

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO MESQUITA FILHO”**

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

Elton Aparecido Prado dos Reis

**Compósitos preparados a partir de resíduo industrial de couro com
elastômeros termoplásticos obtidos através de blendas de polietileno de
baixa densidade e borracha natural**

PRESIDENTE PRUDENTE
2014

Elton Aparecido Prado dos Reis

Compósitos preparados a partir de resíduo industrial de couro com elastômeros termoplásticos obtidos através de blendas de polietileno de baixa densidade e borracha natural

Tese apresentada como requisito para a 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
2014

Reis, Elton Aparecido Prado dos.

Compósitos preparados a partir de residuo industrial de couro com elastômeros termoplásticos obtidos através de blendas de polietileno de baixa densidade e borracha natural / Elton Aparecido Prado dos Reis, 2014

165 f. : il.

Orientador: Aldo Eloizo Job

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014.

1. Elastômero termoplástico. 2. Compósito. 3. Reaproveitamento de residuo. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia-Presidente Prudente - SP. II. Título.

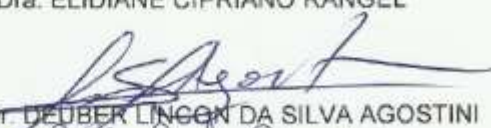
**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE PRESIDENTE PRUDENTE.**

Aos 08 dias do mês de agosto de 2014, às 14:00 horas, na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB, do Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. CLODOALDO SARON, do(a) Escola de Engenharia de Lorena / Universidade de São Paulo, Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL, do(a) Campus Experimental / Sorocaba, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI, do(a) Departamento de Química, Física e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profª Drª MARIA ODILA HILARIO CIOFFI do(a) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / Universidade Estadual Paulista, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS, intitulado "COMPÓSITOS PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE COURO COM ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS OBTIDOS ATRAVÉS DE BLENIDAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E BORRACHA NATURAL". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB


Prof. Dr. CLODOALDO SARON


Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI


Profa. Dra. MARIA ODILA HILARIO CIOFFI

Dedico este trabalho a meu querido avô, Manoel José dos Reis (in memoriam), que provou que o respeito de um homem não se dá pelos títulos que possui, mas sim pelo respeito e amor que ele tem com sua família. Por isso esse é o homem que mais respeitarei ao longo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, que me trilhou por caminhos que eu desconhecia e hoje me propicia com conquistas que provam que sonhos podem se tornar realidade.

- Aos meus pais, Maria Pires do Prado Reis e José Aparecido dos Reis, minhas irmãs, Lidiane do Prado Reis e Leticia do Prado Reis, minha namorada, Luciani Cruz de Oliveira, e toda minha família, que sempre me auxiliaram e torceram por mim para a realização deste sonho.

- Agradeço novamente a minha irmã Lidiane do Prado Reis, bibliotecária, pelo auxílio na normatização desta tese.

- Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, pela orientação, amizade e confiança que sempre teve em mim.

- Ao engenheiro químico, Dr. Eduardo Roque Budemberg, pelo grande apoio no desenvolvimento deste trabalho, sem o qual não teria conseguido.

- Ao Professor Dr. Sandro Donnini Mancini pela grande contribuição prestada no exame de qualificação deste trabalho.

- Aos Professores Drs. que compuseram a banca examinadora de defesa pela grade contribuição prestada pela melhoria deste trabalho.

- Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela liberação da utilização das instalações da EMBRAPA-Instrumentação.

- Ao Dr. José Manoel Marconcini, pela liberação de utilização dos equipamentos do Laboratório de Nanotecnologia para o Agronegócio – LNNA, pertencente a EMBRAPA-Instrumentação e também pela orientação referente à metodologia de preparação de amostras.

- A Dr. Maria Alice Martins pela liberação de utilização dos equipamentos do laboratório de processamento de borrachas pertencente a EMBRAPA-Instrumentação.

- Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino e seu aluno João Domingos, pela colaboração nas medidas de Espectroscopia Raman.

- A Prof. Dra. Ana Maria Osório Araya Balan, ao Prof. Dr. Carlos Tello e ao aluno João, pela colaboração nas medidas de microscopia óptica.

- *A técnica de laboratório Alice Raabe, da EMBRAPA-Instrumentação, pelo grande auxílio prestado na utilização do equipamento Reômetro de Torque Haake.*
- *A microscopista Viviane Faria Soares, da EMBRAPA-Instrumentação, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.*
- *Prof. Sebastião Roberto de Andrade, Diretor da Escola Senai de Presidente Prudente, pela liberação para utilização do laboratório de ensaios físicos.*
- *Ao meu amigo Marcos Ruiz, pelo grande auxílio na realização de diversas técnicas de caracterização.*
- *Ao Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS) pela disponibilização da linha SAXS 1, possibilitando a realização da caracterização por meio desta técnica.*
- *Ao técnico Mateus Borba Cardoso, do LNLS, pela orientação e auxílio na realização das análises de SAXS.*
- *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.*
- *A empresa DLP pelo fornecimento da borracha natural.*
- *A empresa Valimplast pelo fornecimento do polietileno de baixa densidade.*
- *Aos curtumes Vitapelli e Touro pelo fornecimento do resíduo de couro.*
- *Aos meus amigos de trabalho, Renivaldo José dos Santos, Deuber Lincon da Silva Agostini, Flavinho Camargo Cabrera, Guilherme Dognani, Alexandre Fioravante Siqueira, Giovanni Barrera, Nelissa Gonçalves Garcia e Maiza Ozorio pelos risos nos momentos de alegria e o companheirismo nos momentos de tristeza.*
- *Aos demais colegas pelo apoio.*
- *A FAPESP pela bolsa de doutorado concedida.*

*“Por não saber que era impossível,
ele foi lá e fez.”*

Jean Cocteau

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de compósitos poliméricos através da mistura de resíduo de couro (RC), a ser utilizado como carga, com elastômeros termoplásticos obtidos por meio da compatibilização de polietileno de baixa densidade (PEBD) com borracha natural (BN) obtida a partir do látex de seringueira (clone de *Hevea Brasiliensis*), juntamente com agentes de cura, visando à vulcanização da BN, para que desta forma se obtivesse melhores propriedades do material. As amostras foram produzidas em um Reômetro de Torque HAAKE, utilizando rotores tipo *roller*. Após o processo de reometria, as amostras foram termoprensadas para que ocorresse a vulcanização da fase elastomérica e moldagem dos corpos de prova. Os TPEs e os compósitos foram caracterizados por meio de análises mecânicas, morfológicas, estruturais e térmicas. Diante dos resultados obtidos, pretende-se direcionar o novo material para aplicações tecnológicas a fim de ser utilizado na fabricação peças de automóveis, engrenagens, entre outros. Com este novo material visa-se também direcionar uma aplicação ao resíduo de couro bovino, que é um material abundante e indesejável gerado na industrialização do couro, que pode causar sérios danos ambientais devido ao cromo presente em sua estrutura.

ABSTRACT

This work aimed at the development of polymer composites by mixing leather waste (RC), to be used as filler, with thermoplastic elastomers obtained by the compatibility of low density polyethylene (LDPE) with natural rubber (NR) obtained latex from the rubber tree (*Hevea brasiliensis* clone), together with curing agents, vulcanizing order to BN, for which thereby obtain the best properties of the material. The samples were produced on a HAAKE torque rheometer using roller type rotors. After the process of rheometer, samples were pressed to occur term vulcanization of the elastomeric phase and molding of specimens. The TPEs and composites were characterized by means of mechanical, morphological, structural and thermal analysis. Based on these results, we intend to drive new material for technological applications to be used in manufacturing automobile parts, gears, among others. With this new material also pretends to direct an application to the residue of bovine leather, which is an abundant and undesirable material generated in the manufacturing of leather, which can cause serious environmental damage due to the chromium present in its structure.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura química do Poli(cis-1,4-isopreno).....	8
Figura 02: Representação esquemática do polietileno de baixa densidade.....	10
Figura 03: Borracha natural tipo crepe claro brasileiro após o processo de crepagem.....	18
Figura 04: Imagens, em tamanho real, dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando a frequência de (a) 20 rpm e (b) 80 rpm para mistura dos materiais constituintes.....	22
Figura 05: Imagens, em tamanho real, dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções de PEBD/BN e 25% em massa de resíduo de couro, utilizando a frequência de (a) 20 rpm e (b) 80 rpm para mistura dos materiais constituintes.....	23
Figura 06: Imagens dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN variando-se o percentual em massa de resíduo de couro em 12,5%, 25% e 50%, utilizando a frequência de 80 rpm para mistura dos materiais constituintes.....	23
Figura 07: Dobrômetro utilizado para realização da técnica de resistência à dobra.....	25
Figura 08: Penetrômetro utilizado para realização da técnica de determinação de absorção d'água.....	27
Figura 09: Permeabilímetro utilizado para realização da técnica de permeabilidade ao vapor de água.....	28
Figura 10: Curva reométrica do polietileno de baixa densidade feita na isoterma de 126°C.....	38
Figura 11: Curva reométrica da borracha natural feita na isoterma de 126°C.....	39
Figura 12: Curva reométrica da borracha natural feita na isoterma de 150°C.....	40
Figura 13: Ensaio de tração do couro <i>wet-blue</i> , do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.....	40
Figura 14: Ensaio de tração dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.....	42
Figura 15: Ensaio de tração dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.....	43
Figura 16: Ensaio de tração do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.....	44
Figura 17: Valores de (a) resistência à tração e (b) alongamento na ruptura do PEBD, BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.....	45
Figura 18: Valores de (a) resistência à tração e (b) alongamento na ruptura dos compósitos PEBD/BN-25 produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.....	47

Figura 19: Valores de (a) resistência à tração e (b) alongamento na ruptura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.	49
Figura 20: Valores do módulo de elasticidade do PEBD, BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.	50
Figura 21: Valores do módulo de elasticidade do PEBD, BN e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.	51
Figura 22: Valores do módulo de elasticidade do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.	52
Figura 23: Ensaio de tração dos compósitos 50/50-25 produzidos utilizando diferentes frequências de rotação para processo de mistura dos materiais.	52
Figura 24: Ensaio de resistência à abrasão do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.	53
Figura 25: Ensaio de resistência a abrasão dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.	55
Figura 26: Ensaio de resistência à abrasão do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.	57
Figura 27: Valores de água de absorção dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.	61
Figura 28: Valores de água de absorção dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.	62
Figura 29: Permeabilidade ao vapor d'água dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.	63
Figura 30: Permeabilidade ao vapor d'água dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.	64
Figura 31: Permeabilidade ao vapor d'água do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.	65
Figura 32: Valor percentual de aumento de peso do (a) BN e do (b) PEBD.	66
Figura 33: Valor percentual de aumento de peso dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.	68
Figura 34: Valor percentual de aumento de peso dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.	69

Figura 35: Valor percentual de aumento de peso do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.	70
Figura 36: Microscopia óptica do couro <i>wet-blue</i> com ampliação de (a)50x e (b)100x.....	71
Figura 37: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X da borracha natural vulcanizada.	72
Figura 38: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do PEBD.	73
Figura 39: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X (d) do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 10/90.	73
Figura 40: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 30/70.	74
Figura 41: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50.	74
Figura 42: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 70/30.	74
Figura 43: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 90/10.	74
Figura 44: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 10/90 – 25.....	75
Figura 45: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 30/70 – 25.....	75
Figura 46: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 50/50 – 25.....	75
Figura 47: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 70/30 – 25.....	75
Figura 48: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 90/10 – 25.....	76
Figura 49: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X dos compósitos PEBD/BN - RC produzido na proporção (I)50/50 – 12,5 e (II)50/50 - 50.....	76
Figura 50: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície da borracha natural.	80
Figura 51: Espectros de EDS da superfície da borracha natural (a) sem e (b) com tingimento com tetróxido de ósmio.	81
Figura 52: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do couro <i>wet-blue</i>	85
Figura 53: Espectros de EDS da superfície do couro <i>wet-blue</i>	86

Figura 54: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.	89
Figura 55: Espectros de EDS da superfície do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.	90
Figura 56: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-12,5.	93
Figura 57: Espectros de EDS da superfície do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-12,5.	93
Figura 58: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-25.	96
Figura 59: Espectros de EDS da superfície do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-25.	97
Figura 60: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-50.	100
Figura 61: Espectros de EDS da superfície do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-50.	100
Figura 62: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.	104
Figura 63: Espectro de EDS da região de fratura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.	105
Figura 64: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-12,5.	109
Figura 65: Espectro de EDS da região de fratura do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-12,5.	109
Figura 66: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-25.	112
Figura 67: Espectro de EDS da região de fratura do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-25.	113
Figura 68: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-50.	116
Figura 69: Espectro de EDS da região de fratura do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-50.	116
Figura 70: Espectros de FT-IR do couro <i>wet-blue</i> , do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.	118
Figura 71: Espectros de FT-IR dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.	119

Figura 72: Espectros de FT-IR dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	120
Figura 73: Espectros de FT-IR do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.....	121
Figura 74: Espectros de espalhamento Raman do couro <i>wet-blue</i> , do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.....	121
Figura 75: Espectros de espalhamento Raman dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.....	122
Figura 76: Espectros de espalhamento Raman dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	123
Figura 77: Espectros de espalhamento Raman do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.....	124
Figura 78: Difratoformas de Raio-X do couro <i>wet-blue</i> , do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.....	125
Figura 79: Difratoformas de Raio-X dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.....	126
Figura 80: Difratoformas de Raio-X dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	127
Figura 81: Difratoformas de Raio-X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.....	128
Figura 82: Curvas de SAXS da borracha, do couro <i>wet-blue</i> natural e do polietileno de baixa densidade.....	128
Figura 83: Curvas de SAXS dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90.....	129
Figura 84: Curvas de SAXS dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	130
Figura 85: Curvas de DSC do couro <i>wet-blue</i> , do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.....	131
Figura 86: Curvas de DSC dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.....	132
Figura 87: Curvas de DSC dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c)	

50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	133
Figura 88: Curvas de DSC do elastômero termoplástico PEBD/BN (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na relação PEBD/BN de 50/50 variando-se o percentual em (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.....	134
Figura 89: Valores de cristalinidade (X_c) dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90.....	135
Figura 90: Valores de cristalinidade (X_c) dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	135
Figura 91: Valores de cristalinidade (X_c) do elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na relação PEBD/BN de 50/50 variando-se o percentual em 12,5%, 25% e 50% de RC.....	136
Figura 92: Curvas de (a) TG e (b) DTG do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.....	138
Figura 93: Curvas de(a) TG e (b) DTG dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções.....	140
Figura 94: Curvas de (a) TG e (b) DTG dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.....	142
Figura 95: Curvas de (a) TG e (b) DTG do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.....	144
Figura 96: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pela borracha natural na técnica de análise termogravimétrica.....	145
Figura 97: Espectro extraído correspondente à temperatura de 348°C da imagem 3D da borracha natural.....	146
Figura 98: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo polietileno de baixa densidade na técnica de análise termogravimétrica.....	146
Figura 99: Espectro extraído correspondente à temperatura de 446°C da imagem 3D do polietileno de baixa densidade.....	147
Figura 100: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 na técnica de análise termogravimétrica.....	148
Figura 101: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito PEBD/BN-RC 50/50-12,5 na técnica de análise termogravimétrica.....	148
Figura 102: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito PEBD/BN-RC 50/50-25 na técnica de análise termogravimétrica.....	149
Figura 103: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito PEBD/BN-RC 50/50-50 na técnica de análise termogravimétrica.....	149

Figura 104: Espectro extraído correspondente à temperatura de 348°C da imagem 3D do elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC 50/50-12,5; 50/50-25; 50/50-50.....	150
Figura 105: Espectro extraído correspondente à temperatura de 446°C da imagem 3D do elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC 50/50-12,5; 50/50-25; 50/50-50.....	150
Figura 106: Curvas de E' do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.....	151
Figura 107: Curvas de $\tan \delta$ do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.....	153
Figura 108: Imagens dos compósitos 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50 após a realização da metodologia de colagem.	156
Figura 109: Estudo de colagem do compósito 50/50-12,5	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Formulação, em phr, do sistema de vulcanização utilizado.	19
Tabela 02: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.....	58
Tabela 03: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do PEBD, da BN e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.	59
Tabela 04: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.....	60
Tabela 05: Valores de perda de massa dos elastômeros termoplásticos nos intervalos de 270 a 440°C e 320 a 500°C.	141
Tabela 06: Valores de perda de massa dos compósitos nos intervalos de 270 a 440°C e 320 a 500°C.	143
Tabela 07: Valores de concentração de cromo, em mg.L ⁻¹ , dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50%.....	155
Tabela 08: Limites especificados para o cromo III	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – água de absorção

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR – *attenuated total reflection* (reflexão total atenuada)

BN – borracha natural

BR – *butadiene rubber*

CBS – N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida

DCP – peróxido de dicumila

DIN – Deutsches Institut für Normung

DSC – calorimetria exploratória diferencial

EDS – *energy dispersive spectroscopy* (espectroscopia de energia dispersiva de raio-X)

EPDM – *ethylene propylene diene monomer*

FT-IR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HDPE – *high density polyethylene*

MA – anidrido maleico

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MO – microscopia óptica

NBR – norma brasileira

NR – *nitrile rubber*

PEBD – polietileno de baixa densidade

phr - *parts of hundred of rubber*

RC – resíduo de couro

rpm – revoluções por minuto

SAXS - *Small-angle X-ray scattering* (Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo)

SBR – *styrene butadiene rubber*

TMTD – Dissulfeto de tetrametiltiuram

TG – análise termogravimétrica

TG/FT-IR – análise termogravimétrica acoplada com espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

TPE – elastômero termoplástico

TPV – elastômero termoplástico vulcanizado

ZnO – Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Polímeros.....	5
2.2 Borracha Natural	6
2.2.1 Clone RRIM 600	8
2.3 Polietileno.....	8
2.4 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	9
2.5 Couro Bovino	11
2.6 Elastômero Termoplástico.....	11
2.7 Óxido de Zinco (ZnO).....	14
2.8 Ácido Esteárico	15
2.9 Sílica Amorfa	15
2.10 N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida (CBS)	16
2.11 Dissulfeto de Tetrametiltiuram (TMTD).....	16
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	18
3.1 Borracha Natural	18
3.2 Polietileno de Baixa Densidade.....	19
3.3 Agentes de Vulcanização	19
3.4 Resíduo de Couro	19
3.5 Método de Preparação	19
3.6 Métodos de Caracterização	24
3.6.1 Análise Reométrica.....	24
3.6.2 Ensaio de Tração.....	24
3.6.3 Ensaio de Resistência à Abrasão.....	25
3.6.4 Ensaio de Resistência à Dobra	25
3.6.5 Determinação de Absorção D'água	26
3.6.6 Permeabilidade ao Vapor de Água.....	27
3.6.7 Teste Padrão para Absorção de Água	29
3.6.8 Microscopia Óptica.....	30
3.6.9 Microscopia Eletrônica de Varredura	30
3.6.10 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	32
3.6.11 Espectroscopia Raman	32
3.6.12 Difração de Raio-X	32
3.6.13 Espalhamento de Raio-X a baixo ângulo	32
3.6.14 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	33
3.6.15 Análise Termogravimétrica.....	33
3.6.16 TG/FT-IR Acoplados.....	34
3.6.17 Análise Dinâmico-Mecânica.....	34
3.6.18 Estudo de Lixiviação.....	35
3.6.19 Estudo de Colagem	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38

4.1	Análise Reométrica	38
4.2	Ensaio de Resistência à Tração	40
4.3	Resistência à Abrasão	53
4.4	Resistência à Dobra	58
4.5	Determinação de Absorção d'água.....	60
4.6	Permeabilidade ao Vapor d'água	63
4.7	Teste Padrão para Absorção de Água.....	66
4.8	Análise Morfológica.....	71
4.8.1	Microscopia Óptica	71
4.8.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	77
4.9	Análises Estruturais	117
4.9.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR	117
4.9.2	Espectroscopia Raman	121
4.9.3	Difração de Raio-X	124
4.9.4	Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo	128
4.10	Análises Térmicas	131
4.10.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	131
4.10.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	137
4.10.3	TG/FT-IR acoplados	144
4.10.4	Análise Dinâmico-mecânica (DMA)	151
4.11	Estudo de Lixiviação	154
4.12	Estudo de Colagem.....	155
5	CONCLUSÃO	157
6	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	158
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

1. INTRODUÇÃO

O grande crescimento da sociedade atual, juntamente com seus novos hábitos de consumo, utilizando produtos descartáveis, causa sérios impactos ao meio ambiente. Isto causa a geração de grandes quantidades de resíduos, onde muitos destes não são passíveis de reprocesso, sendo assim descartados em aterros sanitários ou terrenos baldios, contaminando rios, entupindo dutos de drenagem de águas, causando assim inundações, entre muitos outros problemas.

Diante deste fato, diversos centros de pesquisa em âmbito mundial buscam formas de minimizar os impactos causados por este problema atual. Destacam pesquisas que visam **a)** o aprimoramento dos materiais utilizados, de modo que estes possuam um processo de degradação mais acelerado, **b)** o desenvolvimento de novos materiais que sejam passíveis de reprocesso e desta forma possam ser novamente utilizados na fabricação de artefatos e **c)** a utilização dos resíduos, em especial os que não são passíveis de reprocesso, como matérias primas para fabricação de novos materiais, tais como na fabricação de compósitos, onde estes são utilizados como cargas não reforçantes [1].

Entre os resíduos gerados pela sociedade atual destaca-se o resíduo sólido oriundo do processo de beneficiamento do couro, denominado pó de rebaixadeira. O pó de rebaixadeira é um subproduto gerado após o curtimento da pele bovina com sulfato básico de cromo trivalente (Cr^{3+}), no qual a manta curtida, por não apresentar regularidade em sua superfície, é desbastada acarretando na produção do resíduo [2].

O pó de rebaixadeira é atualmente uma grande fonte de preocupação a nível comercial e ambiental, pois de acordo com a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), são gerados cerca de 225 kg de pó de rebaixadeira por tonelada de couro *wet-blue*, sendo que de 3 a 4% em massa desta quantidade corresponde ao teor de Cr^{3+} . Em relação à quantidade de couro produzida, segundo dados divulgados pelo Ministério do

Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), as vendas externas do produto somaram 85 mil toneladas nos dois primeiros meses do ano.

Por se tratar de um resíduo sólido deve obedecer ao Art. 51 a 55 do Decreto 8468/76 com redação dada pelo Decreto 15425/80 que especifica a destinação final adequada para o mesmo [3]. Este resíduo se torna um sério problema financeiro aos donos de curtumes, pois como não possui aplicabilidade, tem de ser descartado em lugares próprios, acarretando em gastos adicionais.

Devido à destinação inadequada, juntamente com fatores ambientais, tais como calor, umidade, pH, agentes oxidantes e tempo prolongado de exposição, pode-se ocorrer a oxidação do Cr^{3+} para cromo hexavalente (Cr^{6+}), um metal que apresenta baixa biodegradabilidade e pode contaminar rios e solos. Ao ser absorvido, o cromo hexavalente se acumula no organismo do ser vivo podendo causar sérias doenças, entre elas o câncer [4].

O Cr^{6+} possui forte capacidade de penetração na pele, desta forma, uma vez em contato com este, haverá um alto risco de contaminação, por este material ser mutagênico e carcinogênico. Segundo a CERCLA – *The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability (1997)*, o cromo hexavalente é classificado como a 16ª substância mais perigosa (tóxica) existente e o pó de rebaixadeira é classificado, segundo a ABNT/NBR-10.004, como resíduo perigoso classe I [5].

Entre os estudos realizados para a minimização dos impactos causados pelo pó de rebaixadeira, verificou-se que devido a sua estrutura fibrilar, o resíduo de couro possivelmente poderá ser utilizado como carga para fabricação de compósitos. Diante de tal fato, no presente trabalho, foi realizado o estudo do uso deste resíduo para fabricação de compósitos poliméricos utilizando como matriz o material denominado elastômero termoplástico.

Elastômero termoplástico (TPE) é o nome dado ao material produzido pela copolimerização ou mistura (blendas) de dois ou mais materiais poliméricos. Um dos materiais

desenvolve a fase cristalina e o outro desenvolve a fase amorfa, a qual contribui para o comportamento borrachoso do produto final [6, 7].

Os TPEs são moldados ou extrudados em equipamentos padrões para o processamento de plásticos em ciclos consideravelmente curtos em relação a aqueles requeridos para a moldagem por compressão ou transferência de borrachas convencionais.

Os elastômeros termoplásticos apresentam grandes vantagens quando comparados aos termorrígidos convencionais, obtidos a partir de vulcanização, pois são de mais fácil processamento e maior rapidez de obtenção. Destaca-se também o fato de este material possibilitar a reciclagem por fusão de seus rejeitos, menor custo de energia para o processamento e a disponibilidade de padrões, fato não observado nos termorrígidos [6].

Diante dos sérios problemas relacionados ao resíduo de couro (*pó de rebaixadeira*) e das características apresentadas por elastômeros termoplásticos, foi observado que a produção de compósitos com esses materiais, além da obtenção de um material de importância tecnológica, resolveria um sério problema ambiental. Assim foram desenvolvidos compósitos, em diferentes proporções em massa, através da mistura de resíduo de couro com elastômeros termoplásticos obtidos por meio da compatibilização do polietileno de baixa densidade com borracha natural.

Com a criação deste novo material poderá substituir os elastômeros termoplásticos convencionais em algumas das aplicações cativas do TPE, tais como na fabricação de amortecedores, engrenagens, cilindros, jaquetas de cabos, entre outros, propiciando o barateamento destes artefatos.

Também destaca-se o direcionamento ao resíduo de couro, que por sua vez é gerado em grandes quantidades pelos curtumes, não possui aplicabilidade e pode trazer sérios riscos ao meio ambiente devido ao cromo utilizado em seu beneficiamento.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar compósitos, em diferentes proporções em massa, utilizando como matriz blendas de PEBD e BN e como carga o resíduo industrial de couro oriundo do processo de curtimento do couro bovino. Com o desenvolvimento desse novo material visa-se direcionar uma aplicabilidade ao resíduo de couro bovino, o qual é descartado em grandes quantidades em aterros sanitários industriais, podendo vir a causar sérios danos ambientais devido ao cromo presente em sua estrutura.

Destaca-se também a possibilidade de agregação de valores comerciais a esse resíduo, possibilitando ao setor coureiro a sua utilização no processo denominado *logística reserva*, onde o mesmo, depois de fabricado o compósito, poderá ser utilizado como matéria prima na fabricação de novos artefatos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros

Denominam-se polímeros as moléculas muito grandes formadas por unidades moleculares que se repetem, denominadas monômeros. A reação pela qual os monômeros se unem para formar o polímero recebe o nome de polimerização [8, 9].

Existe um grande número de polímeros naturais, estes possuem propriedades físicas e químicas muito distintas em comparação aos demais materiais sintéticos, geralmente formados por moléculas simples. Sendo assim, dentre várias qualidades, são normalmente muito resistentes a ruptura e ao desgaste, elásticos e resistentes à ação dos agentes atmosféricos. Tais propriedades, juntamente com a fácil obtenção, despertaram grande interesse industrial e hoje polímeros naturais são usados na fabricação de diversos tipos de materiais.

Polímeros são classificados em termoplásticos, elastômeros e termorrígidos. O nome termoplástico é dado aos polímeros de estrutura unidimensional de elevadas massas molares e, geralmente, são rígidos à temperatura ambiente, embora se tornem moles e flexíveis em altas temperaturas [10].

Elastômeros são polímeros que possuem emaranhamento das cadeias lineares que pode mudar a sua forma, a baixa tensão, sem elevação de temperatura, porém recupera a forma primitiva ao se retirar a tensão, ou seja, apresenta comportamento borrachoso e pode ser estirado sem se romper até um comprimento muito superior a seu comprimento inicial [11].

Por fim, termorrígido é o nome dado aos polímeros de estrutura tridimensional que, sob altas temperaturas, formam moléculas rígidas de peso molecular moderado e produzem substâncias duras, que posteriormente, mesmo com aquecimento, não podem ser reprocessados [11].

É importante citar que, de acordo com a reação que os origina, polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos distintos, os polímeros de condensação e os polímeros de

adição. Polímeros de condensação são formados sem a necessidade de um iniciador de reação, sendo que após sua formação, liberam pequenas moléculas como a água.

Polímeros de adição são formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas, sendo necessário um iniciador de reação para a formação de um ponto reativo entre os monômeros. Estes são obtidos a partir de monômeros que contêm uma ou várias duplas ligações, dentre estes está a borracha natural.

Os resultados da polimerização de adição, onde há presença de uma só classe de monômeros, implicam na geração de polímeros denominados homopolímeros, todavia se a polimerização ocorre na presença de dois ou mais tipos de monômeros distintos, obtêm-se polímeros denominados copolímeros [9].

2.2 Borracha Natural

As propriedades da borracha natural foram descobertas no início do século XVI, quando espanhóis que sucederam Colombo observaram os índios americanos brincando com uma bola branca que saltava. Até então não havia sido descoberto nenhum material que reunisse as propriedades de flexibilidade e impermeabilidade, fato que despertou grande interesse industrial [12].

O extrativismo da borracha se desenvolveu inicialmente na Amazônia. Muitas pessoas vieram para o Brasil usufruir deste material, o que ocasionou no surgimento das cidades de Manaus e Belém.

O Brasil, nas últimas décadas do século XIX até a primeira metade do século XX, foi o maior exportador de borracha natural do mundo. Entretanto, hoje são importados cerca de dois terços do montante que consome da Malásia, Tailândia e Indonésia, que são os países de maior produção de borracha natural da atualidade, respondendo por cerca de 90% da produção mundial. Mas, o interesse pela produção de borracha natural está sendo recuperado pelo Brasil,

sendo que a produção nacional está concentrada nos estados de São Paulo (34%), Mato Grosso (29%) e Bahia (15%) [13]. Numerosas espécies botânicas produzem borracha natural. Entretanto, a única espécie que gera borracha de alta qualidade e em condições econômicas é a *Hevea brasiliensis* [14].

A primeira fábrica de produtos de borracha surgiu em Paris, em 1803, e produzia ligas elásticas e suspensórios, mas estes produtos possuíam uma grande desvantagem, a goma era pegajosa à temperatura ambiente, e à medida que a temperatura aumentava ela se tornava mais mole e pegajosa, no rigor do frio ficava dura e rígida [15].

Tal problema foi solucionado após a descoberta de Charles Goodyear, no ano de 1839. Ele notou que depois de utilizar uma mistura de enxofre e borracha crua em alta temperatura se originava um material de maior elasticidade, resistência e durabilidade, este processo recebeu o nome de vulcanização [13, 16].

A borracha natural, entre os produtos naturais, tem características próprias, exhibe elasticidade [10], plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos [17]. Contudo, em altas temperaturas, a borracha perde suas propriedades, se tornando em um material pegajoso.

A borracha sintética obtida do petróleo possui quase a mesma composição química da borracha natural, contudo suas propriedades físicas são inviáveis para alguns manufaturados, como por exemplo: para luvas cirúrgicas, preservativos, pneus de automóveis e revestimentos diversos, além de ser uma fonte não renovável. A borracha natural é também matéria prima essencial para a fabricação de vários artefatos em transportes, indústrias e materiais bélicos [18].

A borracha natural é essencialmente composta do monômero cis-1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como é mostrado na estrutura química abaixo [20].

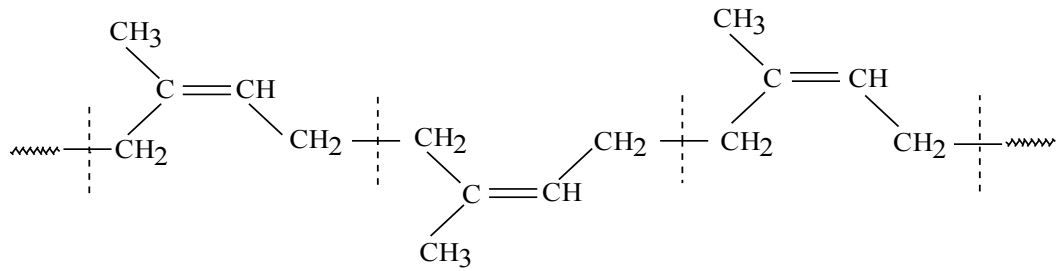


Figura 01: Estrutura química do Poli(cis-1,4-isopreno).

2.2.1 Clone RRIM 600

A borracha utilizada neste trabalho é oriunda do látex colhido de árvores da seringueira *Hevea brasiliensis*, clone RRIM 600. Este é um clone secundário desenvolvido pelo *Rubber Research Institute of Malaysia* – RRIM e é o mais plantado na região do Planalto do Estado de São Paulo, por apresentar bom desempenho produtivo e vigor na produção. Apresenta árvores altas, com caule vertical e de rápido crescimento quando jovem. A alta produção é seu ponto de destaque, sendo um dos que apresenta maior produtividade de borracha seca [17].

Todas as árvores de um mesmo clone, sob as mesmas condições ambientais, apresentam baixa variabilidade. Outro ponto importante a considerar no clone é a uniformidade das propriedades do látex. Para propósitos industriais específicos, ele é mais bem apreciado, considerando essa uniformidade essencial [17].

2.3 Polietileno

A descoberta do polietileno ocorreu no ano de 1933 por Reginald Gibson e Eric William Fawcett nos laboratórios da ICI – *Imperial Chemical Industries*. Este fato ocorreu quando reagia etileno com benzaldeído em altas pressões [19].

Este polímero causou uma grande modificação no ramo da tecnologia de materiais, pois, entre suas variações, pode ser utilizado em diversas áreas, tais como na fabricação de embalagens industriais, agrícolas, de alimentos líquidos e sólidos, revestimentos de fios e

cabos, fabricação de tubos e mangueiras, entre outros, substituindo diversos materiais metálicos [20].

No ano de 2011 as indústrias brasileiras de embalagens plásticas apresentaram alto crescimento, com aumento em volume e em faturamento ao redor de 3,2 % em relação aos números registrados em 2010 quando o setor faturou cerca de R\$ 11 bilhões. Entre os materiais utilizados, detectou-se que das resinas utilizadas, 82% corresponde a polietileno, sendo 40% de polietileno linear de baixa densidade, 24% de polietileno de baixa densidade e 18% de polietileno de alta densidade [21].

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes [20].

De acordo com as condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos de polietileno podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD).

2.4 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade é obtido por meio da polimerização do monômero etileno (C_2H_4), que por sua vez, encontra-se no estado gasoso. Para o polietileno de baixa densidade, a polimerização ocorre em condições extremas, com pressões de 1000 a 3000 atm e temperaturas por volta de 250°C. Como iniciadores de reação podem ser utilizados peróxidos orgânicos, contudo oxigênio é o mais utilizado [20].

A reação de polimerização do PEBD é feita via radicais livres, utilizando-se comumente reatores de autoclave ou tubular. Em ambos os casos, os reatores trabalham em altas pressões (entre 100 e 200 MPa para autoclave e entre 140 e 350 MPa para tubular) são constantemente resfriados, visando manter a temperatura constante, visto que trata-se de uma reação exotérmica. Ambos os processos implicam na obtenção de polietileno altamente ramificado, pois não permitem a ordenação do centro ativo (elétron desemparelhado) gerados para propagação da cadeia polimérica, fato não observado nos demais polietilenos, que por sua vez são obtidos via coordenação [20, 22].

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), cuja temperatura de fusão está entre 110 a 115°C. Este material possui um grande número de cadeias ramificadas, sendo estas ramificações, na maioria das vezes, tão longas quanto a cadeia principal e determinantes para o grau de cristalização e temperaturas de transição [20].

Na Figura 2 é apresentada a representação esquemática do PEBD.

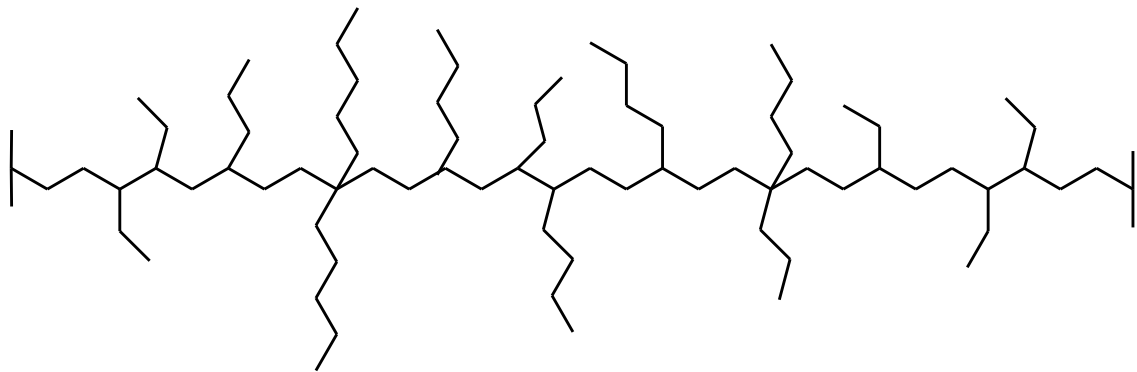


Figura 02: Representação esquemática do polietileno de baixa densidade.

O PEBD é um material altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a temperaturas próximas a 300°C. Este também apresenta excelentes propriedades de tenacidade, resistência ao impacto, flexibilidade, processabilidade e propriedades elétricas, o que o permite ser utilizado em diversas aplicações [20].

Após sua utilização, o polietileno de baixa densidade pode ser reciclado por meio de processos mecânicos, onde o mesmo é moído, fundido, cortado e granulado para que posteriormente possa ser utilizado novamente na fabricação de diversos artefatos [23].

2.5 Couro Bovino

O Brasil possui uma grande produção pecuária com um rebanho com cerca de 190 milhões de cabeças, ocupando uma área de aproximadamente 150 milhões de hectares, o que corresponde a 25% de sua área total [24]. Tamaña produção pecuária é uma das principais fontes de renda do país, devido à exportação de carne e de couro.

O couro ou pele bovina, como é denominado por especialistas, antes de iniciado o processo de curtimenta, é composto de três partes: a epiderme, a hipoderme e a derme. A epiderme é constituída pelas camadas superpostas que é formada por células próximas à derme que possuem grande vitalidade e por células mais velhas, continuamente empurradas para cima, formando as células externas ricas em queratina. A hipoderme é constituída por tecidos adiposos, conectivo amarelo, vasos sanguíneos, nervos e músculos (entre os curtidores a hipoderme é chamada de carne). A derme é constituída por duas partes, a parte superior e a parte inferior. A superior é penetrada por glândulas sebáceas e sudoríparas e por folículos pilosos, (é também conhecida como flor). A inferior é denominada camada reticular por apresentar um entrelaçamento de fibras colágenas, além de ser rica em colágeno (proteína de tecido conectivo branco). A derme também possui elastina (proteína do tecido conectivo amarelo) e é a parte visada no processo de curtimento, pois ela é a parte utilizada na fabricação dos materiais [25].

2.6 Elastômero Termoplástico

De acordo com dados históricos, o desenvolvimento dos elastômeros termoplásticos iniciou-se na década de 50, quando a empresa B. F. Goodrich lançou o primeiro poliuretano

termoplástico (TPU) comercial do mundo. Este material era termoplástico e também elastômero, pois, ao ser esticado até mais do que o dobro de seu comprimento original, retornava rapidamente após liberado. Contudo na época poucos valorizaram tal característica, e o fato de que surgia uma nova classe de materiais passou despercebido [26].

Em meados da década de 60, a empresa Shell, em trabalhos para melhoramento da distribuição espacial de suas borrachas de butadieno-estireno (SBR) e borracha isopreno (IR), percebeu que tais elastômeros passavam a ter comportamento termoplástico. Por estes estudos desenvolveu-se o estireno-butadieno-estireno (SBS) e o estireno-isopreno-estireno (SIS), os primeiros TPEs oficiais lançados no mercado [26].

Esses novos materiais inovaram o ramo de utilização de materiais poliméricos, contudo apresentavam algumas deficiências graves provocadas por insaturações decorrentes de seus polímeros constituintes, fato que limitava suas aplicações. A fim de solucionar esse problema, desenvolveu-se materiais a partir da mistura de olefinicos, normalmente polipropileno e *ethylene propylene diene monomer rubber* (EPDM), criando assim os chamados termoplásticos poliolefinicos (TPOs) [26].

Os TPOs resistiam melhor ao envelhecimento e a alguns agentes químicos, contudo não apresentavam propriedades físicas comparáveis às das borrachas convencionais. Diante a necessidade do melhoramento, a empresa Monsanto, na década de 80, desenvolveu o processo hoje denominado vulcanização dinâmica, originando uma nova classe, denominada elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs) [27].

De acordo com a norma ASTM – D 6338 – 09, elastômeros termoplásticos (TPE) são uma classe de elastômeros que, se vulcanizados de forma não convencional, podem ser reprocessados e reciclados como termoplásticos [28, 27].

Nesta nova classe de materiais, a função do elastômero é melhorar a resistência ao impacto e ductilidade do termoplástico. Todavia, a incorporação do termoplástico na matriz

polimérica acarreta em um aumento da dureza do elastômero. Os elastômeros termoplásticos são sistemas poliméricos multifásicos, compostos por domínios rígidos e flexíveis que podem ser tanto copolímeros como blendas poliméricas compatibilizadas [29, 30].

Os TPEs são moldados ou extrudados em equipamentos padrões para o processamento de plásticos em ciclos consideravelmente curtos em relação aqueles requeridos para a moldagem por compressão ou transferência de borrachas convencionais [27].

Os elastômeros termoplásticos apresentam grandes vantagens quando comparados aos termorrígidos convencionais, obtidos a partir de vulcanização, pois são de mais fácil processamento e maior rapidez de obtenção. Destaca-se também o fato de este material possibilitar menor gasto energético para o seu processamento e a possibilidade de reciclabilidade de seus rejeitos, fato não observado nos termorrígidos [6].

Devido a suas propriedades e características, os elastômeros termoplásticos são muito explorados no âmbito científico e tecnológico, sendo utilizados na fabricação de diversos utensílios, tais como amortecedores, engrenagens, cilindros, jaquetas de cabos, revestimentos, peças para máquinas têxteis, entre outros [31-37].

Entre as pesquisas realizadas destaca-se o trabalho de Pongdhorn Sae-Oui *et.al*, que prepararam um elastômero termoplástico por meio da mistura de polietileno de alta densidade com pó de borracha natural obtido a partir da secagem por pulverização de látex pré vulcanizado, variando-se a proporção da mistura. O autor investigou as propriedades e capacidade de reciclagem do material desenvolvido. Ao fim das análises, verificou-se que a reciclagem teve uma influência prejudicial sobre as propriedades dos TPEs tais como na resistência à tração, resistência ao rasgamento e na dureza, possivelmente em consequência da degradação térmica do NRP durante o processo de reciclagem [31].

Destaca-se também o trabalho realizado por Abadchi *et.al*, que utilizaram diferentes proporções de pó de pneu triturado (GTR) como parcial substituinte da borracha natural na

fabricação de elastômeros termoplásticos produzidos por meio da mistura de polietileno linear de baixa densidade e borracha natural, produzido na proporção em massa de 60 e 40%, respectivamente. Utilizou-se anidrido maleico (MA) e peróxido de dicumila (DCP) a fim de se modificar a estrutura do GTR e reticular a borracha presente na mistura. Os resultados obtidos mostraram que a modificação do GTR com MA e o uso do DCP melhora a ligação entre a GTR e matriz, o que levou, em comparação com a mistura simples correspondente, no aumento da resistência a tração e alongamento na ruptura do material [32].

Para a produção dos elastômeros termoplásticos são utilizados como fase cristalina polímeros da classe dos termoplásticos obtidos a partir do petróleo, como polipropileno, poliuretanos, poliestirenos, polietileno, entre outros [6]. Entre os polímeros termoplásticos citados destaca-se o polietileno, por apresentar propriedades conhecidas, baixo valor agregado, o que possibilita seu uso na fabricação de diversos utensílios [20].

2.7 Óxido de Zinco (ZnO)

O zinco é um dos metais mais consumidos no mundo após o ferro, o alumínio e o cobre. A forma óxido de zinco é geralmente usada como um micronutriente em fertilizantes para a agricultura. O óxido de zinco é o mais amplamente usado entre os produtos de zinco. Suas principais propriedades são: sabor inodoro, absorção de dióxido de carbono se exposto ao ar, absorvedor de radiações UV; solúvel em ácidos e alcalinos, insolúvel na água e no álcool; não combustível com capacidade anti-chama; em estado de pó não é tóxico, a cor vai desde o marrom claro até o amarelo âmbar [38]. No processo de vulcanização da borracha natural, o óxido de zinco tem a função de coativador do processo, sendo este um dos principais elementos utilizados no processo [39].

2.8 Ácido Esteárico

O ácido esteárico, cuja fórmula química é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, consiste em uma mistura de ácidos graxos sólidos obtidos através de graxas de origem animal. Esse material é largamente utilizado em diversas aplicações tais como fabricação de velas e produtos alimentícios.

O ácido esteárico, juntamente com o óxido de zinco, é um dos materiais extensivamente utilizados como iniciadores em sistemas de vulcanização à base de enxofre [40].

2.9 Sílica Amorfa

A denominação sílica é dada aos compostos de silício (SiO_2) nas suas várias formas. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60%, em massa, de toda crosta terrestre. Este material, devido as suas excelentes propriedades, é extensivamente utilizado como matéria prima na fabricação de diversos produtos, tais como vidros, cerâmicas e refratários [41].

A sílica também é uma importante carga reforçante utilizada na fabricação de compósitos poliméricos. Esse material apresenta alta complexidade estrutural, partindo de partículas elementares esféricas para agregados e aglomerados. Essa carga apresenta forte tendência à formação de aglomerados através de ligações de hidrogênio, resultando em fortes interações carga-carga e a adsorção de materiais polares na superfície [41].

A sílica apresenta, quando comparada ao negro de fumo, fraca interação com a matriz. Esse fato ocorre devido à presença de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. Os grupos silanóis atribuem à superfície da carga uma alta energia superficial e um caráter polar o que dificulta a dispersão da sílica, gerando um produto final com propriedades físicas abaixo do esperado. Para solucionar esse problema, a superfície dessa carga passou a ser tratada, reduzindo assim sua energia livre superficial e permitindo a esta uma melhora na dispersão [42].

Um dos tratamentos existentes para superfície das sílicas é a utilização de agentes de acoplamento. Os principais agentes de acoplamento utilizados em formulações contendo sílica são os organosilanos, que reduzem a interação carga-carga e contribuem nas propriedades do produto final pela formação de ligações do tipo polímero-carga [43].

2.10 N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida (CBS)

Os aceleradores são substâncias orgânicas que, em combinação com o agente de vulcanização, controlam o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de vulcanização, além de contribuir para a obtenção de algumas propriedades desejadas dos artefatos [44].

O CBS é um acelerador primário, da família das sulfenamidas, que possui ação retardada quando utilizado no sistema de vulcanização da borracha natural e outras borrachas diênicas curadas por sistema doador de enxofre / enxofre [45].

2.11 Dissulfeto de Tetrametiltiuram (TMTD)

Dissulfeto de tetrametiltiuram, cuja fórmula estrutural é $C_6H_{12}N_2S_4$, é um acelerador ultra-rápido utilizado em sistemas de vulcanização para borracha natural, *styrene butadiene rubber* (SBR), *butadiene rubber* (BR), *nitrile rubber* (NBR) entre outras borracha de cadeias insaturadas [45].

O TMTD é largamente utilizado como acelerador secundário com aceleradores da classe dos tiazóis e sulfenamidas, pois desta forma é possível obter o sinergismo entre os aceleradores utilizados, obtendo uma maior taxa de cura para o composto vulcanizado.

O TMTD possui aproximadamente 17% de enxofre em sua estrutura, sendo possível a liberação deste elemento durante o processo de vulcanização. Desta forma, para sistema de vulcanização com baixa proporção de enxofre, a quantia liberada pelo acelerador pode, exclusivamente, formar as ligações cruzadas do material vulcanizado.

Esse acelerador é intensamente utilizado na vulcanização de elastômeros para fabricação de pneus e câmaras de automóveis e motocicletas, correias de transporte, materiais de recauchutagem, solados de calçados, entre muitos outros produtos [45].

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Borracha Natural

Para fabricação dos compósitos foi utilizado como fase elastomérica a borracha natural tipo crepe claro brasileiro, fornecida pela fazenda DLP, situada no município de Poloni - SP. Utilizou-se este tipo de borracha natural por apresentar melhores propriedades físicas e químicas, quando comparada aos demais tipos.

O crepe claro é uma borracha de cor amarelada, devido à presença de β – caroteno, e é utilizada na confecção de produtos específicos. Os crepes claros são feitos de látices selecionados que produzem borracha com alta viscosidade, com um baixo teor de pigmentos e baixa tendência a escurecer por reações enzimáticas. Tais látices são primeiramente diluídos até obter um teor de cerca de 20% de borracha seca e os pigmentos amarelos são descorados com 0,05% de mercaptano de tolilo.

Para a obtenção do crepe claro, a borracha é levada até o processo de calandragem para retirada do excesso de água e em seguida ao processo de crepagem, na qual duas máquinas crepadoras fazem com que a borracha se transforme em mantas. Posteriormente as mantas são secas em estufas na temperatura de 50 a 70°C durante o tempo de 24 a 36 horas. Após a secagem a borracha é enfardada em fardos de 25 kg, como pode ser visto na Figura 3.



Figura 03: Borracha natural tipo crepe claro brasileiro após o processo de crepagem.

3.2 Polietileno de Baixa Densidade

Para fabricação das amostras foi utilizado o polietileno de baixa densidade virgem grade PB 526 produzido pela empresa BRASKEM, fornecido pela empresa VALIMPLAST[®], situada no município de Nova Santa Rita-RS.

3.3 Agentes de Vulcanização

Para vulcanização da fase elastomérica foram utilizados produtos da marca VETEC[®], fornecidos pela empresa SWEETMIX, situada no município de Sorocaba-SP.

3.4 Resíduo de Couro

O resíduo de couro foi fornecido pelo CURTUME TOURO LTDA localizado na cidade de Presidente Prudente-SP. Para ser utilizada, a raspa de couro foi triturada em um micronizador MC 250 fabricado pela Metalúrgica Schilling Ltda, obtendo fibras de 5 a 10 µm de diâmetro em média. Posteriormente o material foi armazenado em sacos plásticos devidamente lacrados com o intuito de manter a umidade relativamente baixa.

