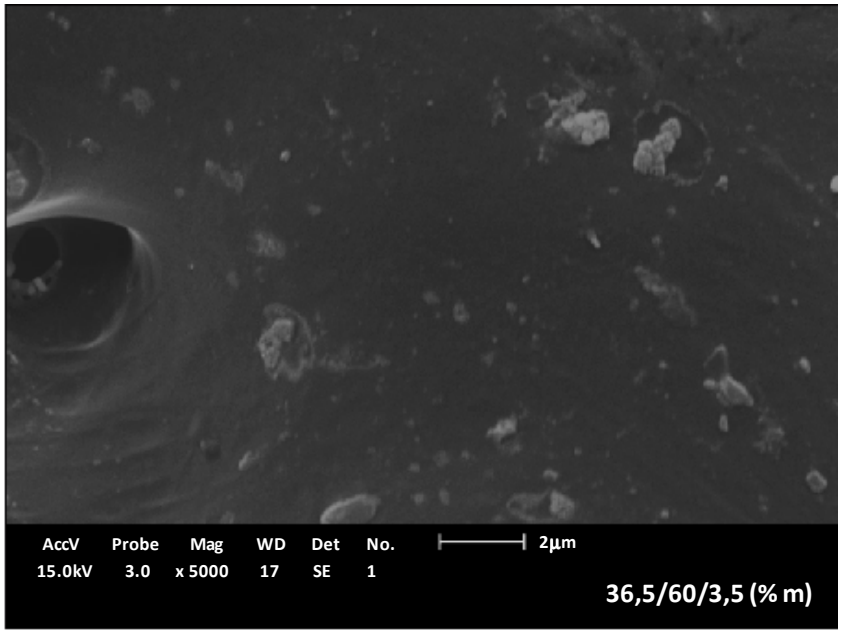

Figura 44 – Micrografia superficial do compósito 36,5/60/3,5 (%m) com amplificação de 5000 vezes.

Observando-se as quatro Figuras anteriores (41, 42, 43 e 44), notam-se regiões claras e escuras para todos os compósitos. Conforme mencionado na técnica de microscopia óptica (MO), as regiões claras provavelmente são formadas por algum agente vulcanizante da BN, enquanto que a região escura relaciona-se ao encapsulamento do NF e da RC pela BN. Percebe-se, porém, que este encapsulamento ocorre de forma parcial, pois se observa alguns pontos onde a BN não recobre totalmente a RC, fato talvez provocado pelo método de preparação das amostras, que por ser realizado de forma manual, gera uma mistura que não possui plena homogeneidade. Segundo *Alves* [87], esta homogeneidade pode ser obtida através da utilização do Banbury, uma máquina complexa que possui um sistema de pesagem e dosagem automático que servem para melhorar a homogeneização de compostos que utilizam a mistura da BN com NF.

Percebe-se novamente através desta técnica que compósitos com maior proporção de BN apresentam maiores quantidades de regiões brancas (*clusters*), fato já verificado através da técnica de MO. Este acontecimento confirma que realmente as maiores quantidades de agentes vulcanizantes proporcionam uma ascensão na quantidade de regiões brancas.

A Figura 45 apresenta através de uma micrografia realizada com amplificações de 400 e 700 vezes o que ocorre no interior destes materiais. Esta micrografia foi executada através de uma fratura criogênica da amostra 38/60/2,0 (%m), que foi escolhida de forma aleatória e teve como objetivo geral analisar as interações entre os materiais no interior dos compósitos.

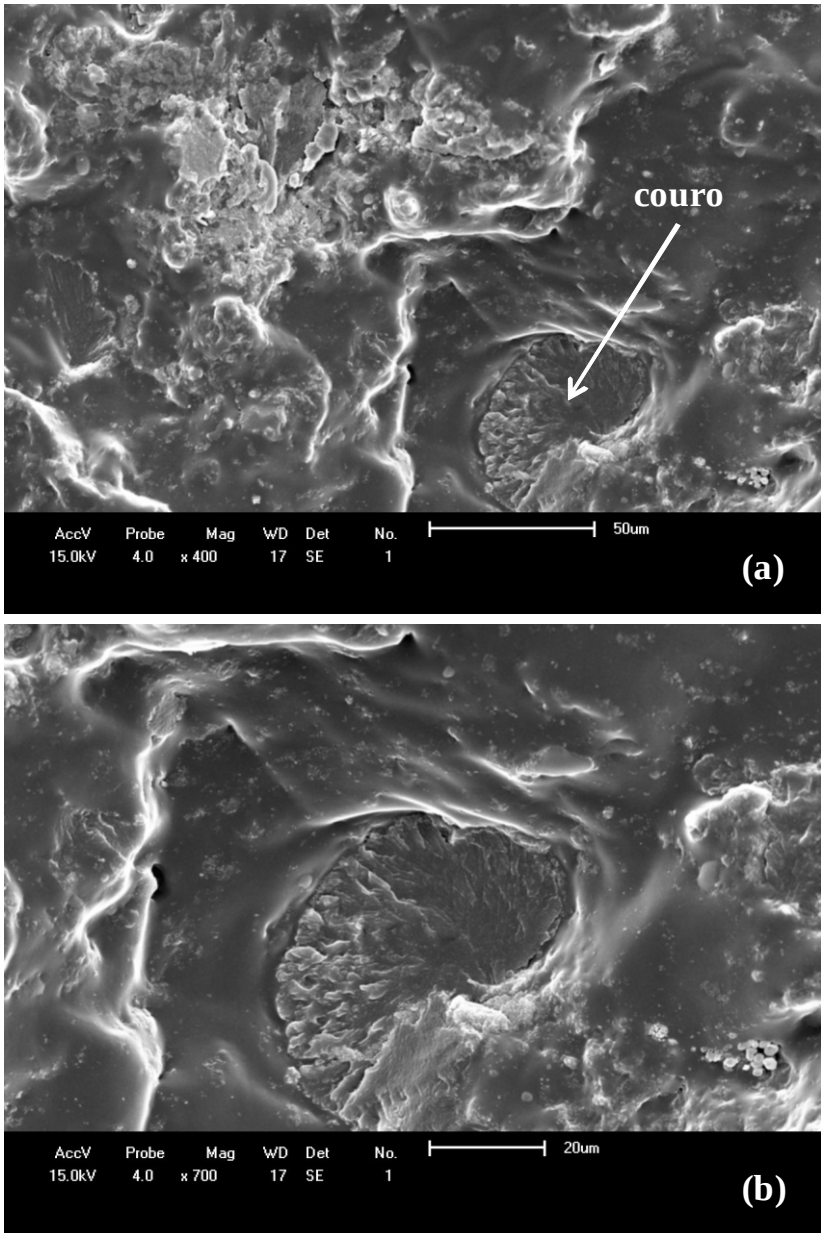

Figura 45 – Micrografias da fratura criogênica do compósito 38/60/2,0 (%m), com amplificações de: (a) 400 e (b) 700 vezes .

Analisando a micrografia da fratura criogênica, observa-se para esta, o mesmo fenômeno ocorrido na superfície, ou seja, um encapsulamento parcial do NF e da RC pela BN.

A Figura 46 apresenta a micrografia realizada com amplificações de 30 e 200 vezes para a mesma fratura criogênica, porém, neste caso para fins de comparação, destacou-se de forma simultânea o interior e a superfície destes materiais

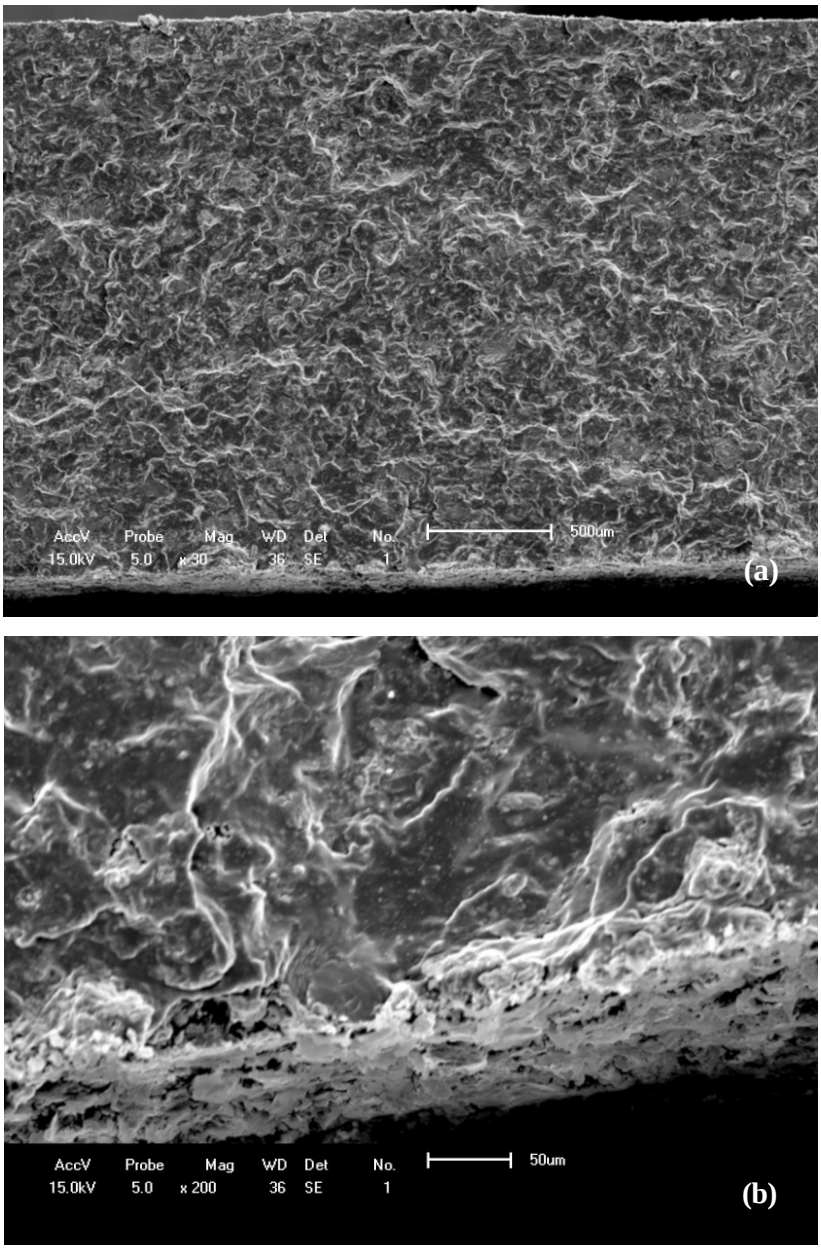

Figura 46 – Micrografias da fratura criogênica do compósito 38/60/2,0 (%m), com amplificações de: (a) 30 e (b) 200 vezes.

A micrografia referente ao interior desta amostra apresenta um caráter fibroso, típico do couro, parcialmente encapsulado pela BN e sem a presença do material antes classificado como possível agente de vulcanização. Este fato se opôs aos resultados esperados, já que, ao confeccionar as amostras esperava-se que todos os componentes estivessem distribuídos uniformemente no volume do material.

Observando esta micrografia para a superfície da amostra, percebe-se a ocorrência de regiões totalmente claras formadas por aglomerados do material anteriormente considerado como possível agente vulcanização.

A Figura 47 apresenta os espectros EDX, extraídos simultaneamente com a geração das imagens morfológicas obtidas pelo MEV.

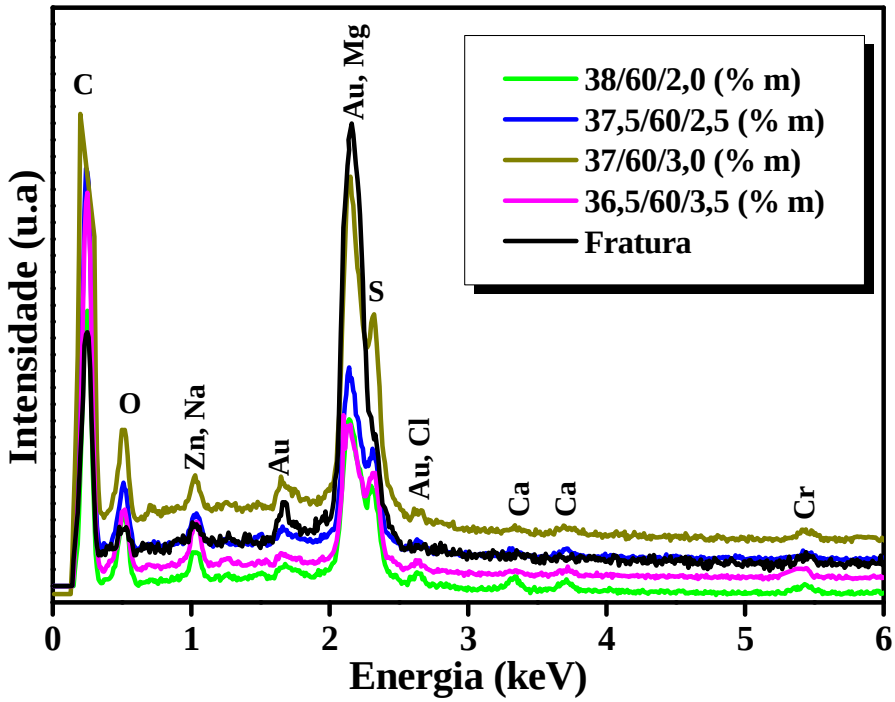

Figura 47 – Espectros EDX correspondentes aos compósitos BN/RC/NF.

Através dos picos da Figura 47, percebe-se a presença dos elementos C, O, Zn, Mg, Au, S, Cl, Ca e Cr em todas as amostras, sendo que os picos mais intensos são atribuídos para o C, O, Zn, Na, Au, Mg e S. Os picos referentes ao carbono e ao oxigênio, são provenientes de todos os componentes utilizados na conformação dos compósitos. O pico

referente ao S deve-se a presença do enxofre utilizado na vulcanização da BN, no acelerador MBT e na molécula de sulfato de cromo. O pico referente ao Zn atribui-se ao óxido de zinco utilizado como ativador da vulcanização e o pico indicativo do ouro se deve à metalização das amostras. Os picos referentes ao Na e ao Cl são provenientes do próprio couro, pois, de acordo com *Zárate e Rojas* [36], estes dois materiais são utilizados no processo de preparo da pele para posterior curtimento, onde os mesmos protegem a pele da ação posterior dos ácidos que baixam o pH a níveis de 2,5 a 3 [88]. O pico referente ao magnésio pode estar relacionado ao simples manuseio das amostras. A baixa intensidade observada para os picos referentes ao cromo em todas as amostras indica uma reduzida concentração deste elemento no volume total dos compósitos aqui estudados.

A Tabela 3 exibe os percentuais em massa de cada elemento químico existente nas áreas analisadas para cada amostra. Assim sendo, conclui-se que esta técnica se apresenta como uma das mais versáteis, pois, além de rápida e não-destrutiva, fornece características morfológicas e estruturais deste material.

Tabela 3 – Elementos químicos detectados por MEV-EDX nos compósitos BN/RC/NF.

Percentual aproximado da ocorrência de elementos químicos detectados por MEV-EDX nos compósitos BN/RC/NF.				
Elemento	38/60/2,0 (% m)	37,5/60/2,5 (% m)	37/60/3,0 (% m)	36,5/60/3,5 (% m)
C	65 %	68 %	74 %	71 %
O	30 %	27 %	22 %	25 %
S	3 %	3 %	2 %	2,5 %
Cr	1 %	1%	1 %	0,5 %
Zn	1%	1 %	1%	1%

Outra ocorrência observada através da Figura 47 é a semelhança entre os espectros, já que todos apresentam praticamente os mesmos picos, porém, nota-se que no espectro relativo à fratura criogênica, o pico referente ao enxofre foi transformado em um pequeno ombro, o que indica uma diminuição deste material no interior do compósito.

Baseando-se nestes resultados, sugere-se que o agente vulcanizante da BN anteriormente citado, é na verdade partículas de enxofre que foram adicionados ao volume do material.

Para comprovar esta sugestão, a Figura 48 apresenta o mapeamento EDX de alguns elementos constatados na superfície e na fratura criogênica da amostra 37/60/3,0 (%m) que foi escolhida de foma aleatória. O fato de esta amostra ser escolhida ao acaso justifica-se pela semelhança entre suas morfologias.

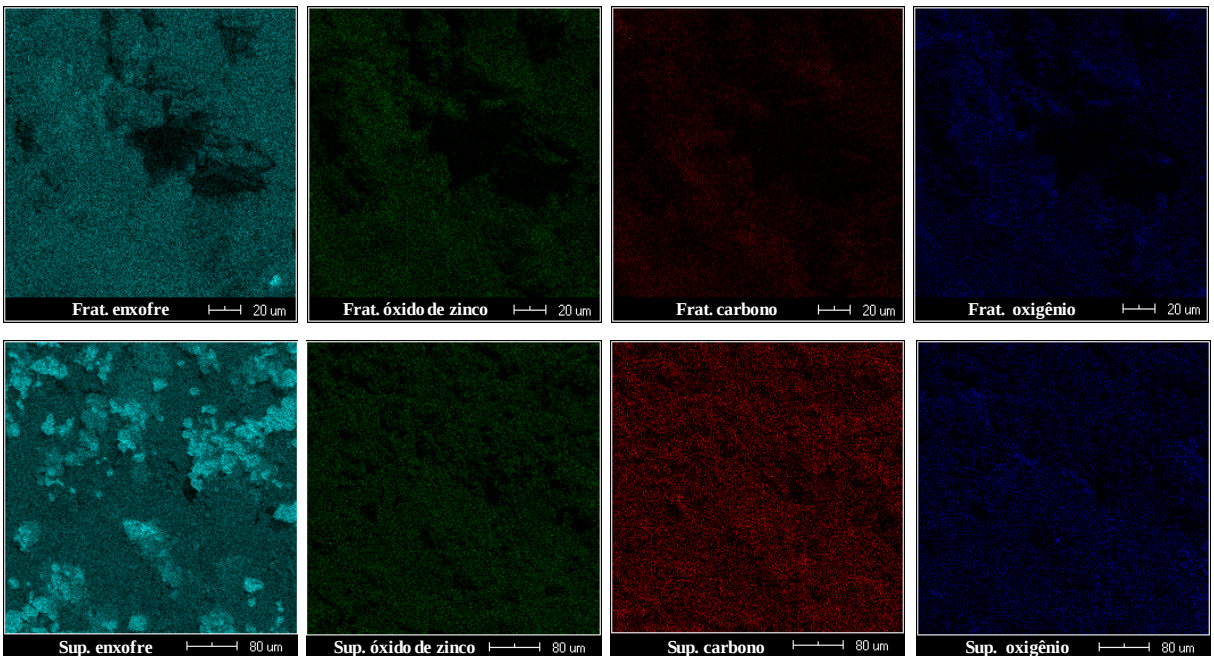

Figura 48 – Mapeamento por imagem de alguns elementos constatados pelo EDX na superfície e na fratura criogênica da amostra 37/60/3,0 (%m), escolhida aleatoriamente.