3.5 Método de Preparação

Para preparação dos compósitos PEBD/BN-RC, primeiramente incorporou-se a sílica amorfa e os ativadores de vulcanização na borracha natural, sendo o cálculo proporcional feito em phr (*part hundred rubber* – parte por cem de borracha), de acordo a formulação apresentada na Tabela 1.

Tabela 01: Formulação, em phr, do sistema de vulcanização utilizado.

Materiais	phr
BN	100,0
Sílica Amorfa	10,0
Óxido de Zinco	3,0
Ácido Esteárico	2,0
*CBS	1,0
**TMTD	2,0

*N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida **Dissulfeto de tetrametiltiuram

Para a incorporação desses materiais, a BN foi cilindrada, em temperatura ambiente, em um cilindro misturador aberto da marca Makintec – modelo 379 m, até que ocorresse sua plastificação. Posteriormente foi adicionada a sílica amorfa e reiniciado o processo de cilindragem até que se ocorresse a plena dispersão do material.

A adição da sílica foi feita antes dos demais componentes. A inserção deste material antes dos demais se faz necessária, pois é sabido que essa apresenta uma forte tendência à formação de aglomerados através de ligações de hidrogênio resultando em fortes interações carga-carga e a adsorção de materiais polares na superfície, o que pode acarretar em uma baixa interação carga-matriz e também na diminuição da eficácia dos ativadores de vulcanização, gerando um menor número de ligações cruzadas [46].

Para o desenvolvimento de diversos materiais utilizando-se sílica como carga, é feita a adição de organosilanos com o intuito de se reduzir a interação carga-carga e assim consequentemente obter melhores propriedades mecânicas do produto final.

Contudo, para o desenvolvimento dos materiais propostos no presente projeto, foram realizados testes preliminares através da adição de silano tetrasulfonado (Si 69) e silano tipo vinil silano juntamente com a sílica. Observou-se que a presença desses componentes implicou na redução do tempo de pré - cura para a vulcanização da BN, influenciando de forma negativa nas propriedades do produto final. Por este motivo optou-se pela não utilização de agentes de acoplamento para o desenvolvimento dos materiais.

Após a adição da sílica, adicionou-se os ativadores de vulcanização (óxido de zinco e ácido esteárico) e retomou-se o processo de cilindragem por mais 5 minutos. Posteriormente, a BN aditivada foi armazenada, em temperatura ambiente, durante 24 horas para que desta forma ocorresse a plena reação entre óxido de zinco e ácido esteárico, formando o estearato de zinco, e também para que fossem eliminados gases remanescentes. Passado o período de 24 horas a BN aditivada foi cortada em fragmentos de aproximadamente 1 cm de diâmetro.

Com o intuito de se estudar separadamente a interação entre a borracha natural com o polietileno de baixa densidade, desenvolveu-se elastômeros termoplásticos, em diferentes proporções em massa desses materiais (denominados PEBD/BN), além dos compósitos PEBD/BN-RC. Desta forma, para uma melhor compreensão da metodologia de mistura, será apresentado separadamente o processo de fabricação dos mesmos.

Preparação dos Elastômeros Termoplásticos PEBD/BN

Os elastômeros termoplásticos PEBD/BN foram produzidos nas proporções em massa de 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90. Para efetuar a mistura entre o polietileno de baixa densidade e a borracha natural utilizou-se um REÔMETRO DE TORQUE – HAAKE POLYLAB OS, utilizando rotores tipo *roller*. O processamento do material foi feito na temperatura de 126°C, visando obter a fusão PEBD e também inibir a pré - vulcanização da BN. Em relação à frequência de rotação dos rotores utilizou-se as frequências de 20 e 80 rpm, para que se pudesse verificar a influência desse parâmetro na dispersão dos materiais.

Para as misturas dos constituintes, inicialmente colocou-se a massa de PEBD (de acordo com a proporção a ser produzida) no reômetro de torque e processou-se durante 5 minutos. Posteriormente adicionou-se a massa desejada de BN aditivada e reiniciou-se o processo por mais 1 minuto, visando a plastificação da borracha e sua mistura com o polietileno.

Concluído o processo de mistura da BN com o PEBD, foram acrescentado os aceleradores de vulcanização (CBS e TMTD) e novamente iniciou-se o processamento dos materiais por 4 minutos para a plena dispersão dos aceleradores na borracha natural e também para obter uma melhor mistura dessa com o polietileno.

Após a retirada do reômetro de torque, a mistura foi colocada em forma de alumínio de dimensões 150,0 x 110,0 x 2,0 mm e recoberta em ambos os lados com placas de alumínio, formando-se um sistema denominado sanduíche. Esse sistema foi levado a uma termoprensa da

marca SOLAB onde foi prensado na temperatura de 150°C sob a carga de 10 toneladas durante o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), calculado previamente.

Terminado o processo de termoprensagem o material foi resfriado em água, em temperatura ambiente, para que se evitasse a retração das cadeias poliméricas dos materiais. Concluído esse processo, obteve-se os elastômeros termoplásticos PEBD/BN, cujas fotografias são apresentadas na Figura 04.

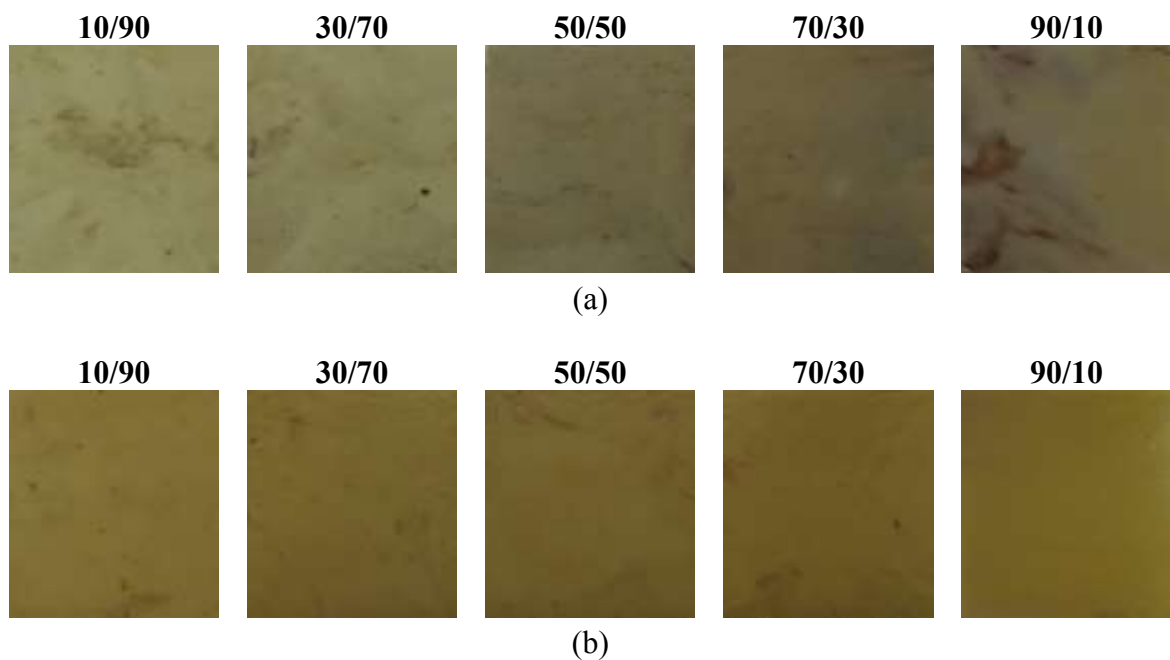


Figura 04: Imagens, em tamanho real, dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando a frequência de (a) 20 rpm e (b) 80 rpm para mistura dos materiais constituintes.

Preparação dos Compósitos PEBD/BN-RC

Os compósitos PEBD/BN-RC foram produzidos utilizando 25% em massa de resíduo de couro e 75% em massa de PEBD/BN, sendo utilizadas cinco diferentes proporções citadas anteriormente. A fim de se averiguar a influência da carga na matriz, produziram-se também os compósitos com 12,5 e 50,0% de resíduo de couro (RC) e como matriz o elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50, sendo utilizada essa proporção por apresentar características intermediárias da relação termoplástico/elastômero.

Para a mistura do PEBD e da BN, que por sua vez atuam como matriz polimérica nos compósitos produzidos, procedeu-se de forma semelhante ao procedimento adotado para a

produção dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN. Entretanto, após o término da fusão e mistura da BN com o polietileno, adicionou-se a massa de resíduo de couro e se retomou o processo reométrico por 5 min, visando obter a dispersão da carga na matriz. Posteriormente foram adicionados os aceleradores de vulcanização e novamente iniciado o processamento reométrico dos materiais por 4 min para a plena dispersão dos aceleradores na borracha natural.

Depois de retirada do reômetro de torque, a mistura foi termoprensada de acordo com os parâmetros utilizados na confecção dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN. Terminado o processo de termoprensagem, o material foi resfriado em água, obtendo-se os compósitos PEBD/BN-RC, os quais são apresentados nas Figuras 05 e 06.

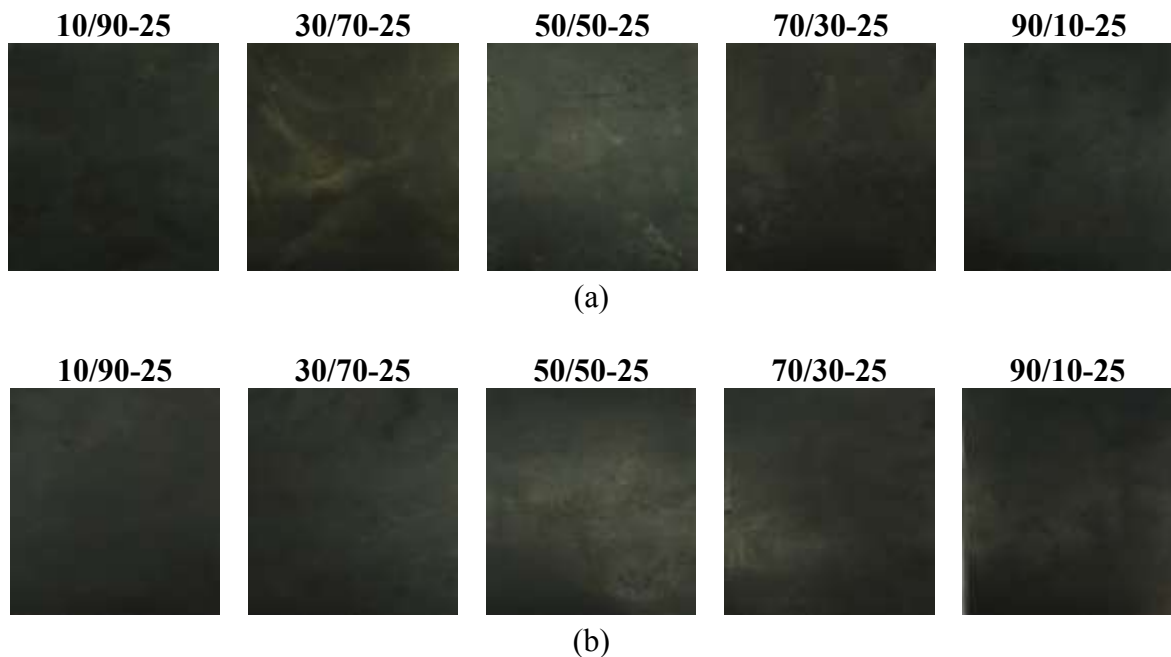


Figura 05: Imagens, em tamanho real, dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções de PEBD/BN e 25% em massa de resíduo de couro, utilizando a frequência de (a) 20 rpm e (b) 80 rpm para mistura dos materiais constituintes.



Figura 06: Imagens dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN variando-se o percentual em massa de resíduo de couro em 12,5%, 25% e 50%, utilizando a frequência de 80 rpm para mistura dos materiais constituintes.

3.6 Métodos de Caracterização

Neste item serão apresentados os métodos utilizados na caracterização dos materiais constituintes, das blendas PEBDBN e dos compósitos PEBD/BN-RC.

3.6.1 Análise Reométrica

A análise reométrica foi realizada com o objetivo de se determinar os parâmetros de mistura entre os materiais constituintes (PEBD, BN e RC) e também se determinar os parâmetros de vulcanização da fase elastomérica nas temperaturas de 126 e 150°C, as quais correspondem à temperatura de mistura e termoconformação das amostras, respectivamente.

As análises foram realizadas em um REÔMETRO DE TORQUE – HAAKE POLYLAB OS, utilizando rotores tipo *roller*, pertencente a EMBRAPA Instrumentação, situada na cidade de São Carlos-SP.

3.6.2 Ensaio de Tração

A técnica de ensaio de tração foi realizada com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas do couro, da BN, do PEBD e dos novos materiais desenvolvidos e, dessa forma, poder relacioná-las entre si.

Os ensaios foram realizados no modo de tensão versus deformação. Para a realização das análises foi utilizado um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000 pertencente ao laboratório de tecnologia de borracha e aplicações (LTBA) do departamento de física, química e biologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente - SP. As análises foram realizadas em triplicatas de acordo com a norma ASTM D 412-06a gravata tipo C com velocidade de deslocamento de 500 mm/min [47].

3.6.3 Ensaio de Resistência à Abrasão

A técnica de ensaio de resistência à abrasão foi realizada com o objetivo de avaliar as propriedades de resistência ao desgaste dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN e dos compósitos PEBD/BN-RC e dessa forma poder relacioná-las entre si.

Os ensaios foram realizados em um abrasímetro de elastômeros e polímeros de marca MAQTEST pertencente ao laboratório de ensaios físicos da escola SENAI "Santo Paschoal Crepaldi" situada na cidade de Presidente Prudente – SP. Os ensaios foram realizados em triplicatas de acordo com a norma DIN 5316-1987, sendo os corpos de prova cortados de acordo com a norma NBR 11032-1998 [48, 49].

3.6.4 Ensaio de Resistência à Dobra

A técnica de ensaio de resistência à dobra é utilizada no âmbito industrial para determinação do grau de flexibilidade de couros na produção de solados de calçados. Para o presente projeto a técnica foi usada para determinar o grau de flexibilidade dos elastômeros termoplásticos e dos compósitos produzidos em diferentes proporções.

Nessa técnica a amostra é dobrada em torno de mandris de diâmetros padronizados. O corpo de prova é fixado em uma garra, tangenciado em relação ao mandril de teste e forçado a dobrar em torno do mandril, como pode ser visto na Figura 07.



Figura 07: Dobrômetro utilizado para realização da técnica de resistência à dobra

O teste inicia com a dobra em torno do mandril de maior para o de menor diâmetro, sequencialmente até o mandril onde se verifica o trincamento. Após a realização dos testes, pode-se calcular o índice de rachadura de acordo com a equação (1):

$$I = nt \quad (1)$$

Em que:

I- Índice de rachadura

n- número do mandril suportado pelo corpo de prova

t- espessura do corpo de prova (mm)

Os ensaios foram realizados em um dobrômetro de marca MAQTEST pertencente ao laboratório de ensaios físicos da escola SENAI "Santo Paschoal Crepaldi" situada na cidade de Presidente Prudente – SP. Os ensaios foram realizados em triplicatas de acordo com a norma NBR 11129-1989, sendo os corpos de prova cortados de acordo com norma NBR 11032-1998 [50, 49].

3.6.5 Determinação de Absorção D'água

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar a porcentagem de massa ganha pelo corpo de prova devido à absorção de água, simulando o contato do solado de um calçado com superfícies úmidas.

Primeiramente é pesado o corpo de prova, em seguida é colocado no equipamento penetrômetro, apresentado na Figura 08, onde o material é flexionado sob a ação de uma força de 80 N sobre uma superfície úmida, sendo o processo de flexionamento realizado durante o tempo de 10 min ou até o acionamento do sensor de umidade.



Figura 08: Penetrômetro utilizado para realização da técnica de determinação de absorção d'água

Após a análise, o corpo de prova é pesado e determina-se a água de absorção através da equação (2).

$$AA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

onde:

AA – água de absorção (%).

m1 – massa inicial, em gramas, do corpo de prova no estado seco

m2 – massa, em gramas, do corpo de prova úmido

Os ensaios foram realizados em um permeômetro – tipo Bally da marca MAQTEST pertencente ao laboratório de ensaios físicos da escola SENAI "Santo Paschoal Crepaldi" situada na cidade de Presidente Prudente – SP. Os ensaios foram realizados em triplicatas de acordo com a norma NBR 11130-2006 sendo os corpos de prova cortados de acordo com norma NBR 11032-1998 [51, 49].

3.6.6 Permeabilidade ao Vapor de Água

A técnica de permeabilidade ao vapor de água é realizada com o intuito de averiguar a permeabilidade de materiais ao vapor de água que se encontra em contanto direto com gases atmosféricos.

As análises foram feitas em um permeabilímetro de marca MAQTEST - número de copos: 6; diâmetro interno do copo: (30 ± 3) mm; diâmetro da hélice: (224 ± 1) mm; dimensões das pás das hélices: $(90 \pm 1) \times (75 \pm 1)$ mm; número de pás da hélice: 3a $(120 \pm 1)^\circ$; raio entre os centros dos copos: (67 ± 2) mm; velocidade do suporte dos copos: (75 ± 5) ciclos/min.; velocidade do ventilador: (1400 ± 100) ciclos/min.; distância entre as pás do ventilador e as tampas dos copos: (10 ± 5) mm, com tampa de proteção articulada.

Nesta técnica os corpos de prova são colocados nas bocas dos copos que contém no interior dessecante sólido (sílica-gel). Em seguida são montados no suporte dos copos. Finalmente são expostos a uma forte corrente de ar, em uma atmosfera padrão de temperatura e de umidade. Na Figura 09 é apresentada a imagem do permeabilímetro após a colocação das amostras.



Figura 09: Permeabilímetro utilizado para realização da técnica de permeabilidade ao vapor de água

O ar e o dessecante dentro do copo estão em movimento constante. A umidade que atravessa o corpo de prova é absorvida pelo dessecante e determinada pela diferença de peso do copo entre o final e o início do teste. Ao fim dos testes é calculada a permeabilidade ao vapor de água, por meio da equação (3).

$$P = \frac{7640m}{d^2t} \quad (3)$$

Em que:

P – Permeabilidade ao vapor de água

m – diferença de massa dos corpos de prova entre a primeira e a segunda etapa da análise

d – diâmetro do gargalo

t – tempo entre a primeira e a segunda medida

7640 – constante prevista pela norma técnica

Os ensaios foram realizados em um permeabilímetro da marca MAQTEST pertencente ao laboratório de ensaios físicos da escola SENAI "Santo Paschoal Crepaldi" situada na cidade de Presidente Prudente – SP. Os ensaios foram realizados em triplicatas de acordo com a norma NBR 12834-2005 sendo os corpos de prova cortados de acordo com norma NBR 11032-1998 [52, 49].

3.6.7 Teste Padrão para Absorção de Água

O teste padrão para absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM D 570-98 [53], com intuito de se avaliar o aumento de peso dos materiais devido a sua imersão em água. Os testes foram realizados em triplicatas nos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, nos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa de PEBD/BN com 25% de RC e nos compósitos com 50/50 de PEBD/BN com 12,5 e 50% de RC.

Para realização dos ensaios, feito em triplicata, utilizou-se os corpos de prova oriundos da técnica de resistência à abrasão, pois desta forma se pode avaliar a impermeabilidade do material devido ao contato do líquido com as camadas mais internas das amostras.

As amostras foram previamente aquecidas na temperatura de 110°C durante o tempo de 24 h e posteriormente pesadas a fim de se determinar o peso condicionado. Após a pesagem as amostras foram imersas em água destilada e retiradas após o tempo de 01, 02, 04, 11, 18, 25

dias, tem sido feita a secagem de superfície com papel absorvente, posteriormente a pesagem e novamente a imersão.

Após o término do processo de pesagem em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AUY220, efetuou-se o cálculo do percentual de aumento de peso, para cada tempo imersão, por meio da equação (4).

$$\text{Aumento de Peso (\%)} = \frac{\text{Peso úmido} - \text{Peso condicionado}}{\text{Peso condicionado}} \times 100 \quad (4)$$

3.6.8 Microscopia Óptica

As amostras foram colocadas sobre lâminas de vidro devidamente limpas e observadas com o auxílio do sistema de digitalização de imagens, SDI, que se constitui de um microscópio Leica DMRX (MO) utilizado, com o aumento de 50x, 100x, 200x e 500x acoplado a uma câmera digitalizadora (ExwaveHAD, Sony, modelo SSC-DC54A). O sistema utiliza o software *Image-Pro Plus 4.0*. Foi utilizado o sistema de luz refletida, sendo que para obter uma melhor visualização, foi modificada a intensidade da luz emitida pelo aparelho, o que acarretou na mudança da cor real dos compósitos. É necessário ressaltar que as imagens do couro *wet-blue* foram obtidas durante o desenvolvimento do projeto de mestrado do discente que desenvolve o presente projeto.

3.6.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a obtenção de micrografias com maiores ampliações e melhor resolução, quando comparadas à técnica de microscopia óptica, o que permite o estudo morfológico mais aprofundado dos materiais analisados. As análises via MEV foram realizadas nas amostras de BN, couro *wet-blue*, no elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção em 50/50 e nos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50.

Estas amostras apresentam maior interesse de estudo quando comparado às demais proporções por apresentarem propriedades intermediárias dos dois polímeros utilizados e por propiciar a análise da variação morfológica do novo material devido à influência de diferentes percentuais de resíduo de couro. A não realização da análise de MEV no PEBD se deve ao fato do mesmo ser um polímero já difundido na literatura e não se realizou modificações prévias neste material para fabricação dos TPEs e compósitos, logo não se vê pontos de relevância para análise como constatado via MO.

Realizou-se análise de superfície e secção transversal, a qual foi obtida por meio de fratura criogênica, onde as amostras foram imersas em nitrogênio líquido por 15 minutos para que ocorresse o congelamento a temperatura inferior a de transição vítrea do PEBD e BN.

Visando a obtenção de melhores contrastes das imagens, realizou-se o processo de tingimento utilizando tetróxido de ósmio (OsO_4), visto que este elemento é um agente oxidante muito utilizado para tingimento de polímeros, pois reage com polímeros com altos níveis de insaturações, como é o caso da borracha natural. Todas as amostras a serem analisadas, exceto o couro *wet-blue*, foram imersas em solução de tetróxido de ósmio (4% em H_2O) durante o tempo de uma hora. Posteriormente as amostras foram metalizadas com ouro.

As análises foram realizadas em um equipamento JSM-6510 / JEOL com detector de EDS 6742A / Thermo Scientific, pertencente ao laboratório de microscopia da EMBRAPA Instrumentação Pecuária. Foram obtidas micrografias com ampliação de 50x, 500x, 1000x, 5000x, 10000x e 20000x da superfície e da secção transversal das amostras. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada simultaneamente, sendo a análise feita ao longo da área corresponde a imagem de 500x para todas as amostras.

3.6.10 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada utilizando-se o modo de reflexão total atenuada (ATR). Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 600 cm^{-1} .

3.6.11 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi realizada em um espectrógrafo micro-Raman da marca Renishaw, modelo In-via, região de 900 a 3100 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em duplicatas, utilizando o laser de comprimento de onda de 633 nm. Utilizou-se o equipamento pertencente ao laboratório de filmes finos e espectroscopia do departamento de física, química e biologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente.

3.6.12 Difração de Raio-X

A técnica de difração de raio-X foi realizada em um equipamento da marca SCHIMADZU, modelo XRD 600, pertencente ao laboratório de Raio-X do departamento de física, química e biologia da FCT-UNESP de Presidente Prudente.

3.6.13 Espalhamento de Raio-X a baixo ângulo

A técnica de espalhamento de Raio-X a baixo ângulo (SAXS) foi realizada a fim de verificar possíveis modificações estruturais dos polímeros devido a mistura e ao processo de aquecimento a qual foram submetidos para sua fabricação.

A faixa angular de detecção para os experimentos realizados foi de $0,08 \leq q \leq 2,5 \text{ nm}^{-1}$, onde $q=4\pi \text{ sen}(\theta)/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda. O tempo de coleta de dados foi de 30 segundos para obter uma estatística razoável em cada registro. Esta técnica foi realizada na

linha SAXS1 do Laboratório Nacional Luz Sincrotron (LNLS) sob a orientação do técnico Mateus Borba Cardoso.

3.6.14 Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica de DSC foi realizada em um equipamento da marca NETZCH modelo Phoenix 204. Todas as medidas foram realizadas com razão de aquecimento de 10°C/min na faixa de -100 a 500°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL/min. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

Por meio dos valores obtidos pela técnica de DSC, foram calculados os valores de cristalinidade do PEBD utilizado e das amostras produzidas. Para o cálculo da cristalinidade (X_c), foi considerado o valor da entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino, obtido da literatura como 290 J/g [54]. Os valores de entalpia das amostras foram obtidos das curvas de DSC das mesmas, sendo a determinação do valor feita por meio do *software Proteus*. O cálculo da cristalinidade (X_c) foi realizado utilizando-se a equação (5).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^c} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde ΔH_m e ΔH_m^c são, respectivamente, os valores de entalpia de fusão da amostra e entalpia do PEBD totalmente cristalino.

3.6.15 Análise Termogravimétrica

A técnica de TG foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209C, com faixa de temperatura de ambiente até 900°C, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 mL/min. A quantidade de massa usada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

3.6.16 TG/FT-IR Acoplados

Medidas de espectroscopia de infravermelho foram feitas simultaneamente com a medida de TG (item 3.6.12). Todo gás liberado pela amostra com o aumento da temperatura no TG é canalizado para uma câmara que faz os espectros de FT-IR, a cada segundo, desse gás. Os resultados são unidos formando uma imagem em 3 dimensões, sendo número de ondas, temperatura e absorbância.

As análises de TG/FT-IR foram feitas nas amostras de BN, no PEBD, no elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção em 50/50 e nos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), da marca Bruker modelo Vector 22, o qual é acoplado ao equipamento de análise termogravimétrica (item 3.6.12).

3.6.17 Análise Dinâmico-Mecânica

A técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA) foi feita em um equipamento da marca *NETZSCH* modelo 242C. As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de -130°C a 150°C, utilizando força dinâmica de 5 N, força estática de 1,5 N, razão de aquecimento de 5°C/min, frequência de 5 Hz, utilizando-se o modo de flexão de três pontos. Os corpos de prova foram cortados com dimensões de aproximadamente (2,0 x 2,0 x 10) mm.

Assim como na análise de TG/FT-IR, optou-se selecionar para análise de DMA o elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e os compósitos 50/50, por apresentarem maior interesse de estudo quando comparado às demais proporções por apresentarem propriedades intermediárias dos dois polímeros utilizados e por propiciar a análise da variação morfológica do novo material devido à influência de diferentes percentuais de resíduo de couro.

3.6.18 Estudo de Lixiviação

O estudo de lixiviação foi realizado a fim de classificar o novo material segundo a norma NBR 10004/2004 [5]. De acordo com essa Norma os resíduos são classificados em.

a) Resíduos Classe I – Perigosos: Aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente ou uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade ou ainda constem nos anexos A ou B da NBR 10004/2004.

b) Resíduos Classe II – Não perigosos: Os códigos para alguns resíduos dessa classe encontram-se no anexo H da NBR 10004/2004.

- Resíduos Classe II A – Não inertes: Aqueles que podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água e que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B –Inertes.

- Resíduos Classe II B – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007/2004, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água deionizada, a temperatura ambiente, conforme NBR 10006/2004, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G da NBR 10004/2004.

Para aplicação da NBR 10004/2004, realizou-se inicialmente a norma complementar NBR 10005/2004, a qual se refere ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004/2004 como classe I - perigosos e classe II - não perigosos [55].

Após a obtenção do extrato lixiviado por meio de metodologia descrita na norma 10005/2004, determinou-se a concentração de cromo III, em mg.L^{-1} , por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA)

Varian - SPECTRAA-50B, com chama de acetileno, comprimento de onda de 357,9 nm e coeficiente de correlação de 0,9874.

É necessário ressaltar que devido à composição dos materiais constituintes, o novo material apresenta alto grau de combustibilidade, não sendo enquadrado como resíduo inerte. Desta forma caso o mesmo seja classificado como resíduo classe II esta se enquadrará como classe II A, não sendo necessário a análise de solubilização da tal classificação.

3.6.19 Estudo de Colagem

O estudo colagem foi realizado a fim de se estudar uma situação aplicacional para os compósitos PEBD/BN-Couro. O estudo foi feito simulando-se a colagem a qual os materiais utilizados para fabricação de solados são submetidos industrialmente.

Os ensaios foram realizados na empresa AMAZONAS situada na cidade de Franca-SP, sendo utilizado os adesivos fabricados pela mesma. É necessário ressaltar que por questões de segurança comercial, a empresa não fornece a composição química dos materiais utilizados para os testes.

Os estudos foram realizados nos compósitos 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50, a fim de se avaliar a influência do resíduo de couro nesta propriedade. As amostras foram cortadas em dimensão retangular com 2,5 cm de largura e 15 cm de comprimento. Os ensaios foram realizados nas amostras com sua superfície original e nas amostras após a realização de desgaste de superfície por meio de lixamento, visando exposição das fibras de couro para que se pudesse investigar a adesão imposta por estas.

Os procedimentos para realização dos estudos são apresentados a seguir.

Primeiramente foi feita a limpeza superficial com solvente AM 649. Posteriormente, efetuou-se a halogenação com a solução AM 662. Após aplicou-se o adesivo AM 114S e em

seguida a amostra foi aquecida em estufa na temperatura de 70°C durante 15 minutos, visando à ativação do adesivo.

Concluída a etapa de ativação, a amostra foi posta em contato com uma base de poliuretano e em seguida prensada sob uma carga de 6 toneladas durante o tempo de 5 minutos em temperatura ambiente. Após o término do processo realizou-se o ensaio de descolagem, utilizando um dinamômetro da marca Maquitest.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Reométrica

Na Figura 10 é apresentada a curva reométrica de torque do polietileno de baixa densidade feita na temperatura de 126°C.

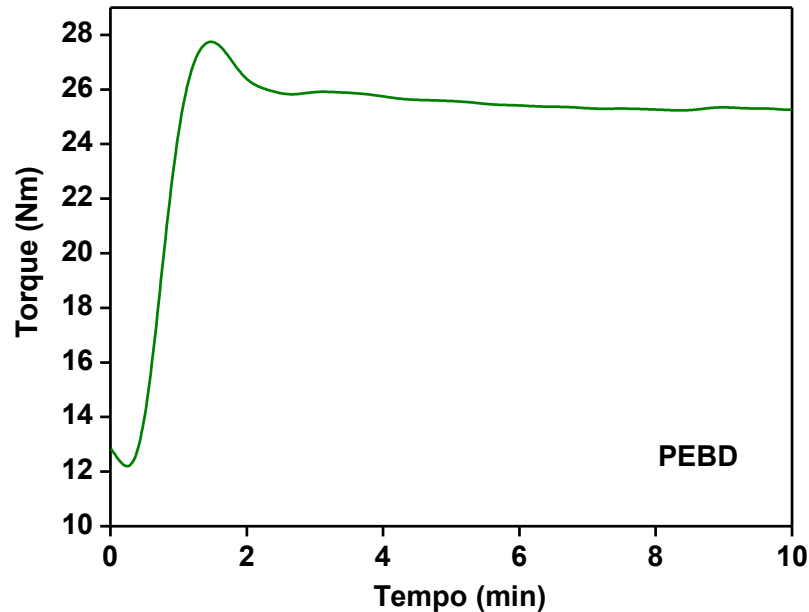


Figura 10: Curva reométrica do polietileno de baixa densidade feita na isoterma de 126°C.

Como pode ser observado na Figura 10, verifica-se, para o PEBD, a elevação dos valores de torque até o tempo de 1,5 min, constatando-se que devido ao calor específico do material (2,3 kJ/kg °C) é necessário um curto intervalo de tempo para que o mesmo se estabilize na temperatura de 126°C e desta forma se inicie o processo de fusão.

Após o início da fusão do material, os valores de torque decrescem até o tempo de 2,5 min e posteriormente estabiliza-se, indicando-se a plena fusão do PEBD. Devido a este último fato é possível afirmar que, para a massa utilizada, tempo superior é indicado para a dispersão volumétrica de demais componentes no PEBD, fato que vem a justificar a utilização do tempo de 5 min para a fusão do PEBD na produção das amostras.

Na Figura 11 é apresentada a curva reométrica de torque da borracha natural feita na temperatura de 126°C.

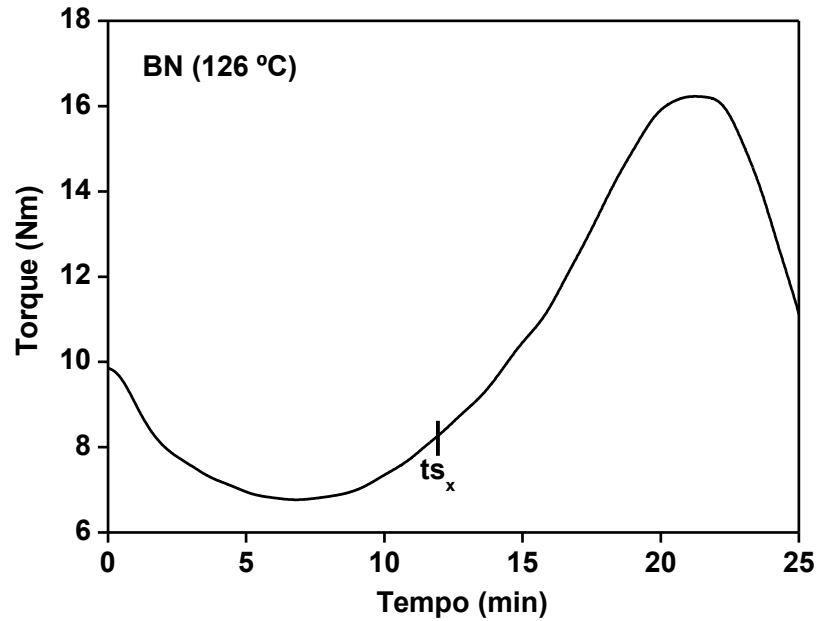


Figura 11: Curva reométrica da borracha natural feita na isoterma de 126°C.

A análise reométrica BN a 126°C foi realizada a fim de se determinar o seu tempo de pré-cura (ts_x) nesta temperatura, resultando no valor de aproximadamente 12 min. A determinação do valor de ts_x possibilita a retirada do polímero da câmara de mistura em um estado não vulcanizado, evitando perdas de suas propriedades devido uma possível pré-vulcanização.

A análise reométrica BN a 150°C, apresentada na Figura 12, foi realizada a fim de se determinar o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) da fase elastomérica do novo material. Analisando a Figura 12, verifica-se que a BN apresenta torque mínimo (M_L) de 2,16 Nm no tempo de 1,7 minutos e torque máximo (M_H) de 10,63 Nm no tempo 5,8 min. Por meio desses dados, utilizando-se a equação (6) [56], pode-se determinar seu tempo ótimo de vulcanização, obtendo-se o valor de 5,2 minutos, sendo esse o tempo ideal para vulcanização do material.

$$T_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad (6)$$

Em que:

M_H - Máximo torque

M_L - Mínimo torque

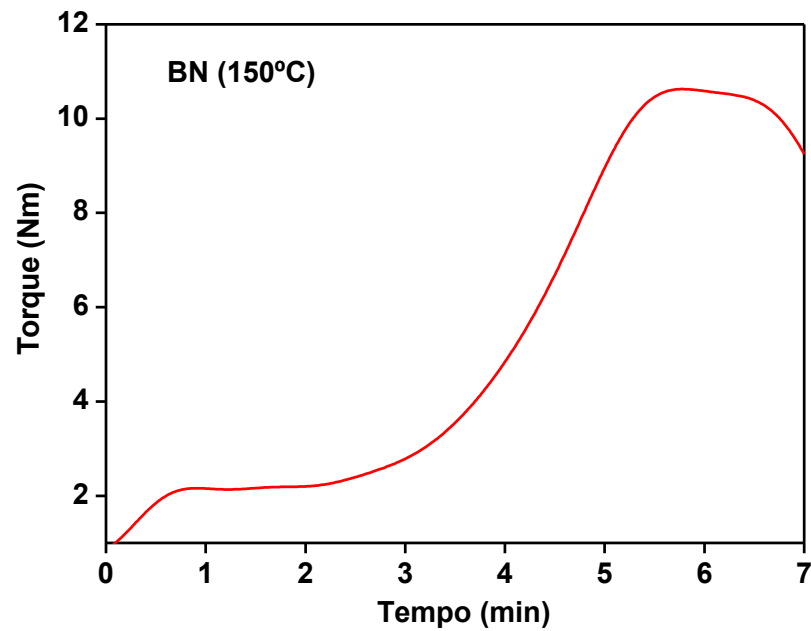


Figura 12: Curva reométrica da borracha natural feita na isoterma de 150°C.

4.2 Ensaio de Resistência à Tração

Na Figura 13 são apresentadas as curvas médias de resistência à tração do couro, BN e PEBD.

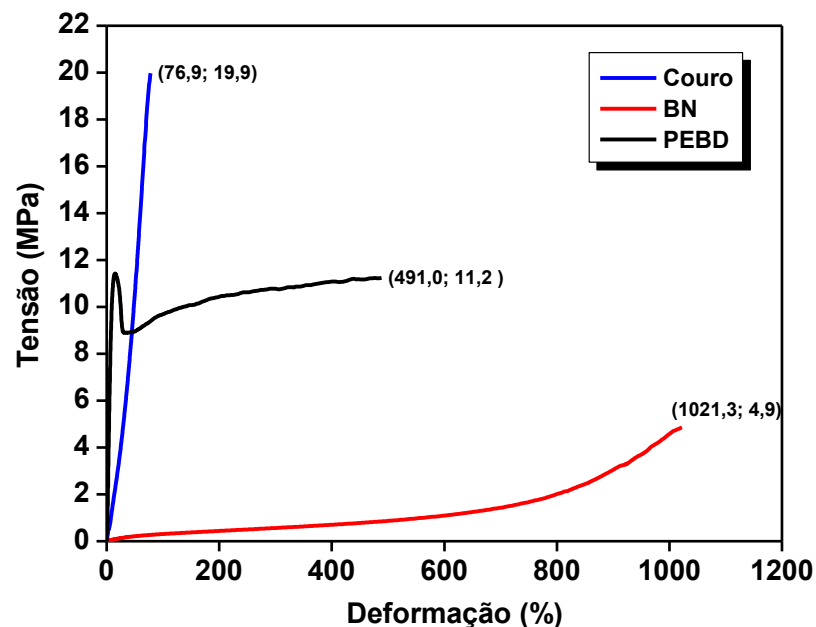


Figura 13: Ensaios de tração do couro *wet-blue*, do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.

Observa-se pela Figura 13 que o couro, devido sua estrutura fibrosa, é um material que possui com baixa deformação linear quando comparado a BN e ao PEBD. Esse comportamento se dá devido sua formação estrutural, pois este é composto de um entrelaçamento de fibras

formadas por cadeias de aminoácidos interligadas entre si via formação de *cross-links* por meio do cromo [57].

Para a borracha natural é notado que esta possui uma grande capacidade de deformação e baixa tensão de ruptura. Esse comportamento é gerado devido ao sistema de vulcanização utilizado, o qual é classificado como eficiente, conferindo ao elastômero ligações do tipo monossulfídicas e dissulfídicas, gerando um composto com elevada resistência ao envelhecimento pelo calor, mas com baixas propriedades mecânicas.

Ligações monossulfídicas (C-S-C) apresentam maior energia de ligação ($\sim 276,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) quando comparada com ligações do tipo polissulfídicas (C-S_x-C) que possuem energia menor que $226,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Desta forma, sob aquecimento, ocorrerá à quebra de ligações cruzadas em maiores temperaturas para amostras com maior proporção de ligações monossulfídicas.

Todavia, quando exigidas mecanicamente, a tensão imposta tende a quebrar as ligações cruzadas, sendo transmitida para a cadeia principal, implicando no seu desenovelamento e consequente ruptura em baixos valores de tensão. Para compostos com maior proporção de ligações polissulfídicas, a tensão imposta sobre as ligações cruzadas tendem a gerar a quebra destas ligações, contudo estas são refeitas, o que ocasiona em alongação para que esta seja transmitida para a cadeia principal [58].

Em relação ao polietileno de baixa densidade, observa-se que esse material apresenta regiões elásticas e plásticas bem definidas. O limite de escoamento do material é de aproximadamente 11,4 MPa em 14,3% de deformação, valores que possibilitam a utilização deste material para a fabricação de diversos artefatos.

Para fins de estudos qualitativos, na Figura 14 são apresentadas as curvas medianas referentes aos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

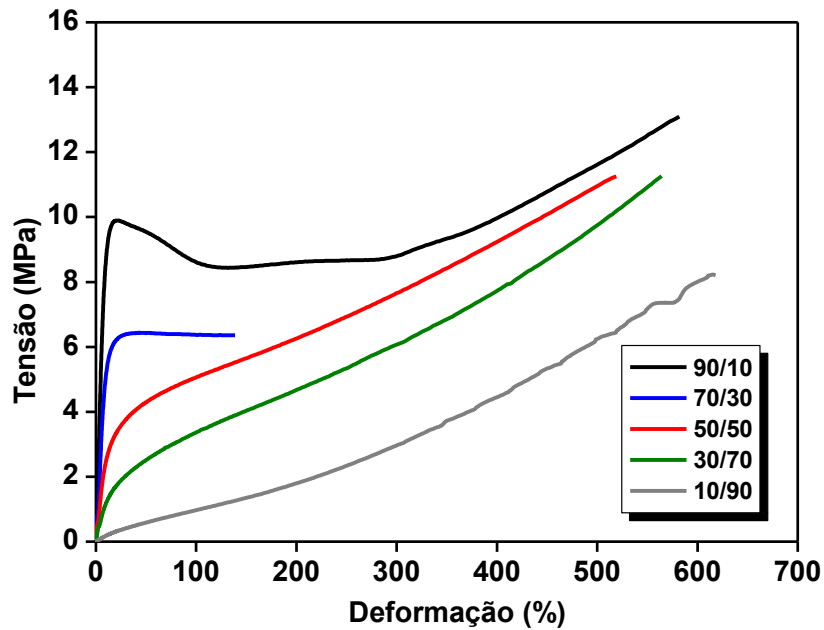


Figura 14: Ensaio de tração dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Como pode ser observado na Figura 14, o comportamento das curvas de resistência à tração dos elastômeros termoplásticos é diretamente relacionado ao polímero presente em maior proporção em massa. Nota-se que o PEBD/BN produzido na proporção 90/10 apresenta o limite de escoamento característico do PEBD, todavia o mesmo não é observado para as demais proporções, fato que leva a concluir que o aumento da proporção de BN nas amostras possivelmente causado pela presença da BN presente a mistura.

Em relação às demais de PEBD/BN, não se observa a formação da região característica do limite de escoamento, sendo notado para a amostra 70/30 o comportamento de alongamento do termoplástico. Contudo para as demais proporções, verifica-se a diminuição dos valores de tensão, indicando a predominância das propriedades da BN na amostra.

Para fins de estudos qualitativos, na Figura 15 são apresentadas as curvas medianas referentes aos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

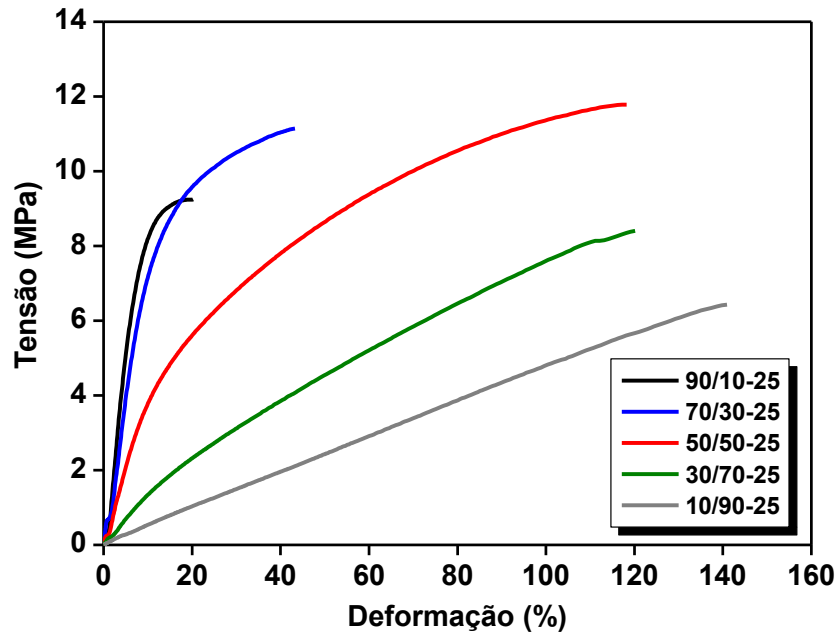


Figura 15: Ensaio de tração dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Observando-se as curvas referentes aos compósitos, apresentadas na Figura 15, nota-se que o comportamento apresentado pelas curvas também está diretamente relacionado às características do polímero que se apresenta em maior proporção na matriz. Entretanto, constata-se que o percentual em massa de 25% de RC influencia diretamente nas propriedades dos compósitos. Em relação a este último fato, não nota-se a formação do limite de escoamento para proporções com maior percentual de PEBD, enquanto as curvas referentes aos compósitos com maior percentual de BN tendem a uma maior linearidade, indicando-se uma possível influência na elasticidade deste polímero.

Para fins de estudos qualitativos, na Figura 16 são apresentadas as curvas medianas referentes ao elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção em massa de 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50.

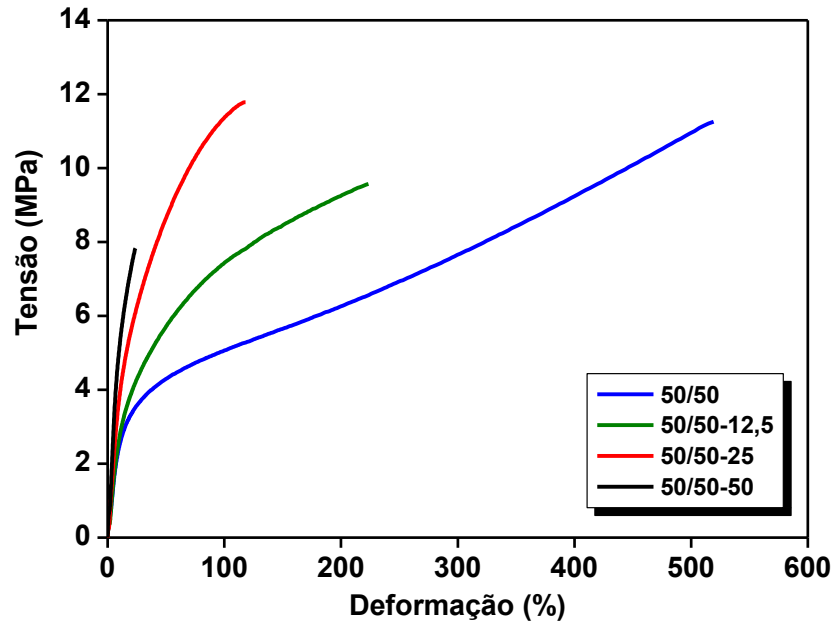


Figura 16: Ensaio de tração do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compostos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Nota-se, ao se analisar as curvas referentes aos compostos 50/50 produzidos com diferentes proporções de RC, que o comportamento apresentado é diretamente relacionado ao percentual de resíduo de couro presente na mistura, sendo verificado que maiores percentuais de reforço tendem a uma menor ductilidade e conseqüente aumento de fragilidade das amostras. Este fato indica que mesmo tratando-se de uma carga dispersa fisicamente, a mesma causa influência diretamente nas propriedades elásticas e plásticas de ambos os polímeros que compõe a matriz, fato que vem a corroborar as análises realizadas anteriormente.

Para fins de estudos quantitativos, na Figura 17 são apresentados os valores de resistência à tração e alongamento na ruptura do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

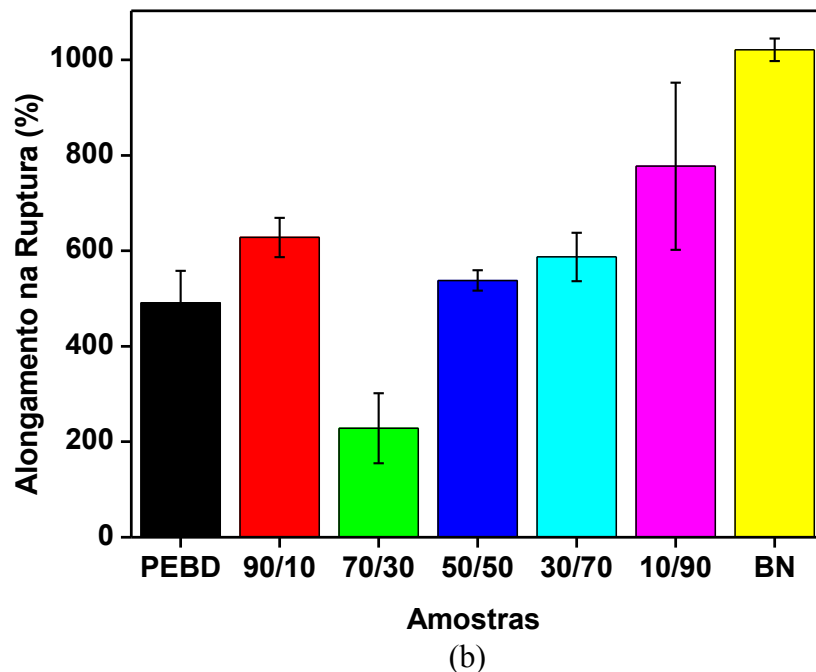
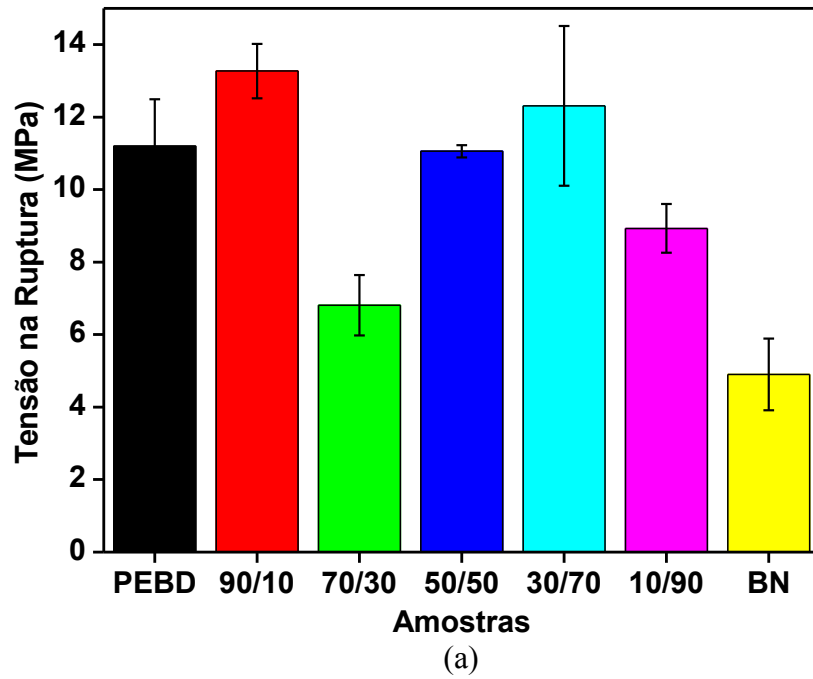


Figura 17: Valores de (a) resistência à tração e (b) alongamento na ruptura do PEBD, BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Constata-se, por meio da Figura 17, que os valores de tensão na ruptura dos elastômeros termoplásticos mantiveram-se próximos ao PEBD para todas as proporções, sendo que a variação destes valores independe da relação PEBD/BN. Este fato permite concluir que o processo de mistura a qual os polímeros são submetidos não acarreta em uma degradação parcial de sua estrutura, sendo estas mantidas após o cisalhamento imposto.