Com exceção do mapeamento da superfície do enxofre que revelou pequenas partículas (brancas), os demais apresentaram uma distribuição uniforme de todos os elementos. Sabendo-se que a temperatura de fusão do enxofre é de aproximadamente 120°C [89], conclui-se então que, ao se conformar estes compósitos, ocorreu a fusão do mesmo que com o resfriamento até a temperatura ambiente, se solidificaram em formas de partículas cujos aglomerados tomaram configurações aleatórias na estrutura do material. Estas partículas, após fundir-se não reagiram com os demais componentes e migraram para a superfície do material. Este fato confirma a ocorrência das aglomerações (*clusters*) verificadas

anteriormente através das técnicas de MO e MEV. Segundo *Ravichandran* [3], este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que ao adicionar a raspa de couro à borracha natural, a mesma tende a absorver o enxofre utilizado na vulcanização, deixando assim o composto de borracha deficiente destes materiais, responsáveis pela execução de ligações cruzadas.

4.3.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A Figura 49 exibe as imagens topográficas das superfícies dos compósitos BN/RC/NF obtidas por microscopia de força atômica (AFM) no modo não contato.

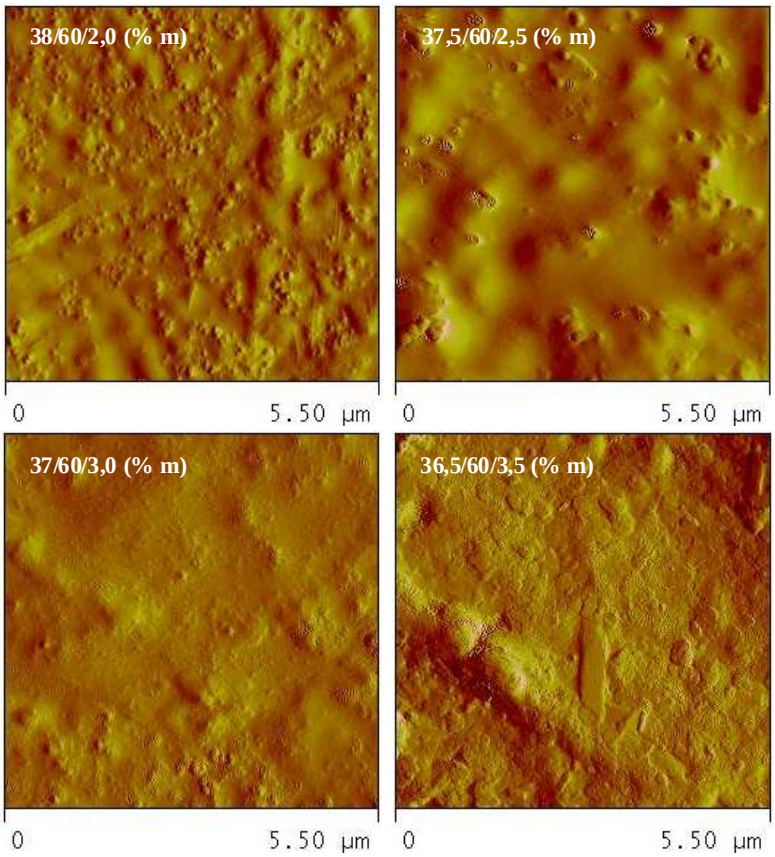

Figura 49 – Microscopia de força atômica dos compósitos BN/RC/NF.

Percebem-se através desta micrografia, imagens superficiais que destacam dois alvos interessantes, a presença de regiões claras e escuras. Segundo *Golveia et al.* [90], geralmente as regiões escuras estão associadas a poros ou depressões superficiais, enquanto

que as regiões claras podem ser relacionadas a topografia mais alta de "*clusters*" superficiais, ou seja, às aglomerações já analisadas anteriormente pelas técnicas de MO e MEV.

Este conjunto de imagens mostra que a rugosidade média (Ra) dos compósitos tende a ser mais intensa quanto maior for o percentual em massa de BN. Este fato pode ser relacionado a ocorrência anteriormente verificada pelas técnicas de MO e MEV, onde se constata que os compósitos com maior proporção de BN apresentaram maiores quantidades de regiões brancas (*clusters*), pois segundo *Golveia et al.* [90], a analise quantitativa da rugosidade superficial de um material está relacionada à frequência de ocorrência dos "*clusters*". A Tabela 4 apresenta os perfis de rugosidade média (Ra) de cada amostra, onde se comprova a afirmação anterior, ou seja, os compósitos com maior proporção de BN são os que apresentaram maiores rugosidades superficiais.

Tabela 4 – Rugosidade média dos compósitos BN/RC/NF produzidos em diferentes proporções.

Tabela da rugosidade média dos compósitos BN/RC/NF	
Compósito BN/RC/NF (% m)	Rugosidade média (Ra)
38/60/2,0	105,15 nm
37,5/60/2,5	47,66 nm
37/60/3,0	43,25 nm
36,5/60/3,5	43,02 nm

As variações topográficas observadas incidem diretamente nos valores da rugosidade média (Ra) das superfícies, onde a rugosidade média é definida como sendo a média aritmética dos valores absolutos do perfil de rugosidade em relação à linha média, sendo o perfil de rugosidade definido como a altura máxima da rugosidade superficial do material medida desde os vales até os picos mais altos.

A Figura 50 exibe medidas realizadas para determinar as dimensões de alguns grãos que ocorreram na superfície das amostras.

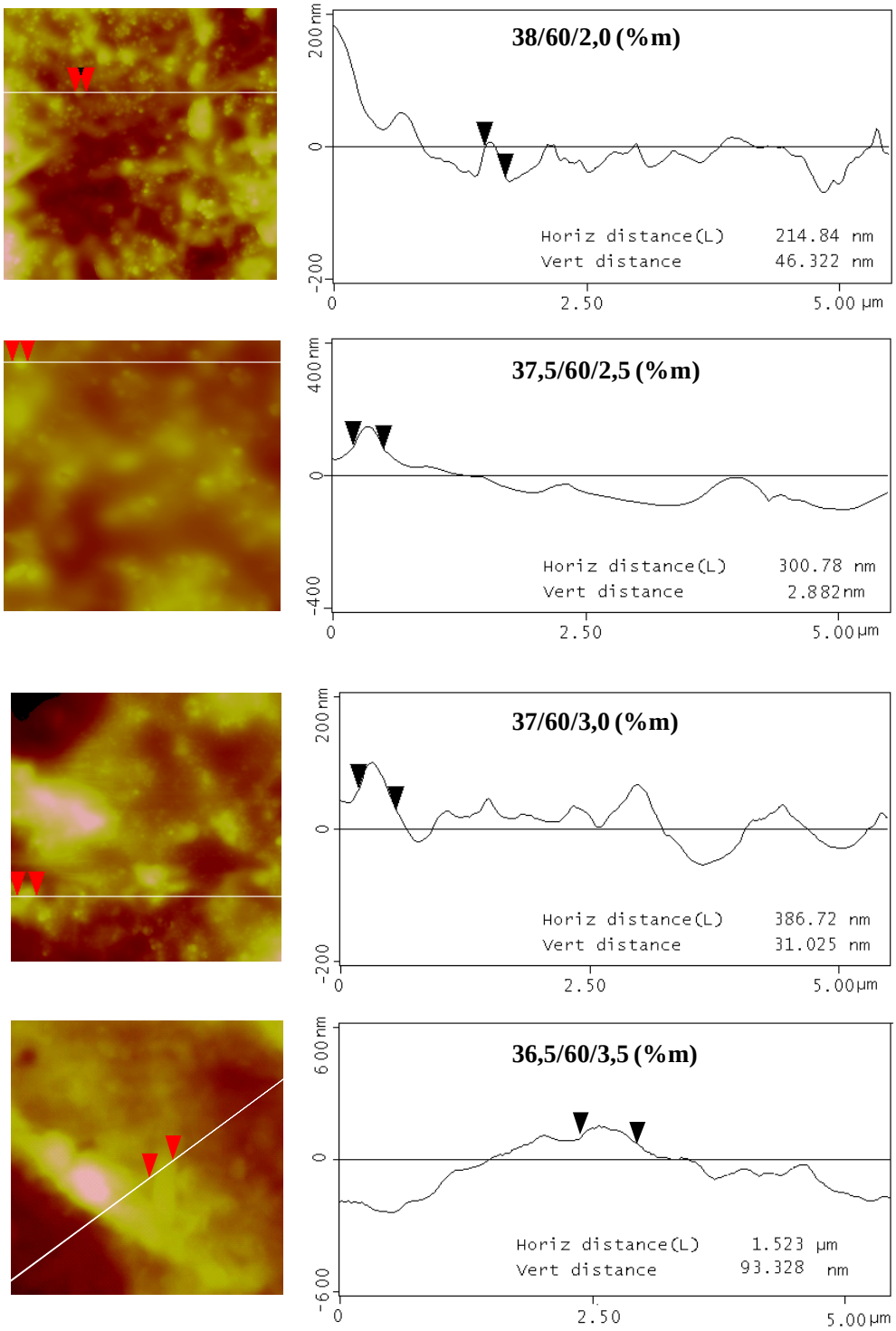

Figura 50 – Perfil (larguras e alturas) dos glóbulos presentes nos compósitos.

As variações nas dimensões destes grãos influenciam diretamente na topografia superficial dos compósitos. Estas variações foram estimadas por meio de análises das imagens de AFM utilizando o programa *Nanoscope IV*. Percebem-se através destas imagens, grãos com formas distintas, ou seja, larguras que variam entre 214,84 nm – 1,523 µm e altura média

de 43,39 nm. Na realização destas medidas, utilizou-se a seguinte metodologia: traçou-se uma linha pelo centro do grão escolhido, em seguida, marcaram-se dois pontos nas intersecções da linha com seus respectivos contornos. A diferença entre estes pontos no eixo x (horizontal) fornece a largura do grão enquanto que sua altura é dada pela diferença no eixo z (vertical).

A Figura 51 apresenta as imagens 3D de vales e picos dispersos na superfície de cada amostra do compósito estudado.

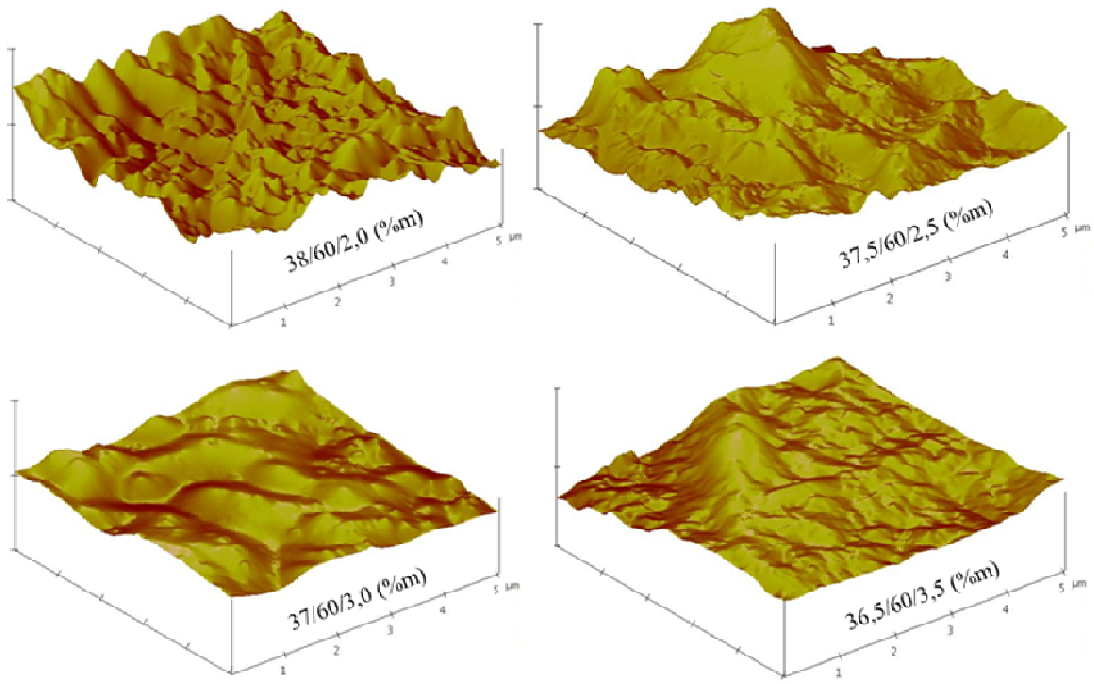

Figura 51 – Imagem em 3D dos compósitos BN/RC/NF obtida por AFM.

Através destas imagens, percebem-se superfícies compostas essencialmente de picos arredondados, com distribuição totalmente desuniforme e quanto maior o percentual em massa de BN, mais rugosa é a superfície. Conforme citado por *Santos e colaboradores* [91], um aspecto importante que contribui para o aumento da rugosidade superficial dos compósitos poliméricos está associado à utilização de materiais na forma de pó parcialmente ou não fundidos. Como, tanto o NF quanto o óxido de zinco apresentam-se na forma de pó e possuem pontos de fusões muito acima da temperatura trabalhada, sugere-se que a rugosidade

destes compósitos além de estar relacionada às partículas de enxofre, pode estar também ligada ao acréscimo das partículas destes dois componentes.

4.4 Espectrocopia Raman

Objetivando estudar as interações entre a radiação eletromagnética e os elementos químicos existentes nas amostras, realizou-se de forma individual este estudo para cada componente, em seguida, analisou-se os resultados para cada amostra. A Figura 52 e a Tabela 5 apresentam estas análises para o enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico.

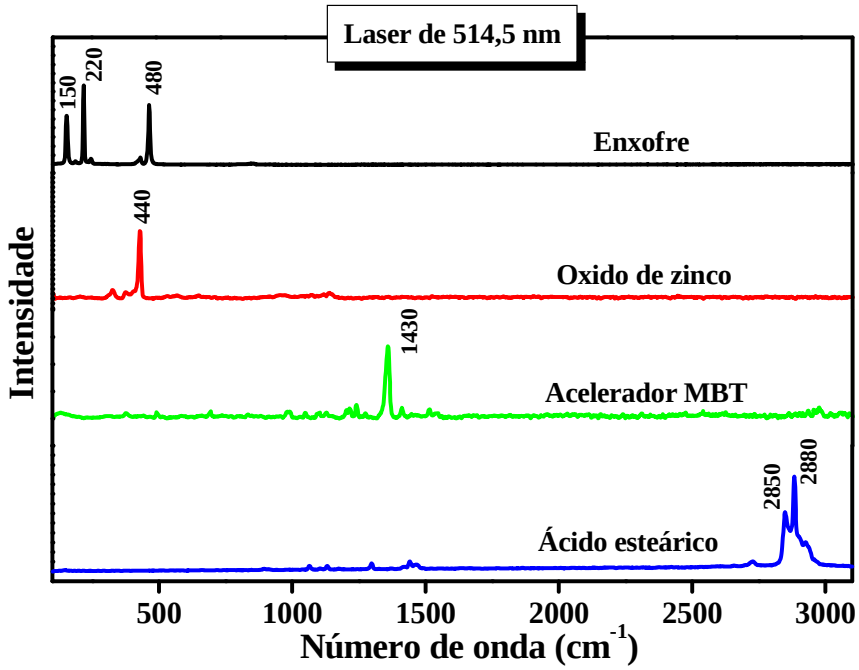

Figura 52 – Gráficos Raman do enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico.

Tabela 5 – Bandas Raman para o enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico.

Principais bandas Raman para o enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico		
Componente	Bandas observadas (cm^{-1})	Atribuições
Enxofre	150; 220	$\omega_{(S–S–S)}$
Enxofre	480	$\upsilon_{(S–S)}$
Óxido de zinco	440	Vibrações de átomos de oxigênio
Acelerador MBT	1430	$\upsilon_{(C–N)}$
Ácido esteárico	2850; 2880	$\upsilon_{(C–H)}$
Onde υ = estiramento e ω: deformação angular (“abano”)		

Analisando estes resultados, observa-se para o enxofre, picos em 150, 220 e 480 cm^{-1}. Estes picos são características da formação de anéis de S_8 (enxofre rômbico), sendo que em 150 e 220 cm^{-1} estão relacionados a vibrações de abano de S–S–S e em 480 cm^{-1} ao modo estiramento S–S [92]. Para o óxido de zinco, a banda dominante centrada em 440 cm^{-1} refere-se a vibrações de átomos de oxigênio [93]. Para o acelerador MBT, a presença do pico destacado em 1430 cm^{-1}, atribui-se ao modo de estiramento C–N [94]. Os dois picos destacados pelo ácido esteárico em 2850 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} referem-se aos modos de estiramentos C–H [95, 96].

Os resultados da espectroscopia de espalhamento Raman para o negro de fumo, raspa de couro e borracha natural, classificados como componentes principais destes compósitos estão expostos na Figura 53.