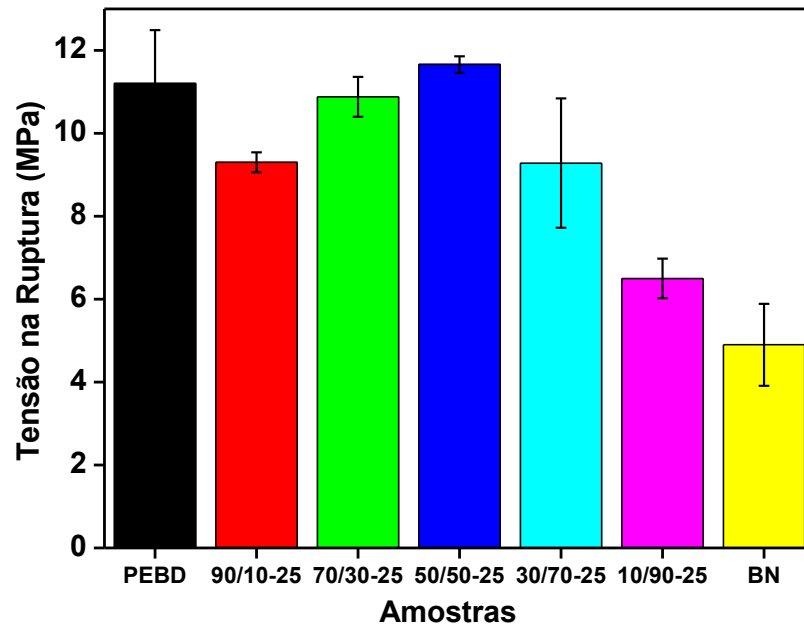
Como revelado na Figura 14, o comportamento qualitativo da curva apresenta característica similar a do polímero em maior proporção. Contudo verifica-se que mesmo para as amostras com predominância de BN os valores de tensão na ruptura mantiveram-se elevados, indicando que possivelmente o PEBD presente nestas proporções atue como reforço da fase elastomérica.

Em relação aos valores de alongamento na ruptura dos elastômeros termoplásticos, nota-se que a amostra 90/10, considerando-se o desvio padrão, apresentou valor próximo do PEBD, o que indica a predominância de suas características.

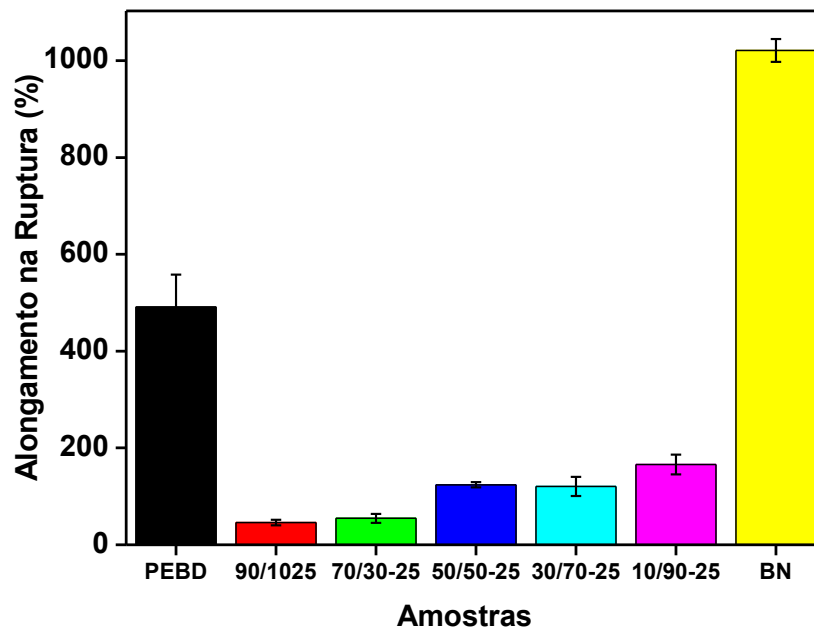
Todavia, observa-se para as demais proporções a diminuição dos valores comparados com os polímeros constituintes, fato que possivelmente esteja relacionado à imiscibilidade destes polímeros, de modo que estejam em proporções em massa com percentuais próximos, não ocorre o pleno envolvimento físico do polímero que venha a atuar como fase contínua.

Desta forma, a tensão imposta ao material é distribuída na blenda, implicando em seu alongamento e consequente “deslocamento” em regiões de mais fraca interação polímero-polímero. Contudo, com o aumento da proporção de BN da mistura, ocorresse o envolvimento do PEBD pela BN de modo que as características da borracha natural tendam a prevalecer nas amostras, implicando nos maiores valores de alongamento observados.

Na Figura 18, são apresentados os valores de tensão e alongamento na ruptura do PEBD, da BN e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.



(a)



(b)

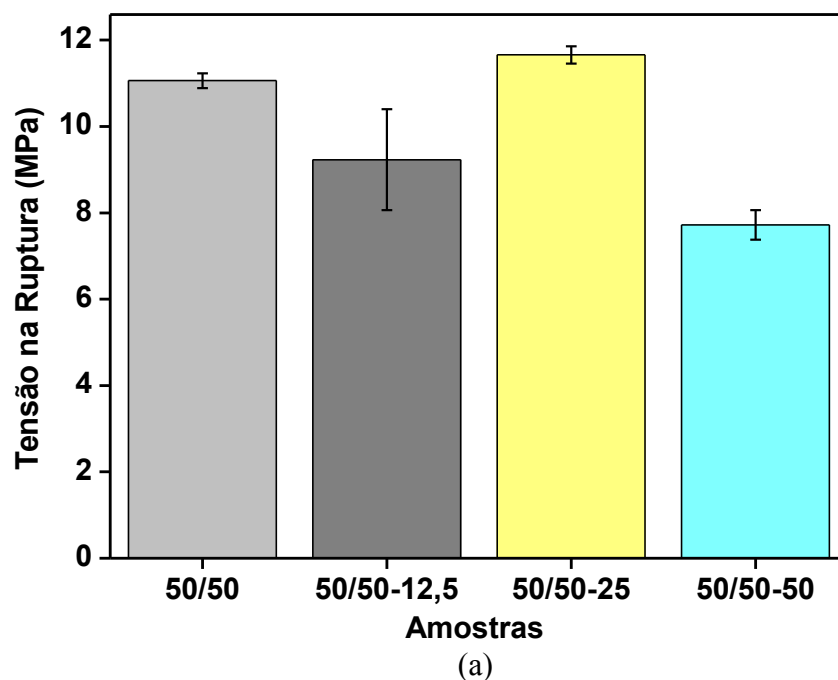
Figura 18: Valores de (a) resistência à tração e (b) alongamento na ruptura dos compósitos PEBD/BN-25 produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Observando-se a Figura 18 (a), nota-se que os valores de tensão na ruptura dos compósitos PEBD/BN-RC com 25% de RC, independem da relação PEBD e BN que compõe a matriz. Este fato indica que possivelmente os percentuais em massa de 25% de resíduo de couro não implica em uma saturação de carga pela matriz, possibilitando que os valores de tensão sejam transmitidos para a matriz polimérica.

Em relação aos valores de alongamento na ruptura, verifica-se uma grande redução dos valores dos compósitos em relação aos polímeros que constituem a matriz. Este fato possivelmente esteja relacionado a uma restrição da mobilidade da matriz devido à distribuição aleatória das fibras de RC, pois como a interação carga-matriz ocorre de forma física, por meio de adesão interfacial, o envolvimento da carga pela matriz, implica em uma menor distribuição dos polímeros ao longo da amostra, desta forma ao se transmitir a tensão para estas regiões haverá pontos de menor interação, que implicam em um rompimento sob mais baixa tensão quando comparado ao TPE produzido na mesma proporção de PEBD/BN [59].

Para as diferentes proporções dos compósitos, nota-se o aumento do alongamento na ruptura para as amostras com maior percentual de BN. Isto leva a concluir que este polímero possibilita um maior envolvimento da carga mantendo-se uma boa dispersão ao longo da amostra quando comparado com as amostras com maior percentual de PEBD.

Na Figura 19, são apresentados os valores de tensão e alongamento na ruptura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção em massa de 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50.



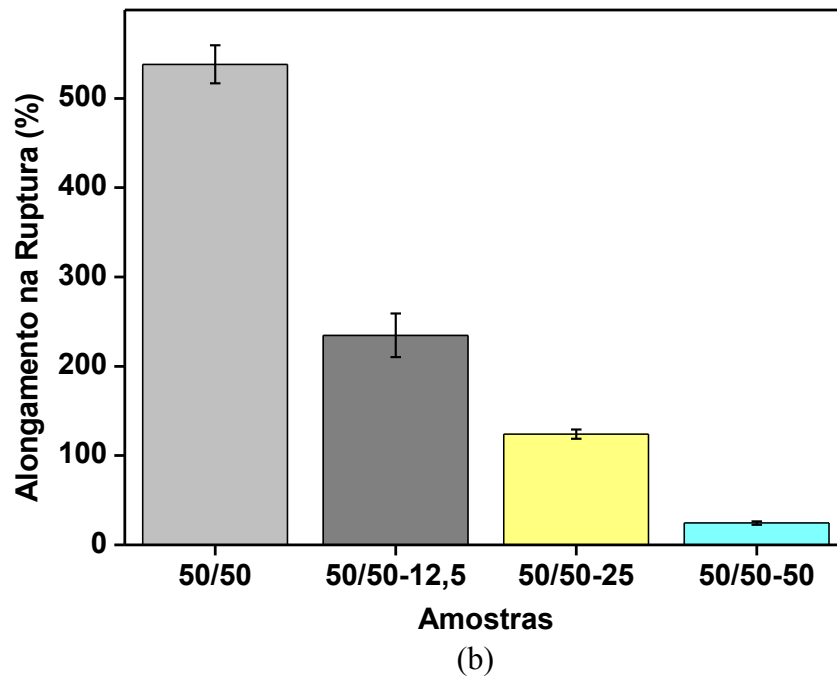


Figura 19: Valores de (a) resistência à tração e (b) alongamento na ruptura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Como observado na Figura 19, os valores de tensão na ruptura para os compósitos produzidos com diferentes proporções de RC apresentaram-se aleatórios, independentes do percentual de resíduo de couro. Este fato que vem a confirmar que a presença da carga, independente da proporção, não influencia de forma significativa na variação desta propriedade da relação PEBD/BN.

Com relação aos valores de alongamento na ruptura dos compósitos produzidos em diferentes proporções de RC, constata-se que a redução dos valores é diretamente proporcional ao percentual de resíduo de couro. Tal observação indica que o aumento da proporção de RC inibe a distribuição da tensão ao longo da matriz, ocasionando na redução dos valores de elasticidade do material, corroborando as análises feitas anteriormente.

Na Figura 20 são apresentados os valores do módulo de elasticidade do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

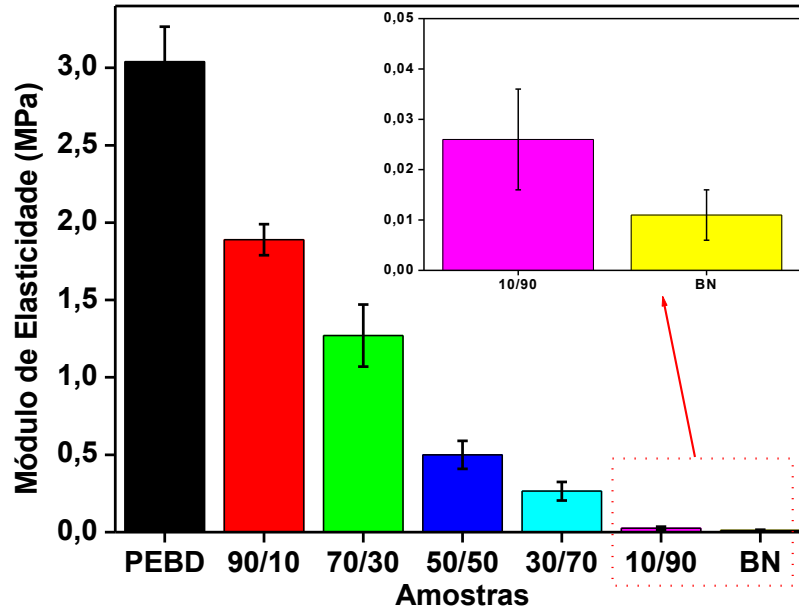


Figura 20: Valores do módulo de elasticidade do PEBD, BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

De acordo com os valores apresentados na Figura 20, observa-se que o módulo de elasticidade dos elastômeros termoplásticos está diretamente relacionado ao polímero presente em maior proporção na mistura. Este fato vem a confirmar predominância das características do polímero em maior proporção nas amostras, onde este atua como fase contínua e o de menor proporção como fase dispersa.

Verifica-se também um baixo valor de módulo de elasticidade para a BN, o qual está relacionado ao sistema de vulcanização excipiente utilizado, que possivelmente implicou em baixo número de ligações cruzadas no material, acarretando que a tensão imposta é direcionada para a cadeia principal do polímero, implicando diretamente em seu desnovelamento e posterior ruptura.

Na Figura 21 são apresentados os valores do módulo de elasticidade do PEBD, da BN e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

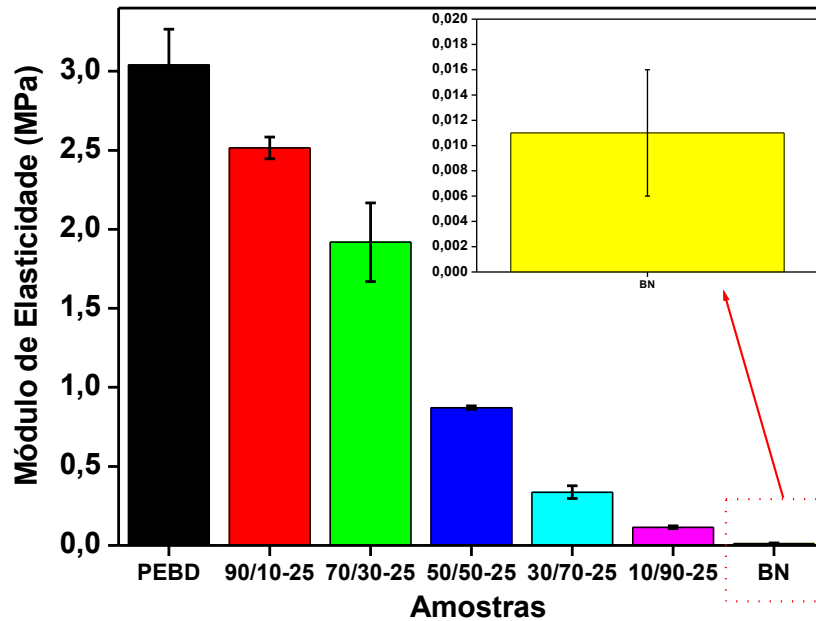


Figura 21: Valores do módulo de elasticidade do PEBD, BN e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Para os compósitos com 25% de RC produzidos com diferentes proporções de PEBD/BN, os valores de módulo de elasticidade, apresentados na Figura 21, possuem comportamento análogo aos elastômeros termoplásticos. Contudo, observa-se a elevação dos valores do módulo para as proporções em relação às respectivas proporções de TPEs, o que indica que a presença da carga tende a restringir a mobilidade da matriz, implicando na diminuição de sua elasticidade.

Esta última hipótese é corroborada pelos resultados dos módulos de elasticidade do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção em massa de 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50, apresentados na Figura 22.

Para estas amostras nota-se a elevação dos valores dos módulos com o aumento do percentual de RC presente na mistura, atestando-se que mesmo tratando-se de interação física, a interação carga/matriz acarreta no aumento de viscosidade da amostra, influenciando diretamente na elasticidade do material.

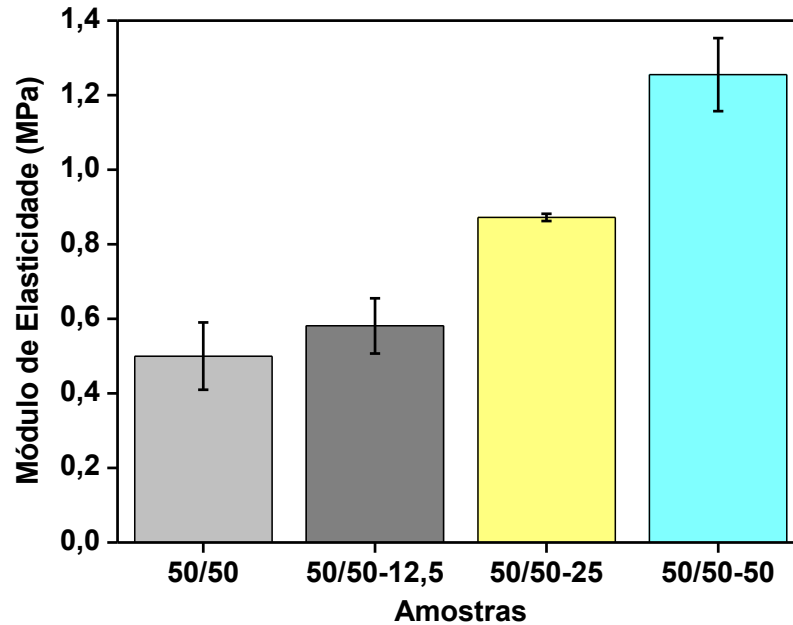


Figura 22: Valores do módulo de elasticidade do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC, utilizando 80 rpm de rotação para o processo de mistura dos materiais.

Como mencionado no método de preparação de amostras (item 4.5), a fim de se verificar a influência da frequência de rotação dos rotores nas propriedades físicas e morfológicas dos compósitos, produziu-se compósitos utilizando 20 e 80 rpm de rotação dos rotores. Na Figura 23 são apresentados os resultados obtidos para os compósitos 50/50-25.

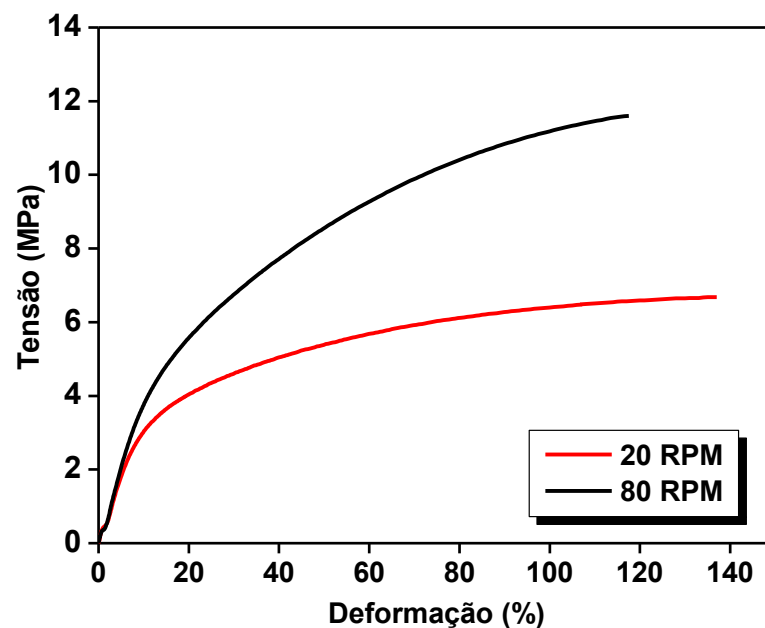


Figura 23: Ensaio de tração dos compósitos 50/50-25 produzidos utilizando diferentes frequências de rotação para processo de mistura dos materiais.

Nota-se, na Figura 23, que o compósito 50/50-25 produzido utilizando 80 rpm de rotação apresentou maior valor de tensão quando comparado ao compósito produzido utilizando 20 rpm de rotação. De acordo com esse resultado constata-se que maiores valores de rotação geram uma maior dispersão física da carga dos materiais, acarretando em uma melhor homogeneidade do composto e conseqüentemente em uma melhor propriedade física. Diante desse último fato conclui-se que amostras produzidas utilizando 80 rpm apresentam maior interesse de estudo, devido a isso a demais caracterizações a serem abordadas serão feitas somente para esses materiais.

4.3 Resistência à Abrasão

Na Figura 24 são apresentados os resultados de resistência à abrasão do PEBD e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

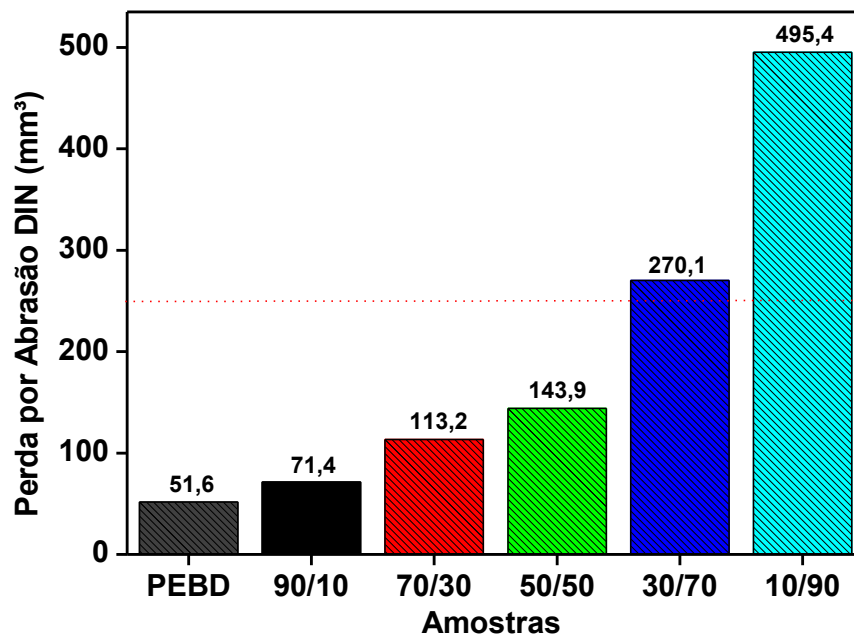


Figura 24: Ensaio de resistência à abrasão do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 24, a perda por abrasão dos elastômeros termoplásticos cresce continuamente com o aumento da proporção de BN na mistura. Como visto anteriormente por meio dos resultados obtidos na técnica de resistência à

tração, o polímero em maior proporção na mistura atua como fase contínua na amostra, prevalecendo suas propriedades no produto final.

Nota-se que o PEBD apresenta baixa de perda por abrasão, propriedade relacionada ao seu baixo coeficiente atrito. Para os TPEs, é observado que amostras com até 50% em massa de PEBD apresentam baixos valores de perda por abrasão, sendo todas estas inferiores a 250 mm^3 , valor máximo permitido pela norma. Este fato vem a corroborar a predominância das características do PEBD sob tais amostras [20].

Para as amostras com maior proporção de BN verifica-se um alto valor de perda por abrasão, apresentando o valor de 495 mm^3 para a amostra 10/90, valor 98% superior ao máximo estipulado pela norma. Os altos valores de perda estão relacionados ao sistema de vulcanização utilizado, pois como já mencionado anteriormente, utilizou-se um sistema de vulcanização eficiente, gerando predominantemente ligações do tipo monossulfídicas, que confere ao produto final altos valores de resistência ao calor e à reversão, mas pobres em resistência à tração [60]. Este último fato também está ligado a vulcanização excipiente utilizada, o que possivelmente acarretou na formação de um baixo número de ligações cruzadas, implicando no baixo grau de reforço da fase elastomérica.

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos do PEBD e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

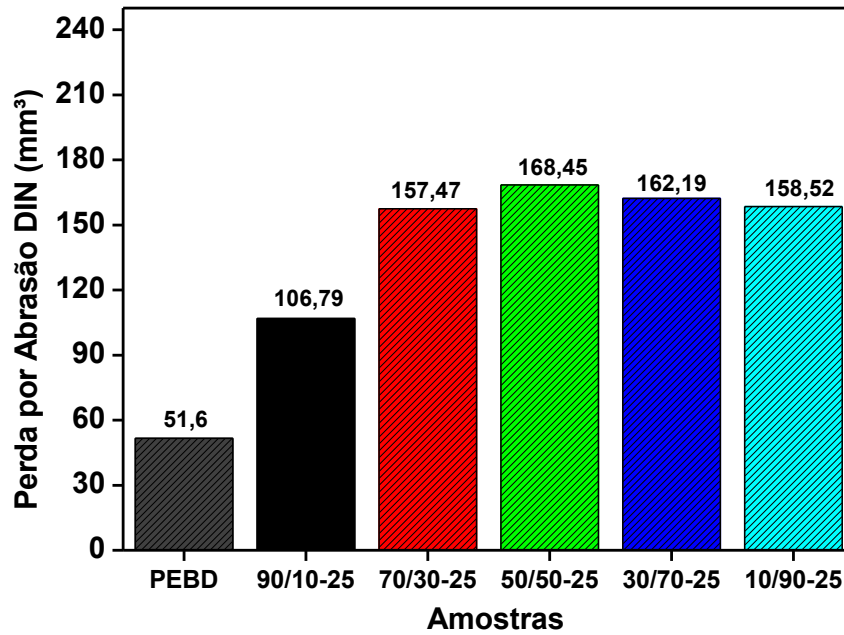


Figura 25: Ensaio de resistência a abrasão dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 25, pode-se notar que a adição de 25% em massa de resíduo de couro em relação à massa total do compósito acarretou em variações dos resultados de resistência à abrasão quando comparadas aos resultados do TPEs, constatando-se o aumento da perda por abrasão para os compósitos em que a matriz possui maior proporção de PEBD e a diminuição da perda para com os compósitos em que a matriz possui maior proporção de BN.

A variação dos valores de perda possivelmente esteja relacionada à interação carga/matriz que compõe o material, pois como a mistura dos materiais foi realizada de forma física em meio sólido, onde acredita-se que o envolvimento da carga pela matriz cause uma dispersão desta carga ao longo do volume compósito, contudo na superfície prevaleça as características da matriz. Todavia, ao ser imposta a atritar com uma superfície altamente abrasiva, ocorre-se o desgaste da camada superficial, o que possibilita a exposição das fibras mais externas.

Como a carga em questão são fibras curtas, possivelmente dispersas aleatoriamente, seu contato direto com a superfície abrasiva acarreta em seu descolamento da matriz (*pull-out*)

[61], implicando em uma redução significativa de seu volume. É visto também que os valores de perda não são diretamente proporcionais à quantidade de PEBD e BN, fato que possivelmente esteja relacionado ao método de preparação, pois por se tratar de uma dispersão física, não é possível obter uma distribuição perfeitamente homogênea da carga ao longo da matriz. Logo ao se cortar os corpos de prova em diferentes pontos da amostra pode-se ocorrer a obtenção de regiões com maior concentração de couro e assim acarretar em uma maior perda por abrasão.

Para as amostras com maior proporção de BN, a diminuição dos valores de perda por abrasão indica um bom grau de interação entre carga e matriz, pois como mencionado anteriormente, por ter sido feita uma vulcanização excipiente, utilizado um sistema de vulcanização eficiente. Também devido à ausência de cargas ativas no processo, tais como negro de fumo, as amostras apresentaram um alto valor de desgaste, onde as mesmas se desfragmentaram em seu contato com a superfície abrasiva.

Com a inserção do resíduo de couro, a distribuição aleatória das fibras possivelmente acarreta em um entrecruzamento físico das partículas de BN, implicando em um aumento de viscosidade do composto e dificultando sua desfragmentação quando imposto a atritar.

Na Figura 26 são apresentados os resultados obtidos para o elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção PEBD/BN 50/50 com diferentes proporções em massa de RC.

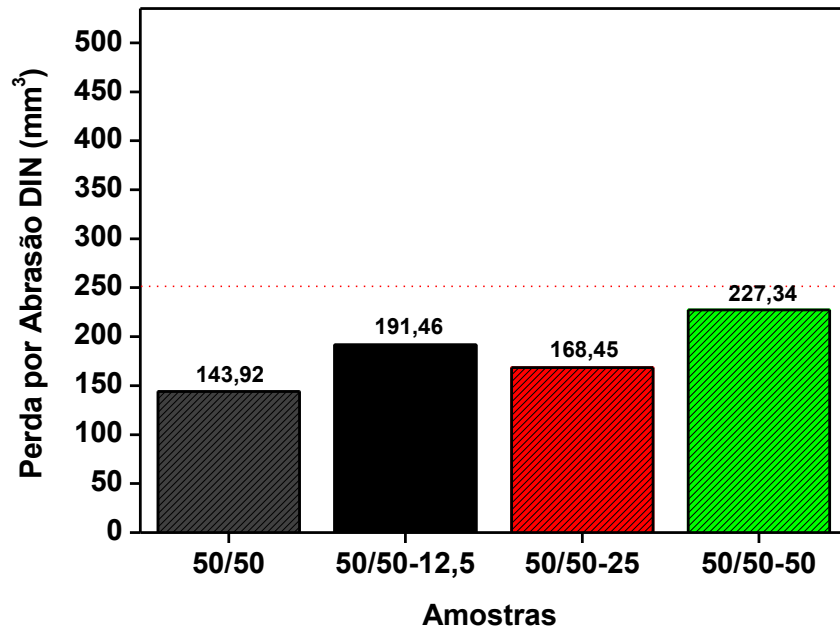


Figura 26: Ensaio de resistência à abrasão do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Analisando-se os resultados apresentados pelas amostras produzidas na proporção PEBD/BN 50/50, nota-se a elevação dos valores de perda por abrasão devido à presença do resíduo de couro. Este fato leva a concluir que mesmo tratando-se de uma proporção em massa com a mesma quantidade dos polímeros constituintes, ocorre-se a tendência de predominância da fase termoplástica.

Esta predominância possivelmente esteja relacionada à metodologia de fabricação das amostras, pois devido ao aquecimento juntamente com a rotação que os materiais são impostos, o PEBD em seu estado fundido tende a “escoar” através das falhas apresentadas pela fase elastomérica, e desta forma após sua solidificação o mesmo inibe a desfragmentação da BN quando imposto a atritar.

Em relação ao resíduo de couro, o percentual de 12,5 e 25% confere aos materiais baixos valores de perda por abrasão, sendo que o compósito com 12,5% de RC apresentou um valor de perda superior ao compósito com 25%, fato possivelmente relacionado à dispersão de carga na matriz, corroborando a análise feita anteriormente.

Contudo, o compósito 50/50-50 apresentou elevado valor de perda quando comparado às demais proporções, fato que vem a indicar a saturação de carga pela matriz, não se obtendo uma plena adesão carga/matriz, ocasionando na liberação da carga quando em contato com a superfície abrasiva. Porém, o compósito em questão também apresentou valores inferiores ao previsto pela norma, comprovando a viabilidade de sua produção e utilização em certas aplicações industriais.

4.4 Resistência à Dobra

Na Tabela 02 são apresentados os resultados de resistência à dobra do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

Tabela 02: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

Amostra	t (mm)	n	Diâmetro do mandril (mm)	I
PEBD	1,51	8	6,76	12,08
90/10	2,74	8	6,76	21,92
70/30	1,96	8	6,76	15,68
50/50	2,03	8	6,76	16,24
30/70	2,35	8	6,76	18,80
10/90	2,44	8	6,76	19,52
BN	2,24	8	6,76	17,92

Como pode ser averiguado na Tabela 02, os elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções apresentaram altos valores de índice de rachadura, suportando a angulação com o mandril de menor diâmetro. Por meio deste resultado verifica-se que TPEs produzidos apresentam boa flexibilidade independente da proporção de PEBD e BN presente em sua estrutura.

Os valores obtidos estão diretamente relacionados às propriedades físicas dos polímeros utilizados, pois o polietileno de baixa densidade, mesmo tratando-se de um termoplástico, apresenta altos valores de flexibilidade [20], enquanto que a borracha natural, mesmo

submetida a um sistema de vulcanização eficiente, o qual prioriza propriedades térmicas, manteve suas propriedades elastoméricas.

Na Tabela 03 são apresentados os resultados de resistência à dobra do PEBD, da BN e dos compósitos produzidos em diferentes proporções em massa.

Tabela 03: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do PEBD, da BN e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Amostra	t (mm)	n	Diâmetro do mandril (mm)	I
PEBD	1,51	8	6,76	12,08
90/10-25	2,18	3	23,57	6,54
70/30-25	2,23	2	35,00	4,46
50/50-25	2,77	8	6,76	22,16
30/70-25	2,90	8	6,76	23,20
10/90-25	2,90	8	6,76	23,20
BN	2,24	8	6,76	17,92

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 03, a adição de 25% de resíduo de couro acarreta na diminuição da elasticidade e flexibilidade das amostras quando comparadas aos TPEs. Este fato leva a concluir que a adesão interfacial polímero-carga, mesmo tratando-se de uma interação física, diminui o grau de mobilidade molecular dos polímeros envolvidos, interferindo em suas características elásticas, confirmando as análises feitas via resistência à abrasão.

Entretanto, a diminuição do índice de rachadura não foi observada nos compósitos com percentual, em massa, superior a 50%, o que leva a concluir que nestas amostras a redução da elasticidade causada pela presença da carga não foi suficiente para cessar o grau de flexibilidade previsto na norma utilizada.

Na Tabela 04 são apresentados os resultados de resistência à dobra do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50-12,5 e 50/50-50.

Tabela 04: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Amostra	t (mm)	n	Diâmetro do mandril (mm)	I
50/50	2,03	8	6,76	16,24
50/50-12,5	2,57	8	6,76	20,56
50/50-25	2,77	8	6,76	22,16
50/50-50	2,32	2	35,00	4,64

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 04, verifica-se que o percentual de couro presente na amostra está diretamente relacionado ao grau de flexibilidade da amostra, pois as amostras com 12,5% e 25% apresentaram altos valores de índice de rachadura, corroborando a análise feita anteriormente, onde se verificou que a presença carga não acarretou na perda das características elásticas do compósito. Entretanto, constata-se que para a amostra 50/50-50 ocorreu uma grande diminuição do valor de índice de rachadura quando comparado aos resultados dos demais compósitos.

Este último fato indica que o percentual em questão implica em altos valores de adesão interfacial carga/matriz, diminuindo assim de forma acentuada a elasticidade da matriz. Esta última análise leva a concluir que a proporção de 50% de RC na amostra tende a saturação de carga pela matriz, corroborando com as análises feitas via resistência à abrasão.

4.5 Determinação de Absorção d'água

Os elastômeros termoplásticos fabricados em diferentes proporções em massa, assim como o PEBD e a BN, não apresentaram valores de absorção d'água de acordo com a precisão adotada para esta técnica. Este fato é a característica hidrofóbica de ambos os polímeros, sendo que o processo de mistura a qual foram submetidos não implicou na variação desta propriedade.

Na Figura 27 são apresentados os valores de água de absorção obtidos para os compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

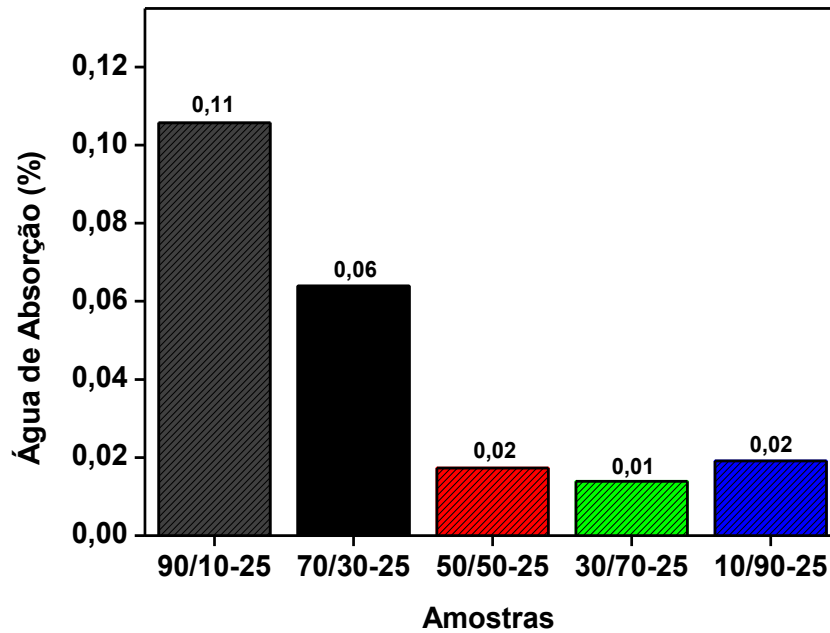


Figura 27: Valores de água de absorção dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 27, verifica-se que os compósitos produzidos com 25% de RC e diferentes proporções em massa de PEBD/BN apresentam baixa absorção de líquidos. Esta propriedade é conferida ao material pela matriz, que indica o recobrimento das fibras de couro, que são altamente hidrofílicas, fazendo prevalecer às características de impermeabilidade dos polímeros constituintes.

Em relação às diferentes proporções, nota-se que amostra 90/10-25 apresentou maior valor de absorção, sendo que este valor decai com a diminuição de PEBD e consequente aumento de BN na mistura, estabilizando-se por volta de 0,02% para amostras 50/50-25, 30/70-25 e 10/90-25.

Estes valores levam a conclusão de que para amostras com maior percentual de PEBD, onde este polímero atua como fase contínua ao longo da matriz, eleva os valores de viscosidade da mistura, o que impossibilita uma plena adesão de carga pela matriz, acarretando em possíveis fissuras superficiais ao longo da superfície do compósito, possibilitando o contato da carga com líquido.

Todavia as amostras com maior percentual de BN, devido à estrutura amorfa e a plastificação causada pelo cisalhamento imposto no processo de mistura, a borracha natural tende a abertura de poros que implicam na adesão de cargas e um melhor recobrimento sobre as mesmas quando comparado ao PEBD, fato que corrobora as análises feitas via resistência à dobra [45]. Entretanto, é válido ressaltar que os valores de absorção são relativamente baixos, o que possivelmente não impossibilitará a utilização do material em aplicações que envolvam contato com superfícies úmidas.

Na Figura 28 são apresentados os valores de água de absorção obtidos para os compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN e diferentes proporções em massa de RC.

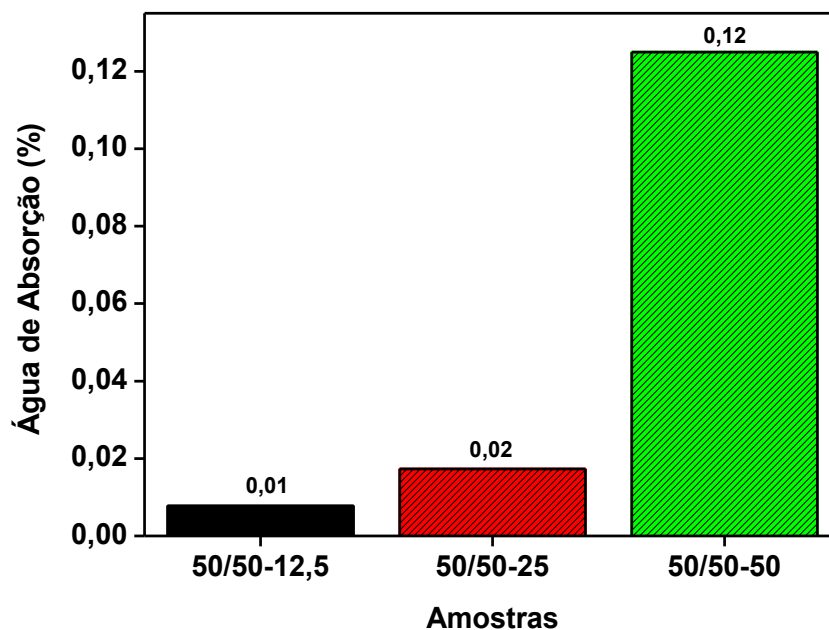


Figura 28: Valores de água de absorção dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 28, verifica-se o aumento de água de absorção com o aumento de resíduo de couro presente na mistura. Tal comportamento vem a confirmar que a capacidade de absorção dos compósitos é dependente da carga e da predominância da matriz na superfície da amostra.

Este último fato ocorre, pois como citado anteriormente, a característica hidrofílica da carga é inibida por meio do recobrimento da matriz, a qual se faz predominante na superfície da amostra. Devido a este comportamento, com o aumento do percentual de carga, a capacidade de envolvimento da carga pela matriz diminui, acarretando em sua exposição superficial, implicando na absorção de líquidos.

4.6 Permeabilidade ao Vapor d'água

Na Figura 29 são apresentados os valores de permeabilidade ao vapor d'água do PEBD, da BN e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

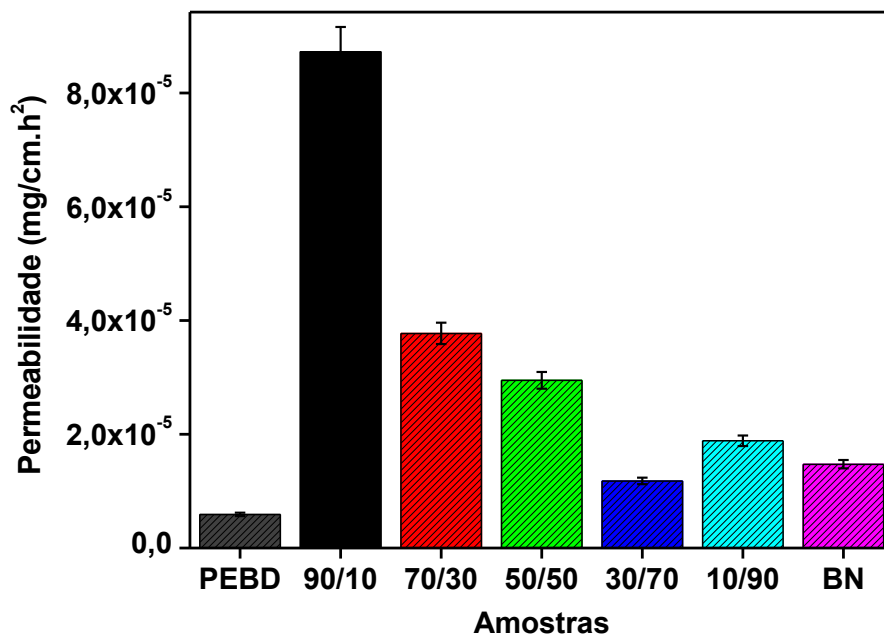


Figura 29: Permeabilidade ao vapor d'água dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 29, verifica-se que os elastômeros termoplásticos apresentam valores de permeabilidade a vapor d'água relativamente baixos, comprovando o alto grau de impermeabilidade do novo material. Em relação às diferentes proporções produzidas, nota-se que amostras com maior proporção de PEBD apresentaram maiores valores de permeabilidade, o que indica ser mais suscetível a interação de vapores

atmosféricos do que a BN, visto que os valores apresentados são relativamente baixos, tratando-se de uma possível deposição superficial na amostra.

Na Figura 30 são apresentados os valores de permeabilidade ao vapor d'água dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

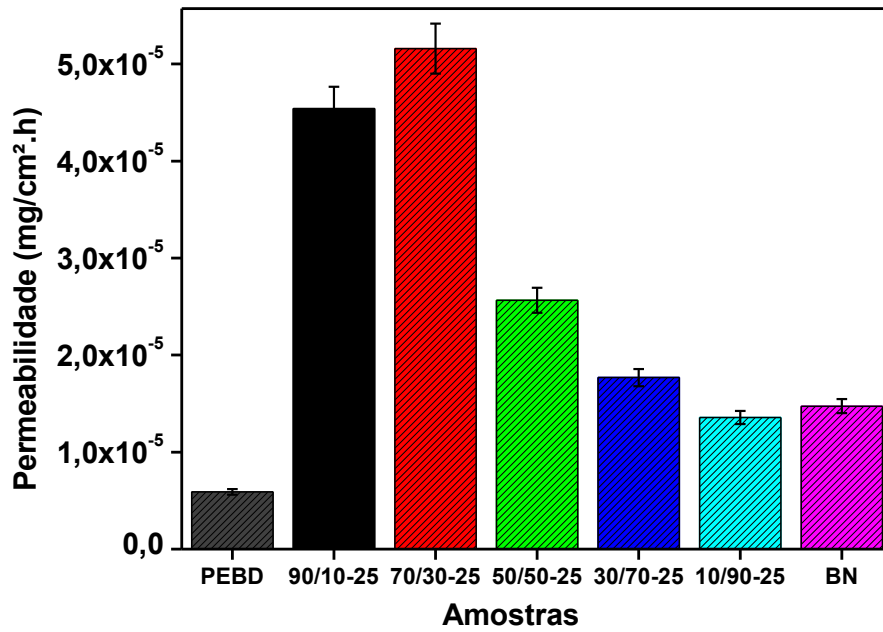


Figura 30: Permeabilidade ao vapor d'água dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Para os compósitos com 25% de RC, observa-se que os valores apresentados são inferiores aos obtidos para os TPEs, o que leva a concluir que a permeabilidade em questão está relacionada exclusivamente com a superfície do compósito, onde o envolvimento da carga pela matriz faz com que esta se faça predominante na superfície e interaja com gases atmosféricos.

Em relação às proporções produzidas, constata-se que compósitos com maior proporção de PEBD apresentaram maiores valores de permeabilidade, o que corrobora a análise feita anteriormente para os TPEs, que tal polímero é mais suscetível à absorção de vapores atmosféricos.

Verifica-se também que a proporção 70/30-25 apresentou maior valor de permeabilidade quando comparada às demais, fato relacionado a possíveis fissuras geradas na superfície do corpo de prova oriundas do método de preparação ou mesmo manipulação para

realização da técnica, que ocasiona na geração de maiores regiões de interação com gases atmosféricos, implicando em uma maior permeabilidade.

Na Figura 31 são apresentados os valores de permeabilidade ao vapor d'água dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN e diferentes proporções em massa de RC.

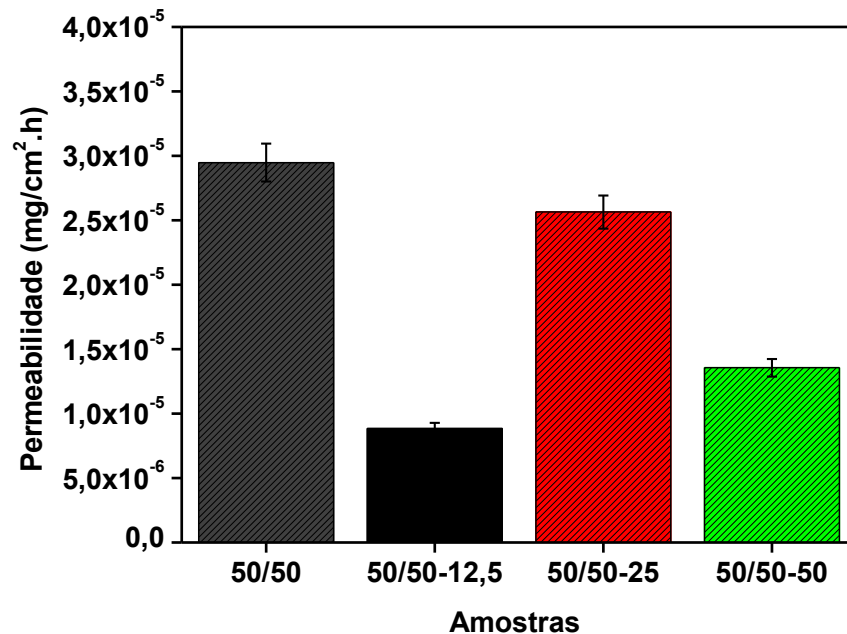


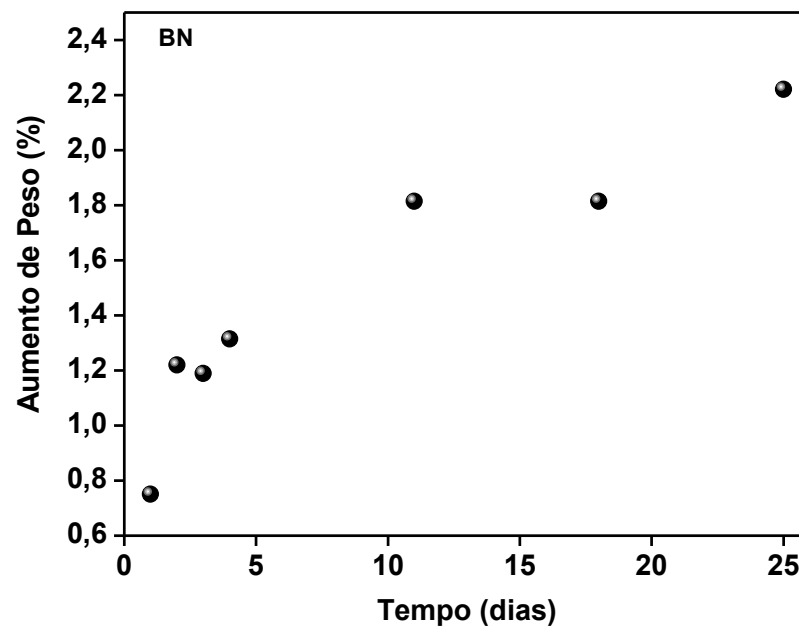
Figura 31: Permeabilidade ao vapor d'água do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Observa-se na Figura 31 para o TPE 50/50 e para os compósitos 50/50 com diferentes proporções de RC, que assim como as demais proporções dos TPEs, os valores apresentados são relativamente baixos, não sendo verificados padrões de variação proporcionais ao aumento da carga na matriz.

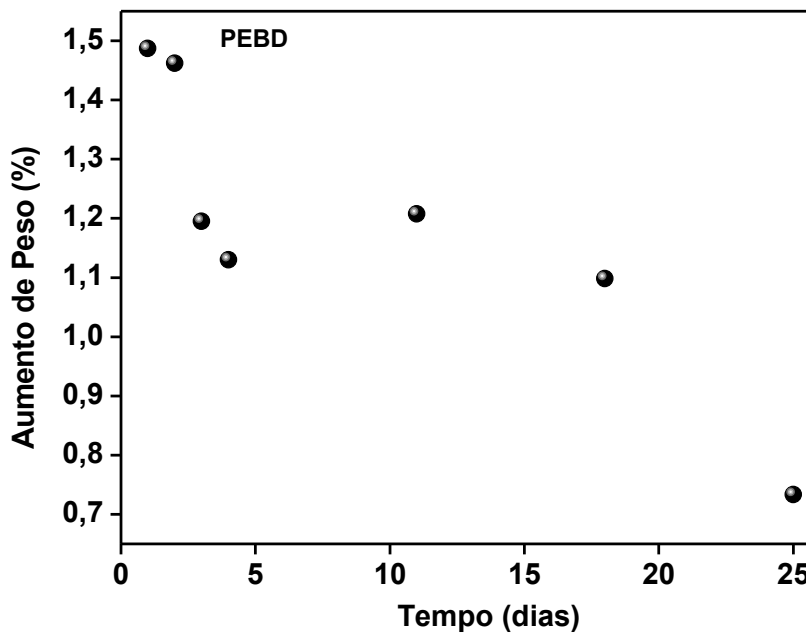
Este último fato vem a corroborar análise feita anteriormente, em que se indica a prevalência da matriz na superfície da amostra, garantindo assim o grau de impermeabilidade do material. Em relação às variações dos valores para as diferentes amostras, novamente ressalta-se que as mesmas possivelmente estão vinculadas as fissuras oriundas do método de preparação ou mesmo manipulação para realização da técnica, acarretando em maiores áreas de contato.

4.7 Teste Padrão para Absorção de Água

Na Figura 32 são apresentados os valores de aumento de peso do PEBD e da BN devido ao processo de imersão em água em diferentes tempos.



(a)



(b)

Figura 32: Valor percentual de aumento de peso do (a) BN e do (b) PEBD

Como pode ser observada na Figura 32, a borracha natural apresentou um aumento de peso de 2,2% após o 25º dia de imersão, sendo observada uma maior taxa de aumento ao longo

dos 4 primeiros dias, onde a mesma apresentou um valor de 0,75% no primeiro dia e 1,31% no 4º dia de imersão.

Este aumento de peso possivelmente esteja relacionado aos poros presentes na estrutura da BN, onde a força de cisalhamento imposta ao material via calandragem e reometria de torque. Estes processos geram a plastificação do material o que acarreta na dilatação destes poros para a inserção dos agentes de vulcanização, sendo que após esta inserção e a vulcanização desta borracha ocorre a diminuição dos números de poros. Todavia, como para este trabalho utilizou-se uma formulação excipiente, implicou-se em uma baixa densidade de ligações cruzadas, mantendo-se um elevado número de poros ao longo da superfície do material, possibilitando absorção de água.

Para o PEBD, nota-se que o mesmo apresentou uma diminuição percentual de peso ao longo do período de análise, sendo averiguado um aumento de peso de aproximadamente 1,49% no primeiro dia de análise e de 0,73% no 25º dia de análise. Esta redução de peso indica que a imersão dos corpos de prova em um mesmo recipiente possivelmente acarretou na liberação de componentes, que implicou na redução de pH do meio líquido de 7 para 5, o que pode ter causado uma degradação parcial do PEBD devido quebra de ligações de moléculas fracamente ligadas.

Na Figura 33 são apresentados os valores de aumento de peso dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

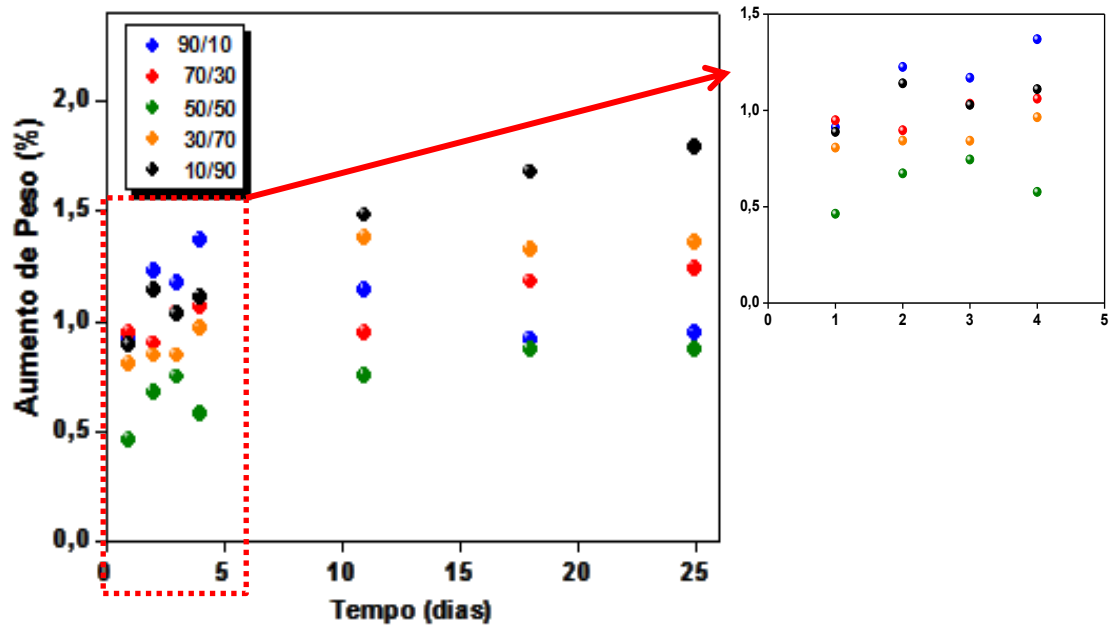


Figura 33: Valor percentual de aumento de peso dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

Como pode ser visto na Figura 33, a variação percentual de peso dos TPEs está diretamente relacionada ao polímero em maior proporção na mistura, pois verifica-se que as amostras 90/10 e 70/30, apresentaram comportamento análogo ao do PEBD, com diminuição percentual de peso ao final do período de imersão, fato que corrobora a análise feita anteriormente.

Também se verifica que com o aumento da proporção de BN na mistura ocorre a inversão do comportamento das amostras, onde nota-se o aumento percentual de peso, o qual aumenta proporcionalmente com a proporção de borracha. Observa-se também que os valores de aumento são inferiores aos apresentados pelos materiais constituintes não processados, o que indica que a mistura física dos materiais não implica na diminuição desta propriedade.

Na Figura 34 são apresentados os valores de aumento de peso dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa de PEBD/BN com 25% de RC.

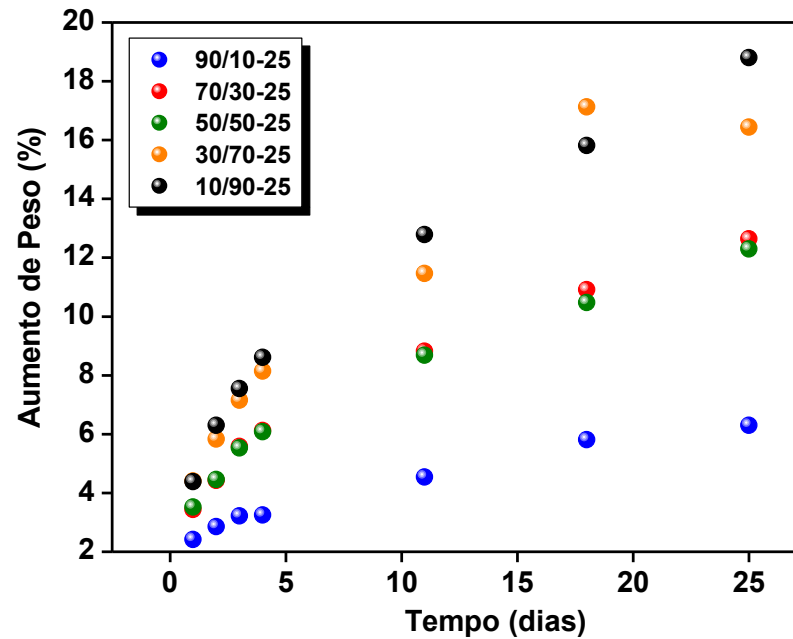


Figura 34: Valor percentual de aumento de peso dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

De acordo com Figura 34, os compósitos com 25% de RC apresentaram grande elevação de aumento de peso quando comparados as TPEs. Esta elevação está diretamente relacionada à exposição das fibras de RC em contato com líquido, pois como informado no item 4.6.7, os corpos de prova utilizados são oriundos da técnica de resistência à abrasão, desta forma o desgaste gerado nesta técnica implicou na exposição das fibras de couro dispersas ao longo da matriz. Estas fibras são altamente hidrofílicas, o que possibilitou a absorção de água, a qual se difundiu ao longo do volume dos compósitos, acarretando no aumento de peso.

Observa-se também que o aumento percentual de peso está diretamente relacionado ao percentual de BN nas amostras. Este fato novamente está relacionado aos resultados obtidos via resistência à abrasão, pois verificou-se que amostras com maior percentual de borracha apresentaram maior desgaste, isto ocasionou em uma maior exposição do número de fibras de couro, implicando diretamente em uma maior absorção, corroborando assim as análises feitas anteriormente.

Na Figura 35 são apresentados os valores de aumento percentual de peso do TPE produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN com diferentes proporções em massa de RC.

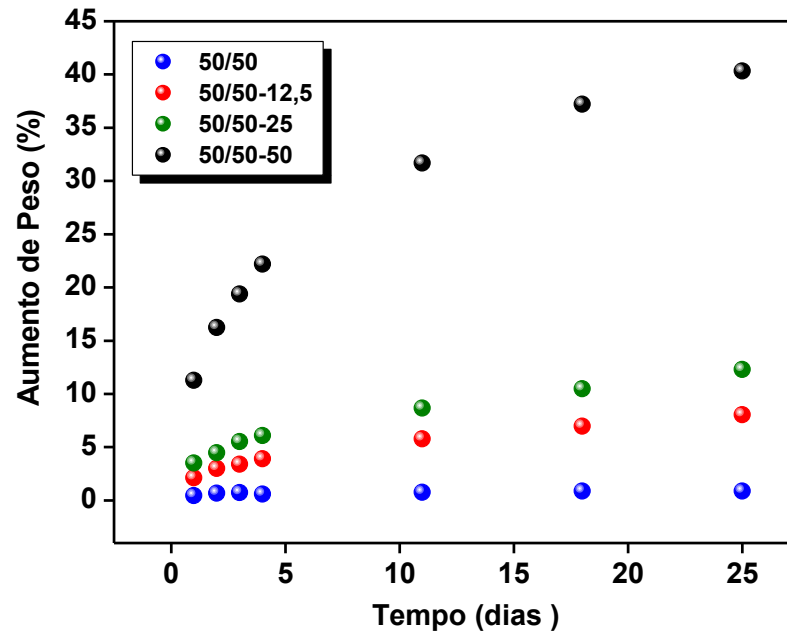


Figura 35: Valor percentual de aumento de peso do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Como pode ser visto na Figura 35, o aumento percentual de peso das amostras está diretamente relacionado ao percentual de RC que foi incorporado, confirmando-se que esta propriedade está intimamente relacionada ao percentual de fibras expostas ao contato com o líquido.

Em relação às diferentes proporções, nota-se que as amostras 50/50-12,5 e 50/50-25 apresentaram ao final do período de análise um aumento percentual de peso de 8,03% e 12,29%, respectivamente. Isto comprova que para estas proporções o encapsulamento da carga pela matriz ainda é observado, onde a exposição de fibras em contato com líquido é reduzido, implicando que o aumento de peso ocorre de forma moderada.

Contudo, a amostra 50/50-50 apresentou um aumento percentual de peso ao final do período de análise de 40,33%. Isto indica a saturação de carga na matriz, de modo a ocorrer a exposição de uma grande fração e fibras, implicando no alto valor de absorção de água. Devido

a esta última observação, verifica-se que compósitos com altas proporções e RC não serão indicados para situações aplicacionais, onde ocorra contato prolongado com líquidos.

4.8 Análise Morfológica

4.8.1 Microscopia Óptica

Na Figura 36 é apresentada a microscopia óptica (MO) do couro *wet-blue* com aumento de 50x e 100x. Esse material apresenta grande rugosidade superficial, o que impossibilita a obtenção de maiores ampliações.

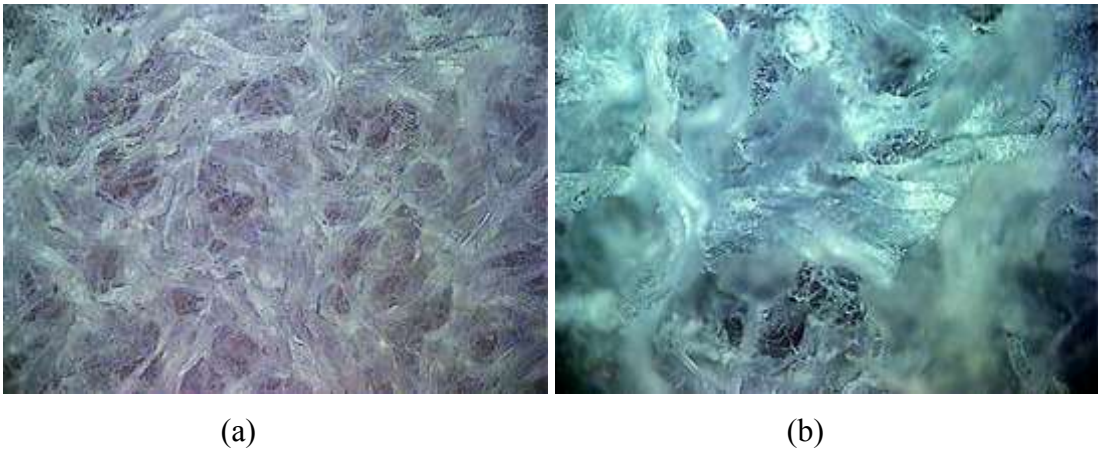


Figura 36: Microscopia óptica do couro *wet-blue* com ampliação de (a)50x e (b)100x.

Como pode ser observado, o couro é constituído por fibras de diferentes diâmetros que entrelaçam-se entre si de forma aleatória, estendendo-se ao longo da superfície e volume do material. Essa morfologia, somada à formação de *crosslinks* obtidos através da reação da cadeia proteica com átomos de cromo III, via processo de curtimento, confere ao material ótimas propriedades físicas, o que permite a utilização desse material em várias aplicações.

Na Figura 37 são apresentadas as ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x da borracha natural vulcanizada de acordo com a formulação apresenta no item 4.5.

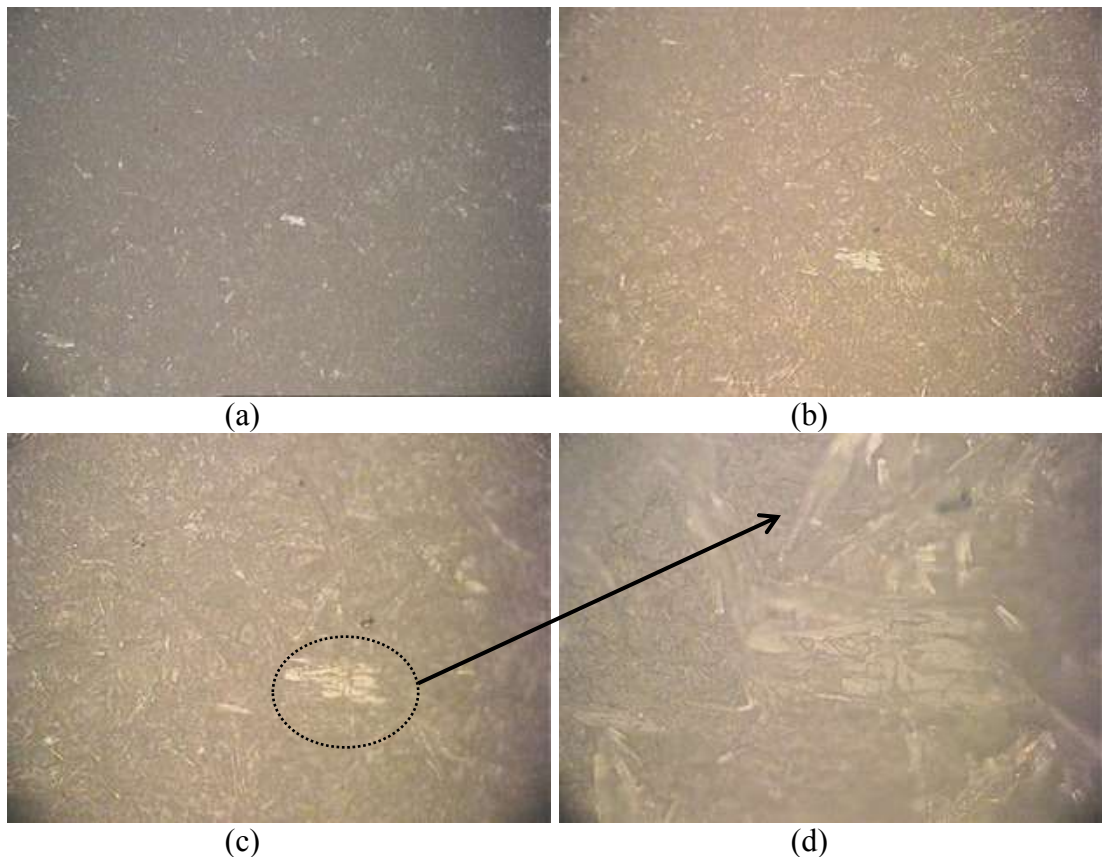


Figura 37: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X da borracha natural vulcanizada.

Para as diferentes ampliações, é visto que a BN apresenta superfície irregular altamente rugosa. Essa morfologia é gerada devido ao processo de vulcanização ao qual o material é submetido, onde as forças de cisalhamento impostas na etapa de cilindragem e processamento no reômetro de torque causam a mastigação do material, implicando em tal conformação superficial.

É observada também, para maiores ampliações, a presença de materiais translúcidos depositados ao longo da superfície da BN. Esses são possivelmente ativadores e/ou aceleradores de vulcanização que não reagiram no processo de formação de ligações cruzadas e após o término do processo de termoprensagem migraram para superfície. Esse comportamento é comum no processo de vulcanização de elastômeros, sendo denominado afloramento [40].

Na Figura 38 são apresentadas as ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x do polietileno de baixa densidade.

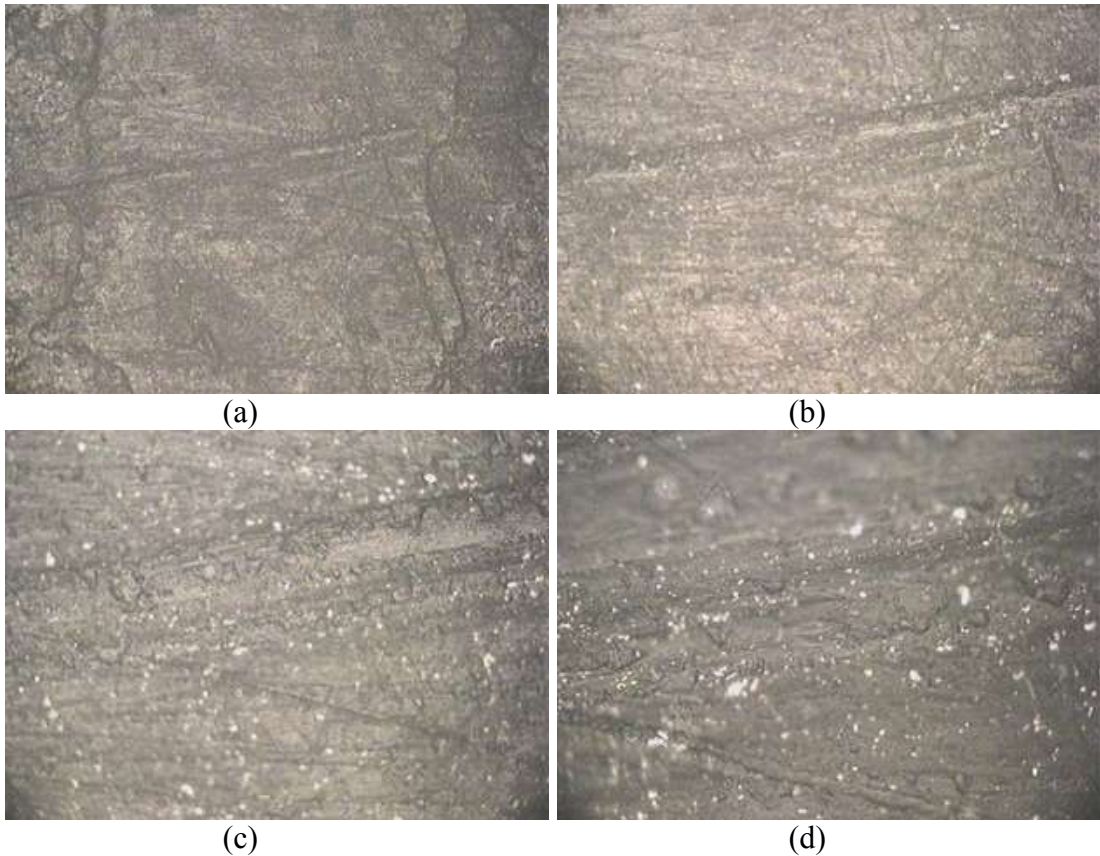


Figura 38: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do PEBD.

É observado na Figura 38 que o PEBD também apresenta rugosidades superficiais. Essas são geradas devido às forças de cisalhamento impostas no processamento feito via reometria de torque, sendo que juntamente com a termo-conformação a qual o material é submetido não permite uma plena uniformidade superficial.

Nas Figuras 39 a 43 são apresentadas as imagens em diferentes ampliações para os elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

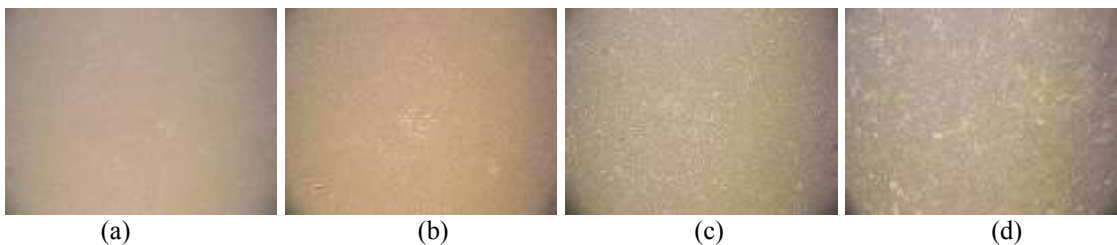


Figura 39: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X (d) do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 10/90.



Figura 40: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 30/70.

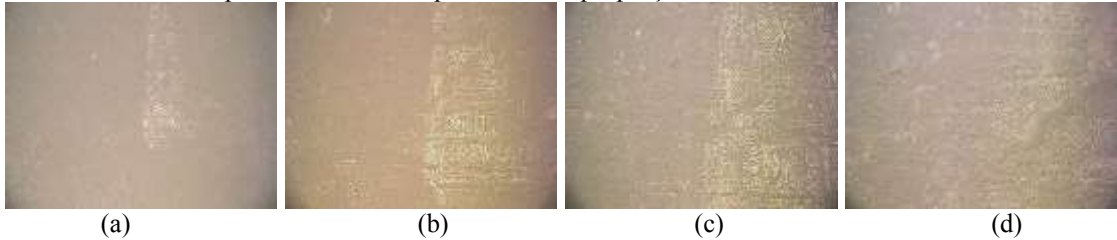


Figura 41: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50.

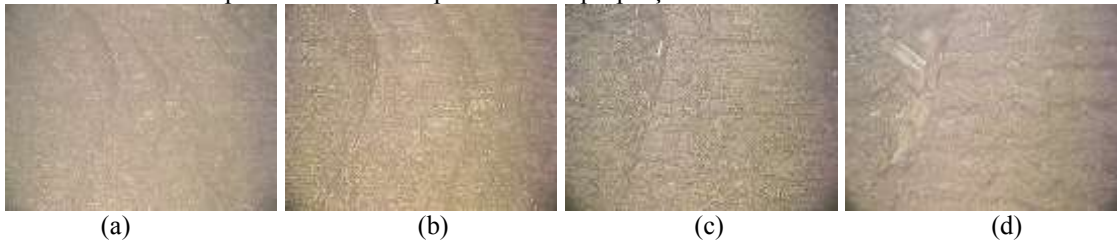


Figura 42: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 70/30.



Figura 43: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 90/10.

Analisando as imagens obtidas referentes os elastômeros termoplásticos PEBD/BN, apresentadas nas Figuras 39 a 43, verifica-se que não é possível efetuar a diferenciação de diferentes fases do elastômero e do termoplástico.

Nota-se que a concentração de irregularidades superficiais diminui proporcionalmente com o aumento de PEBD. Esse comportamento indica que as características dos elastômeros termoplásticos estão intimamente relacionadas à proporção de borracha e polietileno presente na mistura, pois o polímero em maior quantidade atua possivelmente de forma predominante em relação ao outro, fazendo prevalecer suas propriedades.

Também é observada, nas ampliações de 500x, a presença de materiais translúcidos depositados nas superfícies dos elastômeros termoplásticos, decorrentes do processo de afloramento de agentes vulcanizantes [40]. É verificado que a presença desses materiais em maior concentração na amostra 10/90, diminuindo proporcionalmente para as demais amostras. Este fato possivelmente esteja relacionado com a perda do domínio elastomérico para proporções com maior concentração de PEBD, corroborando com a análise feita anteriormente.

Nas Figuras 44 a 48 são apresentadas as imagens em diferentes ampliações para os compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

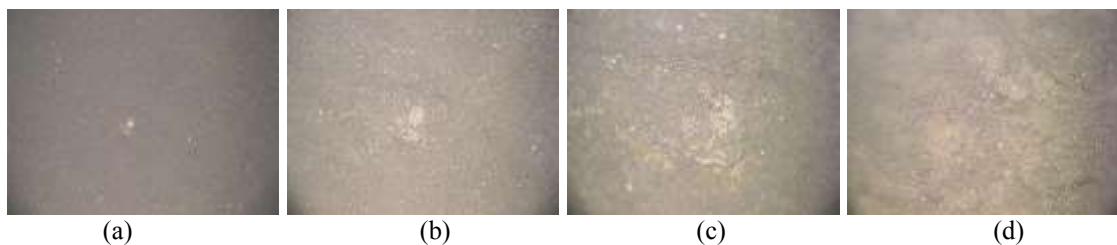


Figura 44: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 10/90 – 25.

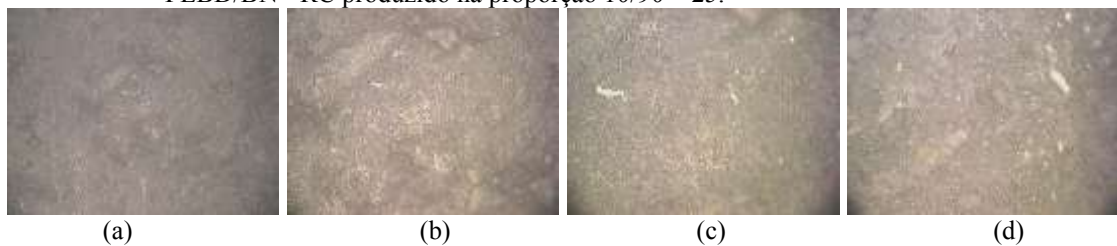


Figura 45: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 30/70 – 25.

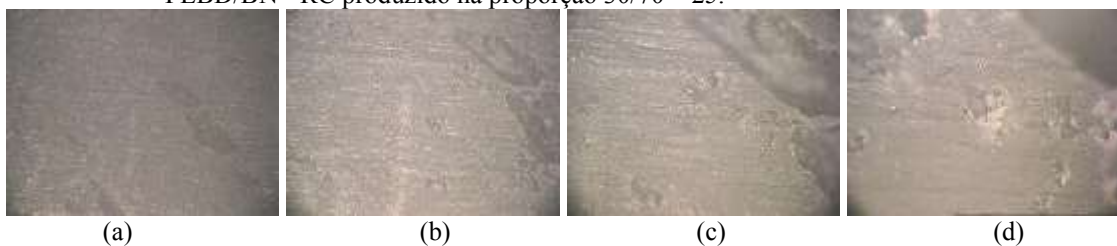


Figura 46: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 50/50 – 25.



Figura 47: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 70/30 – 25.

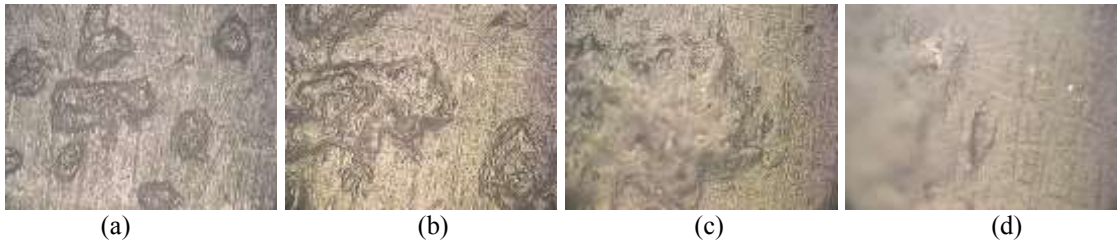


Figura 48: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X do compósito PEBD/BN - RC produzido na proporção 90/10 – 25.

Como pode ser analisado nas Figuras 44 a 48, os compósitos PEBD/BN-RC apresentaram as mesmas características referentes à rugosidade superficial apresentada pelos elastômeros termoplásticos PEBD/BN, fato que leva a concluir que as características da matriz polimérica são mantidas mesmo após a inserção da carga. Não é visto nas imagens aglomerações de RC, constatando-se uma distribuição uniforme da carga ao longo da superfície e do volume da matriz, atestando a eficácia do método de preparação.

Para os compósitos 70/30-25 e 90/10-25, é observado acúmulo de material de cor intensa depositado na superfície das amostras. O material acumulado trata-se de borracha natural dispersa sobre o polietileno, onde o PEBD atua como fase contínua e a BN como fase dispersa para o elastômero termoplástico [28].

Na Figura 49 são apresentadas as imagens obtidas para compósitos 50/50-12,5 e 50/50-50.

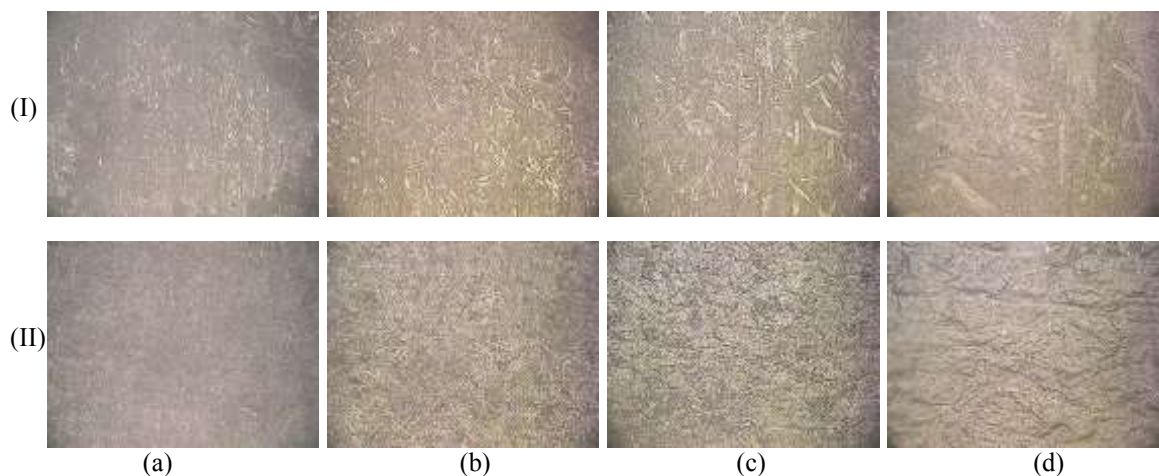


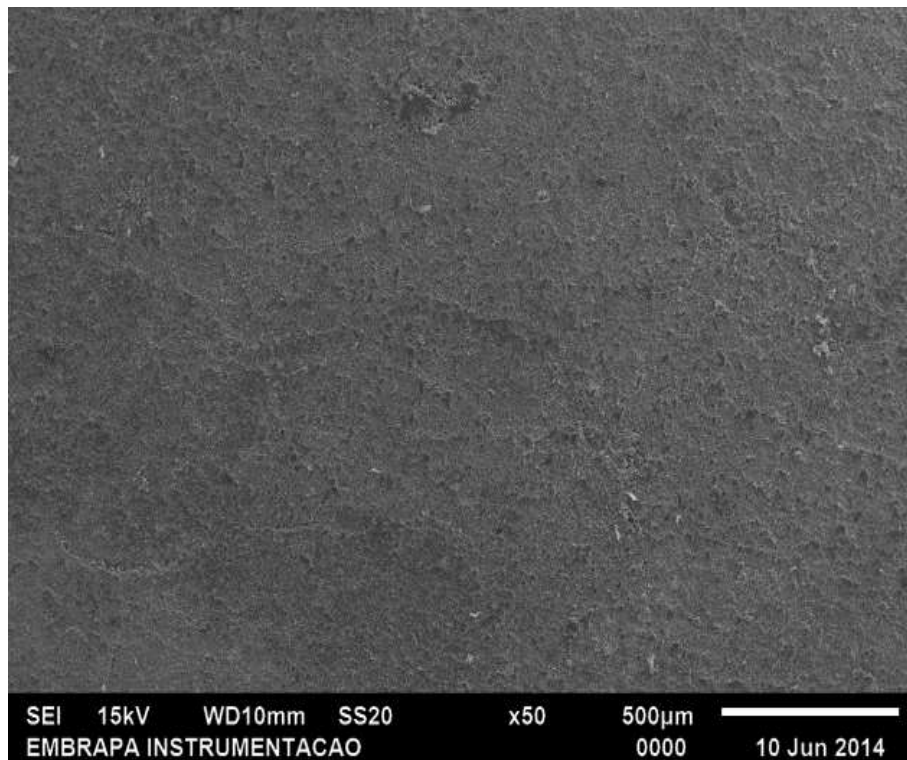
Figura 49: Microscopia óptica com ampliação de (a) 50X, (b) 100X, (c) 200X e (d) 500X dos compósitos PEBD/BN - RC produzido na proporção (I)50/50 – 12,5 e (II)50/50 - 50.

Analisando-se as imagens apresentadas na Figura 49 observa-se que o compósito 50/50-12,5 preserva as características morfológicas da matriz (PEBD/BN), verificando-se regiões de domínio de PEBD e de BN, sendo que para as regiões com acúmulo de borracha é vista a presença de agentes de vulcanização decorrentes do processo de afloramento.

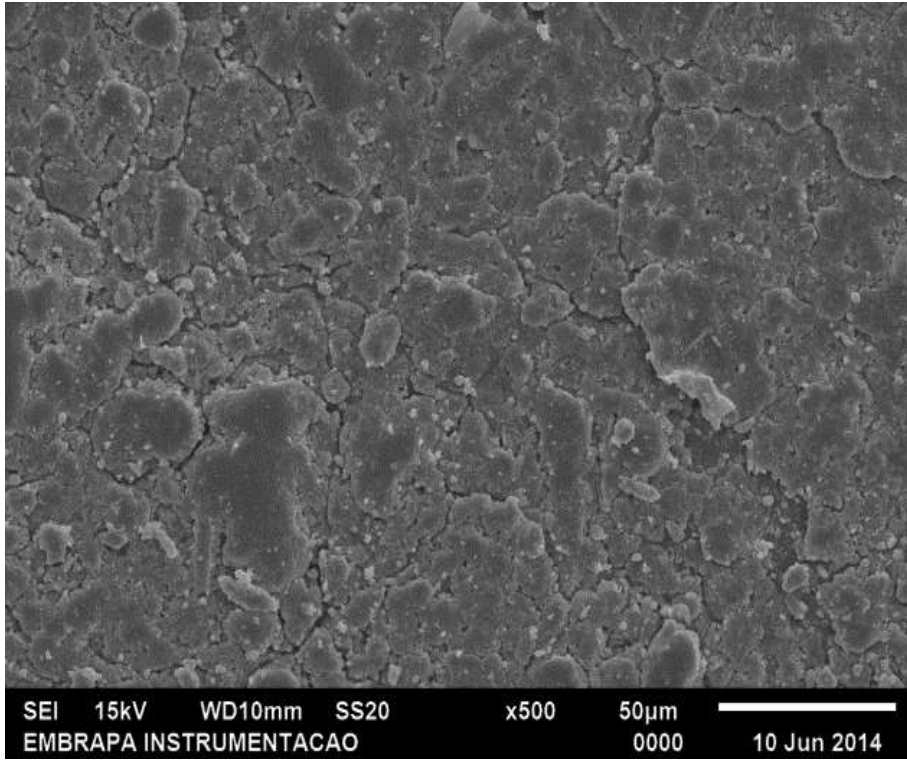
Em relação ao compósito 50/50-50, verifica-se que a superfície do mesmo apresenta morfologia distinta quando comparado com os demais compósitos. Esse comportamento indica uma possível saturação de carga na matriz.

4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

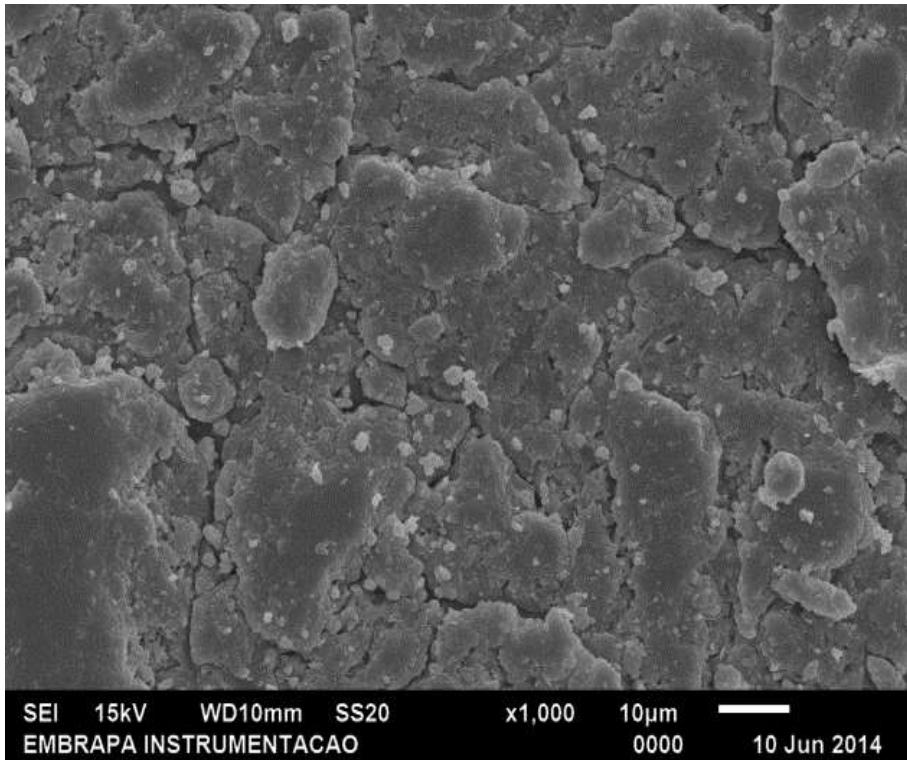
Na Figura 50 são apresentadas as micrografias, em diferentes ampliações, da superfície da borracha natural vulcanizada utilizando-se o sistema de vulcanização apresentado no item 4.5.



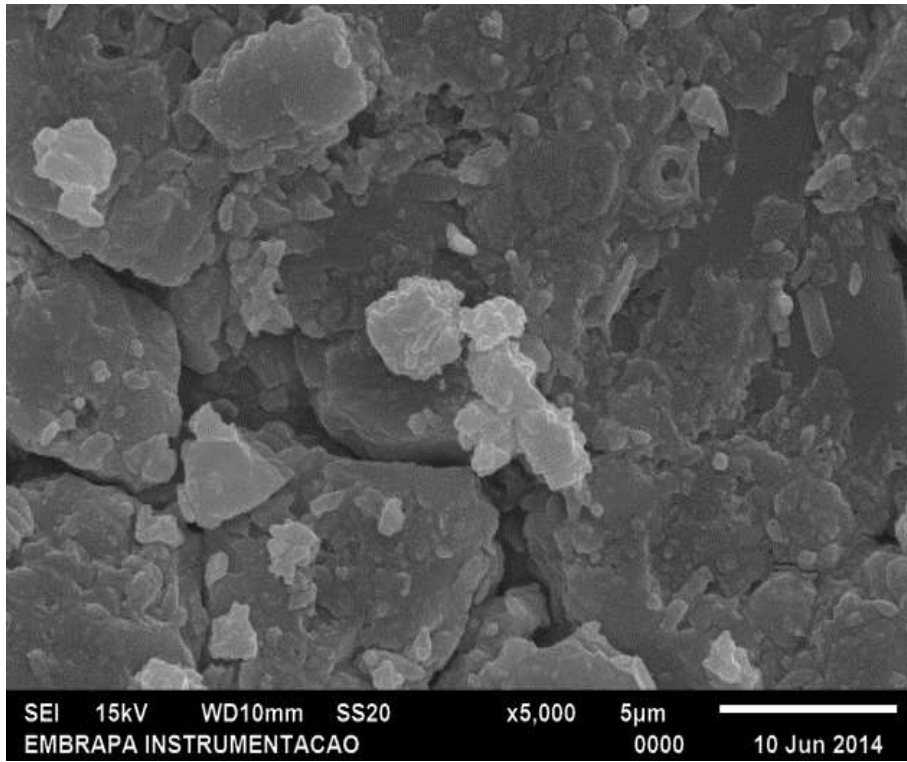
(a)



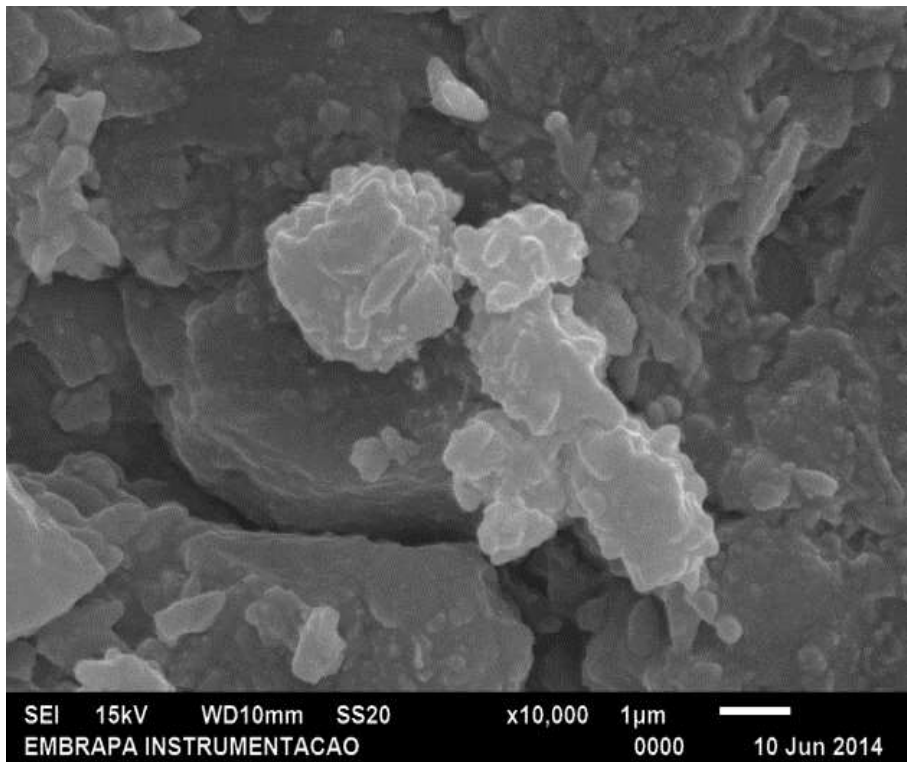
(b)



(c)



(d)



(e)

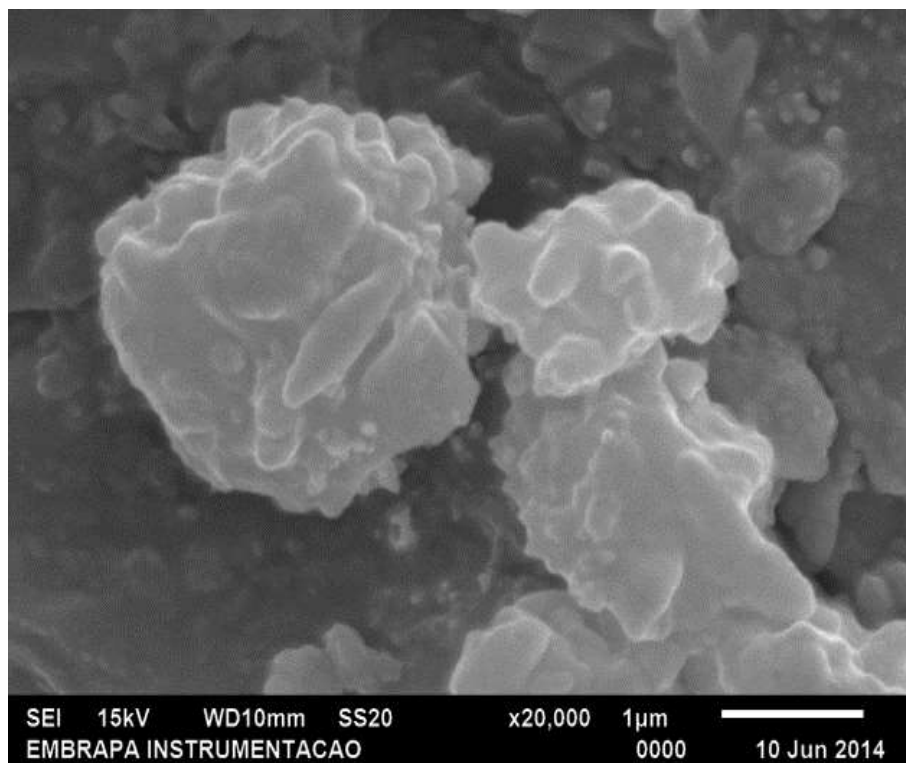
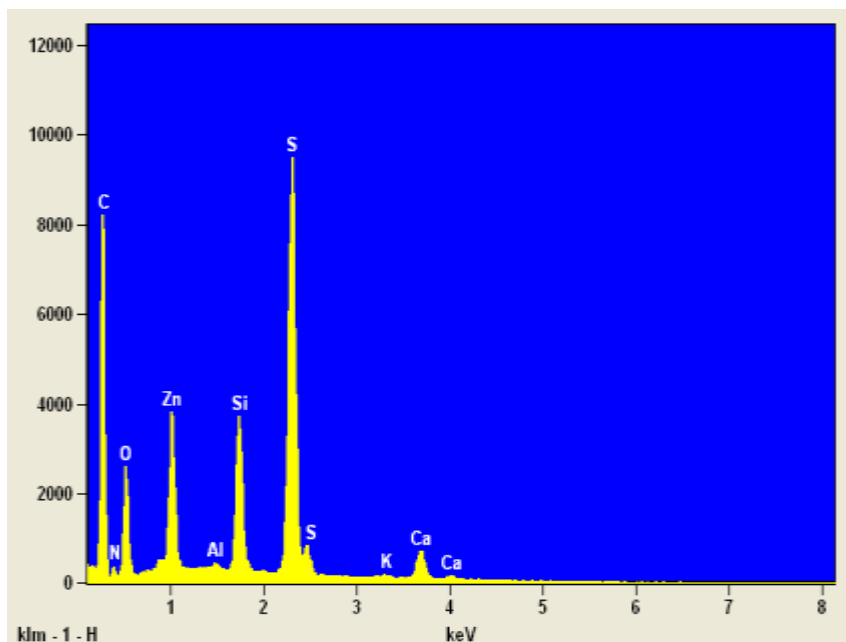
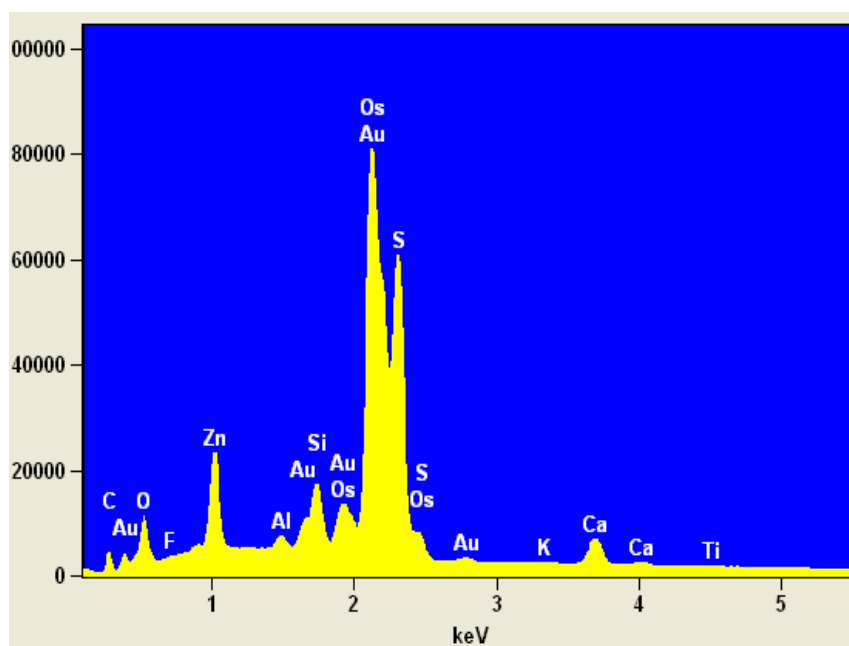


Figura 50: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície da borracha natural.