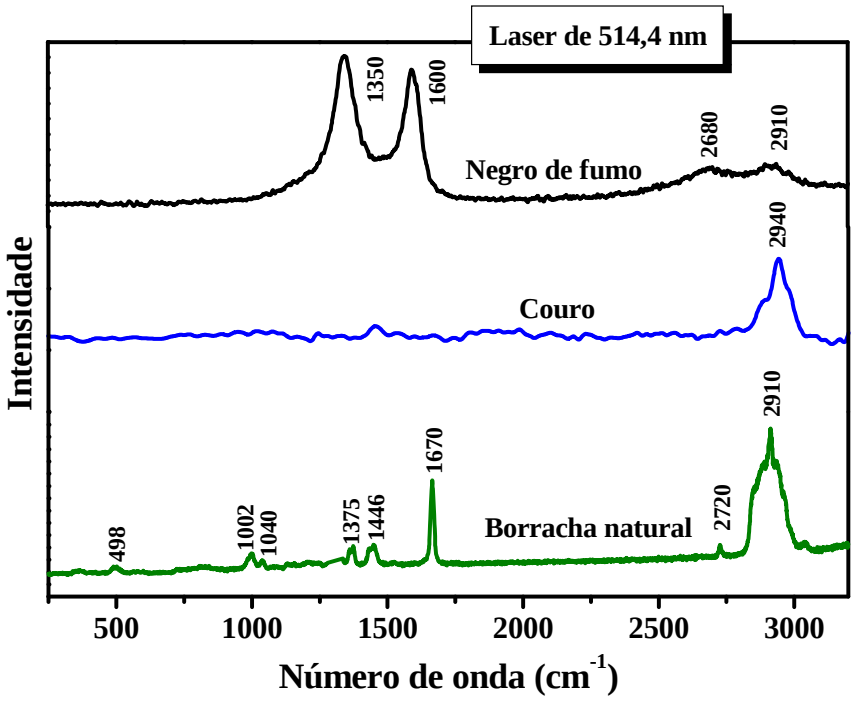

Figura 53 – Espectros Raman do NF, RC e BN.

Na Tabela 6 apresentam-se as atribuições para as principais bandas que são exibidas na Figura 53.

Tabela 6 – Atribuição das principais bandas Raman para o NF, RC e BN.

Principais bandas Raman para o NF, BN e RC		
Componente	Bandas observadas (cm^{-1})	Atribuições
NF	1350; 1600	Distorções e vibrações de átomos de carbono
NF	2680	Overtones da banda 1350 cm^{-1}
NF	2910	Comb. Vib. da estrutura do NF
RC	1450; 2940	$\upsilon_{(C–N);}$ Modos vibracionais C–H
BN	498; 1002	$\delta_{(C–C–C);}\ \upsilon_{(C–C)}$
BN	1040, 1375	$\delta_{CH3;}\ \upsilon_{a(CH3)}$
BN	1446; 1670	$\upsilon_{CH2;}\ \upsilon_{(C = C)}$
BN	2910	$\upsilon_{s(CH3)}$
Onde υ = estiramento, δ = deformação angular,		

Observam-se para o NF quatro bandas principais, sendo que as duas primeiras se apresentam de forma mais intensa. A primeira localizada em aproximadamente 1350 cm^{-1} está atribuída a distorções na estrutura do NF e a segunda em aproximadamente 1600 cm^{-1} é associada a um modo vibracional de átomos de carbono C–C. Os picos em 2680 cm^{-1} e 2910 cm^{-1} são atribuídos respectivamente a bandas de dupla ressonância, ou seja, overtones da banda em 1350 cm^{-1} e a combinações de vibrações na estrutura do NF [97, 98]. Para RC, destacam-se duas bandas principais. A primeira centrada em 1450 cm^{-1} atribuída ao estiramento C–N e a segunda em 2940 cm^{-1}, atribuída aos modos de vibração C–H [99, 100]. Para a BN, destacam-se oito bandas principais. A banda com centro em 498 cm^{-1} refere-se a modos de deformação vibracionais C–C–C, em 1002 cm^{-1} ao modo de estiramento C–C, em 1040 cm^{-1} representa vibrações de deformação do grupo CH_3, sendo que em aproximadamente 1375 cm^{-1}, têm-se modos de estiramento assimétricas destes grupos. A banda em 1446 cm^{-1} representa estiramento C–H dos grupos CH_2, em 1670 cm^{-1} a banda é atribuída ao modo de estiramento C = C. A banda em 2720 refere-se a vibrações simétricas da região amorfa da BN, porém, sem nenhuma atribuição específica na espectroscopia Raman e a banda centrada em 2910 é atribuída ao estiramento simétrico do grupo CH_3 [101 - 103].

Segundo *Lin-Vien et al.* [104], muitos grupos químicos são gerados durante o processo de vulcanização da BN, cujas presenças e concentrações dependerão de diferentes fatores, como: as relações entre enxofre e acelerador, a concentração de ativadores, o tempo e a temperatura de vulcanização.

A Figura 54 relaciona os espectros Raman para os quatro compósitos estudados com suas respectivas imagens ópticas aproximadas em 500x. Relacionando as imagens morfológicas com os espectros Raman, realizados em duas etapas para cada amostra, percebe-se primeiramente que os espectros referentes as áreas saturadas pelos aglomerados brilhantes são idênticos ao espectro do enxofre. Em seguida, analisando a região mais escura, observam-se em aproximadamente 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}, picos característicos do NF e em aproximadamente 2910 cm^{-1} um pico característico da BN, porém, devido sua proximidade ao pico referente à RC que ocorre em 2940 cm^{-1} e também ao pico referente às combinações de vibrações do NF, pode-se sugerir uma influencia direta de ambos na geração do mesmo. Entre 400 cm^{-1} e 1250 cm^{-1}, observa-se a presença de várias bandas de pequenas intensidades, sendo que entre 400–600 cm^{-1}, atribuem-se ao modo de estiramento S–S, uma característica do espectro Raman para borracha vulcanizada. Entre 600–680 cm^{-1} referem-se a modos de abano CH, porém esta região é de pequeno uso prático no estudo de estruturas moleculares. Entre 680–740 cm^{-1}, tem se bandas referentes a modo de estiramento CH_3–S do grupo dialquilsulfetos. Entre 720–790 cm^{-1} a espectroscopia Raman apresenta bandas atribuídas ao modo de vibrações de abano para N–H do grupo aminas. A região entre 790–970 cm^{-1} apresenta bandas atribuídas ao modo de estiramento para C–C–O do grupo alcoóis. As bandas entre 1000–1250 cm^{-1} tendem a ser muito fracas e referem-se a modos vibracionais $–NR_2$ do grupo funcional amina.

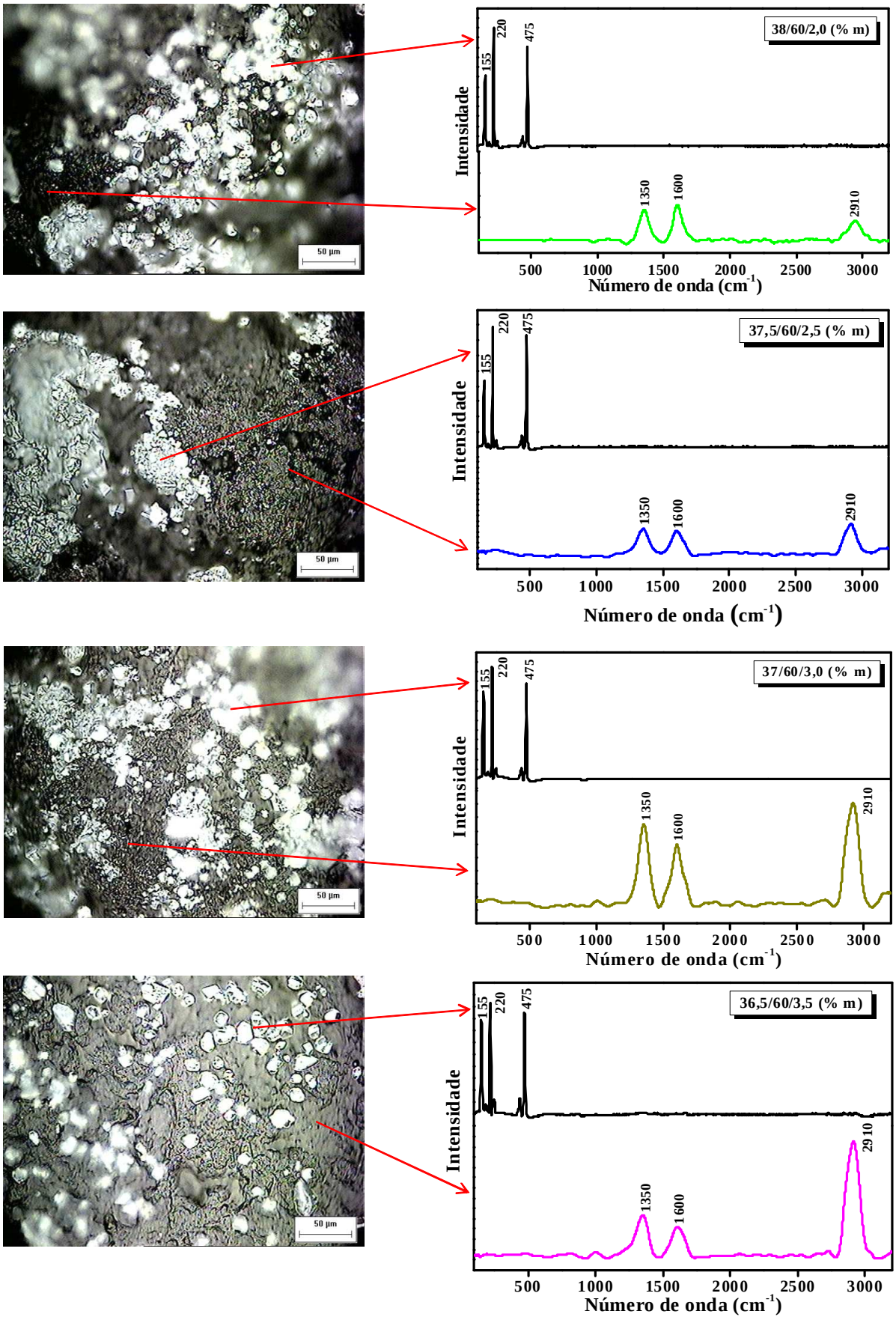

Figura 54 – Espectroscopia Raman e imagem ótica para compósitos BN/RC/NF.

As primeiras bandas de maior intensidade estão localizadas na região entre aproximadamente 1200–1750 cm^{-1}, sendo que entre 1250–1390 cm^{-1} estão relacionadas ao modo de estiramento C–N do grupo amina, entre 1400–1450 cm^{-1} ocorrem vibrações do modo tesoura do grupo metileno (CH_2). Da mesma forma, as bandas entre 1445–1485 cm^{-1} também se referem a vibrações do modo tesoura, porém, do grupo alcano acíclico.

As regiões de fraca ou moderada intensidade entre 1750–2800 cm^{-1} são difíceis de nomear apenas com base em informações experimentais. As regiões que correspondem ao modo vibracional de estiramento C=O localizam-se entre 2800–3100 cm^{-1} [105 - 109].

A Figura 55 apresenta a sobreposição dos gráficos da espectroscopia Raman referentes as regiões escuras para as quatro amostras estudadas.

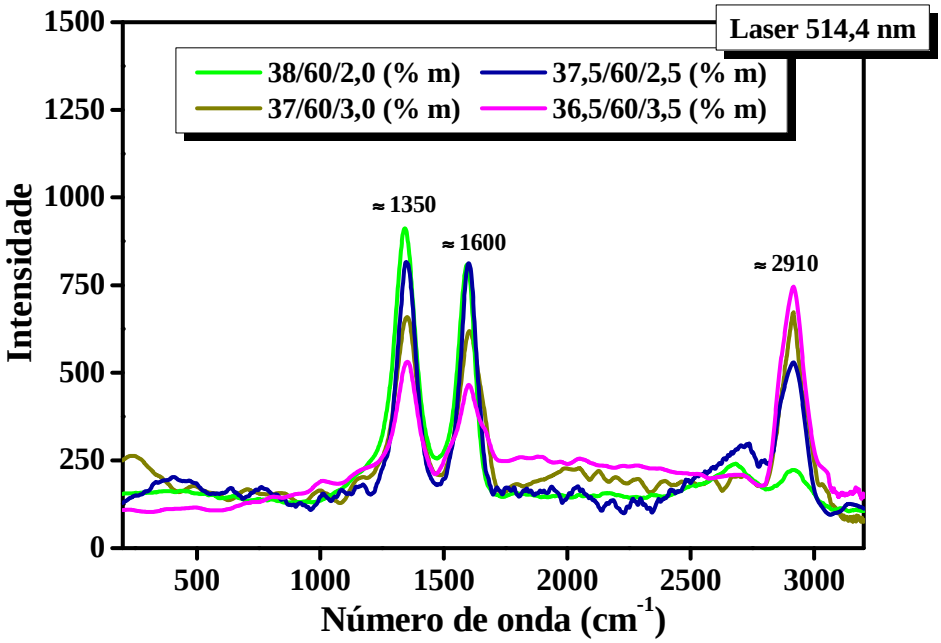

Figura 55 – Espectroscopia Raman para: os compósitos BN/RC/NF.

Analisando os espectros da Figura 55 para as diferentes proporções do compósito BN/RC/NF, observa-se que todos apresentam as mesmas posições para os principais picos, percebe-se ainda que em aproximadamente 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} ocorrem picos típicos do NF. Estes picos mostram que conforme se aumenta a proporção em massa do NF ocorre uma diminuição nas suas intensidades.

Segundo *Campos* [110], a geometria dos espectros Raman, está relacionada com a mobilidade da cadeia polimérica que pode ser aumentada ou diminuída pela ação da temperatura. Sendo assim, sugere-se que a diminuição na intensidade dos picos em 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}, é provocada pelo aumento no percentual em massa de NF na matriz polimérica, já que segundo *Oliveira* [59] e *Zhou e colaboradores* [111], o aumento do NF na matriz polimérica além de provocar uma melhora na estabilidade térmica da borracha natural, reduz também a mobilidade entre suas cadeias poliméricas.

O terceiro pico observado em 2910 cm^{-1} é uma característica tanto da BN como também das combinações de vibrações do NF, porém, sua proximidade com o pico da RC que ocorre em 2940 cm^{-1} sugere também uma influência na geração do mesmo. Baseando-se em *Silva e colaboradores* [112], sugere-se que o fato destes espectros não mostrar diferenças significativas em relação aos espectros do NF puro, indica a manutenção das propriedades físicas e químicas do NF nos compósitos.

Através destes resultados sugere-se que estes materiais são imiscíveis, já que segundo *Elias* [113], o fato dos compósitos poliméricos exibirem formações heterogêneas apresentando fases análogas as fases dos componentes, significa uma imiscibilidade na maioria dos casos. Outro fato observado refere-se aos espectros referentes aos *clusters* que confirmam as indicações obtidas anteriormente pelas técnicas de MO e MEV/EDX indicando a presença de partículas de enxofre na superfície de todas as amostras.

4.5 Espectroscopia FT-IR

Utilizou-se nesta espectroscopia a mesma metodologia utilizada na espectroscopia Raman, ou seja, primeiramente realizou-se de forma individual uma análise para todos os componentes, para em seguida, estudar os resultados das amostras.

A Figura 56 e a Tabela 7 apresentam as bandas FT-IR e suas respectivas atribuições para os agentes vulcanizantes utilizados na formulação da vulcanização da BN.

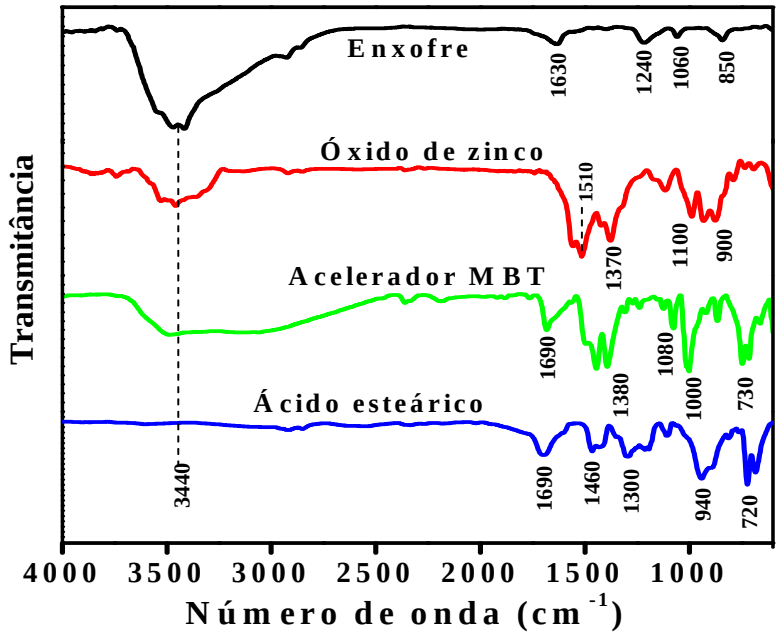

Figura 56 – Principais bandas FT-IR para os componentes utilizados na vulcanização da BN.

Tabela 7 - Bandas FT-IR para os componentes utilizados na formulação da vulcanização da BN.