Como pode ser visto nas micrografias com diferentes ampliações, a borracha natural apresenta superfície com alto grau de rugosidade, sendo esta gerada devido à deposição de aglomerados de partículas ao longo da superfície. A fim de se identificar os elementos a quais tais aglomerados correspondem, realizou-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apresentada na Figura 51, onde são apresentadas os espectros obtidos das amostras com e sem o tratamento com OsO_4 .



(a)



(b)

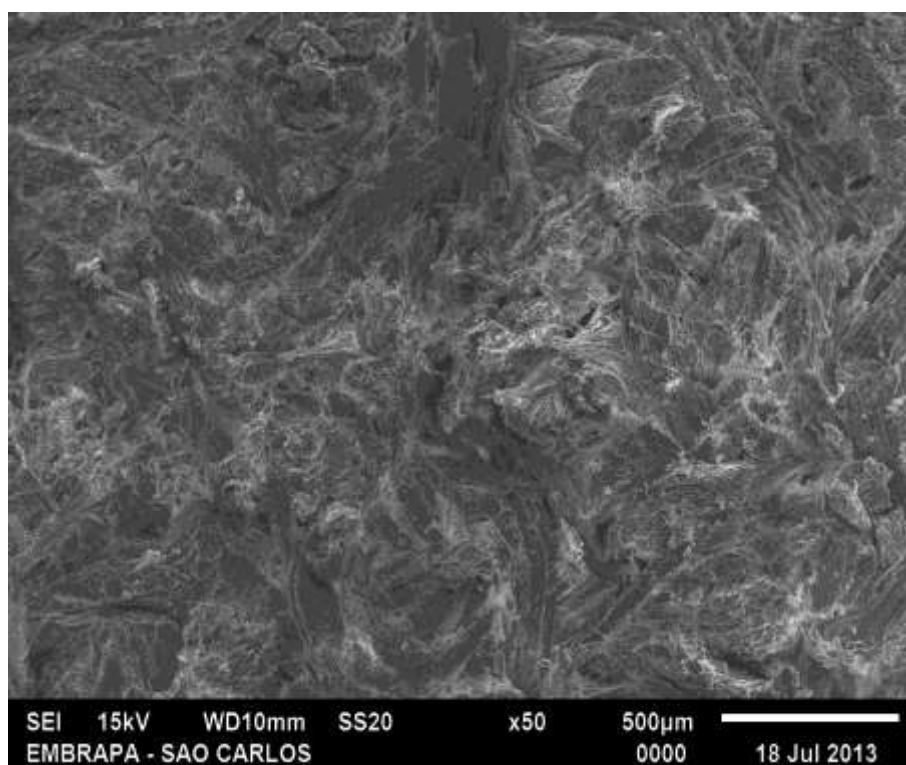
Figura 51: Espectros de EDS da superfície da borracha natural (a) sem e (b) com tingimento com tetróxido de ósmio.

Nota-se que por se tratar de um composto de alta densidade, o tetróxido de ósmio depositado ao longo da área de análise implica na geração de um pico de alta intensidade no espectro de EDS, o que impossibilita a análise dos demais picos referentes aos elementos, fato não observado no espectro obtido da amostra sem o tratamento com OsO_4 . Devido a este motivo

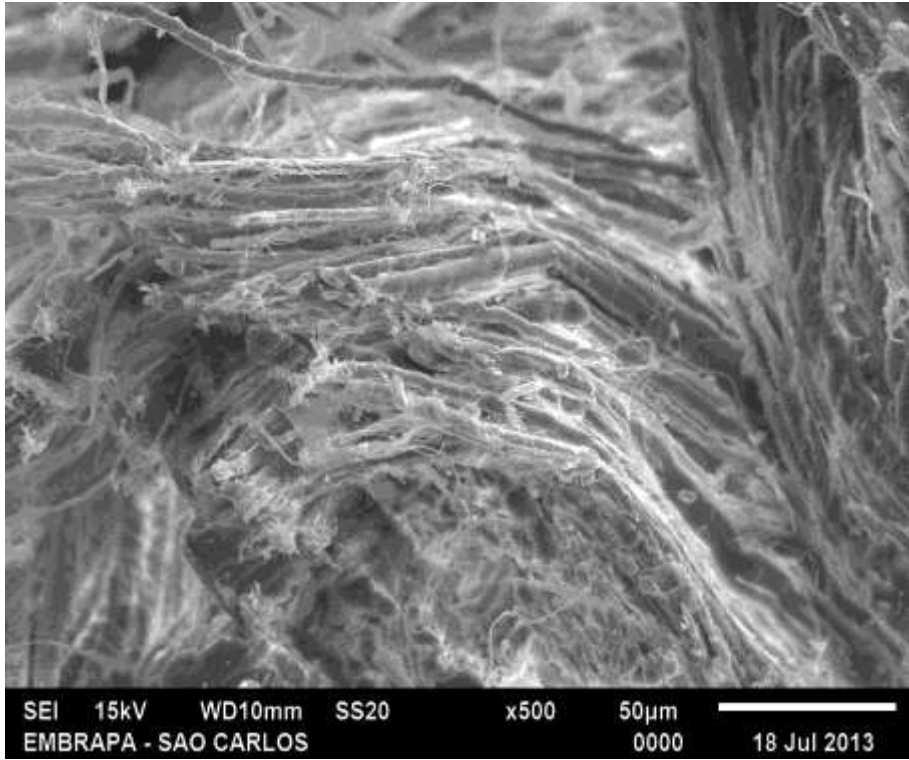
optou-se, para as demais amostras, se apresentar os espectros de EDS das amostras sem o tratamento com OsO_4 .

Ainda em relação à Figura 51, verificou-se que trata-se de enxofre, óxido de zinco e sílica os aglomerados observados, oriundos do processo de vulcanização, a que o material é submetido. A presença destes elementos na superfície da amostra é decorrente do fenômeno denominado afloramento, onde esses elementos que não reagem com a matriz polimérica migra para a superfície da amostra, conferindo a esta coloração esbranquiçada [39].

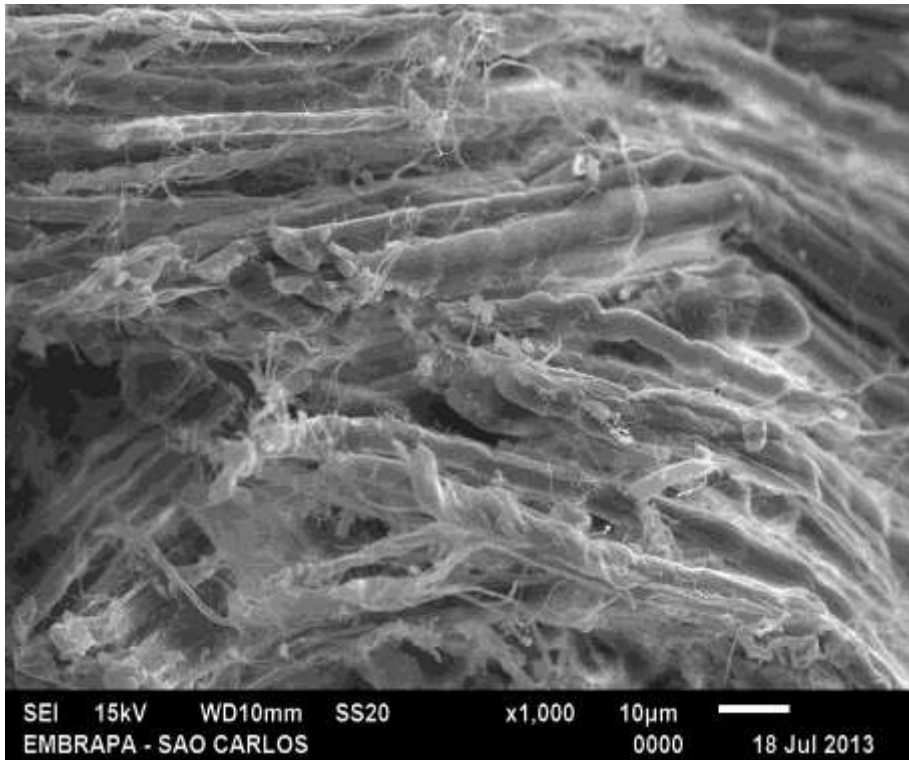
Na Figura 52 são apresentadas as micrografias em diferentes ampliações da superfície do couro *wet-blue*.



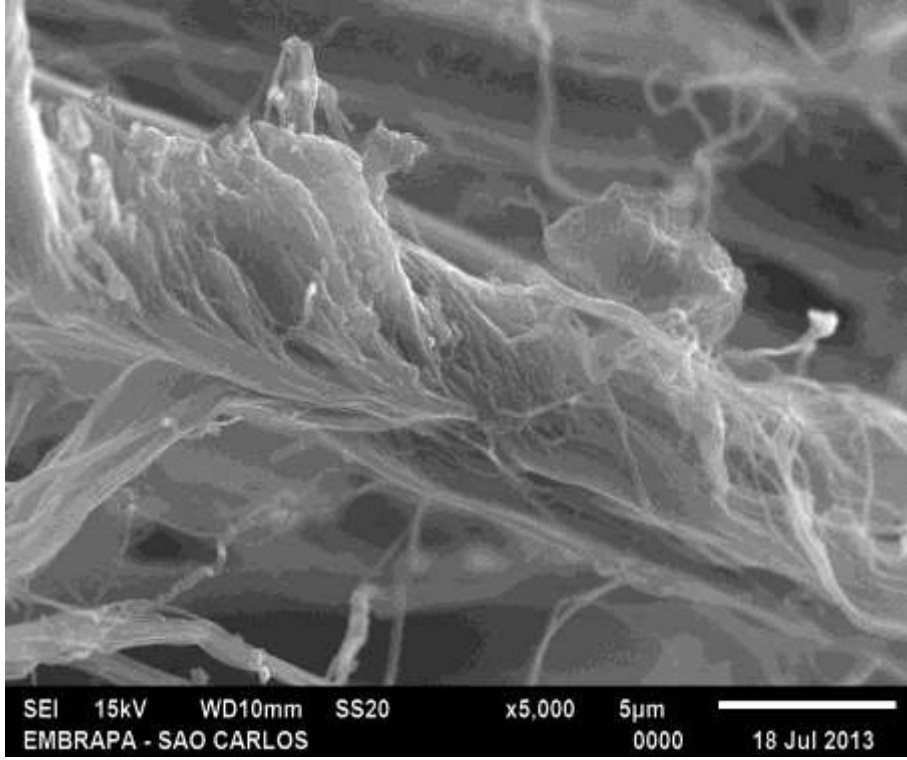
(a)



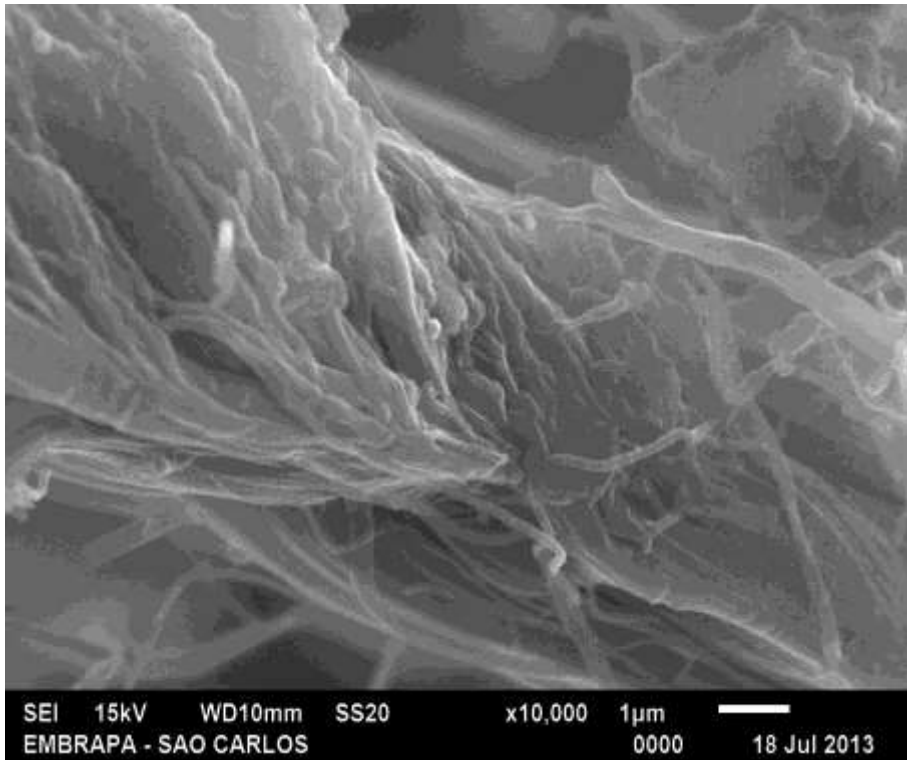
(b)



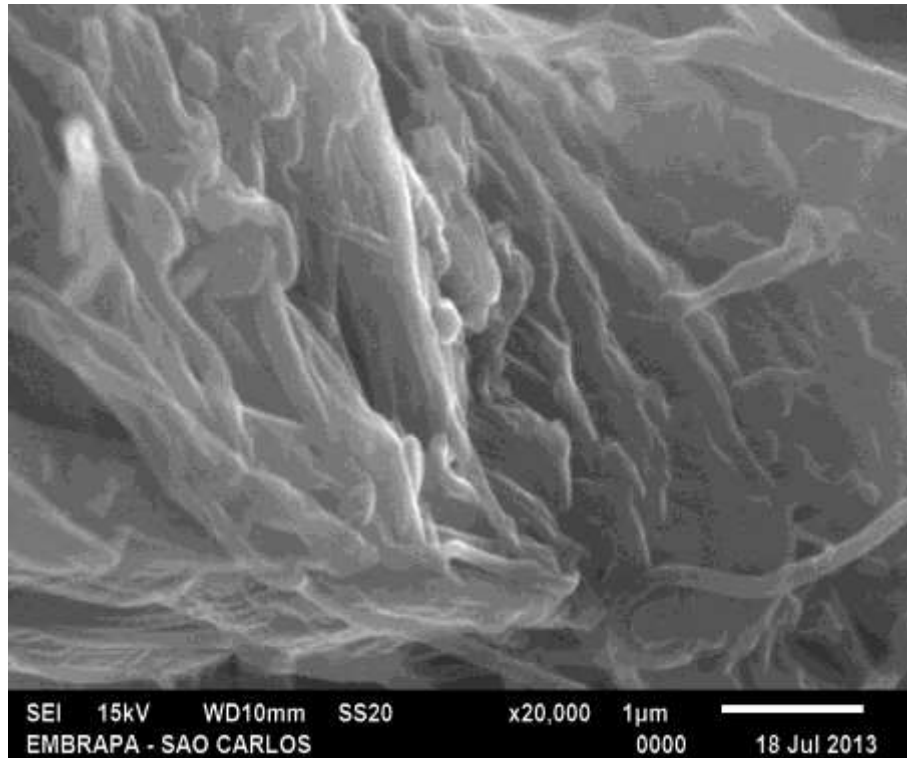
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 52: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do couro *wet-blue*.

Como pode ser observado nas diferentes micrografias, o couro *wet-blue* é composto por uma associação de fibras de diferentes diâmetros, que se entrelaçam de forma aleatória, acarretando em uma boa uniformidade superficial. Através do espectro de EDS, apresentado na Figura 53, verifica-se a presença de Mg, Na e Cl, os quais são utilizados nas etapas de salgamento e ribeira que antecedem o curtimento. Verifica-se também no espectro de EDS a presença do pico de grande intensidade característico do cromo trivalente (Cr^{3+}), elemento utilizado na curtimenta do material, que o confere ótima estabilidade química, e que juntamente com a morfologia de entrelaçamento fibrilar gera um material com ótimas propriedades físicas.

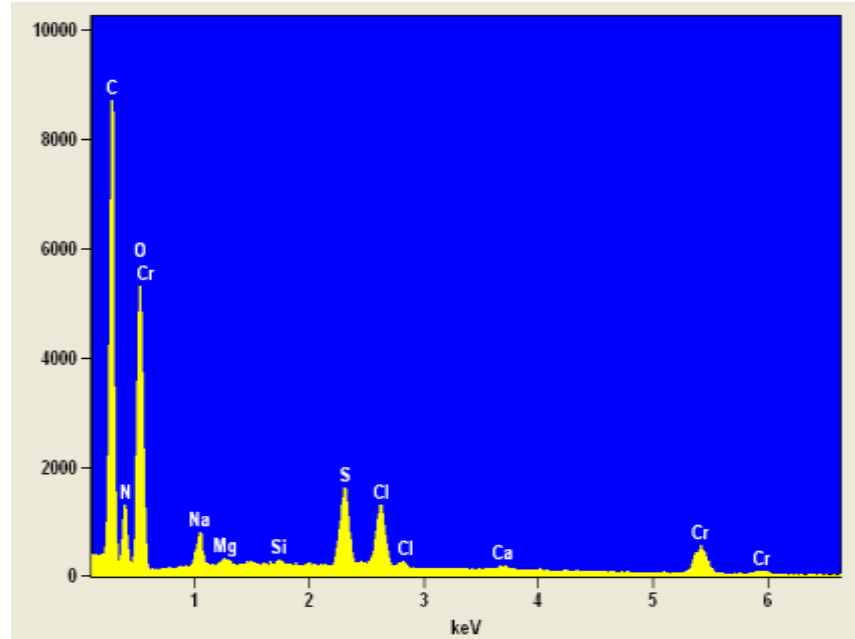
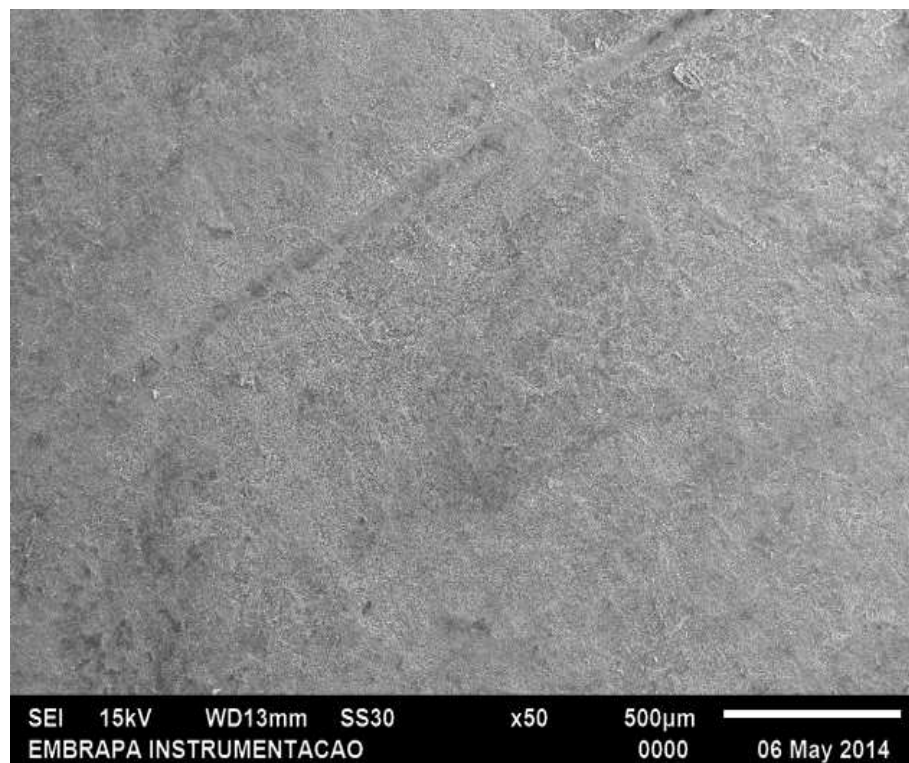
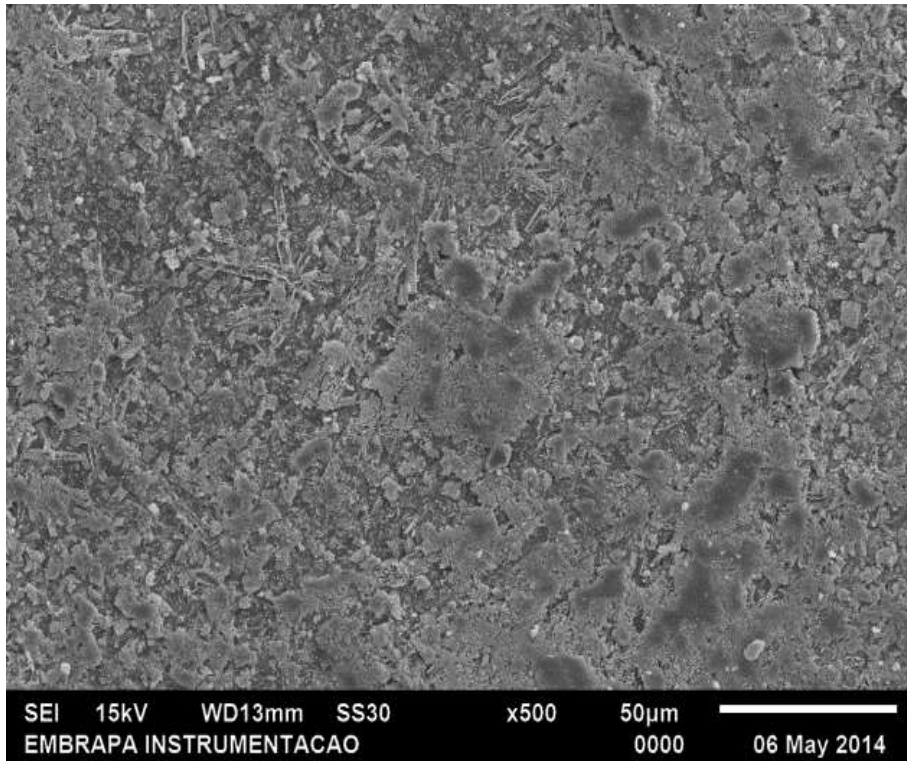


Figura 53: Espectros de EDS da superfície do couro *wet-blue*.

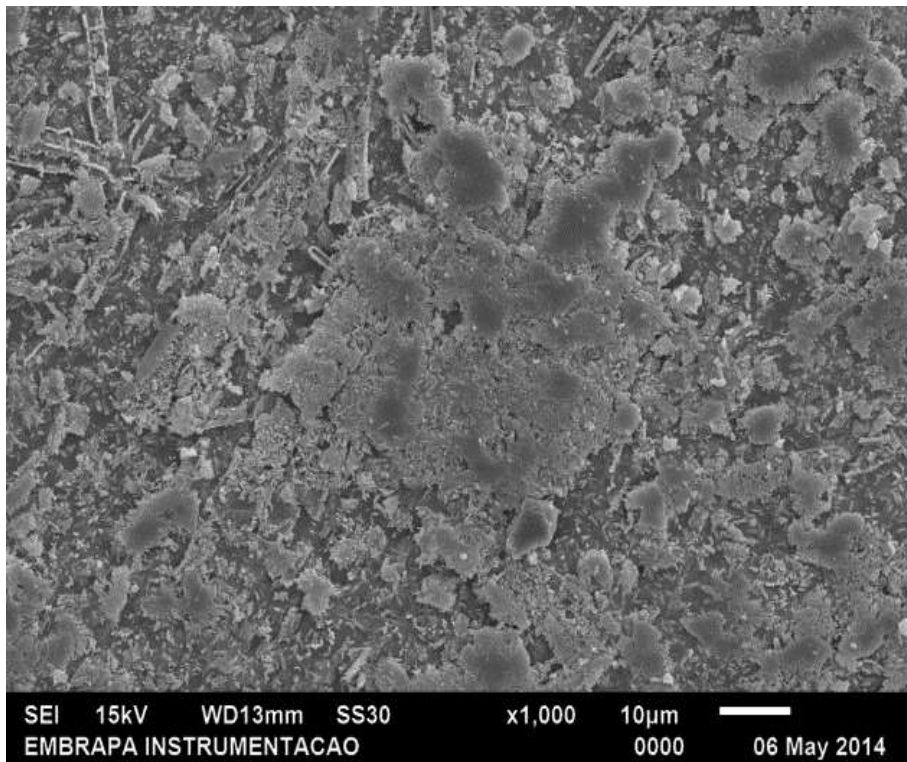
Na Figura 54 são apresentadas as micrografias, em diferentes ampliações, da superfície do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido da proporção em massa de 50/50.



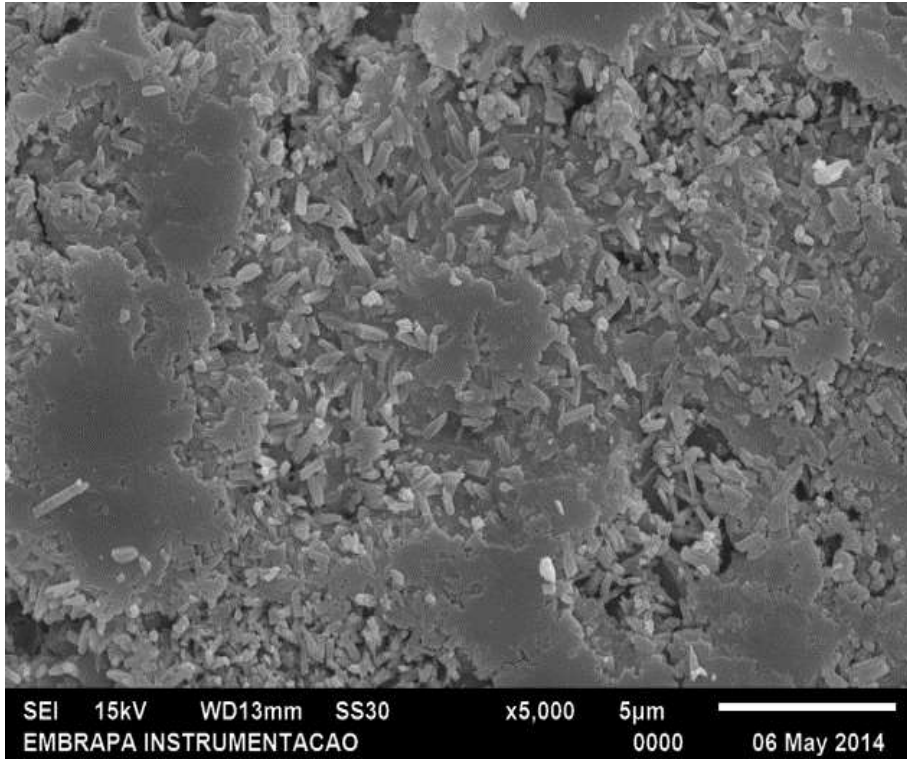
(a)



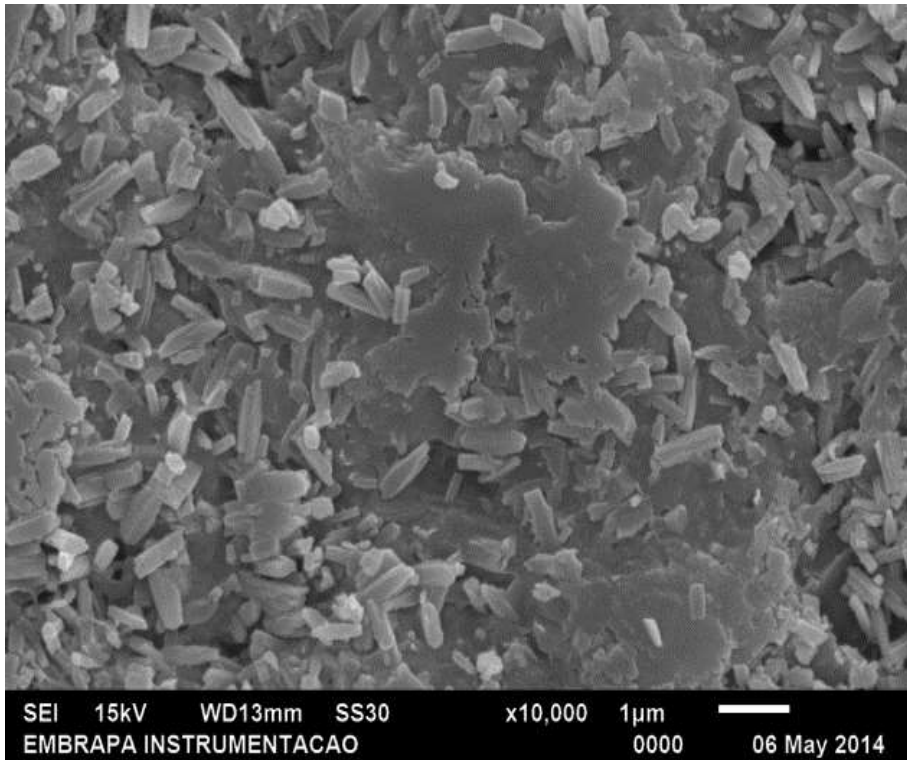
(b)



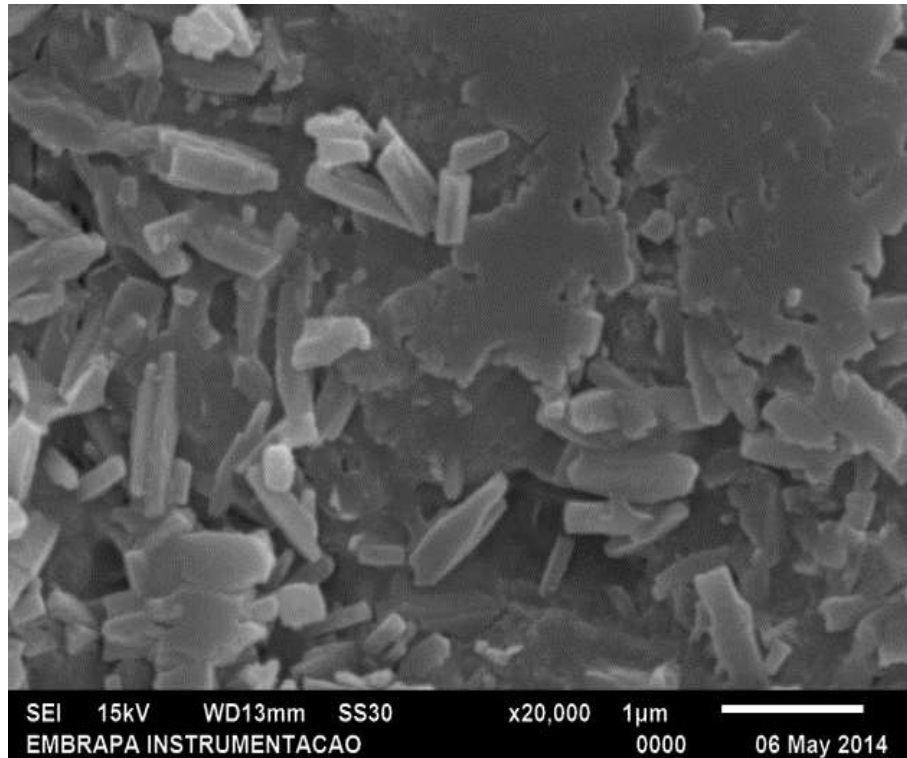
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 54: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.

Observa-se que o elastômero termoplástico 50/50 apresenta morfologia semelhante à apresentada pela BN, sendo notadas diversas partículas e aglomerados dispersos na superfície da amostra, os quais se tratam de enxofre, sílica e óxido de zinco aflorados conforme verificado via espectro de EDS apresentado na Figura 55.

Também não se é possível observar nas imagens referentes ao TPE 50/50 a distinção de fases entre o PEBD e a BN. Nota-se, nas ampliações acima de 500x, que abaixo do material aflorado pode se observar uma superfície contínua de maior contraste, a qual possivelmente esteja relacionada à BN. Este fato leva a concluir que mesmo estando em mesma proporção em massa, à fase elastomérica atua como fase contínua na amostra, encapsulando a fase termoplástica, se tornando predominante na superfície da amostra.

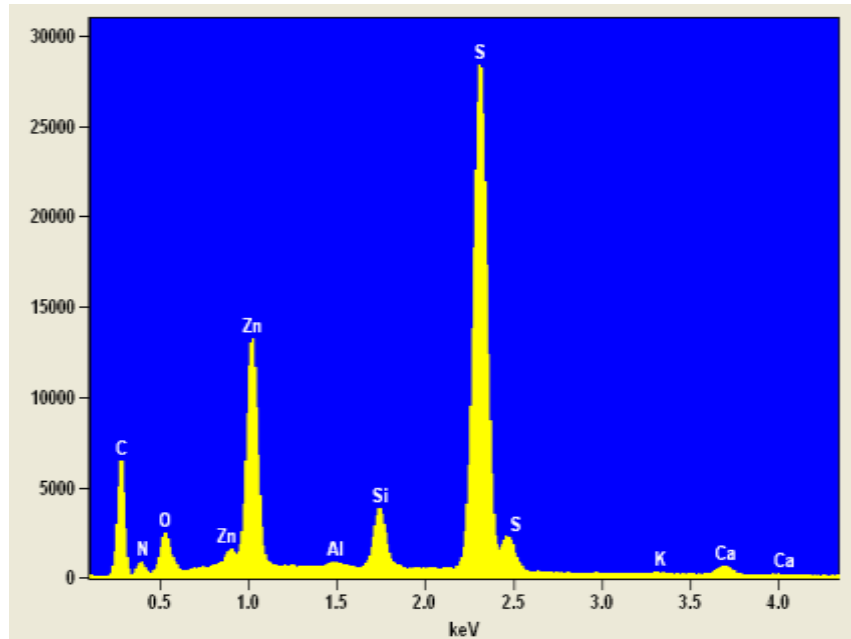
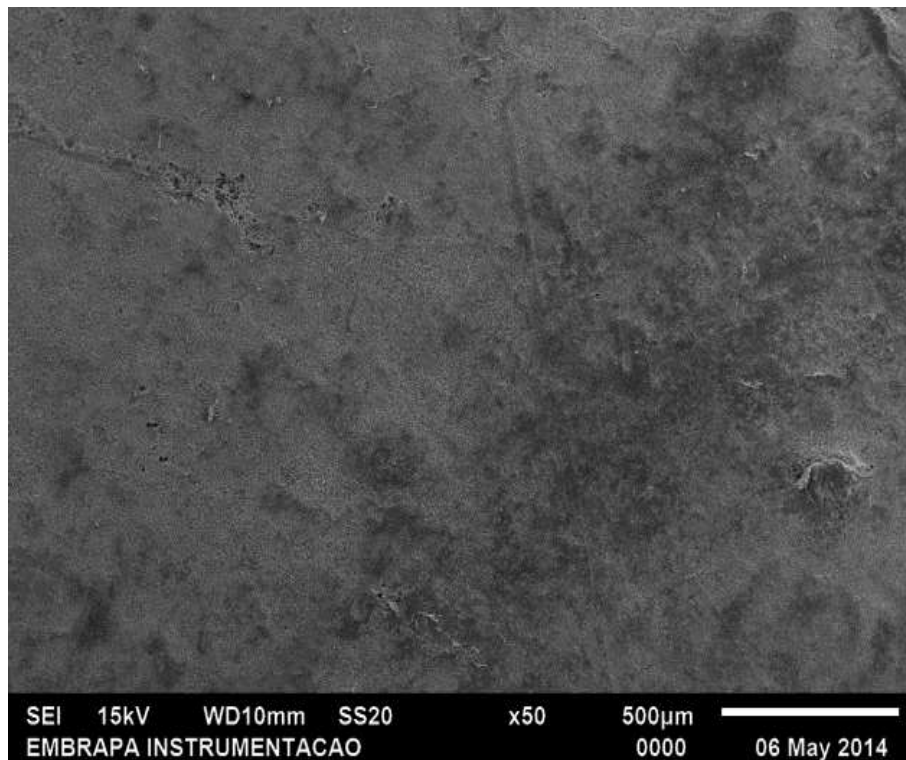
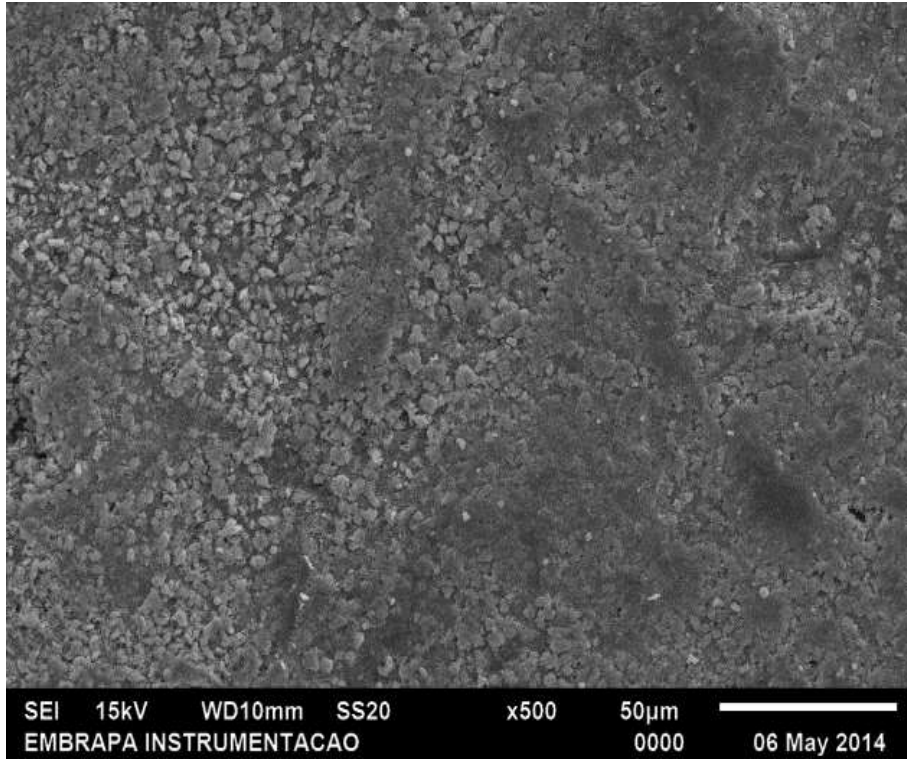


Figura 55: Espectros de EDS da superfície do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.

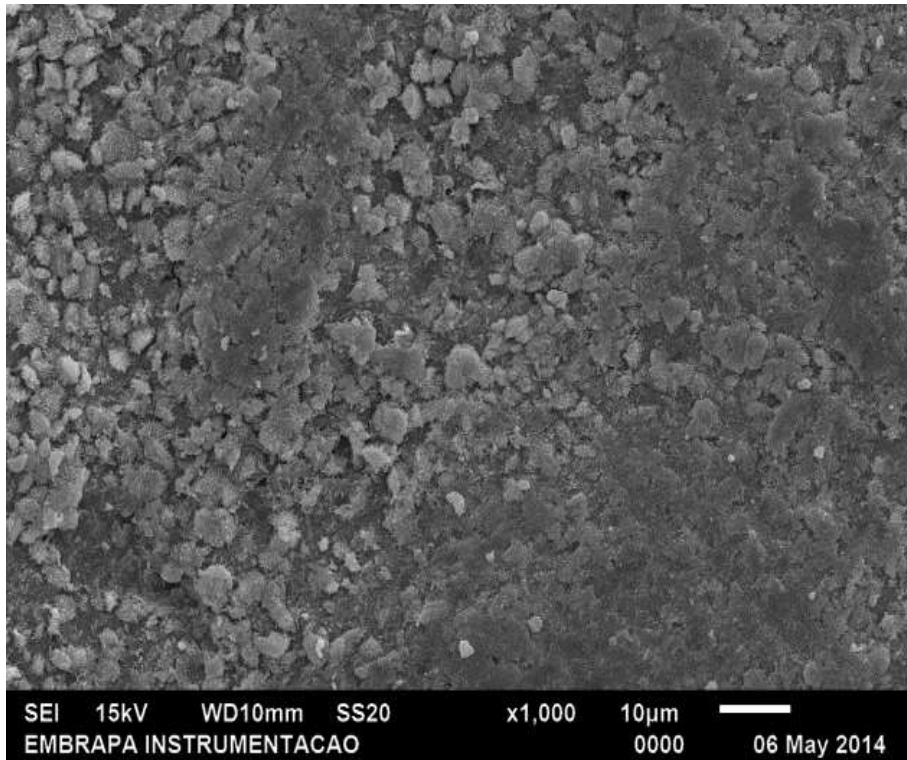
Nas Figuras 56, 58 e 60 são apresentadas as micrografias das superfícies, em diferentes ampliações, e nas Figuras 57, 59 e 61 são apresentados os espectros de EDS dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50, respectivamente.



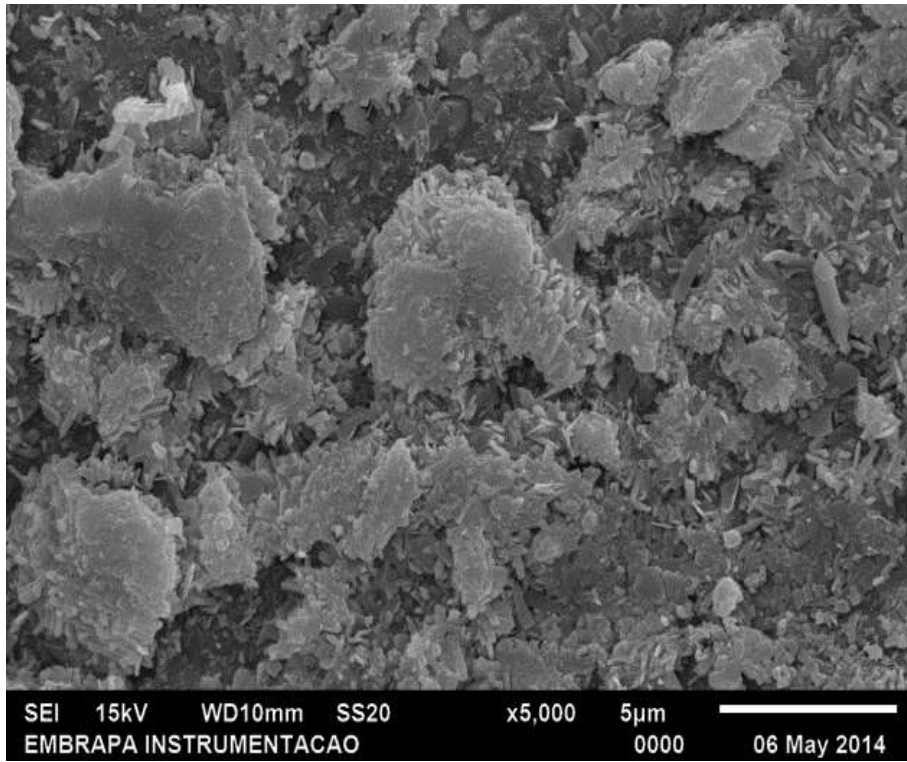
(a)



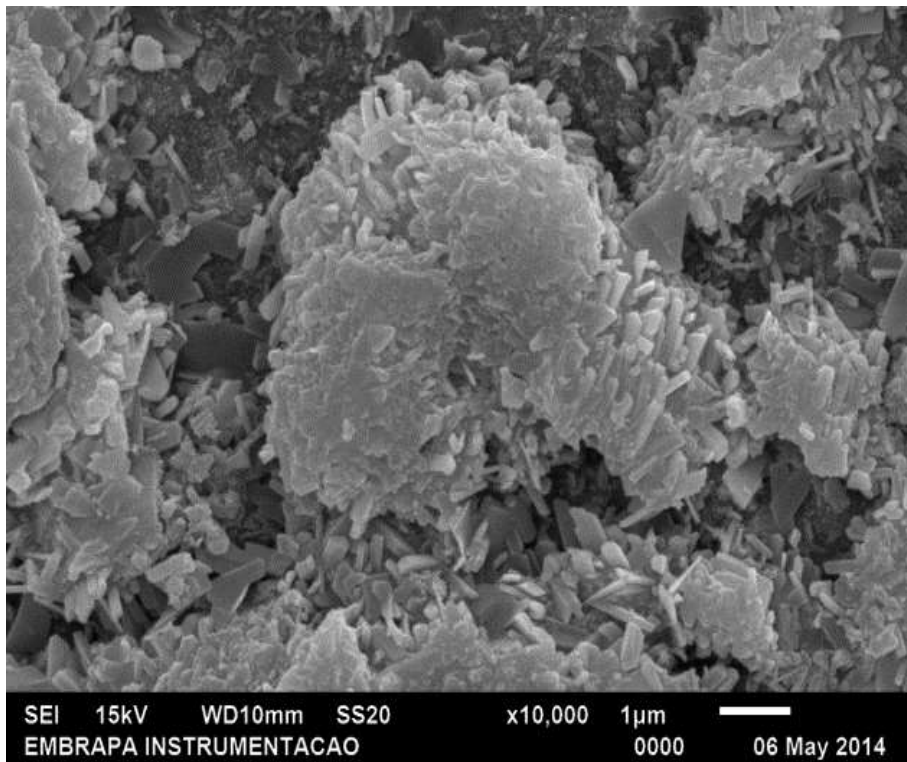
(b)



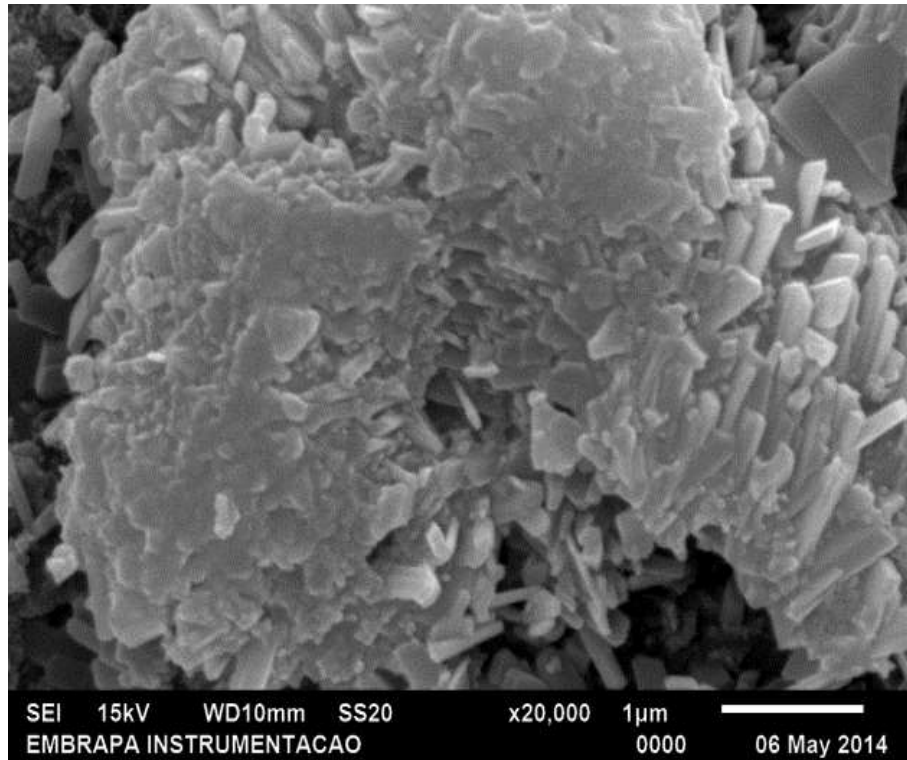
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 56: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-12,5.