Principais bandas FT-IR para o enxofre, óxido de zinco, acelerador MBT e ácido esteárico		
Componente	Bandas observadas (cm^{-1})	Atribuições
Enxofre	600–950; 950–1400	$\upsilon_{(C–S);}$ $\upsilon_{(C=S)}$
Enxofre	1630	$\upsilon_{(C=O)}$
Enxofre	2650–3700	$\upsilon_{(OH, NH)}$
Óxido de zinco	600–1750	Vib. Carbonato ($ZnCO_3$)
Óxido de zinco	3440	$\upsilon_{(O–H)}$
Acelerador MBT	600–830	$\upsilon_{(C–S);}$ ω_{CH}
Acelerador MBT	1000–1080	$\upsilon_{(N–C=S, CCC, CH)}$
Acelerador MBT	1300–1550	$\upsilon_{(N–N , C=N)}$
Acelerador MBT	1680	Comb. bdas 750 cm^{-1} e 940 cm^{-1}
Acelerador MBT	2400–3700	$\upsilon_{(H2O)}$
Ácido esteárico	650–690	$\beta_{(C=O)}$
Ácido esteárico	720; 940; 1300; 1460; 1690	$\delta_{CH2;}$ $\gamma_{(O–H);}$ $\upsilon_{(C–O);}$ $\rho_{CH2;}$ $\upsilon_{(C=O)}$
Ácido esteárico	2500–4000	$\upsilon_{(O–H)}$, $\rho_{(C–O–H)}$ ou ambas

Onde υ = estiramento, υ_s = estiramento simétrico, ρ = vibração de balanço, δ = deformação angular, ω: deformação angular (“abano”), β = no plano e γ = fora do plano.

Percebe-se para o enxofre, entre 600–1400 cm^{-1}, bandas de pequenas intensidades, sendo que entre 600–950 cm^{-1}, são características do modo de estiramento C–S e entre 950–1400 cm^{-1} ao modo de estiramento C=S. O pico em 1630 cm^{-1} deve-se ao estiramento (C=O) do grupo carbonila e a larga banda centrada em aproximadamente 3440 cm^{-1} é atribuída ao estiramento –OH e –NH dos grupos hidroxila e amina respectivamente [94, 101 - 103].

Para o óxido de zinco, suas principais bandas estão entre 650–1750 cm^{-1} e uma larga banda entre 3200–3700 cm^{-1}. Segundo *Pires e Davolos* [114], as bandas existentes entre 600–1750 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração do carbonato de zinco ($ZnCO_3$), formados pela contaminação do ZnO pelo CO_2 dispersos na atmosfera, e a larga banda centrada em aproximadamente 3440 cm^{-1} atribui-se ao modo de estiramento O–H do grupo hidroxila.

Para o acelerador MBT destacam-se as bandas entre 600–1680 cm^{-1}. A banda entre 600–680 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento C–S. Entre 680–830 cm^{-1} encontra-se uma banda atribuída ao modo vibracional de abano CH. As duas bandas observadas entre 1000–1080 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos modos de estiramento N–C=S, CCC e CH e as outras duas bandas entre 1300–1550 cm^{-1} atribuem-se ao modo de estiramento N–N e C=N. O pico situado em aproximadamente 1680 cm^{-1} representa uma combinação das bandas (750 cm^{-1} + 940 cm^{-1}) e a larga banda existente entre 2400–3700 cm^{-1} cujo centro está em aproximadamente 3470 cm^{-1} refere-se ao modo vibracional H–O–H [115, 116].

Para o ácido esteárico, as principais bandas observadas estão situadas entre aproximadamente 650–2000 cm^{-1}. No intervalo entre 670–690 cm^{-1} estas bandas referem-se à deformação no plano de C=O do grupo carbonila, as bandas centradas em aproximadamente 720, 940, 1300, 1460 e 1690 cm^{-1} referem-se respectivamente à deformação angular $\delta(CH_2)$, ao modo vibracional de dobramento fora do plano de O–H, ao estiramento C–O, ao modo vibracional (balanço) de CH_2 e ao modo de estiramento C=O. A extensa banda de baixa

freqüência entre 2500–4000 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de estiramento de O–H, ao modo vibracional (dobramento) de C–O–H ou a junção deles/delas [117 - 119].

A Figura 57 e a Tabela 8 apresentam respectivamente as bandas do espectro FT-IR e suas atribuições para a borracha natural, a raspa de couro e o negro de fumo, classificados como componentes principais dos compósitos estudados.

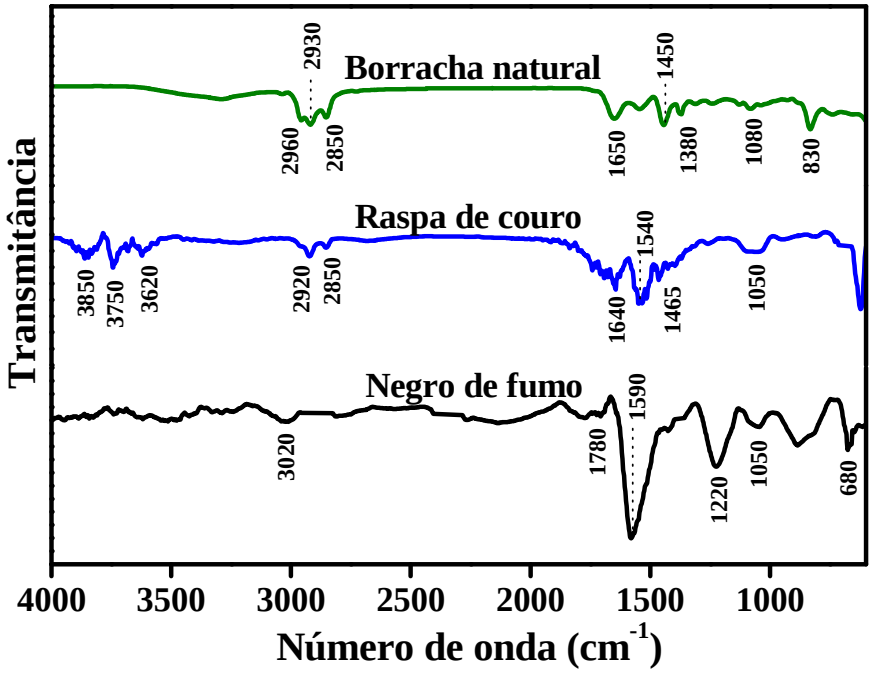

Figura 57 – Espectros FT-IR do NF, RC e BN.

Para a BN, a primeira banda com pico em aproximadamente 830 cm^{-1} é atribuída a vibrações de dobramento grupo CH. As bandas entre 890–1350 cm^{-1} são características dos grupos funcionais presentes no cis-1,4-poli-isopreno principal representante da BN, sendo que na região entre 950–1150 cm^{-1} ocorrem vibrações de balanço do grupo CH_3 e os modos vibracionais de torção e abano ocorrem entre 1150–1350 cm^{-1}. As duas bandas de maior intensidade que aparecem em aproximadamente 1380 e 1450 cm^{-1} referem-se respectivamente aos modos de deformação axial de CH_3 e de CH_2. Outra banda de forte intensidade ocorre em aproximadamente 1650 cm^{-1} e pode ser atribuída ao grupo das amidas primárias, formadas fundamentalmente por vibrações do tipo estiramento da ligação C=C. As bandas presentes

entre 2770–3020 cm^{-1} são características dos grupos funcionais da BN, sendo que as bandas centradas em 2850, 2930 e 2960 cm^{-1} referem-se respectivamente a vibrações assimétricas C–H no CH_2, vibrações assimétricas C–H no CH_3 e estiramento =CH. Para valores acima de 3100 cm^{-1}, não é visualizado nenhum pico, o que significa que, caso existam, os mesmos estão abaixo da capacidade de detecção pela técnica de FT-IR [120 - 122].

Para a RC, as bandas FT-IR localizadas entre 720–790 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional de abano –NH do grupo amina, a banda entre 980–1160 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional de estiramento C=O presente nos lipídios da queratina, uma proteína fibrosa que fornece proteção à camada externa da pele bovina. A banda centrada em aproximadamente 1465 cm^{-1} refere-se a vibrações do tipo abano do grupo de metileno (CH_2), as duas intensas bandas centradas respectivamente em aproximadamente 1540 e 1640 cm^{-1} são conhecidas como bandas de amida II e amida I. A banda amida II é devida principalmente aos estiramentos da ligação C–N e deformação angular da ligação N–H, e a amida I devida ao estiramento C=O, todas dos grupos peptídicos. As bandas referentes as vibrações simétricas e assimétricas do metileno presente nas proteínas estão centradas respectivamente em aproximadamente 2850 e 2920 cm^{-1}. As bandas centradas em aproximadamente 3620, 3750 e 3850 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento do grupo O–H [123, 124].

Para o NF, destacam-se as seguintes bandas: a banda centrada em 680 cm^{-1} é atribuída à fixação de moléculas de fenol C_6H_5OH a partículas de NF, as bandas que estão entre aproximadamente 900–1300 cm^{-1} são características de vibrações do tipo estiramento de C–O, a intensa banda centrada a aproximadamente 1590 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento C=C do anel aromático, a banda com centro em aproximadamente 1780 cm^{-1} refere-se ao modo de estiramento C=O, entre 2800–3000 cm^{-1} encontram-se bandas referentes ao modo de estiramento CH. A larga banda entre 3000–3600 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento do grupo O–H [125 - 127].

Tabela 8 – Atribuição das principais bandas FT-IR para os componentes dos compósitos BN/RC/NF.

Tabela das principais bandas FT-IR para a BN, RC e NF.		
Componentes	Bandas observadas (cm^{-1})	Atribuições
BN	830	$\gamma_{(C–H)}$
BN	950 – 1150	ρ_{CH3}
BN	1380, 1450, 1650	δ_{CH3}, δ_{CH2}, $\upsilon_{(C = C)}$
BN	2850, 2930	$\upsilon_{as(C–H\ no\ CH2)}$, $\upsilon_{as(C–H\ no\ CH3)}$
BN	2960	$\upsilon_{\ = CH}$
RC	720–790, 980 – 1160	ω_{NH}, $\upsilon_{(C=O)}$
RC	1465, 1540, 1640	ω_{CH2}, $\upsilon_{(C–N)}$, $\upsilon_{(C=O)}$
RC	2850, 2920	$\upsilon_{s,as(CH2)}$, $\upsilon_{as(CH2)}$
RC	3620, 3750, 3850	$\upsilon_{(O–H)}$
NF	680	Fixação de moléculas C_6H_5OH
NF	900 – 1300	$\upsilon_{(C–O)}$
NF	1590, 1780	$\upsilon_{(C=C)}$, $\upsilon_{(C=O)}$
NF	2800 – 3600	υ_{CH}; $\upsilon_{(O–H)}$
Onde υ = estiramento, υ_s = estiramento simétrico, υ_{as} = estiramento assimétrico, ρ = vibração de balanço, δ = deformação angular, ω: deformação angular (“abano”) e γ = fora do plano.		

A Figura 58 e a Tabela 9 exibem os principais picos FT-IR atribuídos aos compósitos BN/RC/NF.

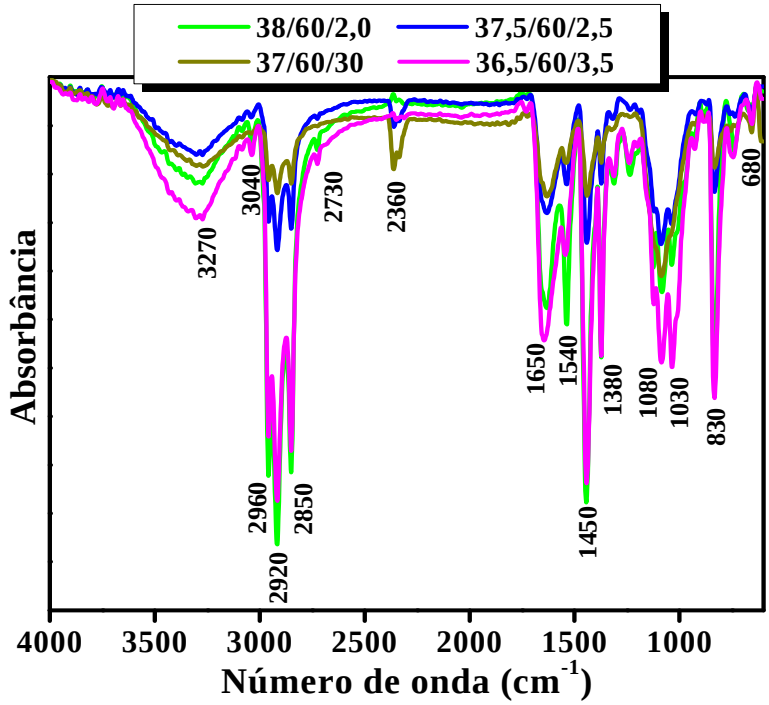

Figura 58 – Espectros FT-IR das amostras dos compósitos BN/RC/NF.

Tabela 9 – Principais picos de absorções característicos dos compósitos BN/RC/NF.

Tabela dos principais picos de absorções dos compósitos BN/RC/NF.	
Picos observados (cm^{-1})	Atribuições
680	NF
830	BN
1030	Enxofre
1080	BN, MBT
1380	ZnO, MBT, BN
1450	BN, MBT, Ácido esteárico
1540	RC
1650	BN, RC
2360	CO_2
2850	BN, RC
2920	BN, RC
2960	BN
3040	NF
3040 – 4000	O-H

Ao se comparar a ocorrência destes picos aos estudados anteriormente de forma individual para cada componente, percebe-se que os mesmos mantiveram-se praticamente inalterados seus números de onda, ou seja, os espectros FT-IR para os compósitos BN/RC/NF conservam as características dos espectros dos componentes analisados individualmente. A exceção neste caso é a presença do pico em aproximadamente 2360 cm^{-1} atribuído ao dióxido de carbono (CO_2) que por não interessar a este estudo foi omitido anteriormente. Outro fato observado é a aleatoriedade nas intensidades destes picos. Esta ocorrência pode estar ligada a falta de uniformidade no preparo das amostras. Assim sendo, sugere-se novamente a imiscibilidade destes compósitos. Baseando-se em *Sionkowska* [128], um dos fatores que pode estar contribuindo para esta imiscibilidade é a não formação de ponte de hidrogênio entre as moléculas da RC e da BN.

4.6 Caracterização térmica dos materiais

4.6.1 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 59 apresenta as curvas de TG para os principais componentes utilizados na conformação dos compósitos BN/RC/NF.

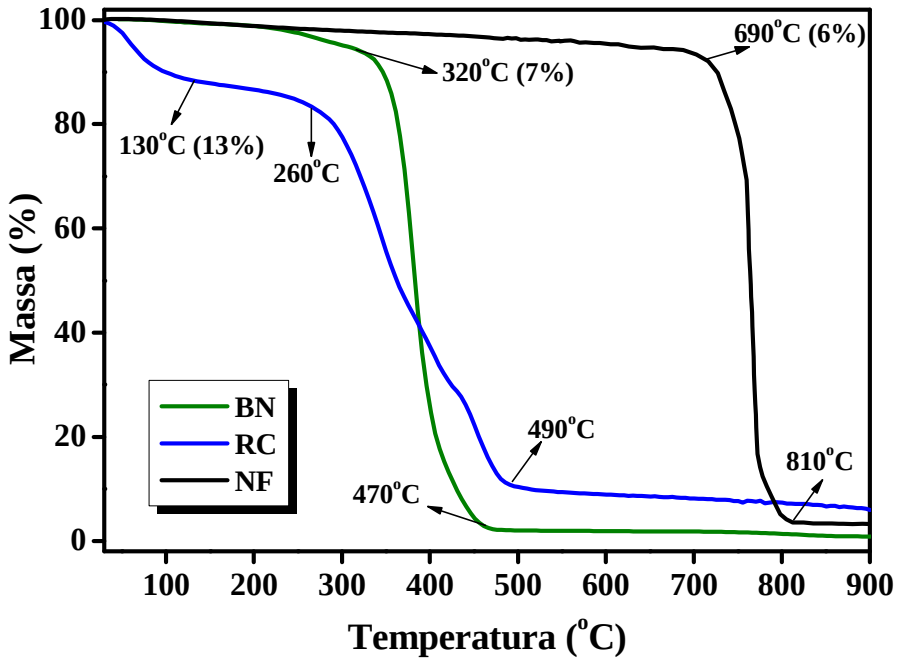

Figura 59 – Termograma do TG para a BN, RC e NF.

Observa-se que a BN estudada, apresenta boa estabilidade térmica até aproximadamente 320°C, com uma pequena perda de massa de aproximadamente 7%. Conforme *Agostini e colaboradores* [30], esta perda pode ser atribuída inicialmente a evaporação de água que ocorre entre aproximadamente 30 e 100°C, e posteriormente a cisão da reticulação da cadeia polimérica. Entre 320 e 470°C ocorre uma perda de massa bastante acentuada atribuída a decomposição das moléculas do poli cis-isopreno. Para a RC, as curvas de TG apresentam duas etapas de decomposição térmica. A primeira, entre aproximadamente 30ºC e 130ºC, com perda em massa de aproximadamente 13 %, atribuída à perda de água e a segunda entre aproximadamente 260ºC e 490ºC com perda em massa de cerca 90%, que

conforme *Budrugeac et al.* [32] é decorrente da decomposição termo-oxidativa do material e da liberação de alguns produtos voláteis com baixa massa molecular, como por exemplo CO_2, H_2O e CH_4. Para o NF observa-se uma perda de massa de aproximadamente 6 % até 690ºC, atribuída à evaporação de água e a degradação de hidrocarbonetos. Segundo *Dhakad et al.* [129], a acentuada perda de massa que ocorre entre 690 e 810°C, é atribuída a combustão das partículas de NF.

As degradações térmicas destes materiais podem ser verificadas de maneira mais precisa através das curvas da Figura 60 que exibe os gráficos da DTG.

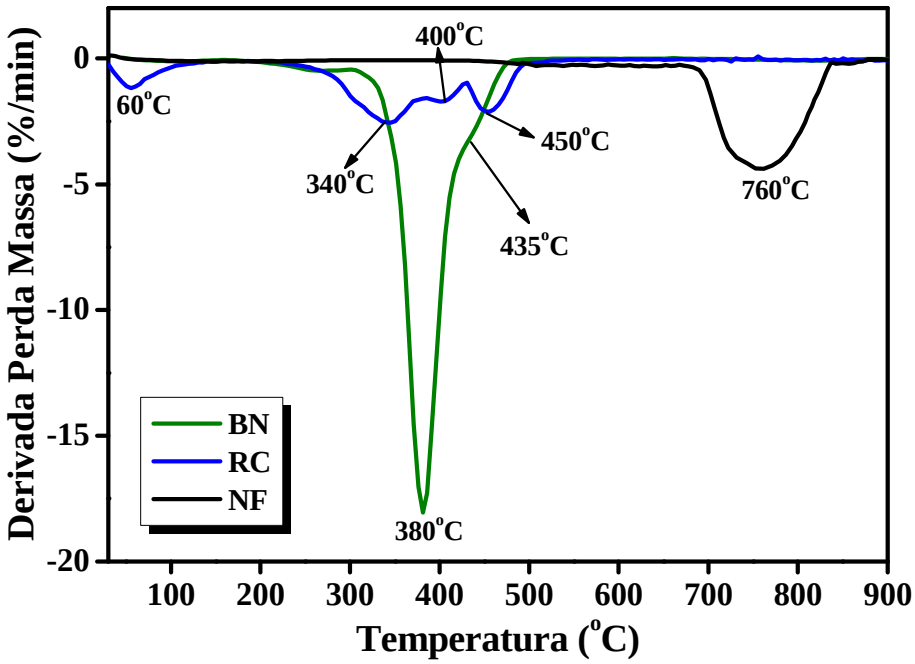

Figura 60 – Termograma do DTG para a BN, RC e NF.

Observa-se que para a BN tal decomposição térmica ocorre em um único estágio representado por um pico em aproximadamente 380°C. Este pico representa 50% da decomposição térmica deste material e é definido como índice da estabilidade térmica do mesmo. Conforme verificado por *Martins et al.* [130], o ombro observado em aproximadamente 435°C, é atribuído à degradação mais lenta dos resíduos poliméricos altamente reticulados. Para a RC, além do pico apresentado em aproximadamente 60°C

atribuído a perda de água, percebe-se a presença de mais três picos em aproximadamente 340ºC, 400ºC e 450ºC. Baseando-se em *Kozlowski et al* [131], sugere-se que todos estes picos sejam atribuídos a combustão do couro, sendo que em 340ºC e 450ºC esta combustão apresenta-se de forma mais severa, comparada ao pico em 400ºC que se apresenta de forma mais branda. O índice de estabilidade térmica do NF é representado pela banda centrada em aproximadamente 760ºC. Segundo *Oliveira* [59], o aumento da temperatura do NF até 900°C, gera sua total decomposição permanecendo somente as cinzas (material inorgânico).

A Figura 61 exibe as curvas termogravimétricas (TG) dos compósitos BN/RC/NF.

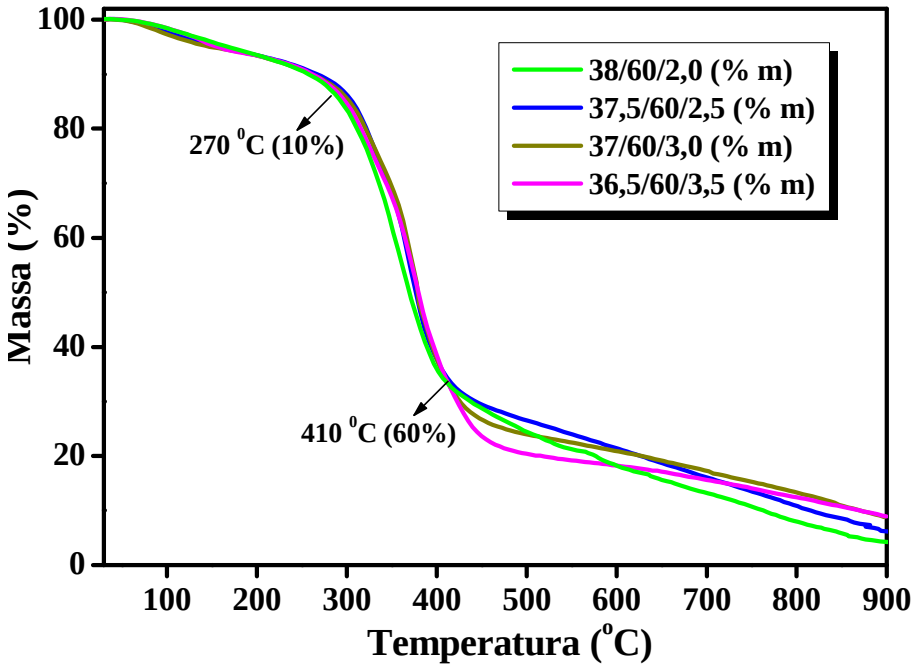

Figura 61 – Termograma do TG para os compósitos BN/RC/NF.

Observam-se três etapas de decomposição térmica. A primeira entre 30 – 270°C com aproximadamente 10% de perda em massa, atribuída a evaporação de água, a eliminação de alguns produtos voláteis e também, conforme citado por *Agostini* [30], a cisão da reticulação da cadeia polimérica da BN. A segunda entre 270 – 410°C com perda em massa de aproximadamente 60 %, pode ser atribuída a degradação das moléculas da BN, a decomposição termo-oxidativa do couro, a liberação de voláteis de baixa massa molecular e a

degradação de hidrocarbonetos. A terceira etapa desta degradação, que ocorre entre 410–900^{o}C, vai ao encontro dos resultados obtidos por *Oliveira et al.* [15], onde a perda de massa é de aproximadamente 30 % e pode ser atribuída à degradação da cadeia polimérica e a combustão total das partículas de NF.

Através da Figura 62 as degradações térmicas destes compósitos são mais bem visualizadas, já que as mesmas são exibidas através das curvas DTG.

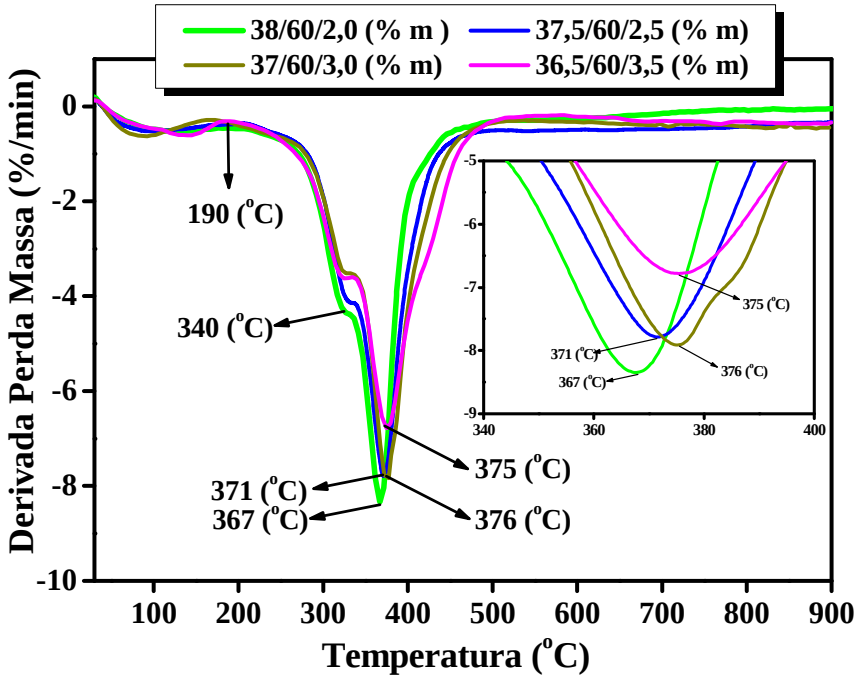

Figura 62 – Termograma do DTG para os compósitos BN/RC/NF.

Além do pico entre aproximadamente 30 – 190^{o}C, que refere-se a evaporação de alguns voláteis presentes no material, estas curvas exibem um ombro em aproximadamente 340°C atribuído a combustão do couro [131]. Em seguida, intensos picos são apresentados na região entre aproximadamente 367 e 376°C. Estes picos são atribuídos principalmente à decomposição térmica das moléculas da BN [15]. Através do aumento aplicado para estes picos, observa-se que o aumento no percentual em massa de NF, provoca um decréscimo nas intensidades dos mesmos, seguida de um pequeno deslocamento para temperatura mais elevadas. Este fenômeno ocorre devido ao fato do aumento do NF aumentar a estabilidade térmica da BN formando uma espécie de barreira contra degradação [64].

4.6.2 TG/FT-IR acoplados

Objetivando identificar substâncias voláteis liberadas durante o processo de decomposição térmica dos compósitos, analisaram-se através das Figuras 63, 64, 65 e 66 os resultados apresentados pela técnica de TG/FT-IR.

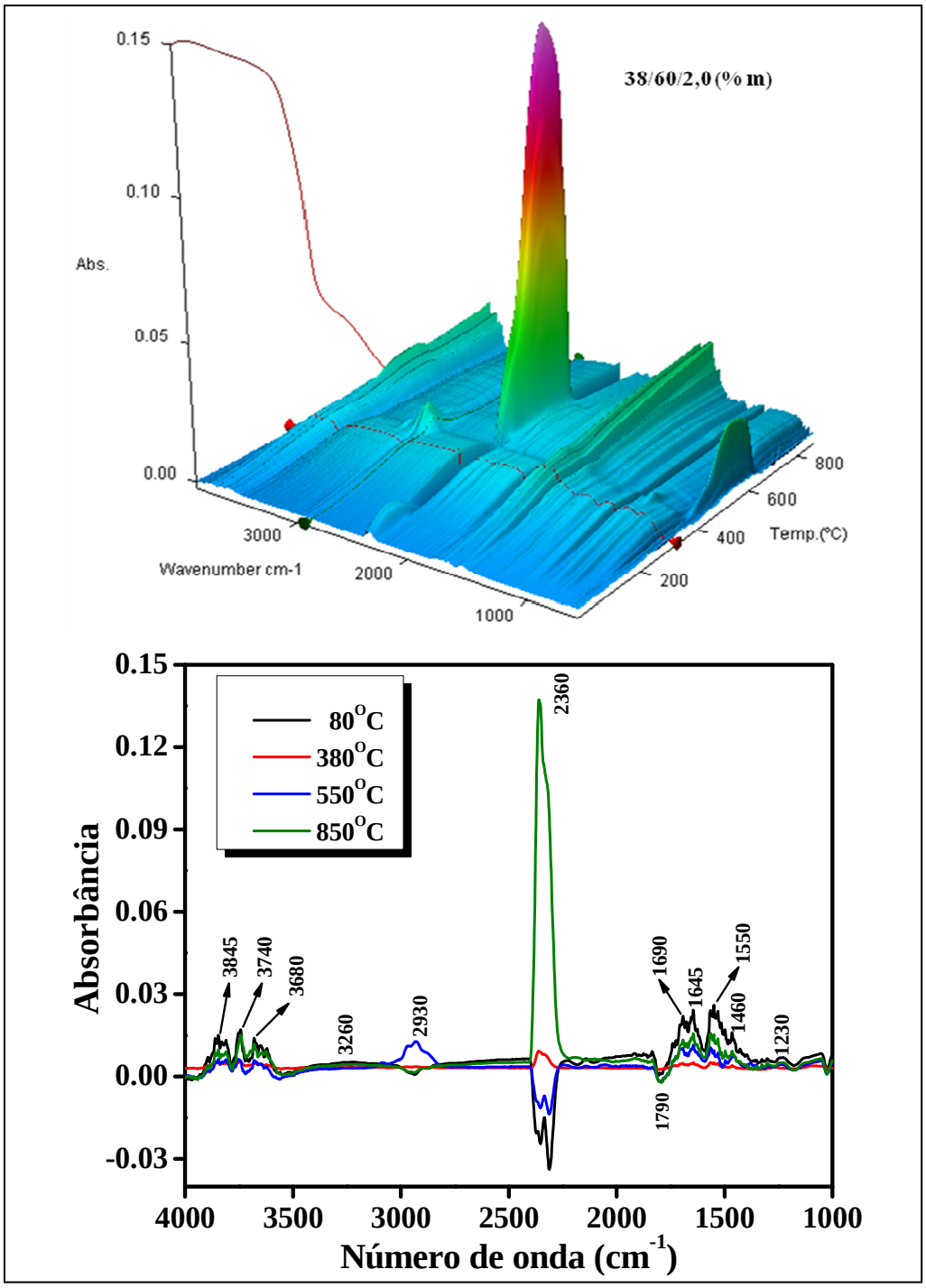

Figura 63 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 38/60/2,0 (%m) nas temperaturas 80, 380, 550 e 850°C.

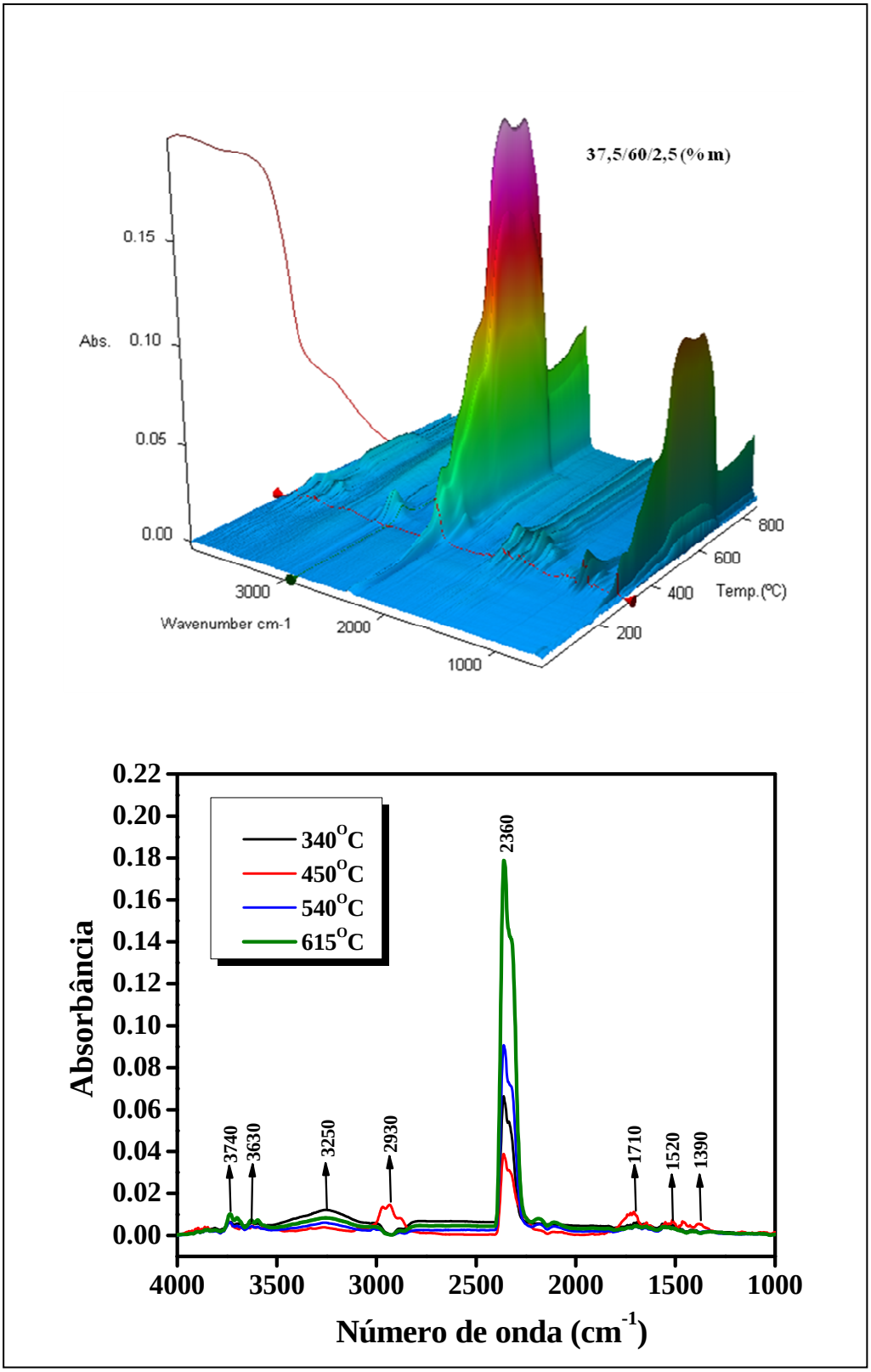

Figura 64 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 37,5/60/2,5 (%m) nas temperaturas 340, 450, 540 e 615°C.