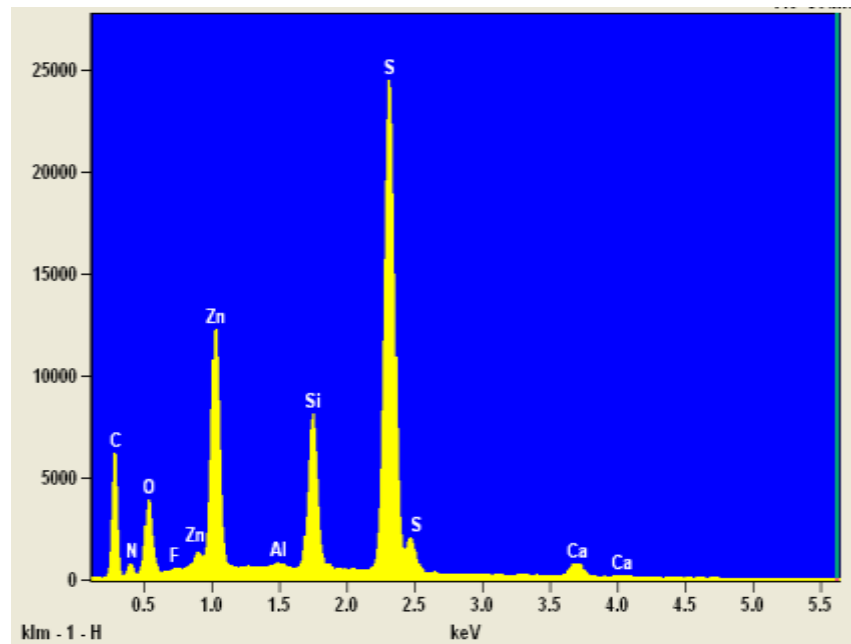
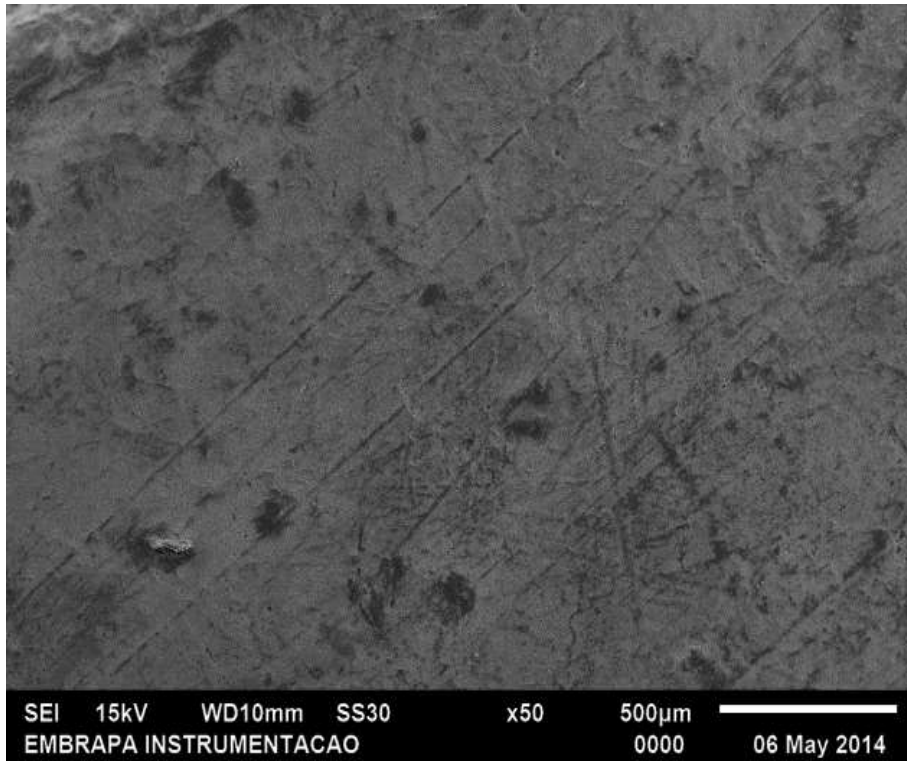
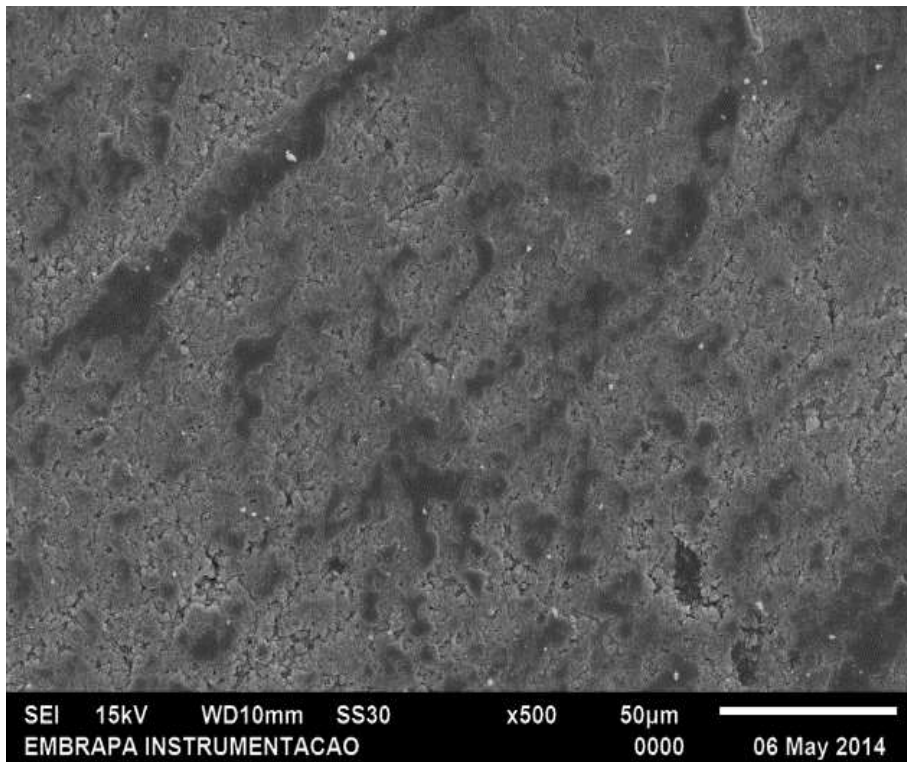


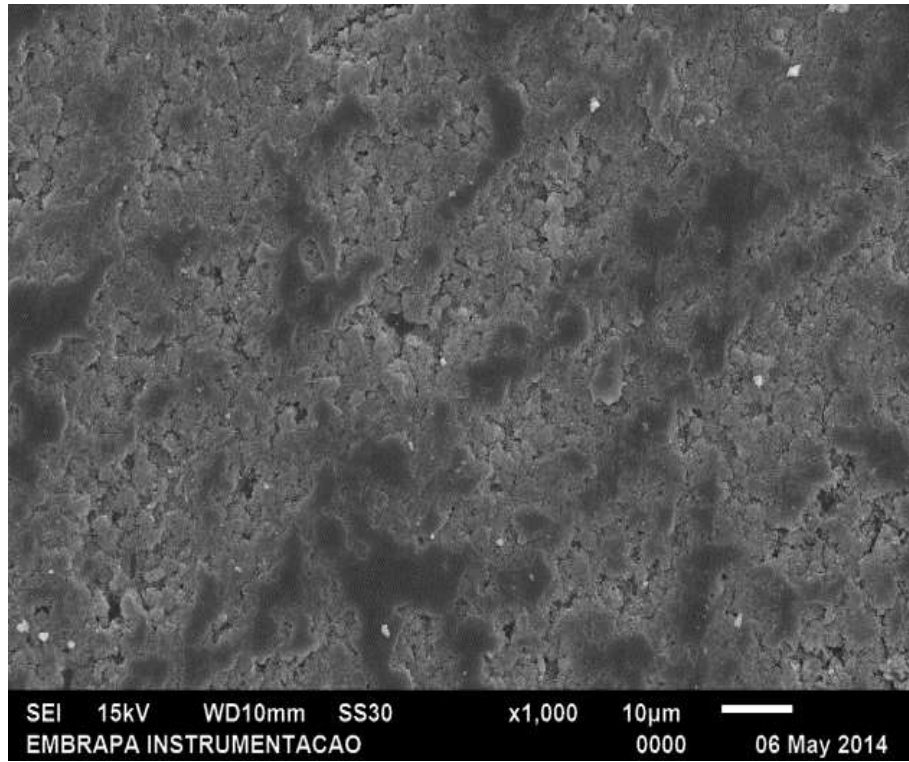
Figura 57: Espectros de EDS da superfície do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-12,5.



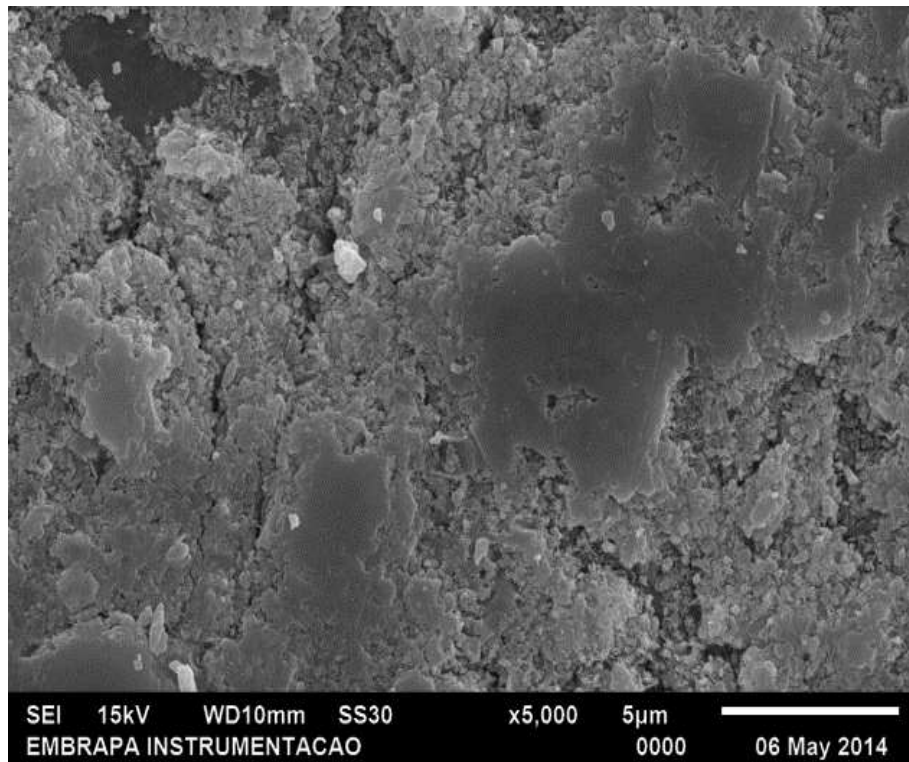
(a)



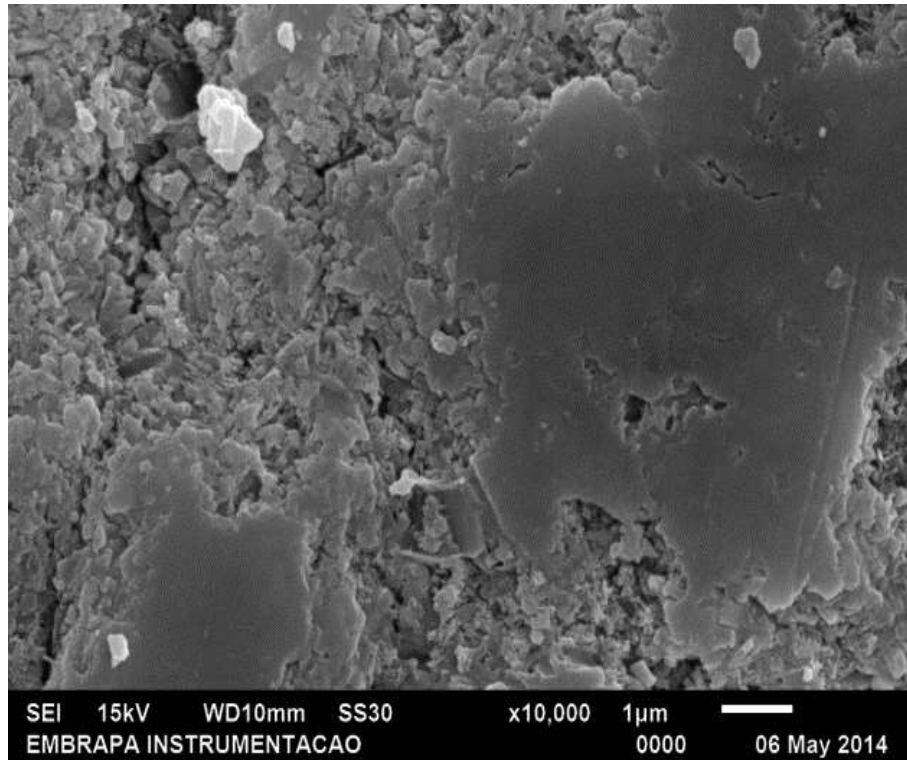
(b)



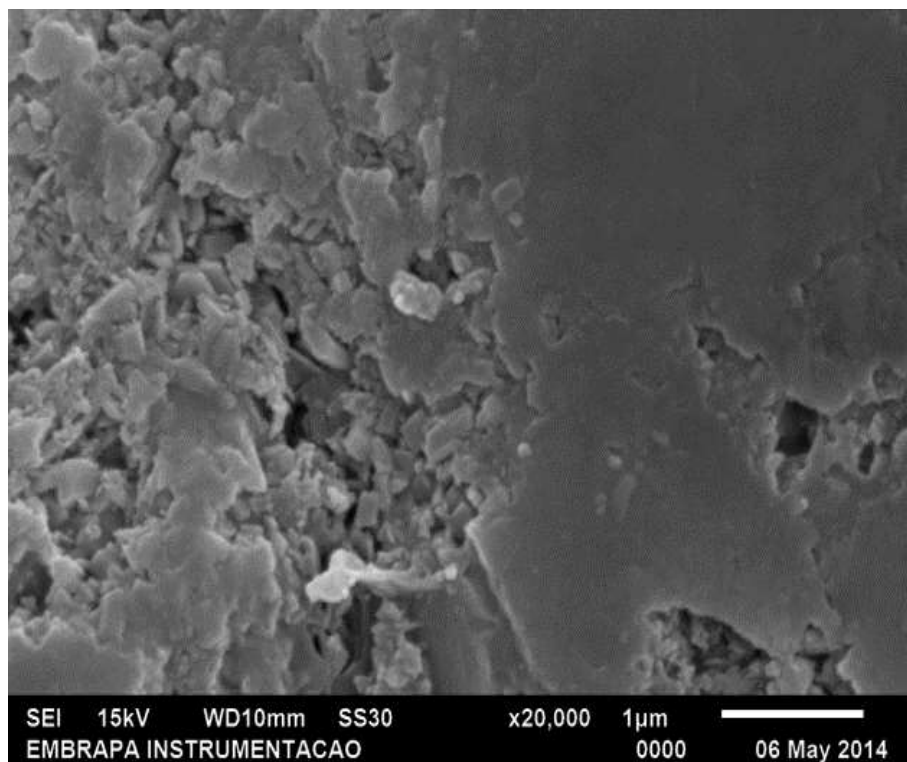
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 58: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-25.

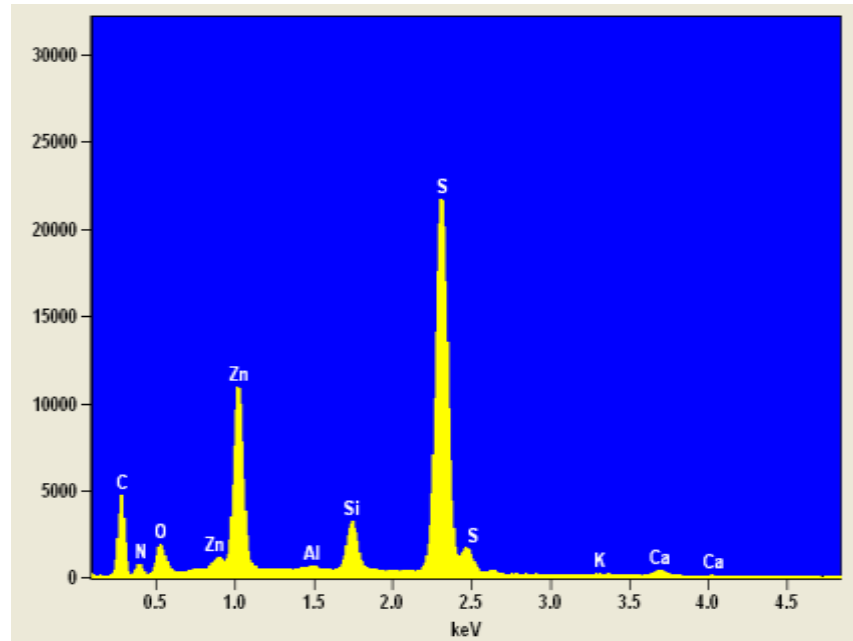
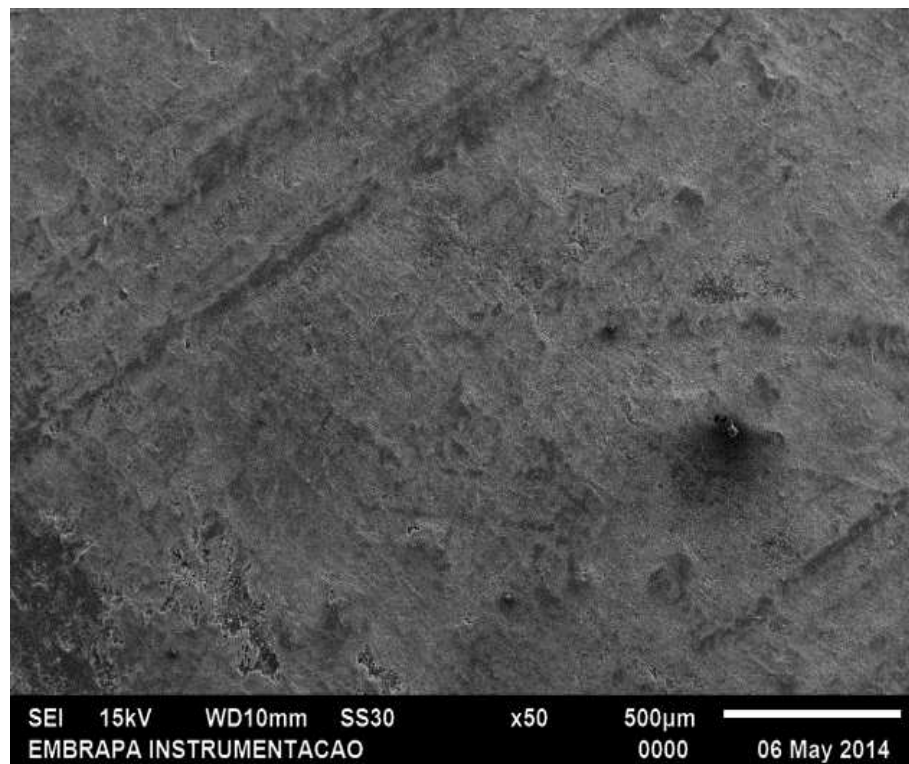
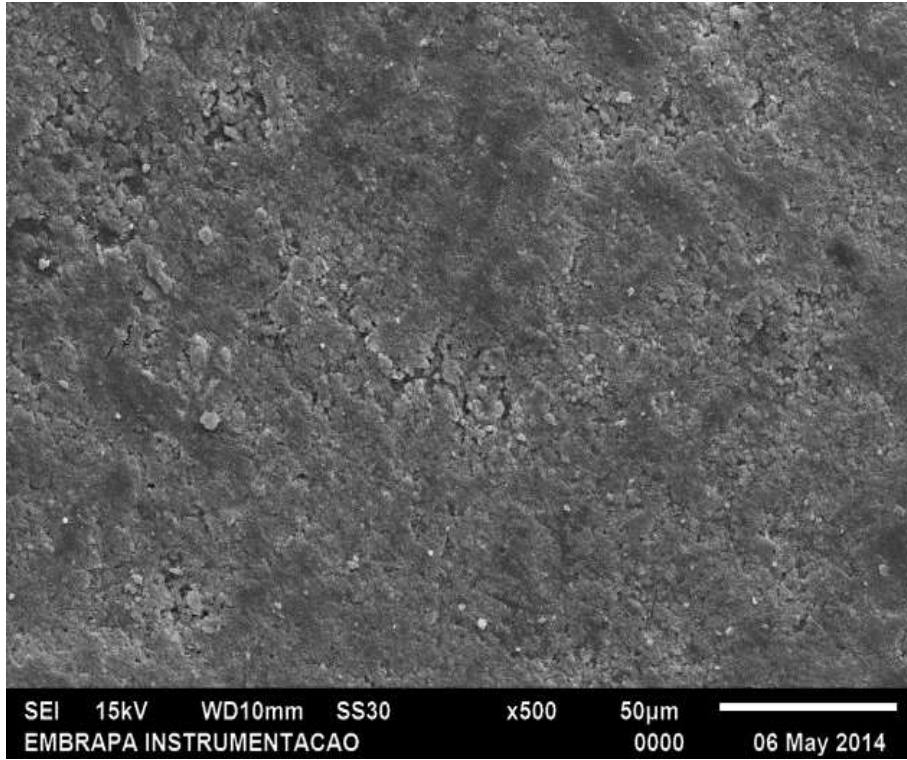


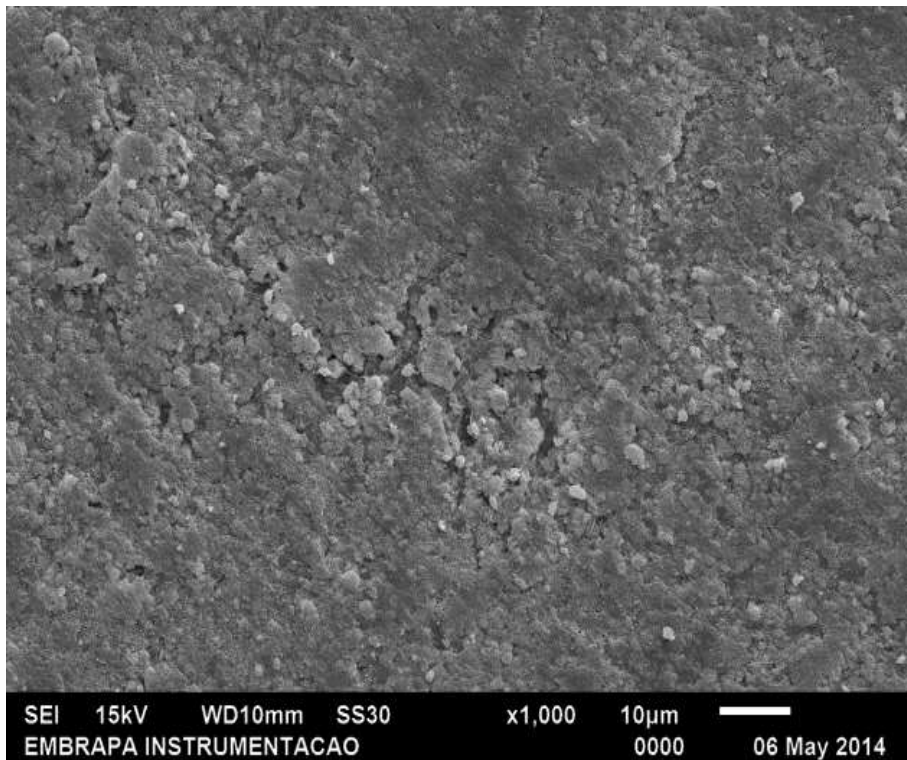
Figura 59: Espectros de EDS da superfície do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-25.



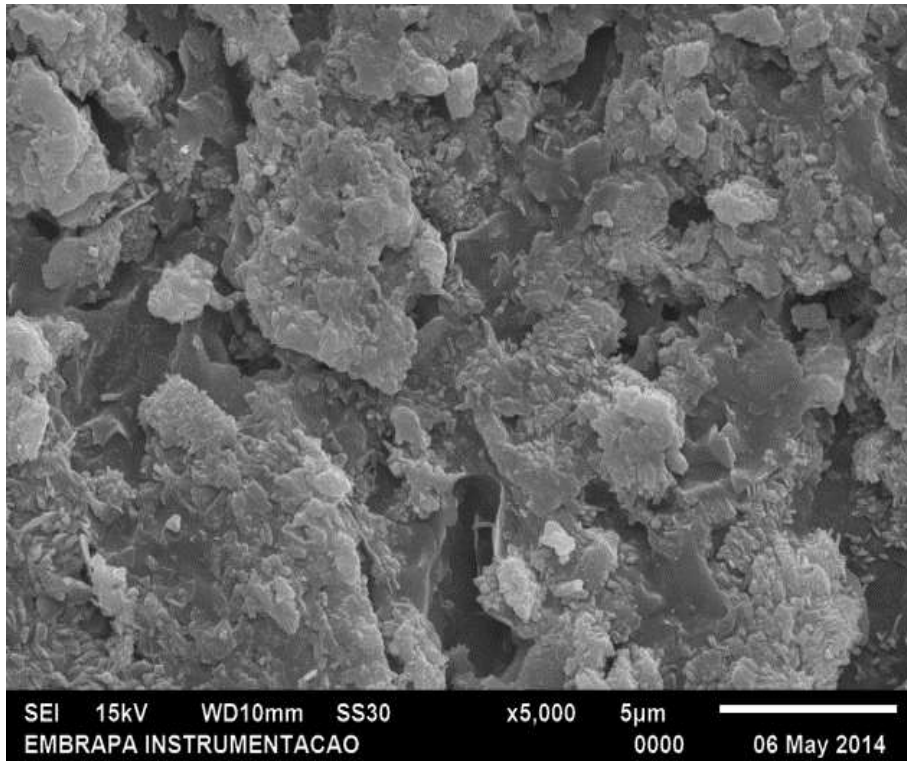
(a)



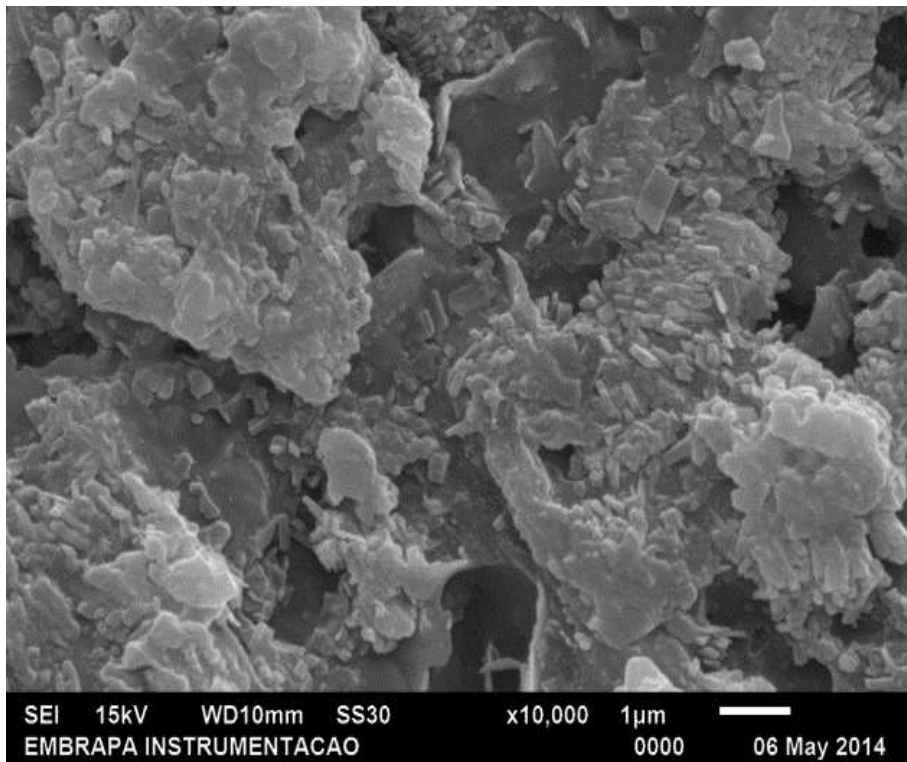
(b)



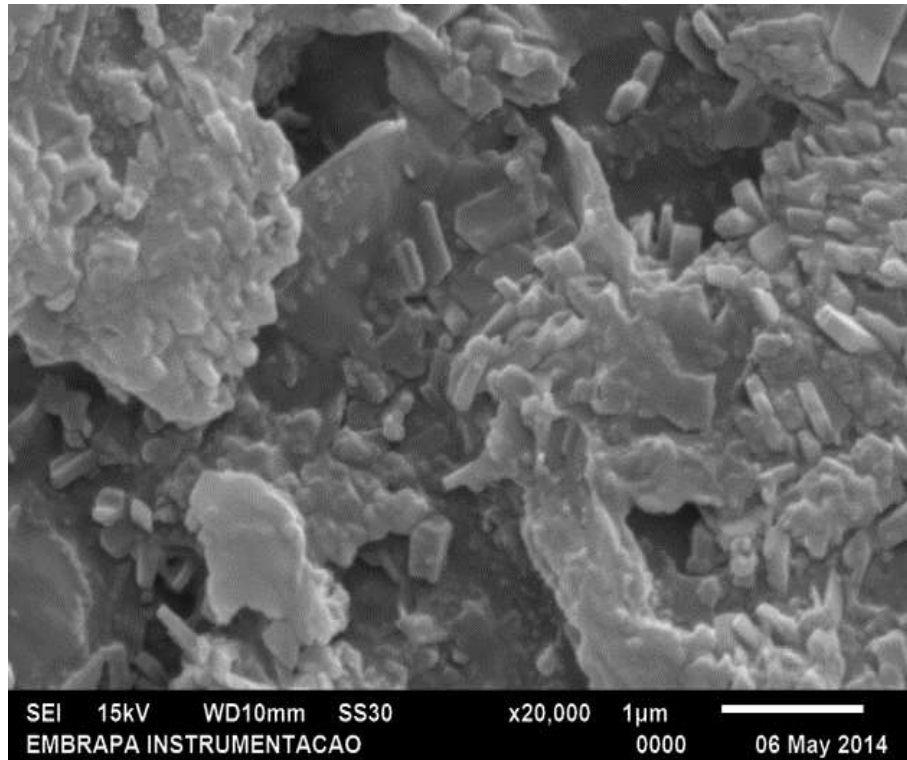
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 60: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da superfície do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-50.

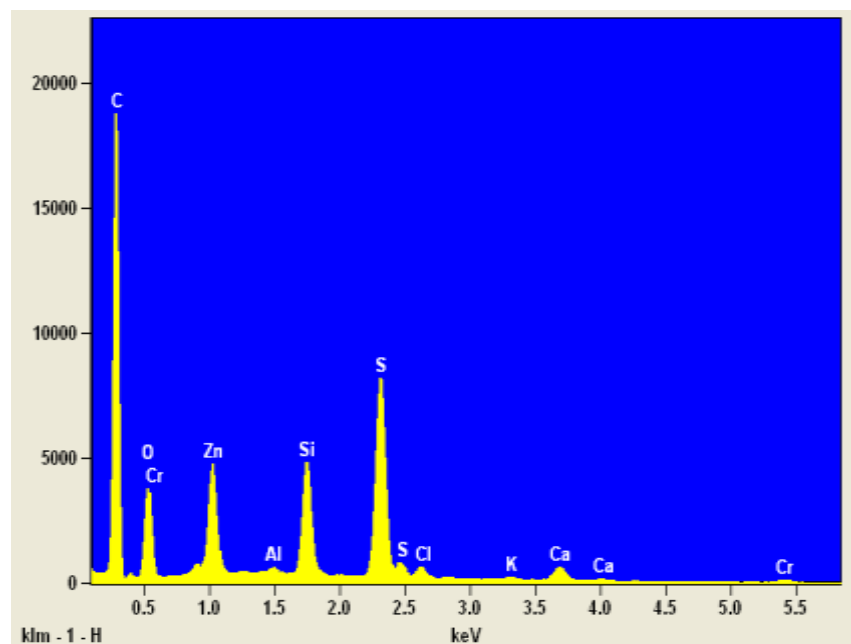


Figura 61: Espectros de EDS da superfície do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-50.

Como pode ser observado nas micrografias dos compósitos, o padrão morfológico apresentado é semelhante para as três proporções produzidas, notando-se o surgimento de elementos aflorados decorrentes da não reação no processo de vulcanização. Por meio dos

espectros de EDS apresentados nas Figuras 57, 59 e 61, verifica-se que os elementos aflorados tratam-se de sílica, enxofre e óxido de zinco, o que comprova que o padrão de afloramento apresentado independe da presença do resíduo de couro na amostra.

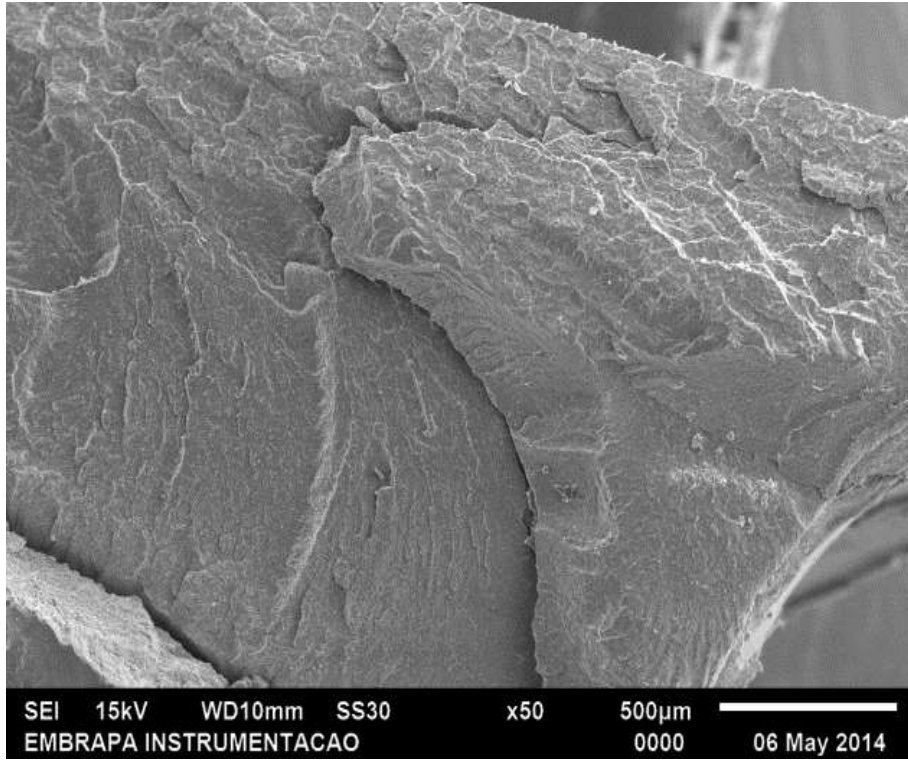
Em relação à sílica, como é conhecido na literatura de fabricação de compósitos, a mesma trata-se de uma carga mineral ativa que possui grande tendência pela formação de aglomerados devido ligações de hidrogênio, o que acarreta em fortes interações carga-carga e consequentemente em uma fraca interação com a matriz, o que implica em seu acúmulo na superfície do compósito [62, 63].

Para o resíduo de couro, o qual atua como carga inerte nos compósitos produzidos, não se observa a presença do mesmo para as proporções analisadas, constatando-se sua plena dispersão na matriz polimérica.

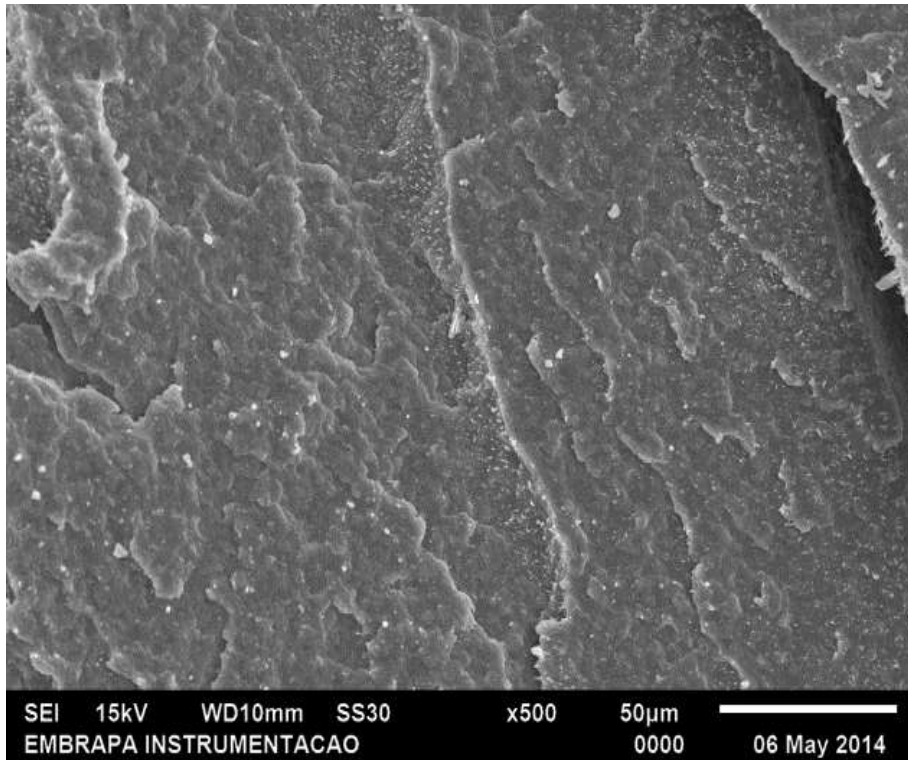
A plena dispersão da carga ao longo da matriz leva a concluir que mesmo tratando-se de um processo físico, o aquecimento dos polímeros a temperatura superior a sua temperatura de fusão juntamente com o cisalhamento imposto implica em uma distribuição anômala das fibras de couro na matriz, que por sua vez encapsula tais fibras tornando-se predominante na superfície.

Analisando as micrografias referentes ao compósito 50/50-50, apresentadas na Figura 60, nota-se a presença de falhas ao longo da superfície da amostra. Este fato ocorre, pois como a matriz polimérica atua como agente encapsulante, para esta proporção, após o recobrimento não é possível manter a continuidade da matriz, fato que indica o início de saturação carga/matriz, o que se leva a conclusão que os valores de RC a serem utilizados devem ser inferiores a 50% em massa.

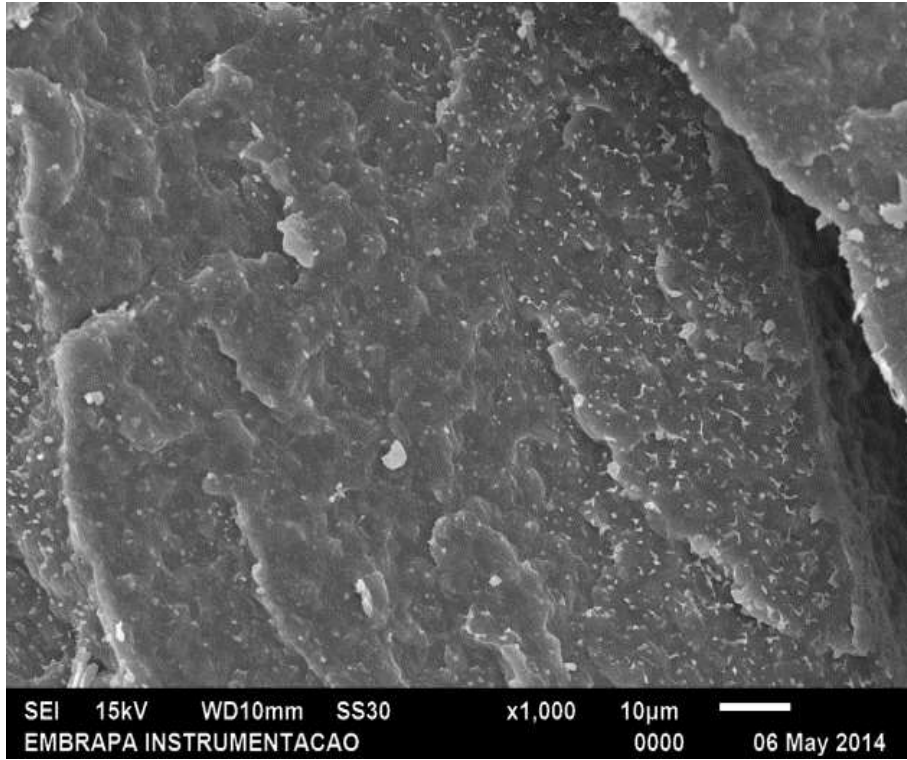
Na Figura 62 são apresentadas as micrografias, em diferentes ampliações, da secção transversal do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido da proporção em massa de 50/50.



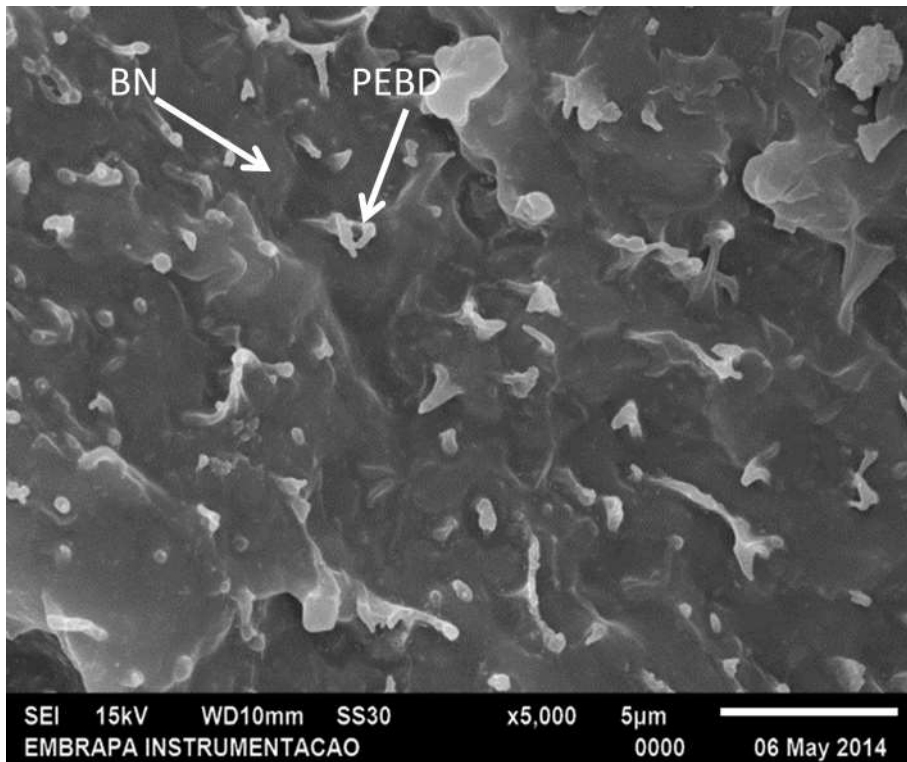
(a)



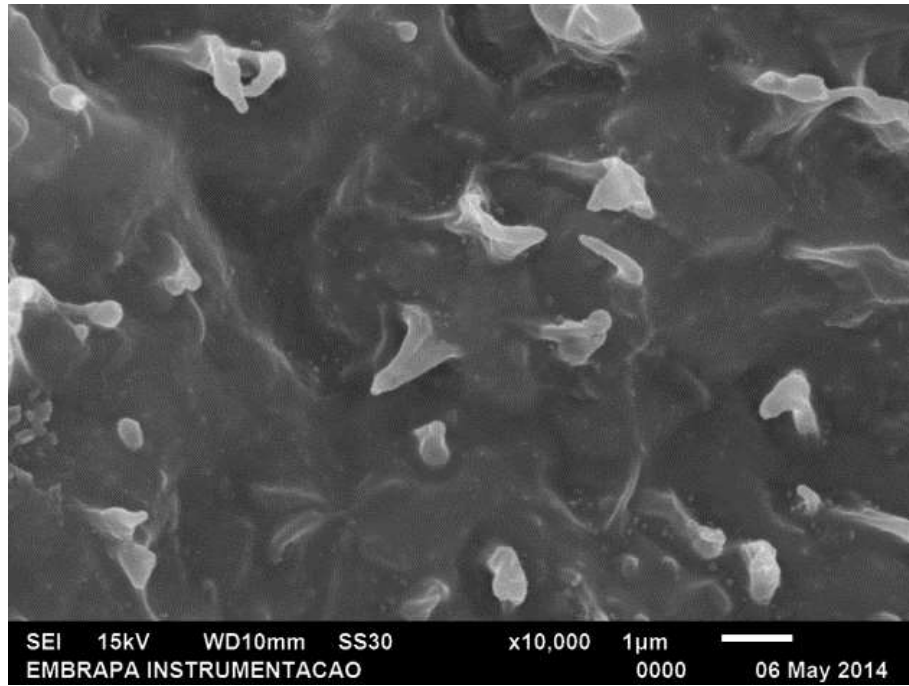
(b)



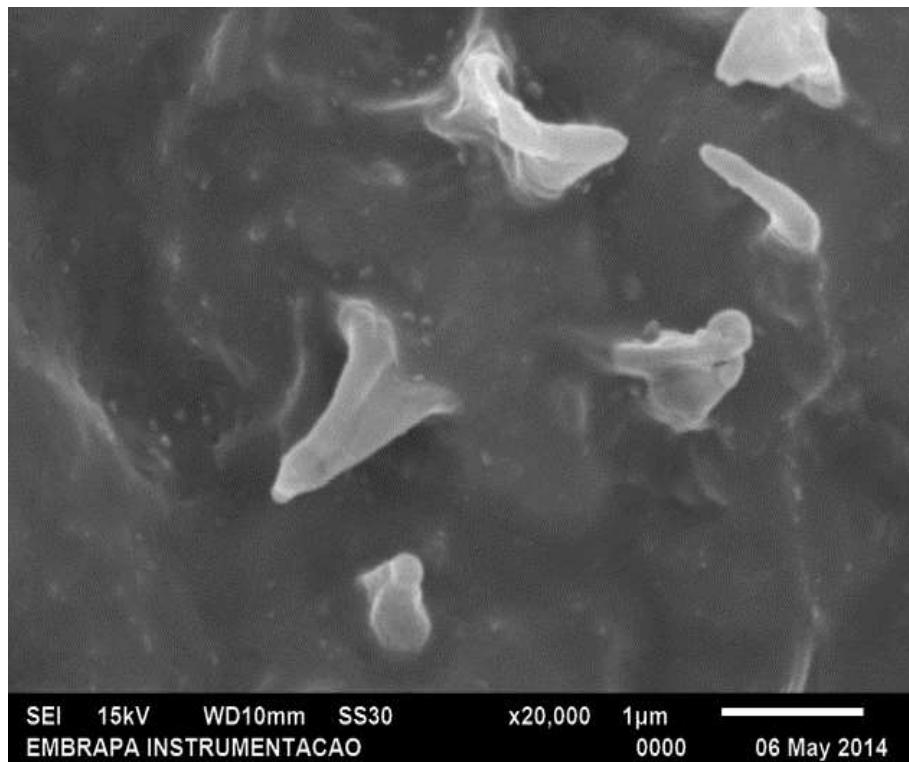
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 62: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da seção transversal do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.

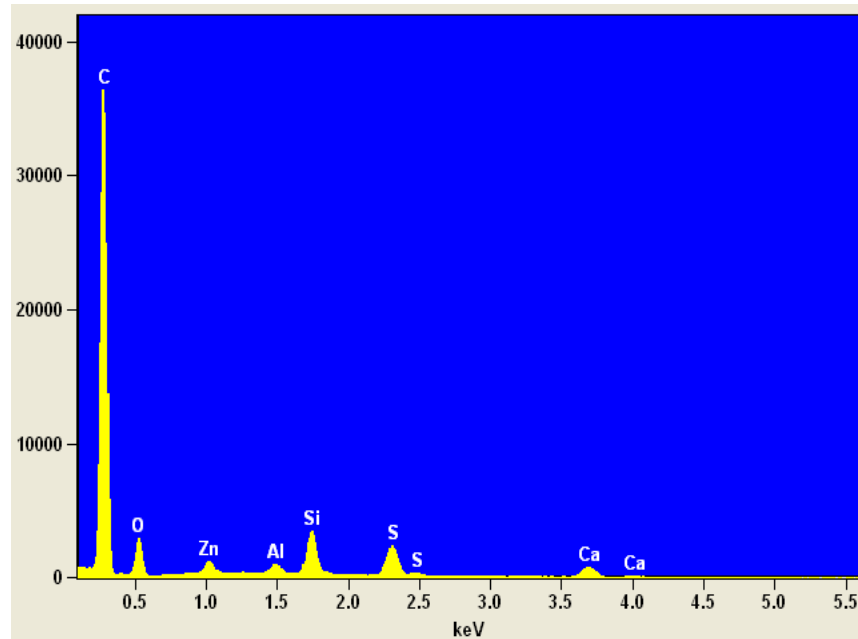


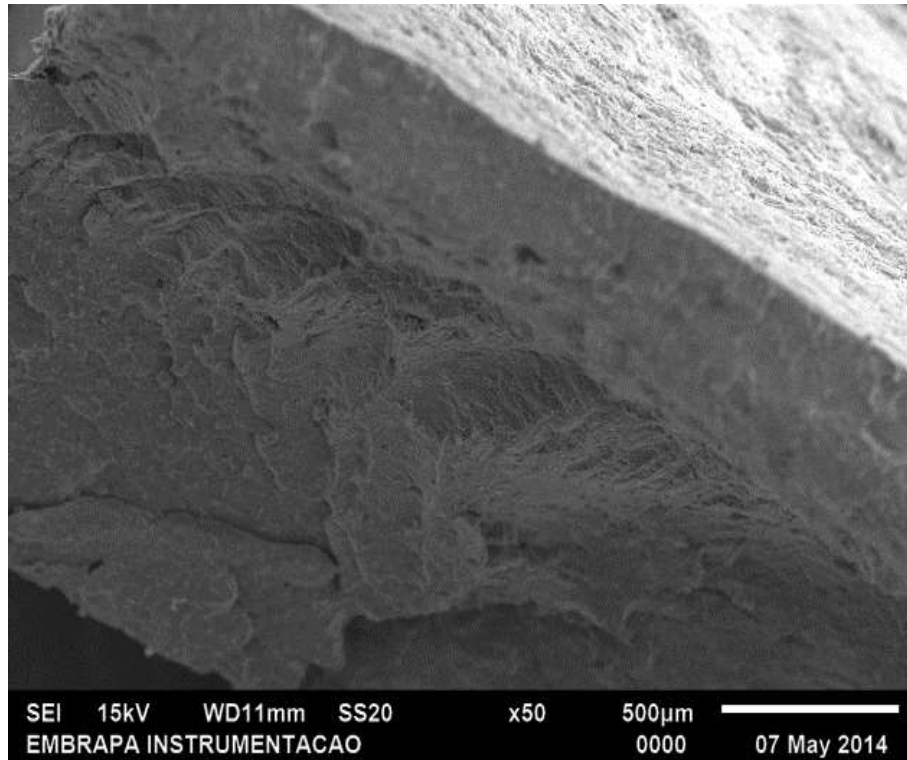
Figura 63: Espectro de EDS da região de fratura do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção de 50/50.

Como pode ser observado na Figura 62, o elastômero termoplástico produzido na proporção de 50/50 apresenta um bom grau de compatibilidade dos polímeros que o constituem ao longo de seu volume, não sendo verificadas falhas ao longo da região de análise. Este fato comprova que o método de preparação por meio de cisalhamento e posterior termoconformação propicia a plena compatibilização física da fase contínua e da fase dispersa.

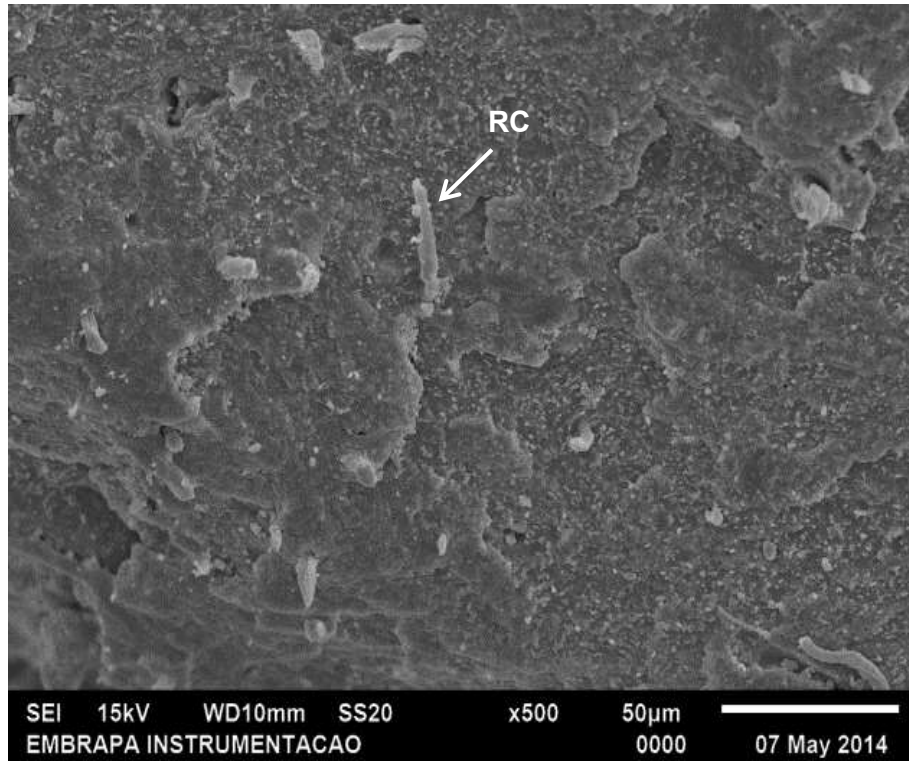
Também é observado nas micrografias da região de fratura do elastômero termoplástico que os polímeros apresentam uma dispersão multifásica ao longo do volume da amostra, que possivelmente esteja relacionada com do PEBD pela BN, não sendo observada a predominância de elementos aflorados, como pode ser visto no espectro de EDS apresentado na Figura 63.

Este comportamento morfológico vem a confirmar o comportamento das curvas de ensaio de resistência à tração, onde mesmo tratando-se de uma interação física, a boa dispersão entre os dois polímeros faça com que a força aplicada acarrete no alongamento simultâneo das duas fases.

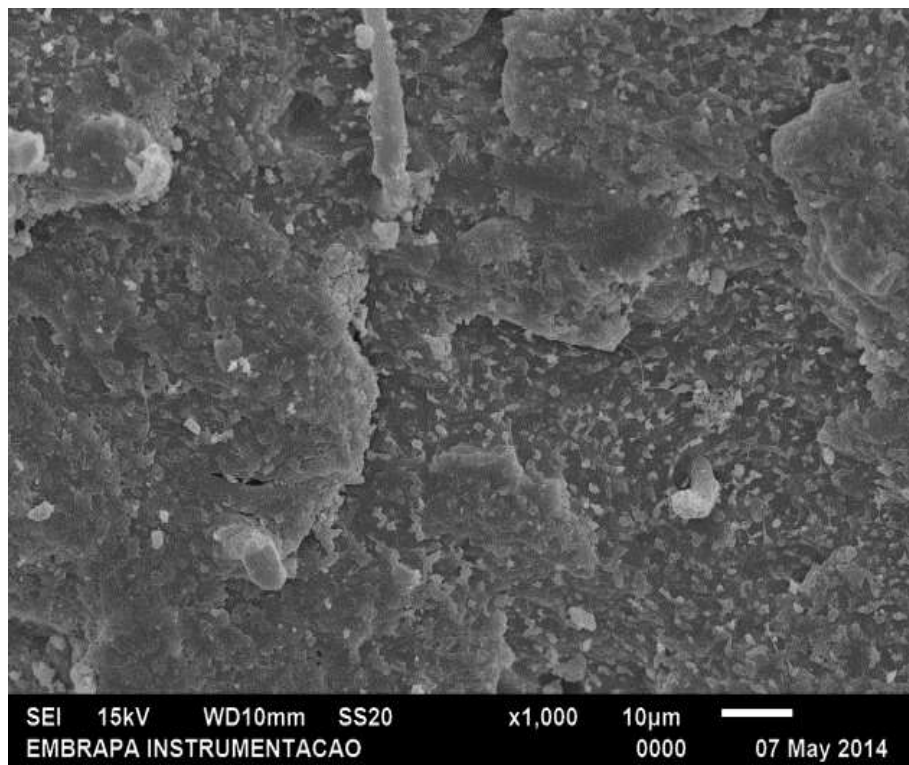
Nas Figuras 64, 66, 68 são apresentadas as micrografias da secção transversal, em diferentes ampliações, e nas Figuras 65, 67 e 69 são apresentados os espectros de EDS da região de fratura dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções em massa de 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50, respectivamente.



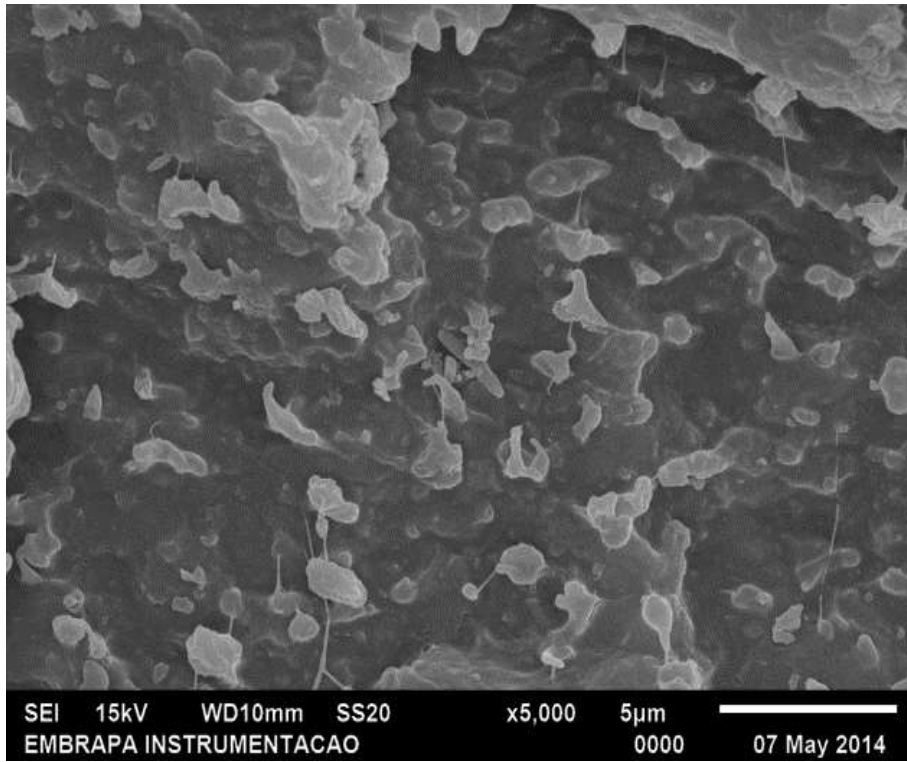
(a)



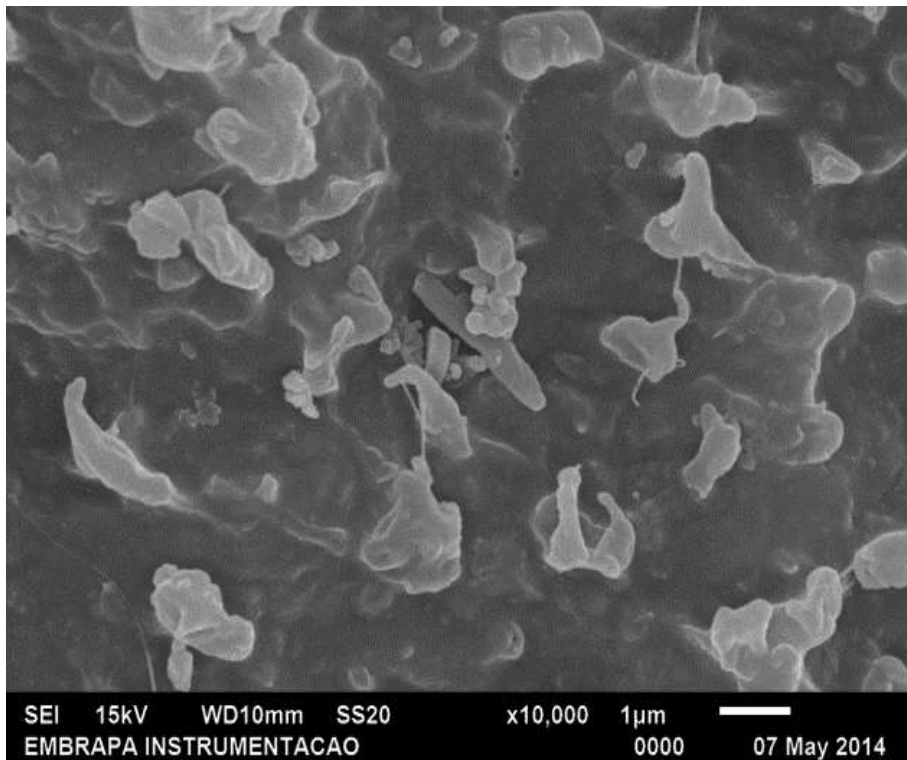
(b)



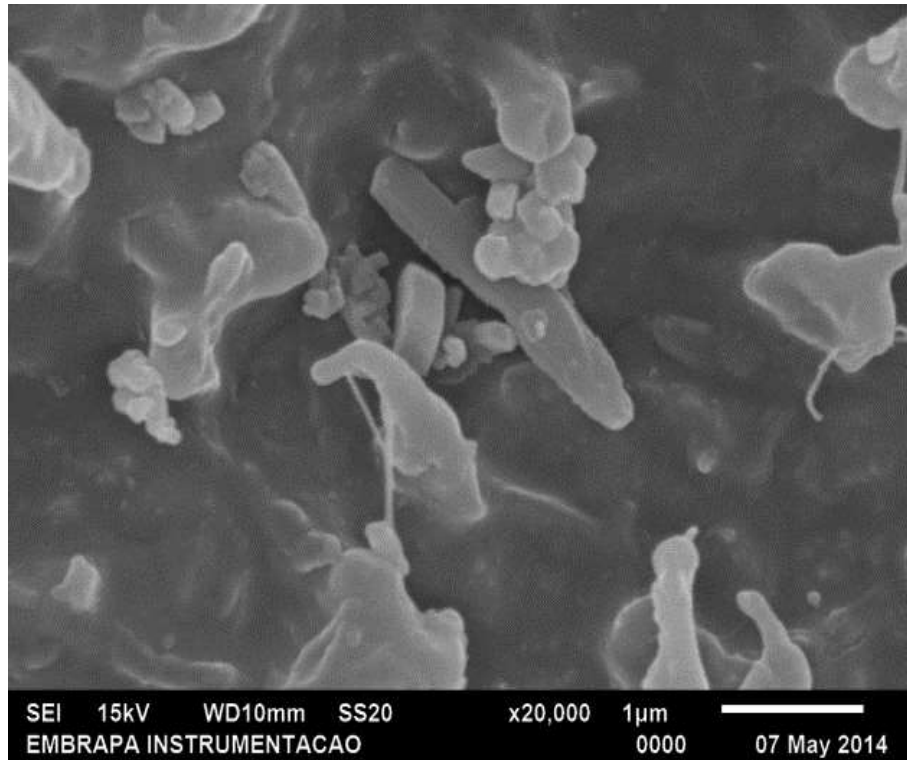
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 64: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-12,5.

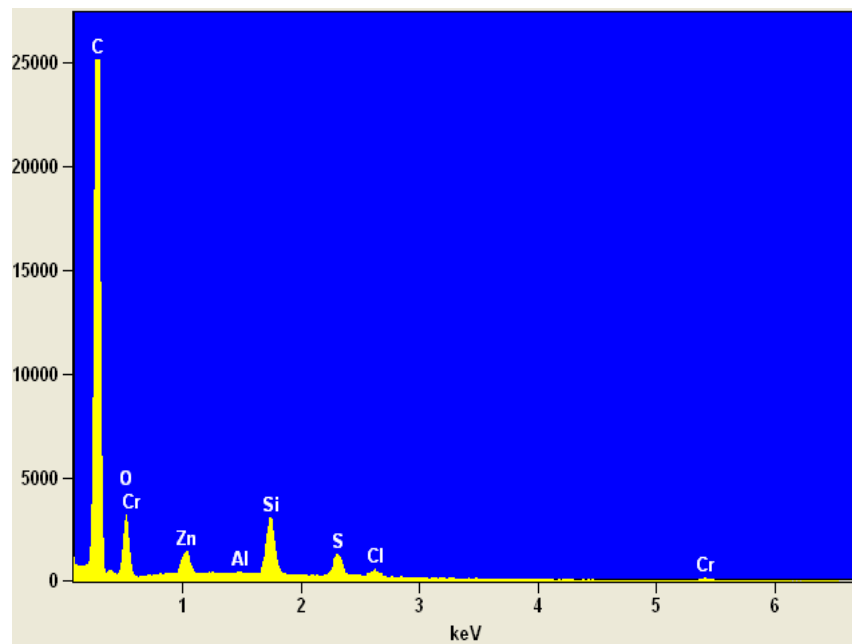
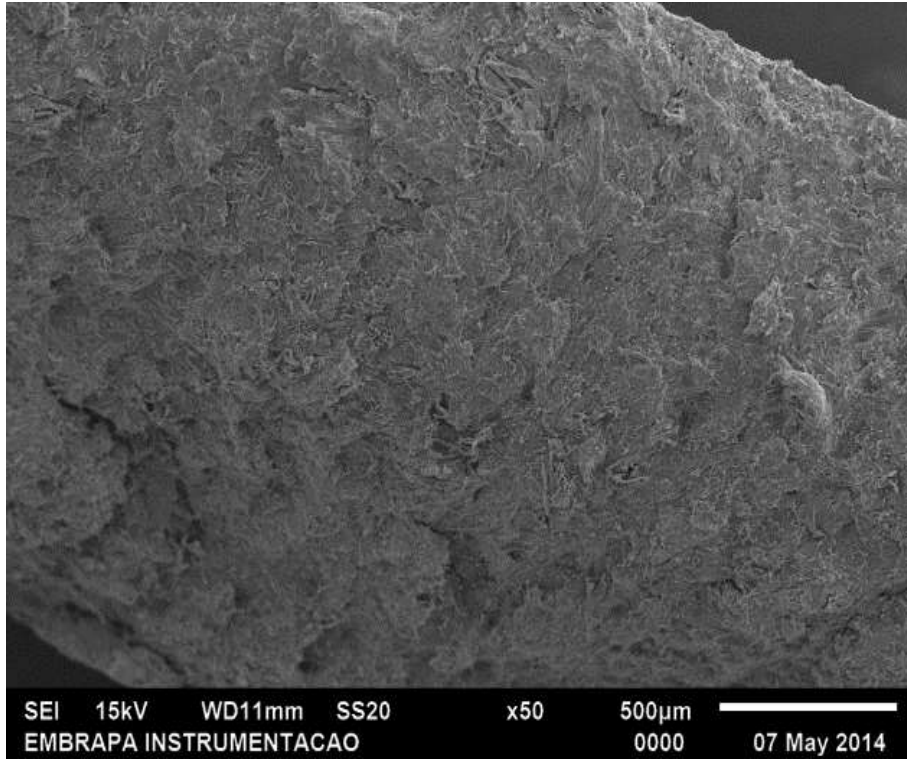
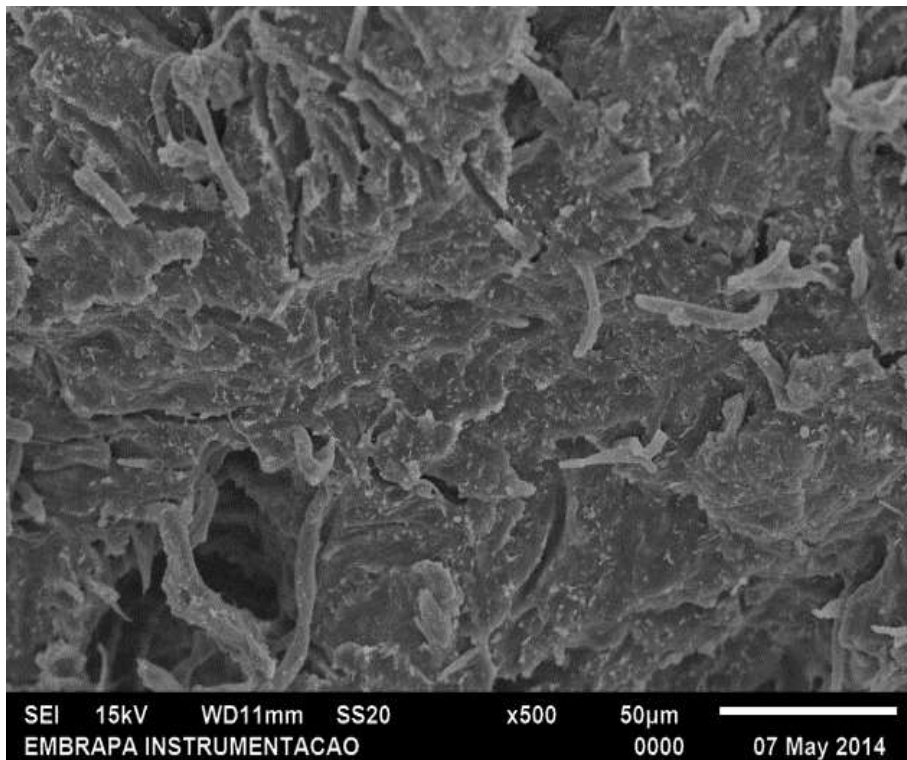


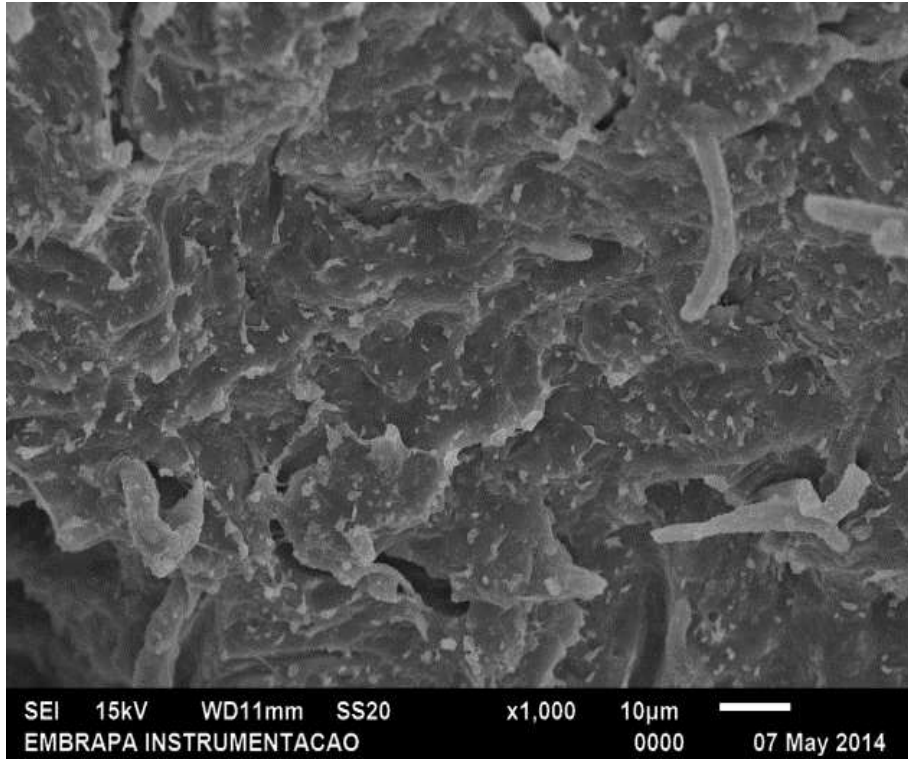
Figura 65: Espectro de EDS da região de fratura do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-12,5.



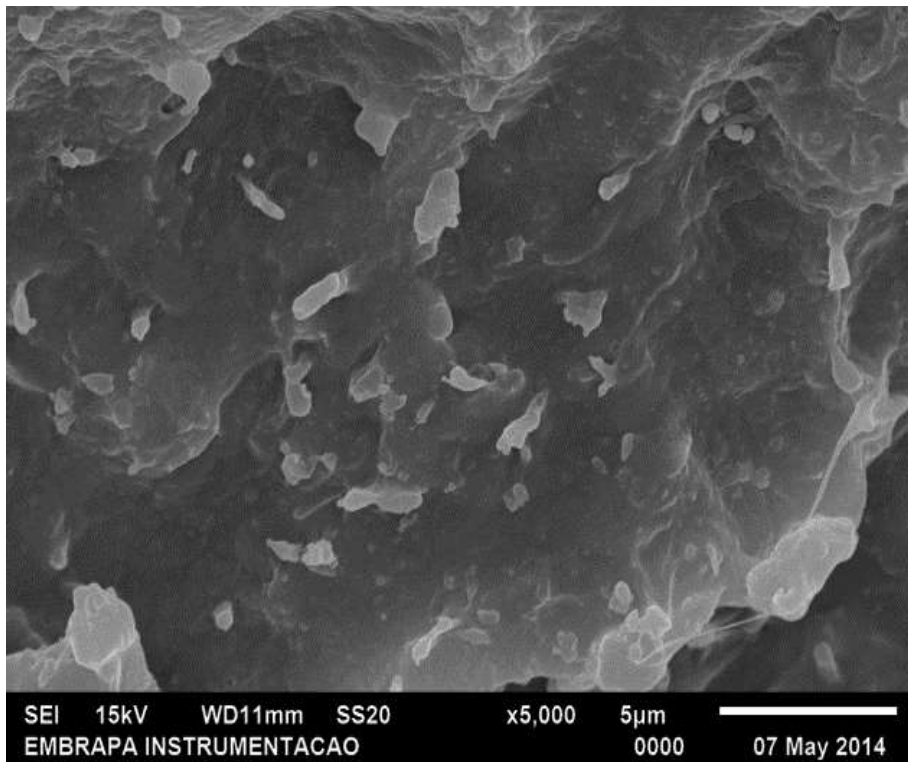
(a)



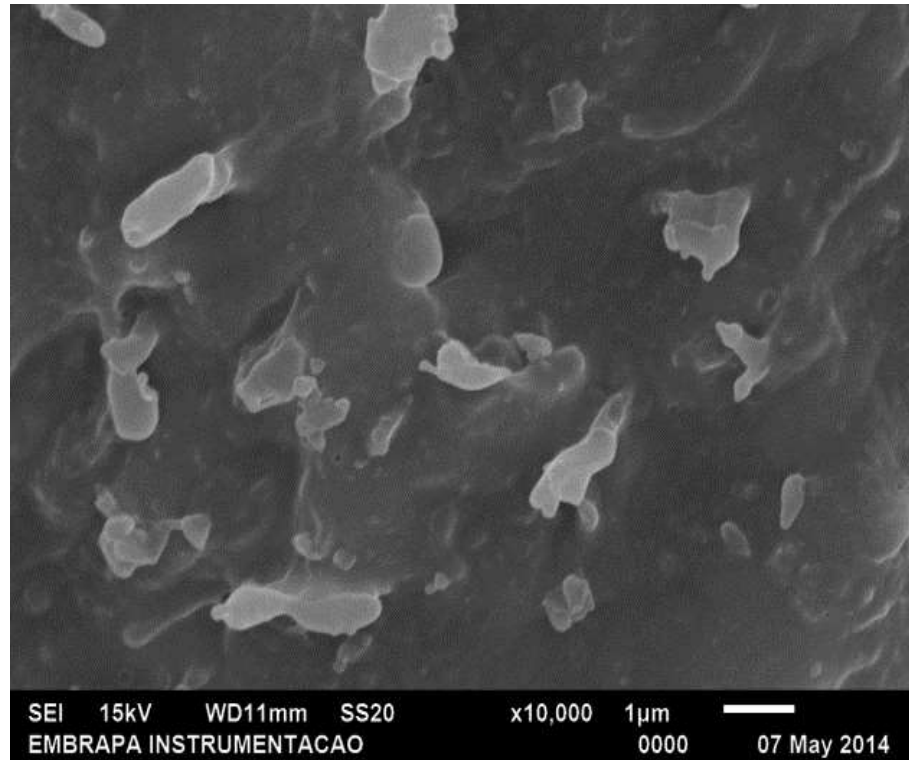
(b)



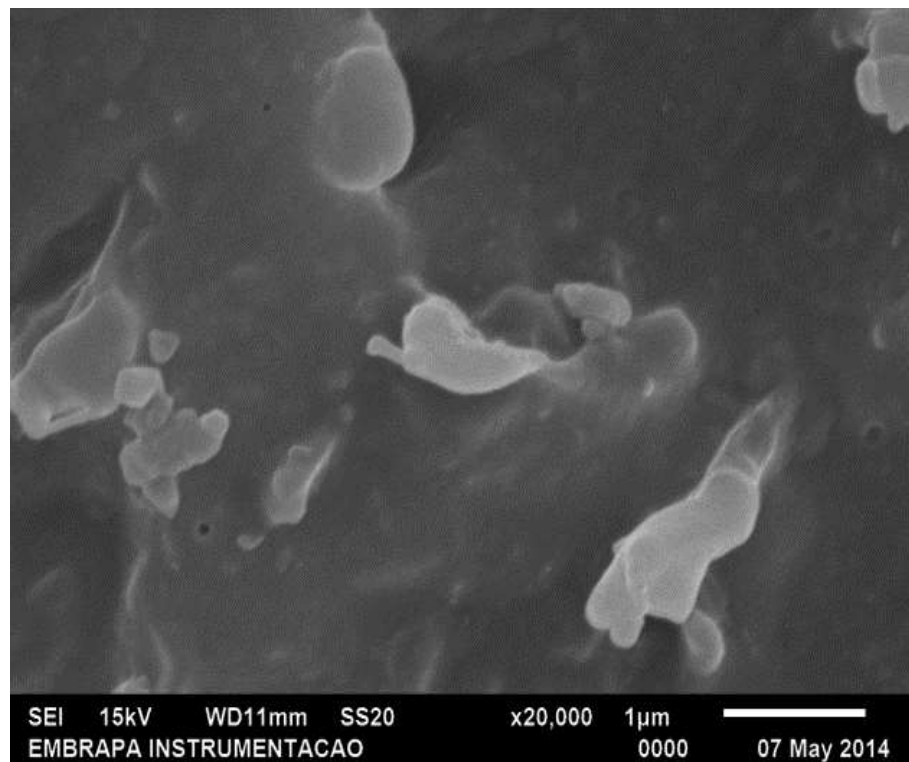
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 66: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-25.

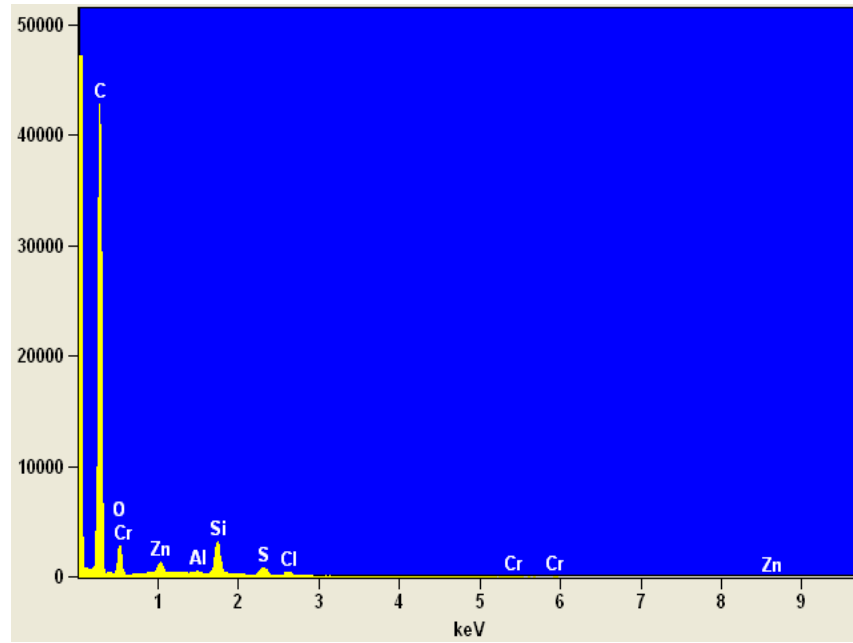
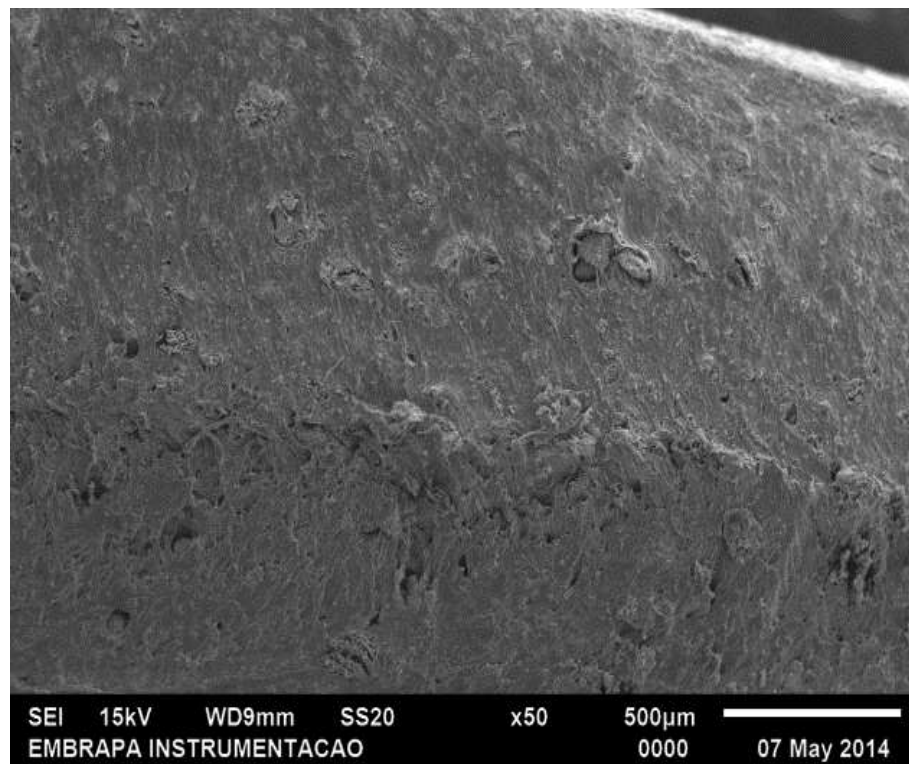
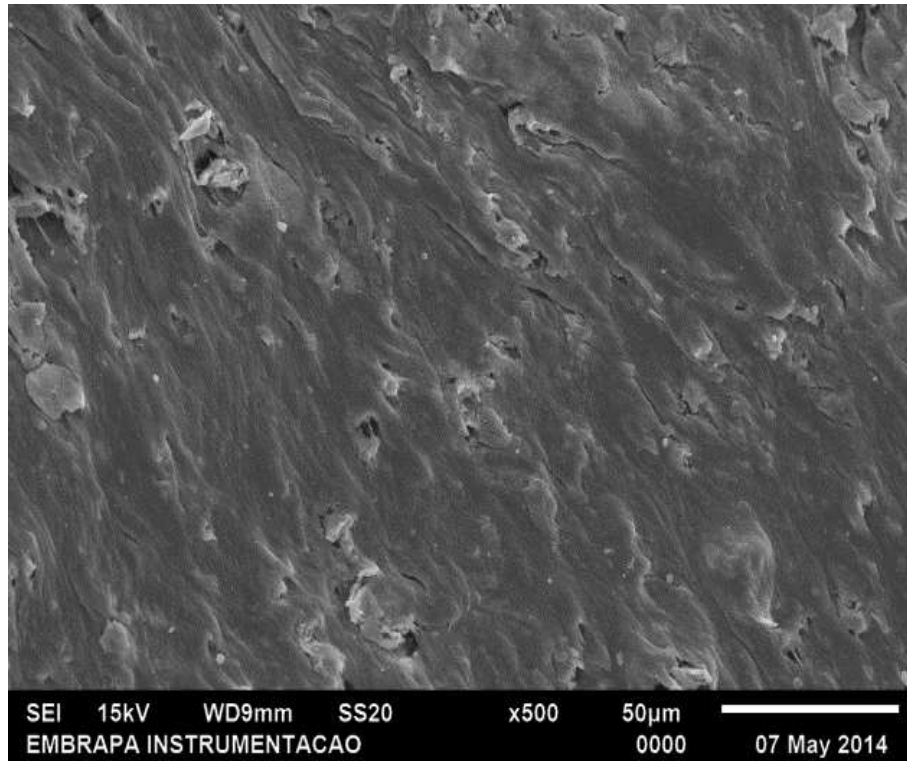


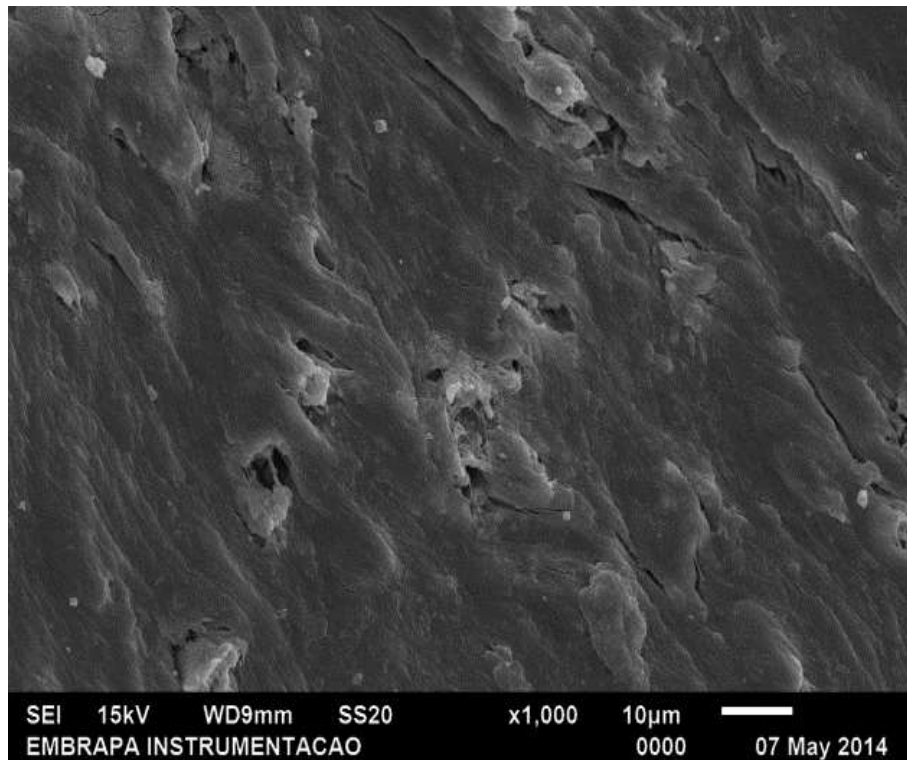
Figura 67: Espectro de EDS da região de fratura do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-25.



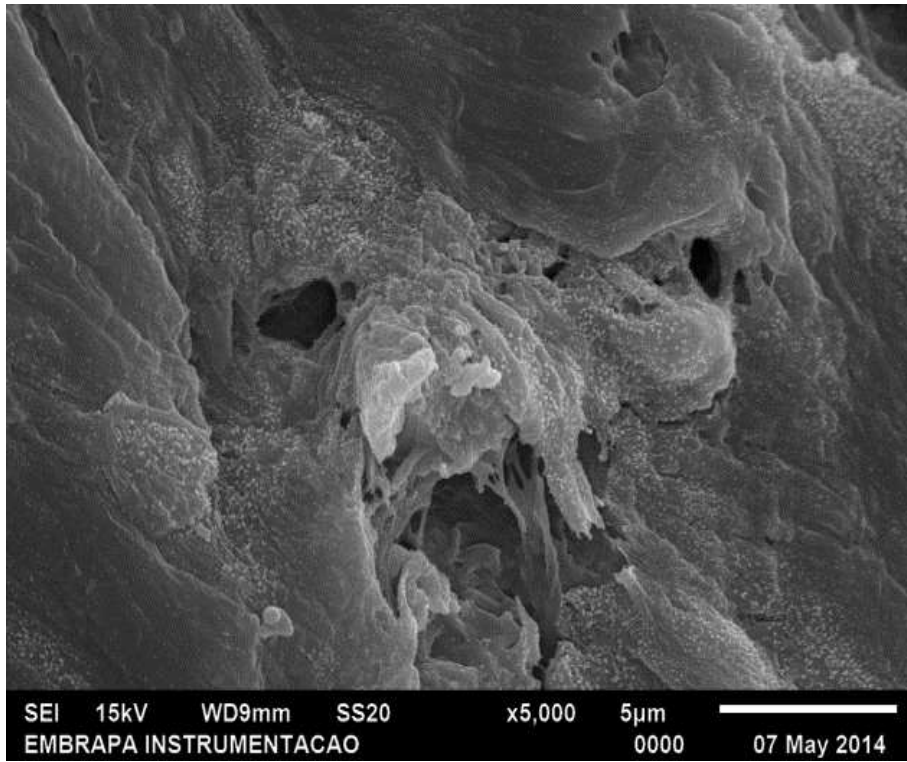
(a)



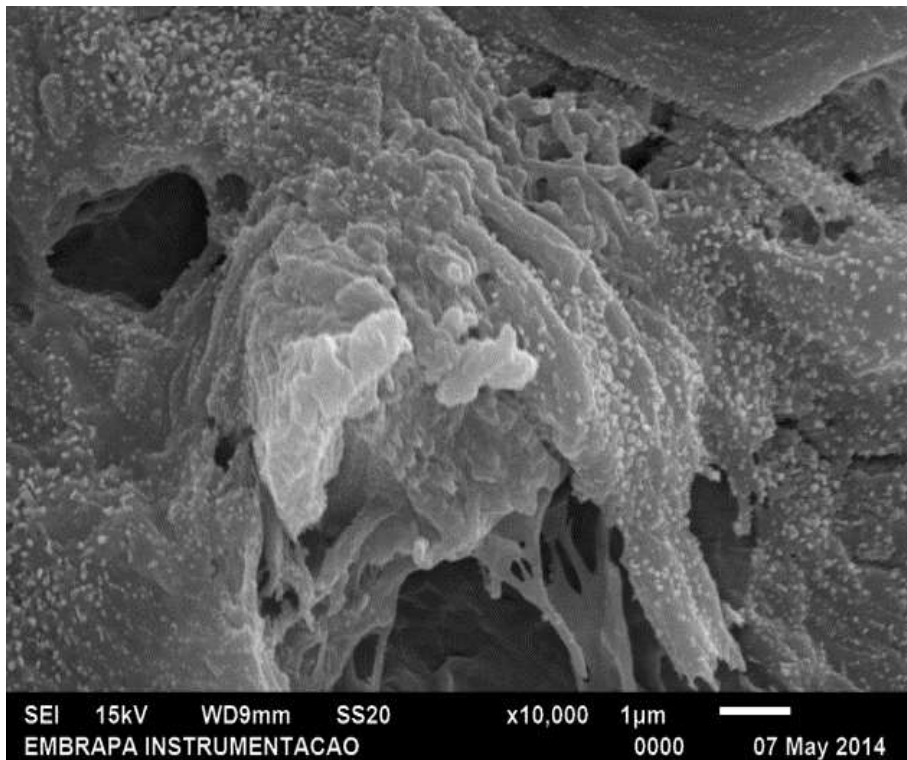
(b)



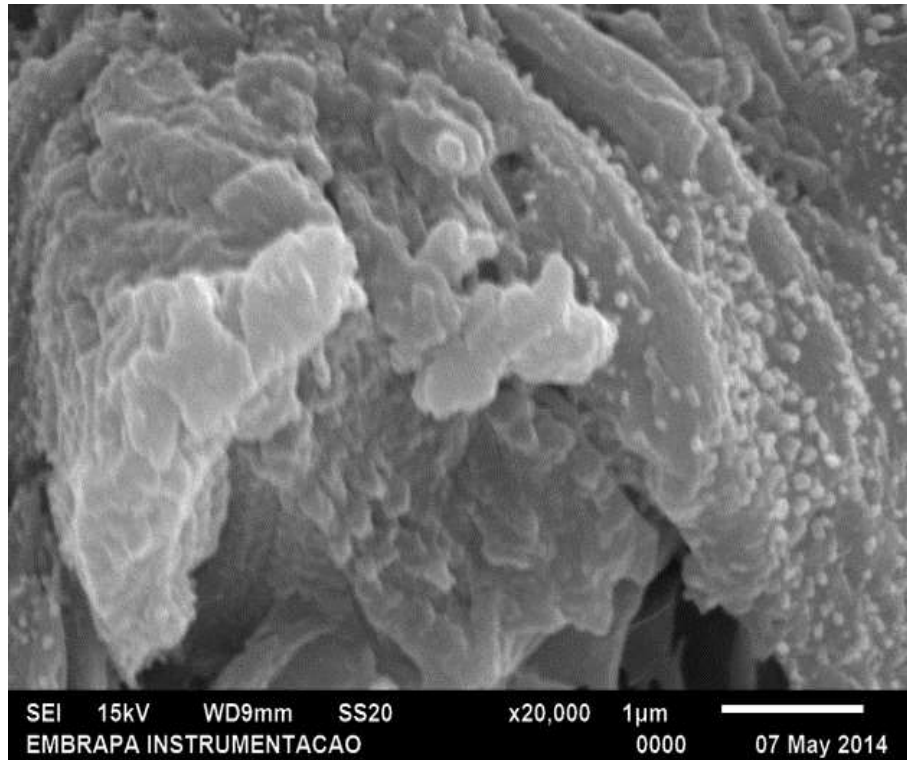
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 68: Micrografia obtida por MEV com ampliação de (a) 50x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x, (e) 10000x e (f) 20000x da secção transversal do compósito PEBD/BN produzido na proporção de 50/50-50.

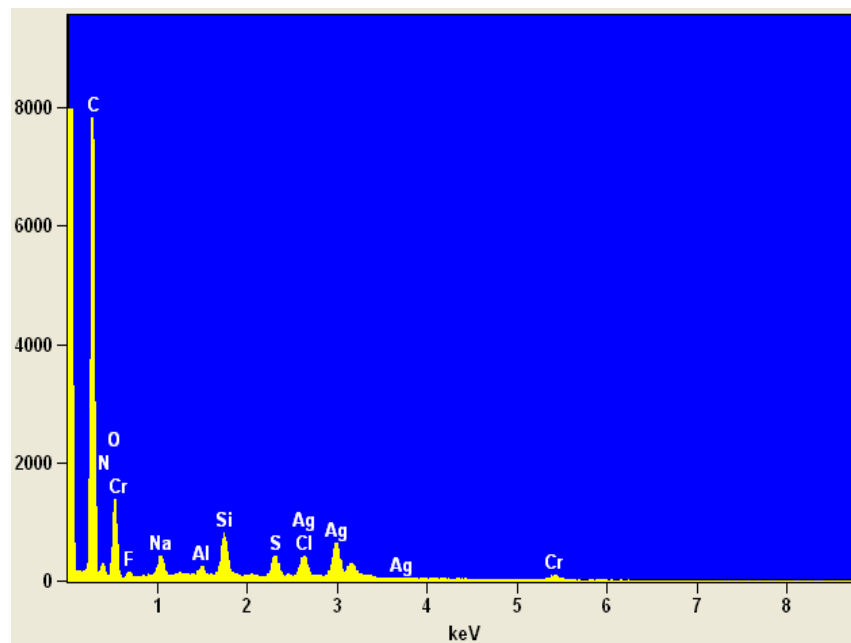


Figura 69: Espectro de EDS da região de fratura do compósito PEBD/BN-RC produzido na proporção de 50/50-50.

Como pode ser verificado nas Figuras 64, 66 e 68, os compósitos PEBD/BN-RC apresentam morfologia semelhante à apresentada pelo elastômero termoplástico 50/50, sendo

notado um bom grau de dispersão e conformação dos constituintes, não se observando falhas ao longo do volume.

Em relação ao resíduo de couro, nota-se que o mesmo apresenta um bom grau de dispersão ao longo da matriz, onde as fibras possuem distribuição aleatória. Contudo percebe-se uma maior tendência de orientação das fibras em perpendicular a superfície fraturada, o que leva a concluir que o cisalhamento imposto na fabricação das amostras, implica em boa dispersão polimérica, no encapsulamento da carga pela matriz e também na tendência de orientação das fibras.

Observa-se que as fibras apresentam formato cilíndrico, com cerca de 5 μm de diâmetro. Para o compósito de proporção 50/50-50, há uma grande exposição de fibras quando comparado às demais proporções, comprovando-se que para esta proporção não é possível a plena adesão da carga pela matriz, o que ocasiona nos altos valores de aumento percentual de peso obtidos pelo teste padrão de absorção da água e nos baixos valores de resistência à tração e resistência à abrasão.

Nota-se que o fenômeno descolamento da matriz (*pull-out*) ocorre em número pequeno de fibras, concluindo que mesmo tratando-se de um processo físico, isento de agentes de acoplamento, foi possível obter um material com boa adesão interfacial carga/matriz, que poderá ser viável para certas aplicações tecnológicas.

4.9 Análises Estruturais

4.9.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR

Na Figura 70 são apresentados os espectros de FT-IR obtidos para o couro, BN e o PEBD.

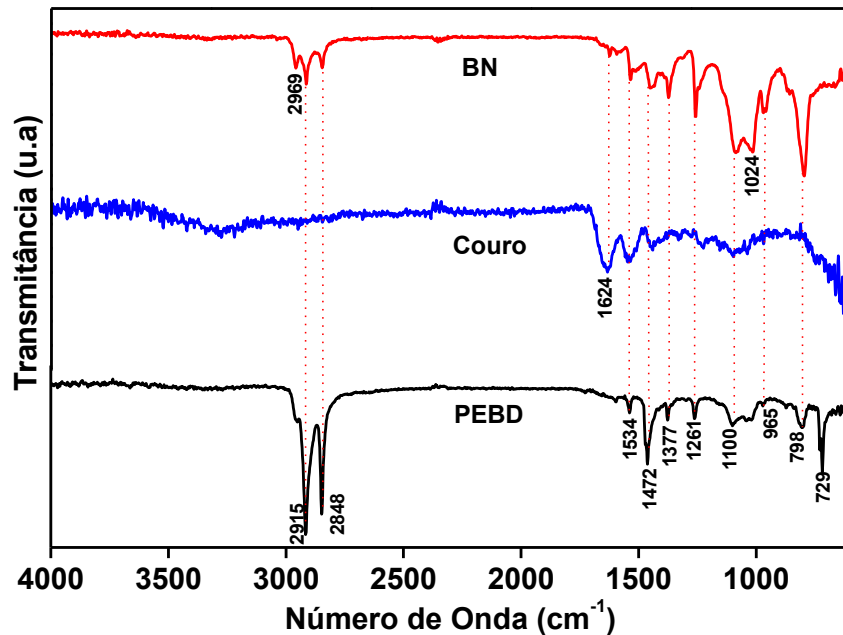


Figura 70: Espectros de FT-IR do couro *wet-blue*, do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.

Para a borracha natural verifica-se a primeira banda em aproximadamente 798 cm^{-1} que é atribuída a vibrações de dobramento do grupo CH. As bandas entre $965\text{--}1377\text{ cm}^{-1}$ são características dos grupos funcionais presentes no *cis*-1,4-poli-isopreno, sendo que na região entre $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ ocorrem vibrações de balanço do grupo CH_3 e os modos vibracionais de torção e abano ocorrem entre $1150\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. A banda em aproximadamente 1472 cm^{-1} refere-se aos modos de deformação axial do CH_3 [64].

Outra banda de forte intensidade ocorre em aproximadamente 1624 cm^{-1} e pode ser atribuído ao grupo das amidas primárias, formadas fundamentalmente por vibrações do tipo estiramento axial da ligação $\text{C}=\text{C}$. As bandas presentes entre $2730\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$ são características dos grupos funcionais da borracha natural, sendo que as bandas centradas em 2730 , 2850 , 2923 , 2960 e 3040 cm^{-1} referem-se respectivamente às vibrações simétricas C-H no CH_2 , vibrações assimétricas C-H no CH_2 , vibrações assimétricas C-H no CH_3 e estiramento $=\text{CH}$ [64].

Para o resíduo de couro, as bandas localizadas entre $975\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao modo vibracional de estiramento $\text{C}=\text{O}$ presente nos lipídios da queratina, uma proteína fibrosa que fornece proteção à camada externa da pele bovina. A banda centrada em aproximadamente

1450 cm^{-1} refere-se às vibrações do tipo abano do grupo de metileno (CH_2). A banda centrada em aproximadamente 1650 cm^{-1} refere-se à amida primária, relacionada ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, todas dos grupos peptídicos [65].

Para o polietileno de baixa densidade é observada a banda em aproximadamente 729 cm^{-1} atribuída à deformação angular tipo balanço de CH_2 . Por volta de 965 cm^{-1} é visto uma banda característica do estiramento de trans-vinileno. Em 1100 cm^{-1} é observado uma banda possivelmente relacionada a deformação angular tipo oscilação de CH_2 . Por volta de 1377 cm^{-1} refere-se à deformação angular de CH_3 . A banda centrada em 1472 cm^{-1} está relacionada a deformação angular tipo flexão de CH_2 . As bandas em 2848 e 2915 cm^{-1} referem-se ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, de CH_2 [65].

Na Figura 71 são apresentados os espectros de FT-IR dos elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções em massa.

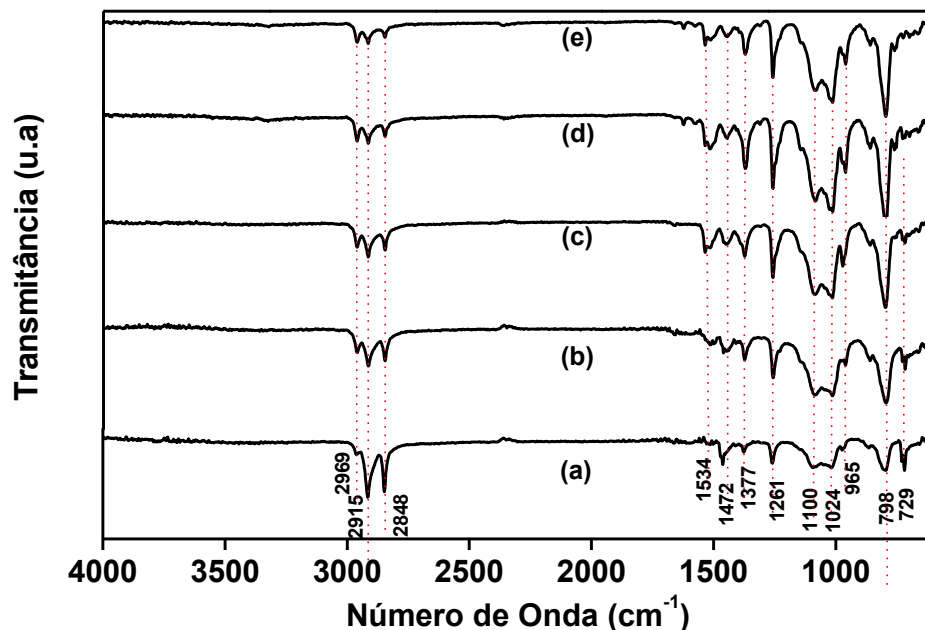


Figura 71: Espectros de FT-IR dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.