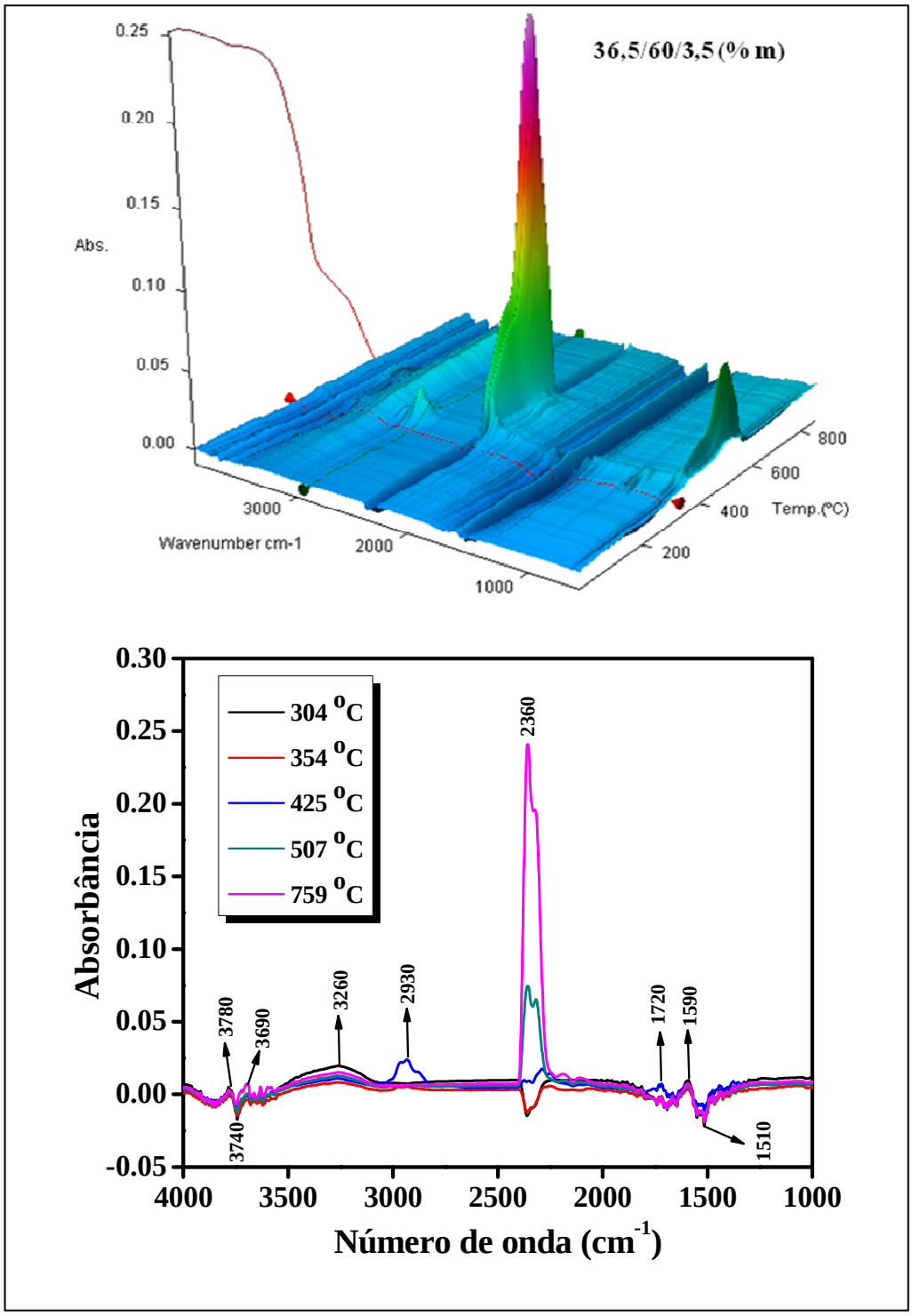

Figura 65 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 36,5/60/3,5 (%m) nas temperaturas 304, 354, 425, 507 e 759°C.

Através das Figuras 63, 64 e 65 observa-se que a incidência de picos ocorreu sempre em intervalos semelhantes para todos os compósitos. Os espectros tridimensionais mostram o aparecimento de picos mais intensos somente em temperaturas acima de 300ºC, sendo estes em aproximadamente 2360 cm^{-1} correspondente a moléculas de CO_2.

Através dos espectros 2D, observam-se para todas as temperaturas, picos na região entre 1390–1740 cm^{-1}, sendo que em aproximadamente 1390 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} são respectivamente característica da deformação axial do CH_3 e do CH_2 das moléculas da BN [120, 121]. A banda centrada em aproximadamente 1550 cm^{-1} refere-se principalmente aos estiramentos da ligação C–N e deformação angular da ligação N–H do couro [123, 124] e o pico centrado em aproximadamente 1590 cm^{-1} é uma característica do modo de estiramento C=C do anel aromático do NF. Os picos situados na região entre 1645–1720 cm^{-1} são características do modo de estiramento C=O que podem estar presentes tanto na RC quanto no NF [125].

Alguns picos referentes ao CO_2 (≈ 2360 cm^{-1}) apresentam valores negativos, que podem ser atribuídos a liberação de pequena quantidade de CO_2, ou seja, durante a realização da medida, a quantidade de CO_2 liberada pela amostra é menor do que a que havia no momento em que o equipamento fez a linha de base, resultando assim nestes valores negativos. O pico em aproximadamente 2930 cm^{-1} é uma característica do modo de estiramento CH presente na RC e o intervalo entre 3100–3900 cm^{-1}, representa a degradação do grupo hidroxila (OH), presente em todos os componentes do compósito [125].

A Figura 66 apresenta os espectros tridimensionais de TG/FT-IR obtido para a decomposição térmica da amostra 37/60/3,0 (%m). Esta Figura representa um aumento na absorbância das imagens exibidas através das Figuras 63, 64 e 65, já que o eixo referente a intensidade foi bastante reduzido . Desta forma, é possível observar com maior nitidez uma grande quantidade de sinais, principalmente no intervalo de temperatura entre 200 – 600ºC. Simultaneamente a esta imagem, apresenta-se os espectros FT-IR obtidos em diferentes temperaturas (62, 326, 348, 365, 403, 683 e 860ºC).

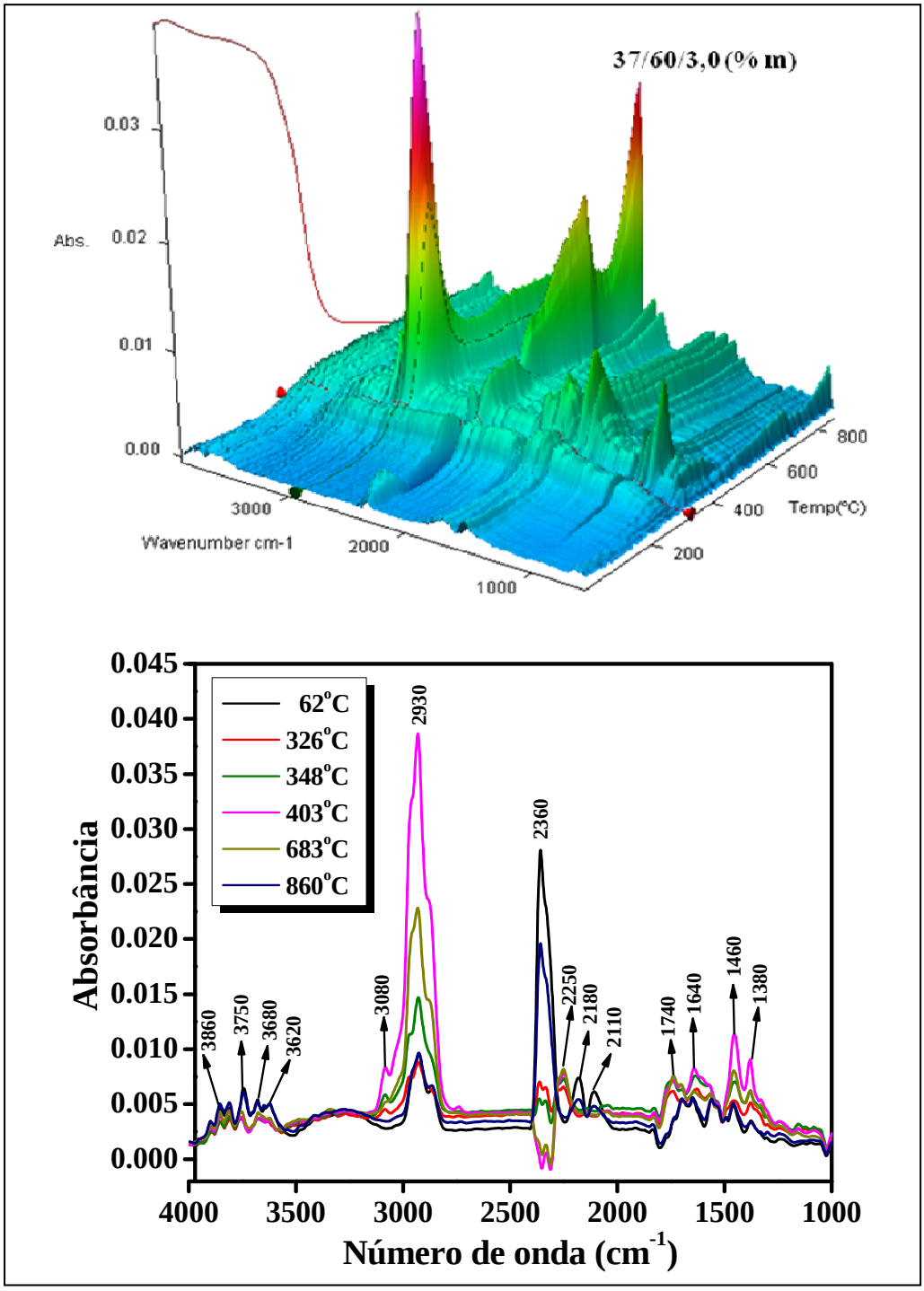

Figura 66 – Imagens 3D e espectros FT-IR do compósito: 37/60/3,0 (%m) nas temperaturas de 62, 326, 348, 403, 683 e 860°C.

Através destes espectros percebem-se, algumas semelhanças em relação aos espectros estudados anteriormente, principalmente nas regiões entre 1380–1740 cm^{-1} e 3620–3860 cm^{-1} onde todos, independente da intensidade que possuem, indicam as mesmas atribuições. É possível observar, porém, para todas as temperaturas a presença de alguns picos

(2110, 2180, 2250, 3080 cm^{-1}) anteriormente omitidos. Os picos em 2110 cm^{-1}, 2180 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} são características das moléculas de CO ou das vibrações de deformação axial de ligações C≡C do grupo alcino, um hidrocarboneto insaturado e o pico em 3080 cm^{-1} é uma característica do estiramento CH do grupo alcano, um hidrocarboneto saturado [132].

A Tabela 10 exibe as atribuições das respectivas bandas analisadas nesta técnica.

Tabela 10 – Principais picos TG/FT-IR para os compósitos BN/RC/NF.

Tabela dos principais picos TG/FT-IR para os compósitos BN/RC/NF.	
Picos observados (cm^{-1})	Atribuições
1380–1740	δ_{CH3}, δ_{CH2}; $\upsilon_{(C-N)}$, δ_{CN}, $\upsilon_{(C=O\ e\ C=C)}$
2110–2180	$\upsilon_{(C-O)}$
2360, 2930, 3250	$\upsilon_{(C=O\ no\ CO2)}$, $\upsilon_{as(C-H\ no\ CH2)}$, $\upsilon_{as(C=C)}$
3500–3930	Degradaçao do grupo OH

Onde υ = estiramento, υ_{as} = estiramento assimétrico, δ = deformação angular.

4.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 67 exibe as curvas de DSC para os principais componentes do compósito BN/RC/NF.

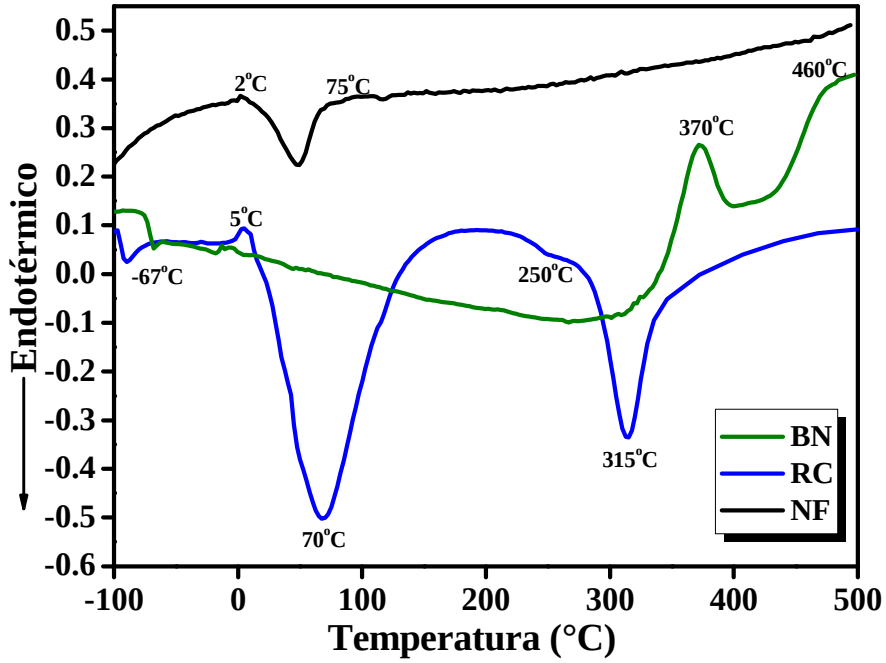

Figura 67 – Termograma do DSC para a BN, RC e NF.

Na curva relativa à BN, inicialmente percebe-se a ocorrência de um desnível em aproximadamente –67ºC atribuído a temperatura de transição vítrea (Tg) da BN. Conforme a técnica de TG, o pico em aproximadamente 370ºC, refere-se a combustão da BN [30, 130,133] e o ombro em aproximadamente 460ºC, a degradação mais lenta da cadeia polimérica.

Para a RC, observa-se um pico endotérmico em cerca de 70ºC referente à perda de água [134] e um ombro observado em 250ºC possivelmente proveniente da liberação de água ligada, um elemento intrínseco da estrutura ordenada dos biopolímeros. Baseando-se em *Kozlowski et al* [131], sugere-se que o pico em 315ºC esteja atribuído a degradação do couro.

Sendo a higroscopicidade é uma das principais propriedades química do NF, o pico observado em aproximadamente 50ºC pode ser atribuído a perdas de água. Outras possíveis reações para este material serão localizadas em temperaturas acima de 510ºC, onde tem inicio sua decomposição térmica [64].

A Figura 68 apresenta os resultados das análises de DSC para as amostras do compósito analisados na faixa de temperatura entre –100°C e 500°C.

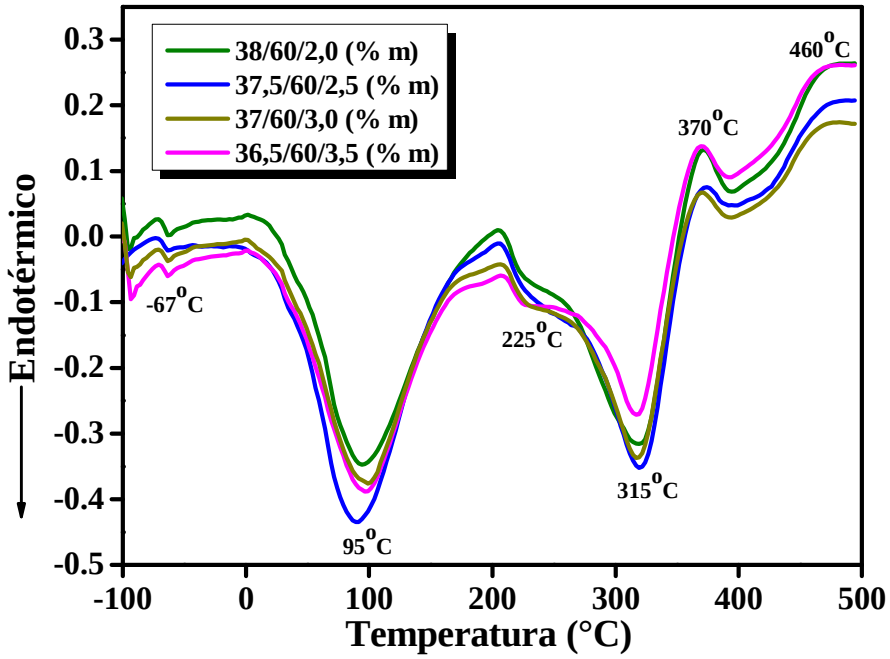

Figura 68 – Termograma do DSC para amostras do compósito BN/RC/NF.

Percebem-se para estas curvas seis transições térmicas principais: a primeira, em aproximadamente -67ºC é associada à Tg da BN; a segunda em aproximadamente 95ºC corresponde à perda de água presente em todos os componentes e também à retração do couro; a terceira em aproximadamente 225ºC, possivelmente esteja relacionada à liberação de água ligada; a quarta em aproximadamente 315ºC atribuída à degradação do couro; a quinta em aproximadamente 370ºC, refere-se a combustão das moléculas da BN e também do couro [30, **Erro! Indicador não definido.**] e, finalmente o ombro que aparece em aproximadamente 460ºC, refere-se a degradação mais lenta dos resíduos poliméricos altamente reticulados.

Percebe-se para estes compósitos, que algumas transições térmicas anteriormente atribuídas à BN, foram deslocadas para temperaturas mais elevadas. Este fato pode ser atribuído a atuação do NF, já que segundo *Oliveira* [59], o aumento do percentual de NF na cadeia polimérica, forma uma espécie de barreira contra degradação térmica destes materiais.

4.6.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 69 exibe a variação do módulo de elasticidade (ou armazenamento) E', em função da temperatura para as quatro amostras do compósito BN/RC/NF.

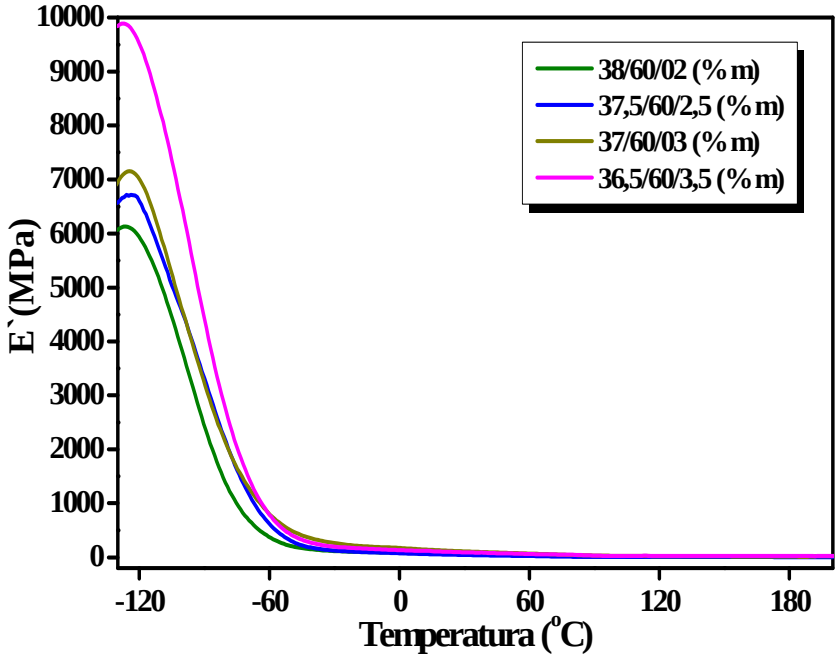

Figura 69 – Módulo de elasticidade em função da temperatura para o compósito BN/RC/NF.

Todas as curvas apresentam uma súbita queda no módulo de elasticidade entre aproximadamente -120°C e -60°C. No entanto, este módulo sofre um significativo acréscimo com o aumento da concentração de NF no compósito. Conforme *Martins, et.al* [135], cargas convencionais como o NF proporcionam um aumento no módulo de elasticidade ($E' = \sigma/\varepsilon \cos\delta$) à compósitos que possuem BN como um de seus componentes e o efeito reforçante é diretamente proporcional ao aumento de seu conteúdo. Para *Sau et al.* [81], este fenômeno acontece devido à interações físicas que ocorrem entre as partículas de NF e as cadeias poliméricas, porém, o aumento destas cargas provoca também uma diminuição na elongação do compósito, fato comprovado através da técnica de ensaio mecânico estudada no item 4.1.

A transição vítrea (Tg), anteriormente estudada na técnica de DSC, é também um importante efeito térmico utilizado na caracterização destes compósitos pela técnica de DMA, onde é caracterizada pela queda abrupta do módulo de elasticidade E′ ou pelos máximos das curvas de tan δ (tan δ = E″/E′) em função da temperatura, sendo E′ definida como a energia armazenada na amostra pela deformação aplicada e E″ (módulo de perda) a energia dissipada.

A Figura 70 exibe as curvas tan δ para os compósitos BN/RC/NF.

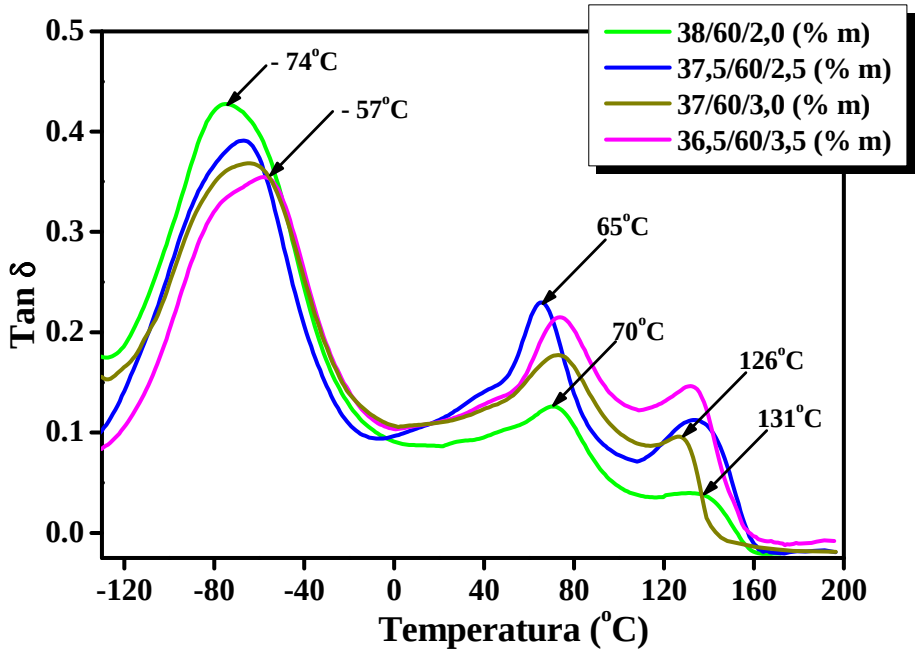

Figura 70 – Variação do tan δ em função da temperatura do compósito BN/RC/NF.

Observa-se através destas curvas, a presença de três picos, sendo o primeiro entre aproximadamente –74ºC e –57ºC referente a transição vítrea da BN presente nas amostras [75]. Neste intervalo, observa-se que o aumento gradativo do percentual em massa de NF provocou um progressivo decréscimo dos picos juntamente com um ligeiro deslocamento para temperatura mais elevadas. Este fenômeno está coerente com os estudos realizados por *Leyva* [136], *Zhou e colaboradores* [137], que mostram que a adição de cargas rígidas na matriz polimérica, reduz sua mobilidade molecular e provoca um ligeiro aumento entre suas temperaturas de transição.

O segundo pico situado entre aproximadamente 65ºC e 70ºC, refere-se a temperatura de retração do couro (perda de umidade), intervalo de temperatura onde pontes de hidrogênio responsáveis pelas ligações das cadeias protéicas são rompidas, fato que provoca modificações nas configurações do colágeno, ou seja, a mobilidade das ligações cruzadas das cadeias internas do colágeno é modificada através de seu aquecimento. Segundo *Odlyha* [138], este evento gera mudanças nas propriedades físicas do material tais como: o aumento da viscoelasticidade e a contração de suas fibras. A redução da mobilidade das cadeias poliméricas provocada pelo acréscimo de NF é responsável pelo surgimento do terceiro pico de tan δ na região entre aproximadamente 126–131ºC que podem ser atribuídos à transição vítrea das regiões com mobilidade reduzida [139].

Baseando-se em resultados anteriores, e também conforme literatura pode-se considerar estes compósitos como imiscíveis já que apresentam três transições distintas, sendo que cada uma está intimamente ligada a ação separada de seus componentes. Em alguns casos, como em compósitos, nos quais um dos componentes está presente em baixa concentração, sua transição vítrea muitas vezes só pode ser detectada por análise dinâmico-mecânica [80, 140 - 142].

Segundo *Paroli e Penn* [143], a técnica de DMA possui algumas vantagens em relação ao DSC, principalmente na determinação da Tg já que possui uma sensibilidade aproximadamente 1000 vezes maior. Estudos realizados por *Taboada e colaboradores* [144], apontam algumas divergências nos resultados das temperaturas de transição vítrea entre curvas de DMA e DSC. Estas divergências ocorrem, uma vez que ambas as técnicas são sensíveis a diferentes graus de mobilidade molecular, enquanto a T_g medida por DMA depende da freqüência, a T_g determinada por DSC depende da taxa de aquecimento utilizada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante destes resultados considera-se:

a) Através da mistura do látex, da raspa de couro e do negro de fumo obteve-se um compósito definido como BN/RC/NF. Este material foi preparado através de prensagem a quente em uma prensa hidráulica sob uma temperatura de 160°C e pressão de 12 toneladas;
b) Inicialmente foram preparadas sete amostras. Porém, materiais com concentrações abaixo de 2,0% em massa para o NF foram descartados por não apresentarem resistência mecânica satisfatória (semelhantes aos corpos não vulcanizados);
c) Também foram descartados materiais com concentrações acima de 60% em massa de RC e 3,5% de NF por apresentarem amostras quebradiças como resultado;
d) Diante dos fatos relatados no item b e c destas considerações finais, restringiu-se este estudo aos seguintes percentuais em massa: 38/60/2,0 (% m); 37,5/60/2,5(% m); 37/60/3,0 (% m); e 36,5/60/3,5(% m);
e) Caracterizaram-se então corpos de prova das quatro composições acima citadas através das seguintes técnicas: Testes mecânicos, Condutividade elétrica, Microscopias MO, MEV e AFM, Espectroscopias Ramam e FT-IR, Análises térmicas TG, TG, TG/FT-IR, DSC e DMA;
f) Os testes mecânicos, obtidos através do método tensão versus deformação, indicaram que o aumento do percentual em massa de NF ao compósito influenciou no comportamento físico dos mesmos, pois resultados indicando tensões de ruptura mais elevadas e menores elongações foram observados;
g) A condutividade elétrica destes materiais também foi aumentada com o acréscimo da concentração em massa de NF iniciando-se a partir de 2 % em massa deste

componente, e foi alcançado um valor próximo de $1,5x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ para o compósito 36,5/60/3,5 (%m);

h) Através da microscopia óptica (MO), percebeu-se para cada compósito, algumas aglomerações (*clusters*) superficiais provavelmente oriundas de algum agente vulcanizante da BN;

i) Estudos exploratórios para a observação da morfologia através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram o caráter granular verificado pela MO e mostraram através do mapeamento da técnica MEV/EDX que os *clusters* eram formados por partículas de enxofre que após fundirem não reagiram e migraram para a superfície do material;

j) As imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica (AFM) no modo não contato, mostraram compósitos rugosos, ou seja, conforme se aumenta o percentual em massa de BN ao material, sua rugosidade também é aumentada;

k) A espectroscopia Raman mostrou que a intensidade das bandas em 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} diminui conforme se aumenta a proporção em massa do NF no compósito. Fato explicado pela redução da mobilidade das cadeias poliméricas do látex provocada pelo aumento de NF ao compósito;

l) Pela espectroscopia FT-IR percebeu-se que todas as amostras, embora em diferentes proporções, apresentaram espectros semelhantes. Outro fato importante é a não ocorrência na mudança de posição dos picos dos compósitos em relação aos picos dos componentes, sugerindo assim, que nestes materiais são imiscíveis;

m) Os termogramas (TG) dos compósitos BN/RC/NF indicaram a presença de três etapas de decomposição térmica. Entre 30–270^{o}C com perda de 10 % em massa, entre 270–410^{o}C com perda de aproximadamente 60 % e entre 410–900^{o}C com perda de aproximadamente 30 %. Estas perdas são atribuídas respectivamente a evaporação de

água e a eliminação de alguns produtos voláteis, a degradação das moléculas da BN, a decomposição termo-oxidativa do couro, a liberação de voláteis de baixa massa molecular e a degradação de hidrocarbonetos e degradação da cadeia polimérica e a combustão total das partículas de NF;

n) As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram executadas na faixa de temperatura entre –100°C e 500°C e apresentaram seis transições para todas as amostras. A primeira, em aproximadamente -67ºC associada à Tg da BN; a segunda em aproximadamente 95ºC atribuída à perda de água para todos os componentes e à temperatura de retração do couro; a terceira em aproximadamente 225ºC, possivelmente relacionada à liberação de água ligada; a quarta em aproximadamente 315ºC atribuída à degradação do couro; a quinta em aproximadamente 370ºC refere-se a combustão das moléculas da BN e também do couro e, finalmente o ombro que aparece em aproximadamente 460ºC, refere-se a degradação mais lenta dos resíduos poliméricos altamente reticulados.

o) Os resultados de análise dinâmico mecânica (DMA) mostraram que quanto maior o percentual em massa do NF maior será o módulo de elasticidade. Outro fator importante é a presença de três picos referentes a transições deste material. O primeiro, entre aproximadamente –74ºC e –57ºC, refere-se a transição vítrea da BN, o segundo, entre aproximadamente 65ºC e 70ºC, refere-se a temperatura de retração (perda de umidade) do couro e o terceiro entre aproximadamente 126ºC e 131ºC, atribuído à transição vítrea das regiões com mobilidade reduzida.

p) Através da metodologia empregada foi possível caracterizar os compósitos BN/RC/NF. Corpos de prova com diferentes percentuais em massa foram obtidos através da variação da BN e do NF. Os diferentes métodos de caracterização empregados neste trabalho contribuíram à proposição do desenvolvimento de um

material de fácil processamento, baixo custo e viável nas aplicações tecnológicas como, por exemplo, em mantas, pulseiras ou calçados antiestáticos.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos neste estudo, sugere-se o aprimoramento destes compósitos através da utilização de novos aparelhos como: o misturador Banbury ou Reômetro de Torque Haake e uma extrusora que possibilite melhorar as propriedades de engenharia, bem como corpos de prova com maiores dimensões.

Outro ponto importante é a inserção de novos compósitos poliméricos a partir da borracha natural e da raspa de couro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 JOB, A. E. et al. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. **Synthetic Metals**, v. 135, p. 99–100, Apr. 2003.

2 BIGG, D. M. An Investigation of the Effect of Carbon Black Structure, Polymer Morphology, and Processing History on the Electrical Conductivity of Carbon-Black-Filled Thermoplastics. **Journal of Rheology**, v. 28, n. 5, p. 501-516, Oct. 1984.

3 RAVICHANDRAN, K.; NATCHIMUTHU, N. Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles. **Polymer International**, v.54, n.3, p.553-559, Mar. 2005.

4 SANTANA, T. J. M.; MORENO, F. V. Graft polymerization of methyl methacrylate onto short leather fibers. **Polymer Bulletin**, v.42, p. 329-336, Jan. 1999.

5 FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros**, v.10, n.3, p.130-137, July/Sept. 2000.

6 FINKENSTADT, V. L. Natural polysaccharides as electroactive polymers.

Applied Microbiology and Biotechnology, v. 67, p. 735-745, Feb. 2005.

7 SANTOS, M.A.; MATTOSO, L.H.C.; DEFACIO, R. Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor. **Polímeros**, v.11, n.3, p.126-134, Julho/set. 2001.

8 KOGA, T. et al. Structure factors of dispersible units of Carbon Black filler in rubbers. **Langmuir**, v.21, p.11409 – 11413, Oct. 2005.

9 LUO, Y.; WANG, C.; LI, Z. Preparation, fabrication and response behavior of a HTBN/TDI/MWCNT composite sensing film by in situ dispersed polymerization. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 390-400, May, 2007.

10 JOB, A. E.; HERRMANN JR, P. S. P. ; MATTOSO, L. H. C. Comparison Between Different Conditions of the Chemical Polimerization of Polyaniline on Top of PET Fims. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 1220-1229, Febr. 2001.

11 MANO, B. E; MENDES, C. L. **Introdução a polímeros**, 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

12 MIN, G. Conducting polymers and their applications in the film industry polyaniline/polyimide blended films. **Synthetic Metals**, v. 102, p 1163-1166, June 1999.

13 ZUCOLOTTO, V. et al. Influência do Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 213-219, jun. 2002.

14 ACOSTA, J.L.; OJEDA, M.C.; DEL RÍO, C. Effect of conducting fillers on the microstructure and electrical conductivity of thermoplastic polymer composites. **Polymer Bulletin**, v. 57, p. 199-206, Mar. 2006.

15 OLIVEIRA, F. A. et al. Study of the Thermomechanical and Electrical Properties of Conducting Composites Containing Natural Rubber and Carbon Black. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 1001-1006, July 2007.

16 FAEZ, R. et al. **Revista Química Nova na Escola**, São Paulo, n.11, Ed. Moderna, 2000.

17 MAIA, D. J. et al. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Revista Química Nova**, v. 23, p. 204-215, Mar./Apr., 2000.

18 BOURDO, S. et al. Structural, Electrical, and Thermal Behavior of Graphite-Polyaniline Composites with Increased Crystallinity. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co**, v. 18, p. 432-440, Febr. 2008.

19 LIU, J. et al. Polymer-based microsensor for soil moisture measurement. **Sensors And Actuators B-Chemical,** v.129, p. 599-604, Febr. 2008.

20 LIEBEREI, R. South American leaf blight of the rubber tree (Hevea spp.): New steps in plant domestication using physiological features and molecular markers. **Annals of Botany**, v. 100, p. 1125-1142, July 2007.

21 VAN BEILEN, J. B.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, p. 522-529, Nov. 2007.

22 FREITAS, C. D. T. et al. Enzymatic activities and protein profile of latex from Calotropis procera. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 45, p. 781-789**,** Oct./Nov. 2007.

23 KYUNG OH, S. et al. Isolation, Characterization, and Functional Analysis of a Novel cDNA Clone Encoding a Small Rubber Particle Protein from *Hevea brasiliensis*. **Journal of Biological Chemistry**, v. 274. p. 17132-17138, June 1999.

24 BENNY GEORGE,S. N. M.; I. K. VARMA. Graft Copolymerization of Methyl ethacrylate on to Natural Rubber: Effect of Polymerization Conditions on Particle Morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 38, p. 319-331, Oct. 2006.

25 BOMAN, A. et al. **Protective Gloves for Occupational Use**. Dermatology: Clinical & Basic Science, 2. ed, p.19, 2004. Disponível em: < http://books.google.com/books>. Acesso em: 10 abr. 2008.

26 CORNISH, K. et al. Latex yield and quality during storage of guayule (*Parthenium argentatum* Gray) homogenates. **Industrial Crops and Products**, v. 22, p. 75-85, July, 2005.

27 CHENAL, J.M. et al. Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber. Polymer, v. 48, p. 6893-6901, Nov. 2007.

28 MARK, J. E.; EIRICH F. R.; ERMAN, B. **Science and Technology of Rubber**. Publisher: Academic Press, 3 ed, p. 328-333, April, 2005. Disponível em: <http://books.google.com.br/books>. Acesso em: 10 abr. 2008.

29 COLLANTES, H. D. C. **Desenvolvimento do processo de fabricação de tubos hospitalares por RVNRL:** otimização e protótipo de extrusão a baixas temperaturas. 1999. 172f. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 1999.

30 AGOSTINI, D.L.S.; CONSTANTINO, C.J.L.; JOB, A.E . Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes: combined TG/FT-IR investigation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 703-707, Mar. 2008.

31 RIPPEL, M. M. et al. Formation of calcium crystallites in dry natural rubber particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 449-456, Aug. 2005.

32 BUDRUGEAC, P. et al. Thermal degradation of Collagen-based materials that are supports of cultural and historical objects. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 3, p. 1057-1064, June, 2003.

33 VUISSOZ, A. et al. The survival of PCR-amplifiable DNA in cow leather. **Journal of Archaeological Science**, v. 34, p. 823 e 829, May, 2007.

34 INSTITUTO DE BIOFÍSICA, UFRJ. **Fundamentos de Biofísica:**Conceitos e Métodos de Física e Química Biológica. Rio De Janeiro/RJ. Disponível em: <www.biof.ufrj.br/fisbio/bmw127/BIOF1_cap1Fund_Biof.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2008.

35 HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. Manual básico de processamento do Couro. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 402 p.

36 ZÁRATE, M. A., ROJAS, C. I., "Guia Tecnica para la Minimizacion de Residuos en Curtiembres", Centro Panamericano de Ingenieria Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), Division de Salud y Ambiente, Peru, 1993, 71 p.

37 DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Solid waste from tanneries as adsorbent for the removal of dyes in aqueous medium. **Química Nova,** v. 28, n. 3, p. 433-437, May/June, 2005.

38 BAJZA, Z.; VRCEK, I. V. Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 5265-5270, Nov. 2001.

39 GAMMOUN, A. et al. Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned solid wastes. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, p. 553-559, Sept. 2007.

40 BOOTE, C. et al. Psuedo-affine behaviour of collagen fibres during the uniaxial deformation of leather. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 3651-3656, Sept. 2002.

41 GUTTERRES, M. Alternativas para destinação do resíduo do rebaixamento do couro wet-blue. **Revista do Couro**. Estância Velha, v. 113, n. 22, p. 49-54, 1996.

42 DAUDT, R. H. S; GRUSZYNSKI, C; KAMPF, A. N. Uso de resíduos de couro wet-blue como componente de substrato para plantas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 1, p. 91-96, jan./fev., 2007.

43 FERNANDES, H.R.; FERREIRA, J.M.F. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4657-4663, June 2007.

44 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA - IBGE. **Comunicação Social de 19 de dezembro de 2007**. Pesquisas Trimestrais do Abate de Animais, do Leite, do Couro e da Produção de Ovos de Galinha. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 fev. 2009.

45 RUPPENTHAL, J. E. **Perspectivas do setor couro do estado do Rio Grande do Sul**. 2001. 259f. Tese (Doutorado em Engenharia de produção) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis 2001.

46 MARTINS, F. M. Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerais do Estado do Paraná. 2006. 158f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

47 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE ZEBU: **O lixo virou lucro**, Uberaba-MG, Out. 2005. Disponível em: <www.paginarural.com.br/reportagens>. Acesso em: 29 Mar. 2009.

48 BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; Termal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. **Waste Management**, v. 24, p. 935-944, Sept. 2004.

49 SARAVANABHAVAN, S. et al. The three pot solution for chromium, tannins and solid wastes: Recovery and reuse technique for spent semi-chrome liquor and chrome shavings. **Journal of the society of leather technologists and chemists**, v. 88, p. 202-207, Sept./Oct., 2004.

50 OLIVEIRA, L. C. A. et al. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 344-347, Mar. 2007.

51 OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; FILHO, I. N. Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. BR PI 001538, 2004.

52 CENTRO TECNOLÓGICO DE POLÍMEROS DO SENAI: Reaproveitamento de Resíduos de couro moído. **PC World**, São Leopoldo/RS, Out. 2004. Disponível em: <www.cetepo.rs.senai.br/pesquisa_aplicada.html>. Acesso em: 29 Abr. 2008.

53 KONZEN, C. C. **Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina**. 2006. 84f. Monografia (disciplina CNM 5420)- Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Abril, 2006.

54 DIAS, J. C. et al. Electromagnetic Radiation Absorbers with Aeronautical Applications. **Revista de ciência & tecnologia**,v. 15, p. 33-42, June 2000.

55 FERREIRA, A. A. **Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo**.2007. 68f. Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, 2007.

56 PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications**. Nova Jersey, E.U.A. Noyes Publications, 1993.

57 SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Influence of colorants on the degradation and stabilization of polymers. **Química Nova,** v. 29, n. 1, p. 124 -128, Jan./Feb., 2006.

58 NAGASHIMA, H. N.; KANDA, A. Z. Análise dos processos de condução elétrica em compósitos de Poliuretano e negro de fumo. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, PR. p. 3331-3339.

59 OLIVEIRA, S. M. **Estudo de interatividade de cargas de látex para uso em material de linha viva**. 2004. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET, Curitiba, 2004.

60 KIM, J. H. et al. Characterization of Carbon Powder Produced by a Microwave-Plasma Torch at Atmospheric Pressure. **IEEE -Transactions on Plasma Science**, v. 34, n. 6, p. 2600-2605, Dec. 2006.

61 FERNANDES, M. B. et al. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features. **Chemosphere,** v. 51, p. 785-795, June 2003.

62 GOTO, A. et al. Nanostructures of pyrolytic carbon from a polyacetylene thin Film. **Carbon,** v.41, p.131-138, Jan. 2003.

63 RIBEIRO, T. **Carbono**. Disponível em: < www.tabelaperiodica.hpg.com.br>. Acesso em: 29 abr. 2008.

64 SPERLING-ISCHINSKY, K.; VEEMAN, W.S. ^{129}Xe-NMR of Carbon Black Filled Elastomers. **J.Braz.Chemical Society**, v. 10, n. 4, p. 299-306, July/Aug. 1999.

65 COMPLEXO QUÍMICO DO BNDES: negro de fumo área de operações industriais. **Informe setorial n^{o} 9**, janeiro de 1998.

66 BORRACHA ATUAL: revista destinada ao setor de Borracha. São Paulo: ASPA Editora, n. 33, março/abril. 2001.

67 MOSTAFA, A.A.; BAYOUMI, M.R.; EL-SEBAIE, M.G. Insight into the effect of CB loading on tension, compression, hardness and abrasion properties of SBR and NBR filled compounds. **Materials & Design**, v. 30, p. 1785-1791. may 2009.

68 OLIVEIRA, I. **Reciclagem de pneus através da conversão em baixa temperatura**. 2003, 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena – SP, ago. 2003.

69 LIANG, L. **Recovery and evaluation of the solid products produced by thermocatalytic decomposition of tire rubber compounds**. 2004, 148f. (thesis of degree of doctor in Philosophy) - Office of Graduate Studies of Texas A&M University. May 2004.

70 RADER, C. P. et al. Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach. **American Chemical Society**, v. 609, p. 161, 1995.

71 RIPPEL, M. M. **Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural**. 2005. 351f. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, jun. 2005.

72 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

73 WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. 2002. 116f. Dissertação (Mestrado em engenharia). Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba-PR, jan. 2002.

74 TERUYA, M.Y. **Blendas Condutoras Elétricas obtidas a partir do Látex de Seringueira *Hevea Brasiliensis* com Polianilina**. 2003. Dissertação (Mestrado em

Ciências e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

75 SILVA, G.S. **Preparacão e Caracterizacão de Mantas de Tecido Tratadas com Polianilina Condutora Recobertas com Borracha Natural**. 2007. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Presidente Prudente - SP, 2007.

76 ZUGNO, L. A.; HURLOW, E. Métodos de monitoramento para controle efetivo de microrganismos. **Buckman Laboratories International**. Memphis, TN – EUA, 2005.

77 FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. Comunicado Técnico, 53. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento,** São Carlos – SP, set. 2003.

78 SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. **Editora UNESP**, 224 pag, 1995.

79 PICCOLI, R. et al. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, PR. Nov. 2006, p. 289-300.

80 CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas.**Química Nova**, v. 28, p. 255-263, fev. 2005.

81 SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. J. Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 5717–5724, nov. 1997.

82 RAMESAN, M. T. The effects of filler content on cure and Mechanical Properties of Dichlorocarbene modified Styrene Butadiene Rubber/Carbon Black Composites. **Journal of Polymer Research**, v. 11, p. 333–340, Dec. 2004**.**

83 RODRIGUES, C. R. **Síntese, caracterização e correlações Estrutura/Propriedades de redes mistas de Polianilina/Poliuretano com arquitetura molecular pré desenhada**. 2004. 117f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná – Curitiba– PR, 2004.

84 STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E. Semiconductor crystallites: a class of large molecules. **Accounts of Chemical Research**, v.23, p.183-188, June 1990.

85 PIZA, M. A. **Blendas condutoras de colágeno e poli(o-etoxianilina) preparaçao e caracterização**. 2001. 152f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo-Instituto de Física de São Carlos – São Carlos – SP, 2001.

86 STOFFYN-EGLI, P. The identification of black carbon particles with the analytical scanning electron microscope: methods and initial results. **The Science of the Total Environment**, v. 198, p.211-223, Feb. 1997.

87 ALVES, M. R. **Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entresafra num mesmo composto**. 2004. 84f. Dissertaçao (Mestrado em Engenharia Química.) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP- Campinas -SP, 2004.

88 HOFF, C. S. **Metodologia de Análise de Dioxinas em Cinzas Obtidas da Incineração de Couro *Wet-Blue*.** 2002. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química.) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS- Porto Alegre-RS, 2002.

89 PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico: Enxofre. **Revista Química nova na escola**, São Paulo, nov. 2002. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/v16_A12.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2009.

90 GOUVEIA, P. S. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos NI: SIO2 processados na forma de filmes finos. **Química. Nova**, v. 28, p. 842-846, jun. 2005.

91 SANTOS, R. L. C.; PAREDES, R. S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Otimização da deposição de revestimentos de cobalto com alto teor de carbono. In: 2º Congresso brasileiro de p&d em petróleo & gás, 2003, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

92 WHITE S, N. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. **Chemical Geology**, v. 259, p. 240-252, Feb. 2009

93 KHAN, A. et al. Catalyst-free synthesis and luminescence of aligned ZnO nanorods. **Physica E**, v. 39, p. 258-261, June 2007.

94 KRISHNAKUMAR, V.; JOHN, X. R. FT Raman and FT–IR spectral studies of 3 MBT mercapto-1,2,4-triazole. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 709–714, June 2003.

95 SEIFERT,G.; PATZLAFF, T.; GRAENER,H. Picosecond vibrational energy transfer observed in the CH an OH stretching reion of stearic acid dimers in liquid solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 102, p. 227–240, Mar. 2002.

96 THOMPSON, W. R.; PEMBERTON, J. E. Characterization of Octadecylsilane and Stearic Acid Layers on Al_2O_3 Surfaces by Raman Spectroscopy. **Langmuir**, v. 11, p. 1720-1725, May 1995.

97 LI, L. et al. Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support. **Applied Catalysis A: General**, v. 320, p. 166–172, Mar. 2007.

98 SADEZKY, A. et. al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, p. 1731-1742, July 2005.

99 BADII, F.; HOWELL, N. K. Fish gelatin: Structure, gelling properties and interaction with egg albumen proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 630-640, June 2005.

100 JASTRZEBSKA, M. Hydration of glutaraldehyde-fixed pericardium tissue: Raman spectroscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.34, p.424-431, June 2003.

101 HEALEY, A.M.; HENDRA, P.J.; WEST, Y.D. A Fourier-transform Raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber Source. **Polymer,** v. 37, p. 4009-4024, Sept. 1996.

102 GUSSEM, K. D. et al. Raman spectroscopic monitoring of Lactarius latex. **Phytochemistry**, v. 67, p. 2580-2589, Oct. 2006.

103 NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectra of *cis*-1,4-polyisoprene. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 29, p. 17–26, Jan. 2004.

104 LIN-VIEN, D. et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. San Diego, California: Academic Press, 1991.

105 LAMBERT, J.B. et al. **Organic Structural Spectroscopy**. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall, 1998.

106 JACKSON, K. D. O. et al. Fourier Transform Raman spectroscopy of elastomers: an overview. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** v. 46, p. 217-226, 1990.

107 HENDRA, P.J.; JACKSON, K.D.O. Applications of Raman spectroscopy to the analysis of natural rubber. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 50, p. 1987-1997, Oct. 1994.

108 DENG, H. et al. Dependence of the Raman Signature of Genomic *B*-DNA on Nucleotide Base Sequence. **Biopolymers,** v.50, p. 656-666, Nov. 1999.

109 RUIZ-CHICA, J. et al. Fourier Transform Raman Study of the Structural Specificities on the Interaction between DNA and Biogenic Polyamines.**Biophysical Journal**, v.80, p.443-454, Jan. 2001.

110 CAMPOS, K.R. **Caracterização óptica e estrutural de filmes altomontados de POMA/PPV**. 2008. 131f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia - MG, 2008.

111 ZHOU, X-W.; ZHU, Y-F.; LIANG, J. Preparation and properties of powder styrene–butadiene rubber composites filled with carbon black and carbon nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 456-464, Mar. 2007.

112 SILVA, J. E. P; TEMPERINI, M, L.A; TORRESI, S. I. C. Characterization of conducting polyaniline blends by Resonance Raman Spectroscopy. ***J. Braz. Chem. Soc***, v.16, p. 322-327. 2005.

113 ELIAS, H-G. **Macromolecules: synthesis, materials and technology.** USA: Plenum Publishing Corporation, v. 1 e 2, 1984.

114 PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. Luminescence of Europium(III) and Manganese(II) in Barium and Zinc Orthosilicate, **American Chemical Society**, v.13. p.21-27, Sep 2000.

115 RAI, A. K. et al. FT-IR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptobenzothiazole. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** v. 63, p. 483-490, Feb. 2006.

116 HOCH, M.; BANDARA, A. Determination of the adsorption process of tributyltin (TBT) and monobutyltin (MBT) onto kaolinite surface using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 253, p. 117-124, Feb. 2005.

117 ZHU, S. et al. Interaction of the Acid Soap of Triethanolamine Stearate and Stearic Acid with Water. **Journal of Physical Chemistry B,** v.111, p.1016-1024, Feb. 2007.

118 SEIFERT, G.; PATZLAFF, T.; GRAENER, H. Picosecond vibrational energy transfer observed in the CH and OH stretching region of stearic acid dimers in liquid solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 102, p. 227-240, Jan. 2003.

119 SONG, Y.P. et al. Fourier Transform Infrared Studies of Molecular Ordering and Interactions in Langmuir-Blodgett Films Containing Nitrostilbene and Stearic Acid. **Langmuir,** v. 8, p. 257-261, Jan. 1992.

120 SUTANTO, P. et al. EPDM Rubber Reclaim from Devulcanized EPDM. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.5948–5957, July 2006.

121 MERRILL, R. A.; BARTICK, E. G.; TAYLOR III, J. H. Forensic discrimination of photocopy and printer toners. I. The development of an infrared spectral library. **Anal Bioanal Chem**, v.376, p.1272–1278, June 2003.

122 LEHMANN, J. et al. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil:Application to black carbon particles. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, Feb. 2005.

123 S H A O, Y. Chemical analysis of leather: Centre for Textile Technologies (Group CTT). **Woodhead Publishing**, p. 546-559, 2005.

124 PUICĂ, N. M.; PUI, A.; FLORESCU, M**.** FT-IR-Spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather**. European Journal of Science and Theology,** v. 2, n. 4, p. 49-53, Dec. 2006.

125 PEÑA, J. M. et al. Factors affecting the adsorption of stabilisers on to carbon black (flow micro-calorimetry studies). **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 4443-4457, Jan. 2001.

126 MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H. The heterogeneous reaction between soot and NO2 at elevated temperature. **Carbon**, v. 44, p. 546-559, Sept. 2005.

127 NGUYEN, B.T. et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil **Biogeochemistry**, v. 92, p. 163-176, jan. 2009.

128 SIONKOWSKA, A.; The infuence of UV light on collagen/poly(ethylene glycol) blends. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, England, v. 91, n.2, p. 305-312, 2006.

129 DAKAD, M. et al. Diesel soot oxidation on titaniasupported ruthenia catalysts. **Current Science**, v. 92, p. 1125-1128, Apri. 2007.

130 MARTINS, M. A. et al. Estudo térmico da borracha natural de diferentes clones da série IAC (Instituto Agrícola de Campinas). 8º Congresso brasileiro de polímeros, 2005, Águas de Lindóia. **Anais**, Águas de Lindóia-SP. 2005, p. 868-869.

131 KOZLOWSKI, R. et al. Flammability and Flame retardancy of leather. **Wojska Polskiego**. Poznan, Poland, 1989. p. 01-09.

132 VIEIRA, A.J.S.C; Guia de laboratório de química orgânica. **Departamento de química orgânica fundamental e bioquímica da FCT-UNL**. Lisboa, 2002/2003.

133 SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; BRETAS, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. **Polímeros**. v.16, p. 46-52. 2006.

134 RAMOS, M. C**.** et al. Decomposição térmica de resíduos de couros curtidos ao cromo (III) – influência da granulometria. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 20-26, dez. 2007.

135 MARTINS, A. F. et al. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. **Polímeros**, v. 12, n. 3, p. 147-152, 2002.

136 LEYVA, M. E. et al. Mistura PAni.DBSA/SBS Obtida por Polimerização "In Situ": Propriedades Elétrica, Dielétrica e Dinâmico-Mecânica**. Polímeros**, v.12, n.3, p.197-205, 2002.

137 ZHOU, X-W.; ZHU, Y-F.; LIANG, J. Preparation and properties of powder styrene–butadiene rubber composites filled with carbon black and carbon nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 456-464, Mar. 2007.

138 ODLYHA, M. Characterisation of leather samples by Non-invasive dielectric and thermomechanical techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 587-600, 2000.

139 TSAGAROPOULOS, G.; EISENBERG, A. Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers. **Macromolecules**,v. 28, p. 6067-6077, Aug. 1995.

140 CASADO, R. M. et al. Polymer encapsulation of surface-modified carbon blacks using surfactant-free emulsion polymerization. **Polymer**, v. 48, p. 2554-2563, Apr. 2007.

141 FARIA, R.; DUNCAN, J. C.; BRERETON, R. G. Dynamic mechanical analysis and chemometrics for polymer identification. **Polymer Testing**, v. 26, p. 402-412, May 2007.

142 LU, L. et al. Reinforcement of styrene–butadiene–styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing. **Carbon**, v. 45, p. 2621–2627, Aug. 2007

143 PAROLI, R. M.; PENN, J. Measuring the glass transition temperature of EPDM roofing materials: Comparison of DMA TMA and DSC techniques. **American Society for Testing and Materials,** Philadelphia, p. 269 -276, 1994.

144 TABOADA, O. M.; CARVALHO, R.; SOBRAL, P. J. Dynamic mechanical analysis: applications in edible film technology. **Química Nova**, v. 31, p. 384-393, 2008.