Como observado na Figura 71, todas as bandas apresentadas pelos elastômeros termoplásticos PEBD/BN são características de seus materiais constituintes. Esse fato leva a concluir que o processo de fabricação adotado para a geração deste novo material propicia uma

boa dispersão física dos materiais envolvidos, contudo sem a ocorrência de formação de ligações químicas de primeira ordem. Por meio dessa análise constata-se que este novo elastômero termoplástico não corresponde a um copolímero, mas sim uma blenda polimérica.

Na Figura 72 são apresentados os espectros de FT-IR dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa. Nota-se, na Figura 72, que as transições são decorrentes dos materiais constituintes. Esse fato corrobora a análise feita anteriormente referente à interação termoplástico/elastômero que compõem o elastômero termoplástico que atua como matriz polimérica para os compósitos PEBD/BN-RC.

Em relação ao resíduo de couro, verifica-se que o mesmo atua como carga inerte, não interagindo quimicamente com a matriz, comportamento que independe da proporção de RC presente na amostra, como pode ser visto na Figura 73.

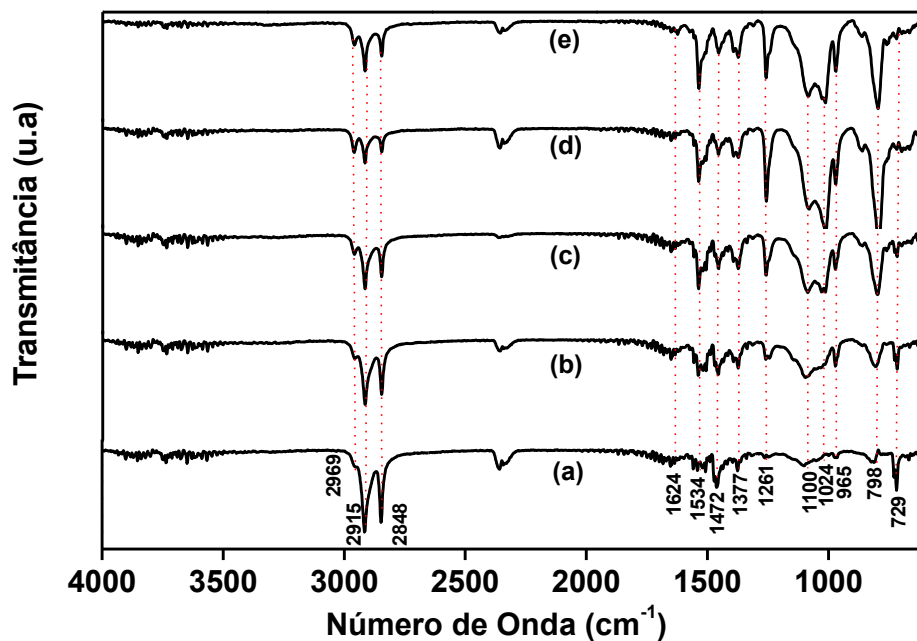


Figura 72: Espectros de FT-IR dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

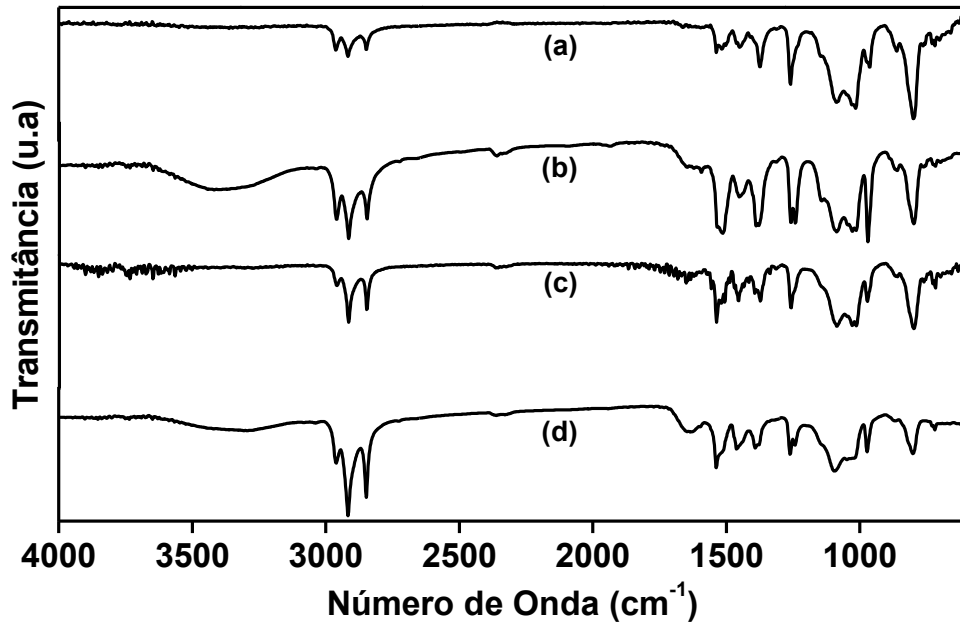


Figura 73: Espectros de FT-IR do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.

4.9.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 74 são apresentados os espectros de espectroscopia Raman do couro, BN e o PEBD.

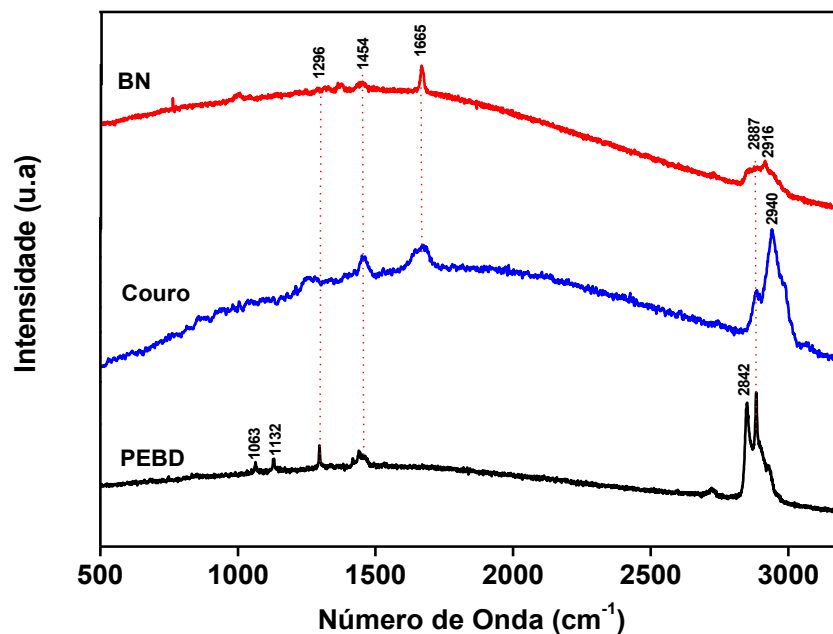


Figura 74: Espectros de espalhamento Raman do couro *wet-blue*, do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.

Observa-se na Figura 74 que para a BN é vista em 1665 cm^{-1} a banda referente às vibrações da cadeia tipo *cis* do C=C. As bandas em 2887 e 2916 correspondem às vibrações referentes ao estiramento CH, sendo pertencente ao grupo CH_2 e CH_3 . Para o couro destaca-se a banda centrada em 2940 cm^{-1} , atribuída aos modos de vibração C–H, as demais bandas observadas possivelmente estejam relacionadas a óleos e graxas residuais, oriundas do processo de curtimento, a qual o couro é submetido [66].

Para o polietileno de baixa densidade são notadas bandas entre $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à vibração das ligações C–C. Entre $2500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ é observado a existência de duas bandas, relacionadas as vibrações das ligações C–H₂. [67].

Na Figura 75 são apresentados os espectros de espectroscopia Raman dos elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções em massa.

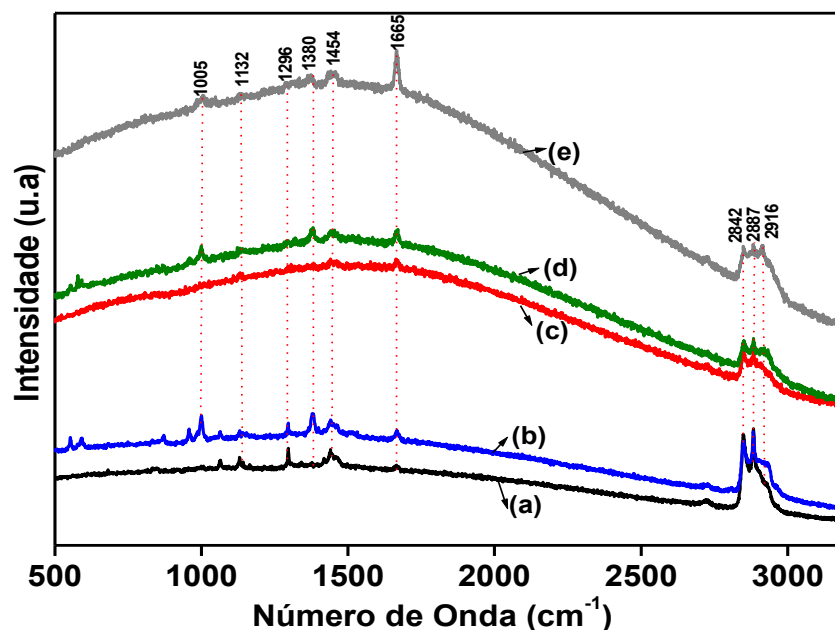


Figura 75: Espectros de espalhamento Raman dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.

Analisando-se os espectros dos elastômeros termoplásticos apresentados na Figura 75, verifica-se que as bandas existentes são todas oriundas de seus materiais constituintes. Para os diferentes espectros verifica-se que as bandas em 2842 e 2887 cm^{-1} apresentam maior intensidade para os elastômeros termoplásticos produzidos nas proporções 90/10 e 70/30

quando comparados os produzidos nas proporções 30/70 e 10/90. Por meio dessa análise, constata-se que o polímero em maior quantidade predomina na relação termoplástico/elastômero, atuando como fase contínua no elastômero termoplástico, prevalecendo suas propriedades no novo material, fato que corrobora os resultados obtidos via resistência à tração e microscopia óptica.

Na Figura 76 são apresentados os espectros de espectroscopia Raman dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa.

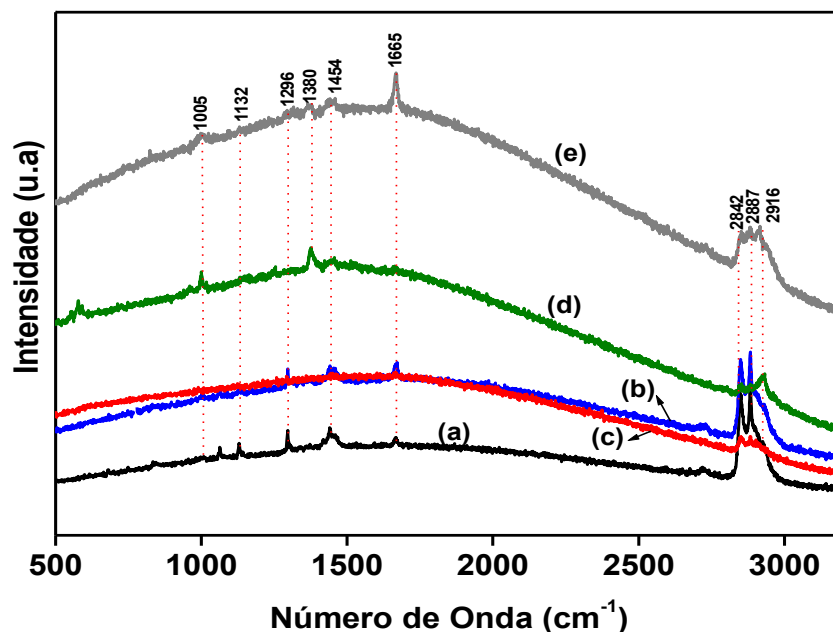


Figura 76: Espectros de espalhamento Raman dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Observando-se os espectros referentes aos compósitos PEBD/BN-RC, apresentados na Figura 76, nota-se que as bandas presentes são todas características de seus materiais constituintes, predominantemente do polietileno de baixa densidade e da borracha natural. Tal fato pode estar relacionado a uma plena distribuição da carga ao longo do volume da matriz, desta forma sendo maior a interação do *laser* com o material predominantemente com a matriz polimérica. Este comportamento que independe do percentual de RC presente na amostra, como pode ser visto na Figura 77, corroborando as análises feitas via FT-IR.

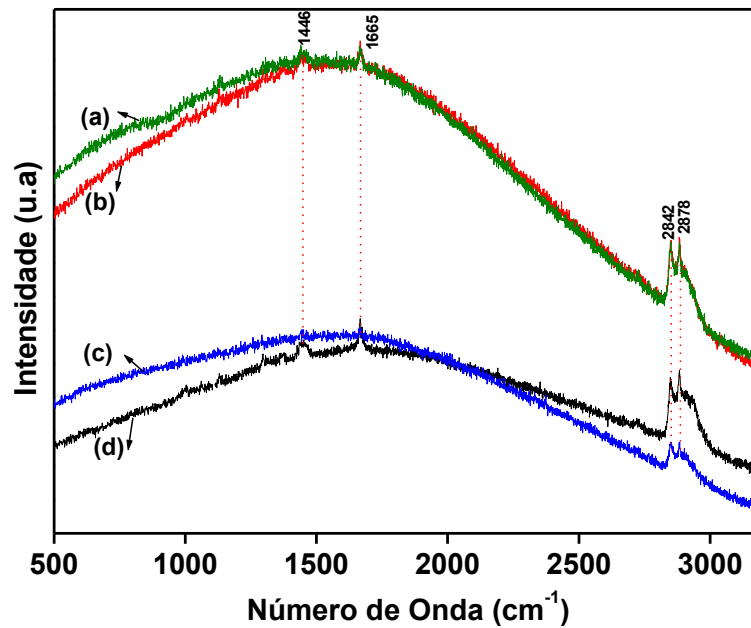


Figura 77: Espectros de espalhamento Raman do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.

4.9.3 Difração de Raio-X

Na Figura 78 são apresentadas as curvas de Raio-X do couro, da BN e do PEBD. Os picos característicos da BN, do couro e PEBD são identificados com os símbolos (*), (o) e (#), respectivamente, para posterior identificação nas curvas referentes aos TPEs PEBD/BN e os compósitos PEBD/BN-RC.

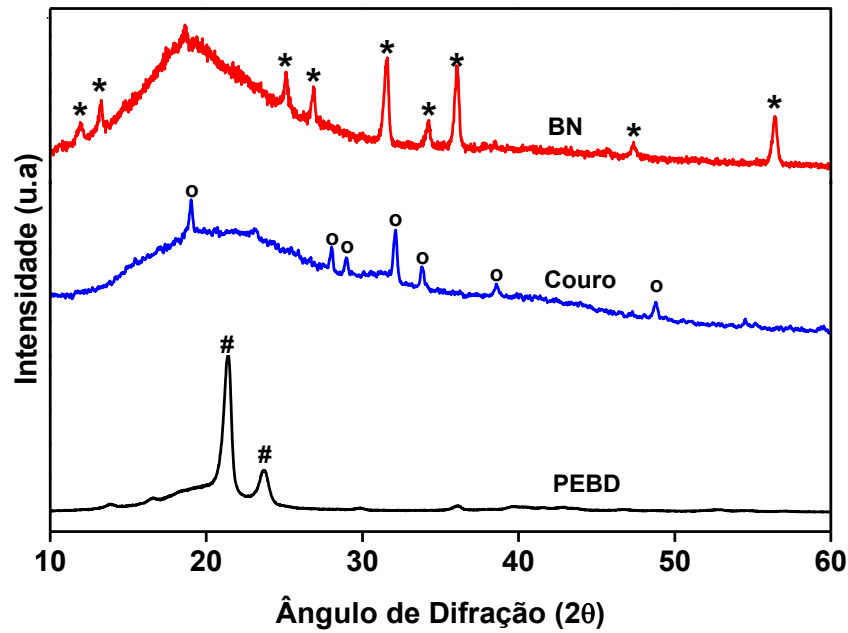


Figura 78: Difratomogramas de Raio-X do couro *wet-blue*, do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.

Como pode ser visto na Figura 78, para a curva da borracha natural são observados somente picos característicos de agentes de vulcanização, em específico do óxido de zinco utilizado como um dos ativadores de vulcanização (ficha JCPDS 79-208).

Esse último fato vem a comprovar as análises feitas através da técnica de microscopia óptica, onde foi averiguada a presença de materiais translúcidos depositados na superfície das amostras. A presença do óxido de zinco na superfície da BN se dá devido ao seu afloramento causado possivelmente pela não reação desse material com o ácido esteárico para formação do estearato de zinco, iniciador da reação de vulcanização.

Para o difratograma do resíduo de couro são vistos picos característicos do cloro [68], sódio [69] e cromo [70]. Esses elementos são usados nas etapas de beneficiamento do couro desde sua conservação, onde ocorre o salgamento das peles, passando pelo processo de ribeira, até o curtimento, quando o cromo é utilizado.

Em relação ao difratograma do polietileno de baixa densidade, são observados dois picos, referentes ao carbono e ao hidrogênio que compõem a cadeia do polímero, sendo que, segundo a literatura, o pico em aproximadamente 20° é atribuído ao plano (110) que refere-se à

estrutura monoclinica e o pico em torno de 22° é atribuído ao plano (200) que refere-se à estrutura ortorrômbica [71, 72].

Na Figura 79 são apresentados os difratogramas de Raio-X dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

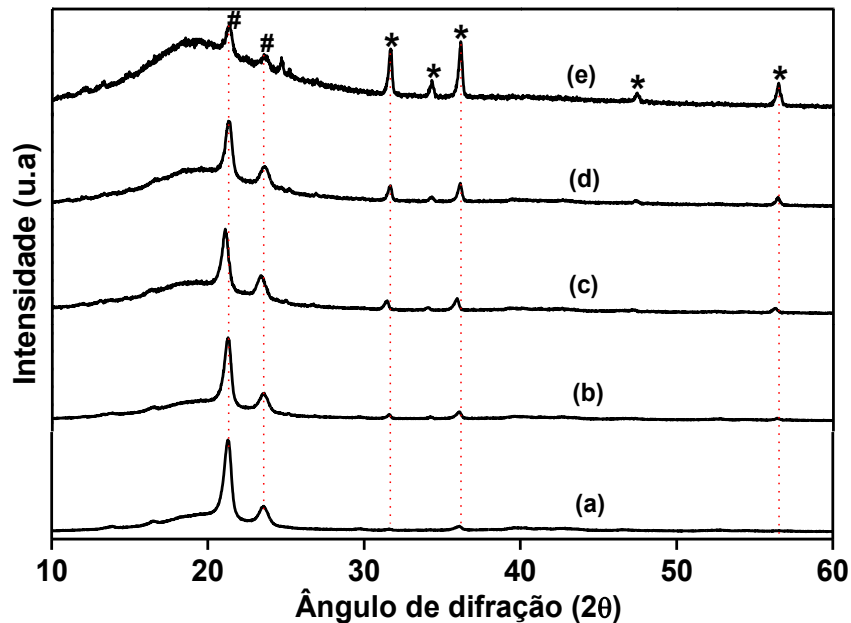


Figura 79: Difratogramas de Raio-X dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.

Observando-se os difratogramas dos elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções, nota-se que todos os picos são característicos de seus materiais constituintes, fato que vem a corroborar as análises feitas via espectroscopia FT-IR (item 5.9.1). Verifica-se também a diminuição da intensidade dos picos característicos do PEBD para a amostra 10/90, comportamento decorrente da predominância do polímero em maior quantidade, o qual atua como fase contínua, confirmando as análises feitas via espectroscopia Raman (item 5.9.2).

Na Figura 80 são apresentados os difratogramas de Raio-X dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa de PEBD/BN com 25% de RC.

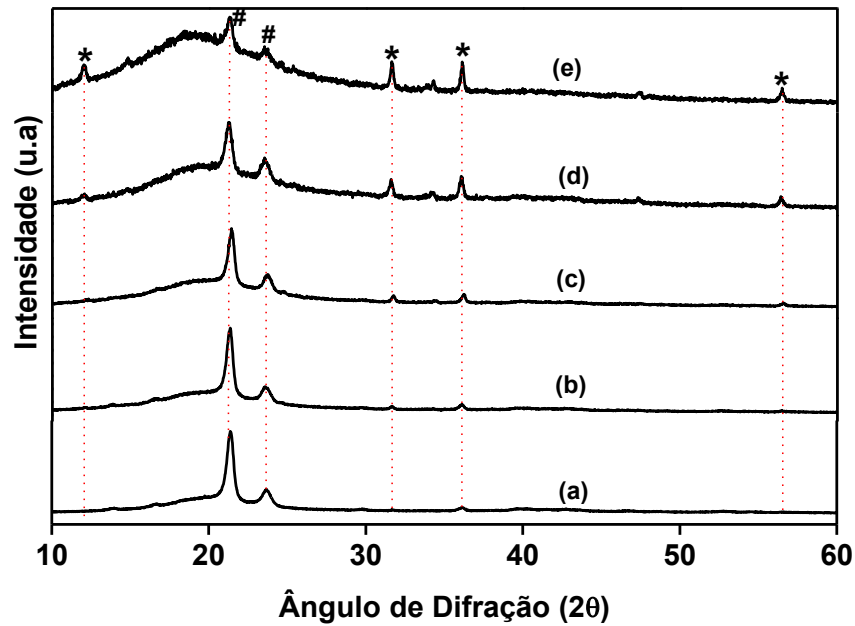


Figura 80: Difratogramas de Raio-X dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Analisando-se os difratogramas dos compósitos PEBD/BN-RC apresentados na Figura 80, nota-se a predominância dos picos referente à BN e ao PEBD. Esse fato possivelmente esteja relacionado à plena dispersão da carga na matriz, onde a matriz polimérica encapsula as fibras de couro, impossibilitando a interação dos feixes de Raios-X com o material. Tal comportamento vem a confirmar as análises de espectroscopia FT-IR e Raman, pois novamente este comportamento independente da proporção de RC presente, como pode ser observado na Figura 81. O encapsulamento da carga pela matriz também vem a justificar os valores obtidos via ensaio de tração.

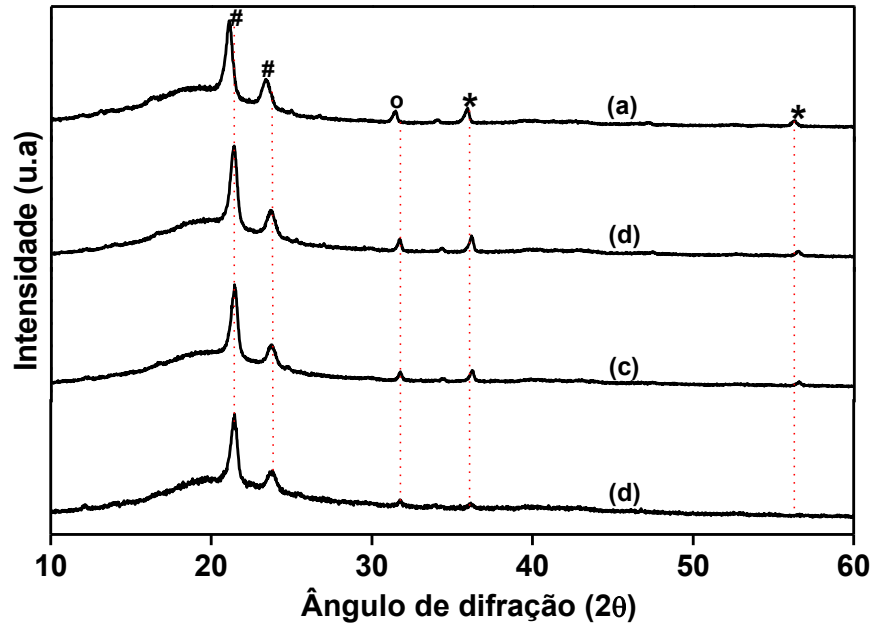


Figura 81: Difratogramas de Raio-X do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.

4.9.4 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo

Na Figura 82 são apresentadas as curvas de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) da BN do couro e do PEBD.

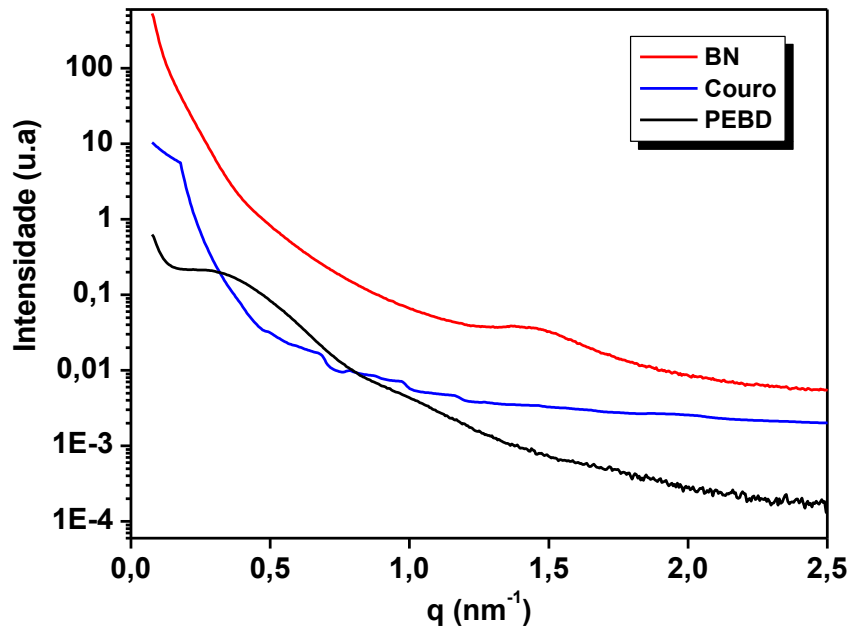


Figura 82: Curvas de SAXS da borracha, do couro *wet-blue* natural e do polietileno de baixa densidade.

Como pode ser observada na Figura 82, a curva de SAXS obtida para o PEBD apresentou uma elevação em $0,4 \text{ nm}^{-1}$, a qual está relacionada à sua fase cristalina que corresponde a cerca de 40% do material que apresenta moléculas organizadas em uma

conformação lamelar, que por sua vez são ligadas por moléculas de interligação que formam as regiões amorfas [73].

Em relação a BN é visto na curva de SAXS uma elevação por volta de $1,45 \text{ nm}^{-1}$. Esta elevação pode estar relacionada ao enxofre oriundo do afloramento da não reação no processo de vulcanização, pois esse material apresenta uma estrutura cristalina octaedro ortorrômbica.

Para a curva de SAXS do couro não observa-se variações, o que leva a concluir que a estrutura proteica que constitui o material não apresenta variações devido a influência do laser.

Na Figura 83 são apresentadas as curvas de SAXS dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções em massa.

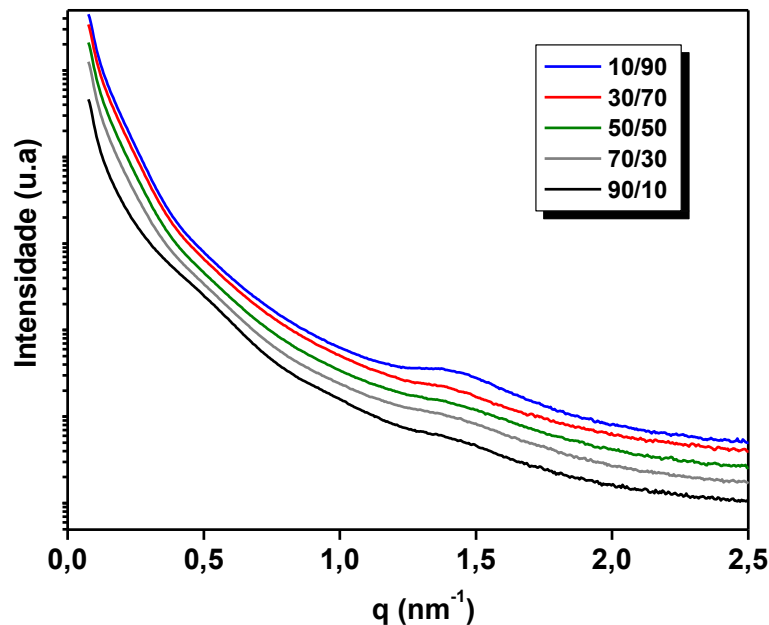


Figura 83: Curvas de SAXS dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90.

Nota-se na Figura 83 que as curvas de SAXS referentes aos elastômeros termoplásticos mantiveram o mesmo comportamento apresentado pelo PEBD e pela BN, sendo observada a presença das elevações em $0,4 \text{ nm}^{-1}$ e $1,45 \text{ nm}^{-1}$. Este fato leva a concluir que o processo de mistura realizado não implica na variação da estrutura dos materiais, onde a interação dos polímeros ocorre somente de forma física não implicando na variação da cristalinidade do PEBD.

Outro fato a destacar é que a não variação dos valores da faixa angular de detecção (q) mostra que o processo térmico, a qual os materiais são submetidos para realização da mistura, não acarreta em perdas de propriedades estruturais, o que pode indicar que os novos materiais poderão vir ser reprocessados sendo mantida a estrutura da fase cristalina pertencente ao termoplástico.

Destaca-se também que a variação da intensidade das elevações nas curvas está intimamente relacionada à proporção de PEBD e BN, onde é notado que o aumento percentual de BN implica na redução da elevação da curva em $0,4 \text{ nm}^{-1}$, o que indica a predominância da característica amorfa ao novo material, fato que corrobora os valores obtidos via ensaio de resistência à tração.

Na Figura 84 são apresentadas as curvas de SAXS dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa de PEBD/BN com 25% de RC.

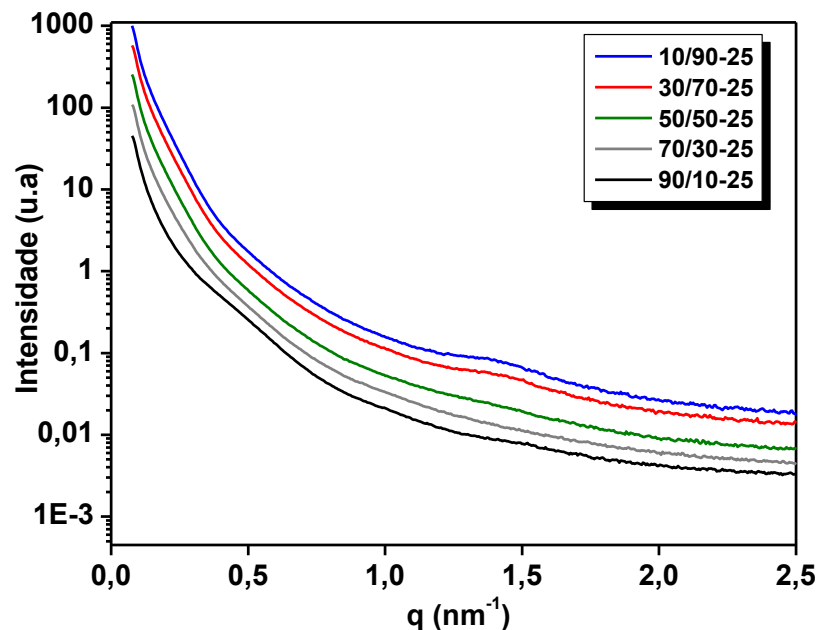


Figura 84: Curvas de SAXS dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Analisando-se as curvas de SAXS apresentadas na Figura 84, constata-se que o comportamento apresentado é análogo ao observado para os TPEs. Este fato vem a confirmar

que a presença da carga não implica na modificação estrutural da matriz, onde está dispersa fisicamente, atuando como carga inerte.

4.10 Análises Térmicas

4.10.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 85 são apresentadas as curvas de DSC da borracha natural, do polietileno de baixa densidade e do couro *wet blue*.

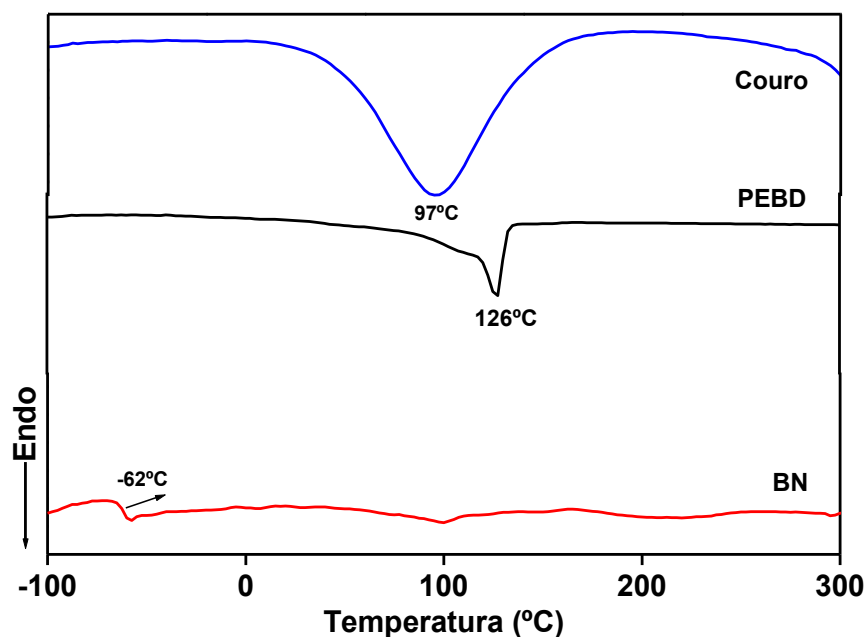


Figura 85: Curvas de DSC do couro *wet-blue*, do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 85, verifica-se que a transição vítrea da borracha natural ocorre na temperatura de -62°C , estando este valor coerente com o previsto na literatura que é aproximadamente -67°C [74]. Este último fato corrobora que o sistema de vulcanização utilizado, assim como o processo de cisalhamento e termoconformação, a qual o material foi submetido não acarretou em variações de estruturais, implicando em variações de suas propriedades, fato que vem a confirmar os estudos feitos via análises estruturais.

Em relação ao couro, nota-se que o mesmo apresenta um evento em 97°C característico da desnaturação do colágeno, fenômeno em que ocorre a liberação das moléculas de água fracamente ligadas na estrutura dessa proteína, o que implica em uma nova conformação molecular, acarretando na diminuição do comprimento das moléculas. Este fato é diretamente depende da quantidade de *cross-links* gerados no processo de curtimento e também da quantidade de moléculas de água ligadas a estrutura do colágeno [75].

Para o polietileno de baixa densidade é notado uma transição de primeira ordem por volta de 126°C , decorrente da fusão do material, fato que corrobora os valores obtidos via reometria de torque. A largura observada para a referente transição está vinculada à larga distribuição de sua massa molar, devido suas ramificações e pela distribuição e variação dos tamanhos dos cristais [76].

Na Figura 86 são apresentadas as curvas de DSC dos elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções em massa.

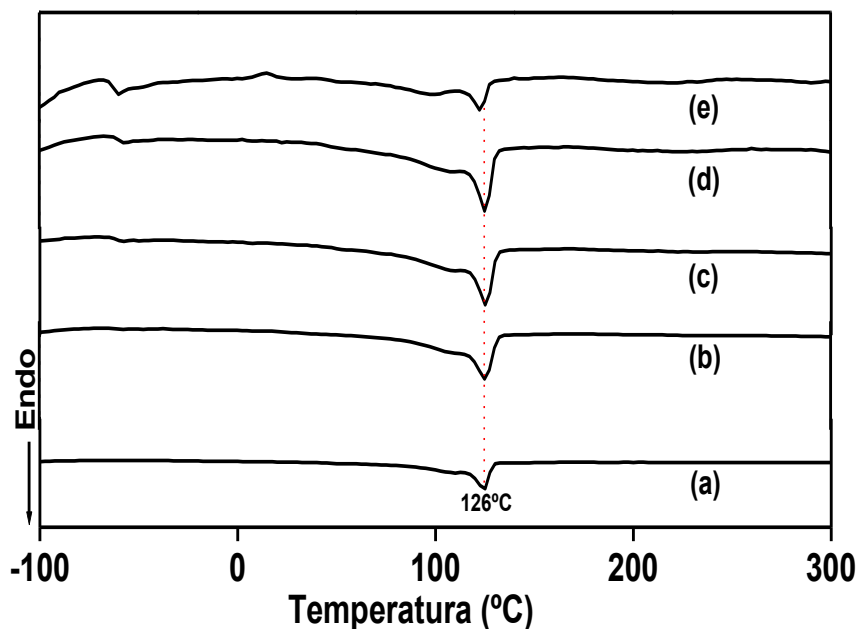


Figura 86: Curvas de DSC dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70 e (e) 10/90.

Como pode ser observado na Figura 86, as transições térmicas apresentadas pelos elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções são todas características de

seus materiais constituintes, levando-se a concluir que ocorre somente interação física entre os constituintes, comprovando-se as análises estruturais realizadas.

Observa-se também nas curvas de DSC dos TPEs que o desnível da linha de base, característica da transição vítrea da BN diminui com o aumento de PEBD na mistura. Este comportamento vem a corroborar com os resultados de ensaio de resistência à tração, onde se constatou que o polímero em maior proporção atua como fase contínua nas amostras, prevalecendo suas propriedades no novo material.

Na Figura 87 são apresentadas as curvas de DSC dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa de PEBD/BN e 25% de RC.

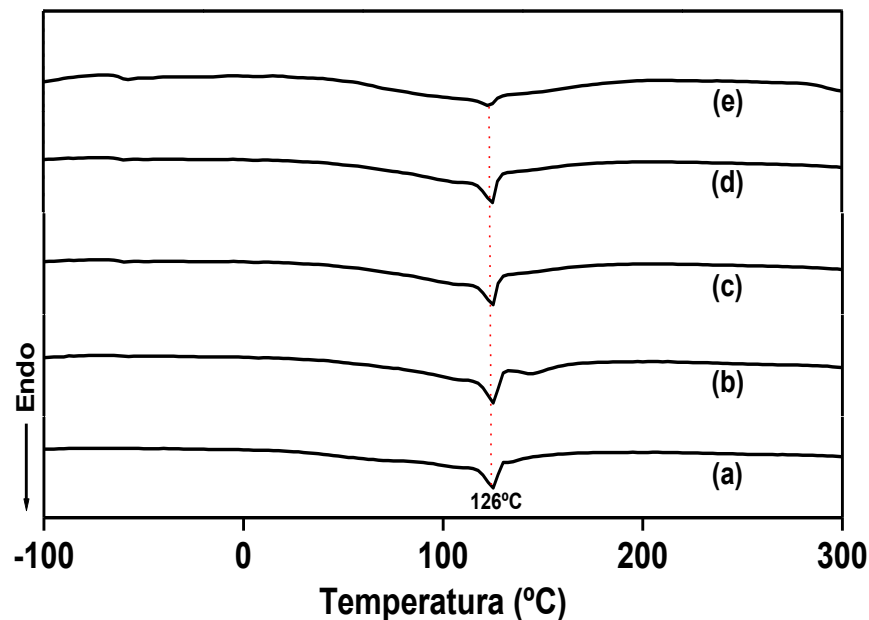


Figura 87: Curvas de DSC dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

Como pode ser visualizado na Figura 87, as transições da BN e do PEBD são mantidas e estão presentes em todos os compósitos, independente de sua proporção, não sendo observadas transições características do couro *wet-blue*. Este fato possivelmente esteja vinculado ao grau de dispersão da carga ao longo matriz, pois tudo indica que o processo de fabricação utilizado acarretou em uma distribuição heterogênea da carga ao longo da matriz, desta forma o fragmento utilizado para a análise possuía uma baixa proporção de RC.

Na Figura 88 são apresentadas as curvas de DSC dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN e diferentes proporções em massa de RC.

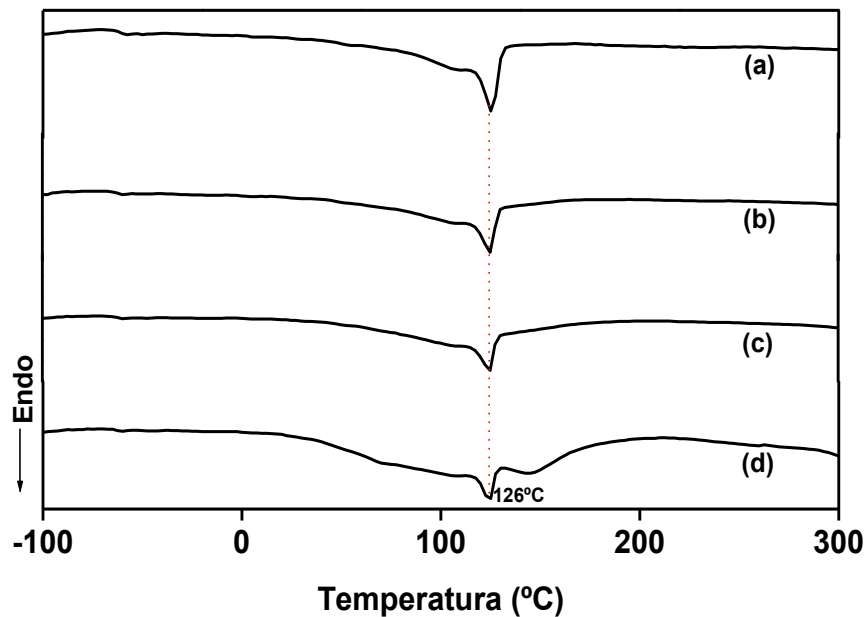


Figura 88: Curvas de DSC do elastômero termoplástico PEBD/BN (a) 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na relação PEBD/BN de 50/50 variando-se o percentual em (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.

Analisando-se de forma comparativa os resultados de DSC, apresentados na Figura 88, verifica-se que independente da proporção de resíduo de couro presente na amostra, todas as transições térmicas do material são mantidas. Este fato vem corroborar que a interação entre os constituintes ocorre de forma física, não sendo geradas ligações químicas.

Nas Figuras 89, 90 e 91 são apresentados os valores de cristalinidade do PEBD e dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN, dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos com 25% de RC e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção de 50/50 de PEBD/BN e diferentes valores de RC, respectivamente. O cálculo da cristalinidade foi feito utilizando a equação (5) apresentada no item 4.6.13.

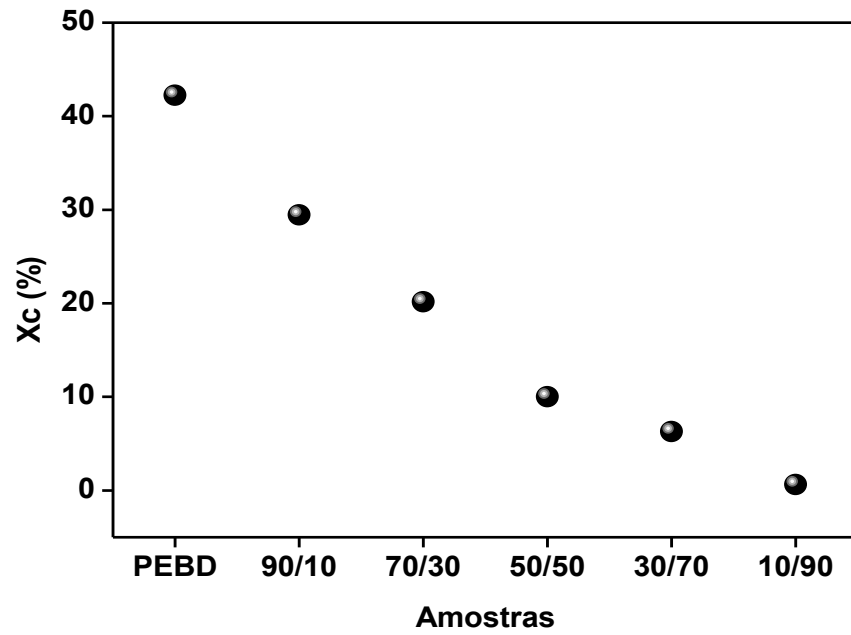


Figura 89: Valores de cristalinidade (X_c) dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos nas proporções 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90.

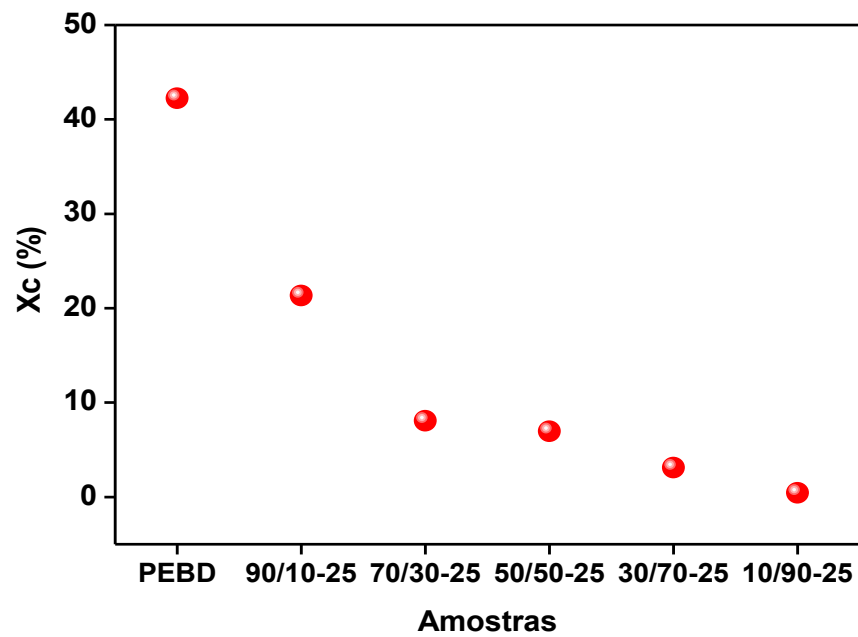


Figura 90: Valores de cristalinidade (X_c) dos compostos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN em: 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

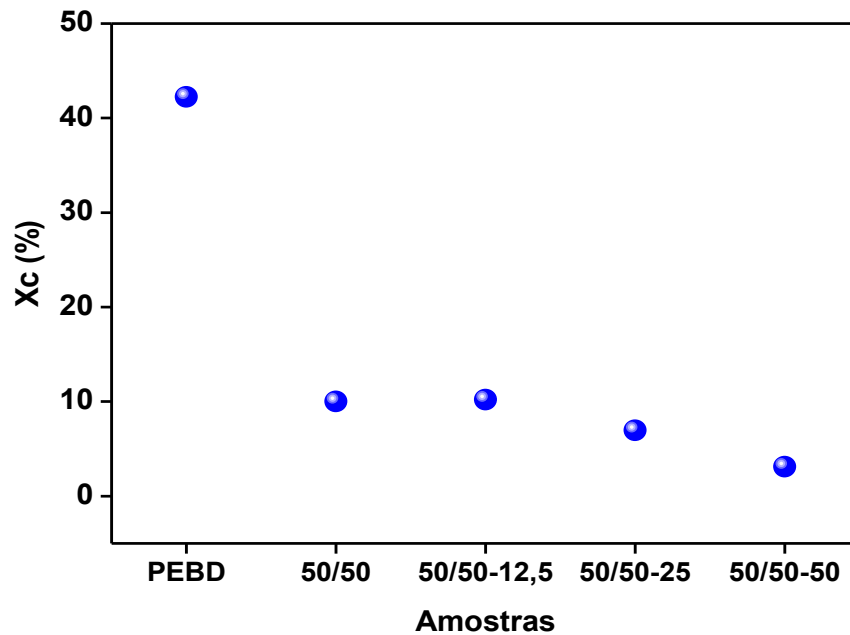


Figura 91: Valores de cristalinidade (X_c) do elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na relação PEBD/BN de 50/50 variando-se o percentual em 12,5%, 25% e 50% de RC.

Como pode ser visto na Figura 89, o PEBD utilizado apresenta cristalinidade de 42%, valor próximo ao previsto pela literatura, a qual atesta valores de cristalinidade para este polímero entre 30 e 40%.

Para os TPEs produzidos em diferentes proporções, é observado que a diminuição dos valores da cristalinidade ocorre com a redução do percentual de PEBD presente na mistura. Este fato relata que a cristalinidade do TPEs é exclusivamente relacionada ao PEBD, onde a mistura com a BN, a qual trata-se de uma mistura física, não causa influência na modificação estrutural do termoplástico.

Este último comportamento também vem a comprovar que as propriedades apresentadas pelos TPEs estão diretamente relacionadas ao polímero presente em maior proporção. Com a diminuição do PEBD e conseqüente aumento da BN na amostra, possivelmente ocorre-se o prevailecimento da fase amorfa, o que acarreta no aumento do alongamento e diminuição dos valores de tensão na ruptura, obtido na técnica de ensaio de resistência a tração (item 5.2).

Também é observado na Figura 89 que o TPE 50/50 apresentou valor de cristalinidade de 10%, o qual é inferior ao apresentado pelo TPE 30/70 que é de 6,3%. Este fato também é

observado para os compósitos 70/30-25, apresentado na Figura 90, que apresentou cristalinidade de 8,1% em relação ao compósito 50/50-25, que apresentou cristalinidade de 7,0%.

As variações dos valores de cristalinidade estão relacionadas ao processo de fabricação das amostras, onde a mistura física dos componentes possivelmente não possibilita uma plena homogeneidade dos constituintes, acarretando na formação de aglomerados ao longo do volume das amostras, implicando na predominância das características do polímero presente neste aglomerado para a região analisada. Todavia, como foi visto via análises térmicas e mecânicas, a discrepância das propriedades oriundas da distribuição dos constituintes ao longo da amostra não acarreta em grandes variações das propriedades em relação a proporção analisada.

Analisando-se comparativamente os valores de cristalinidade dos TPEs PEBD/BN e dos compósitos PEBD/BN-RC com 25% de RC, apresentados na Figura 88, nota-se que, para todas proporções correspondentes, os compósitos apresentaram valores inferiores ao TPEs. Esta variação vem a confirmar que a cristalinidade da amostra é exclusivamente relacionada ao percentual em massa de PEBD, de modo que tanto a BN quanto o RC não implicam em modificações estruturais.

Esta última observação também pode ser vista ao se analisar na Figura 91, onde é visto que para os compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 com diferentes valores de RC, ocorre-se a diminuição da cristalinidade com o aumento do percentual de RC presente amostra.

4.10.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 92 são apresentadas as curvas de TGA e DTG da borracha natural, do polietileno de baixa densidade e do couro *wet blue*.

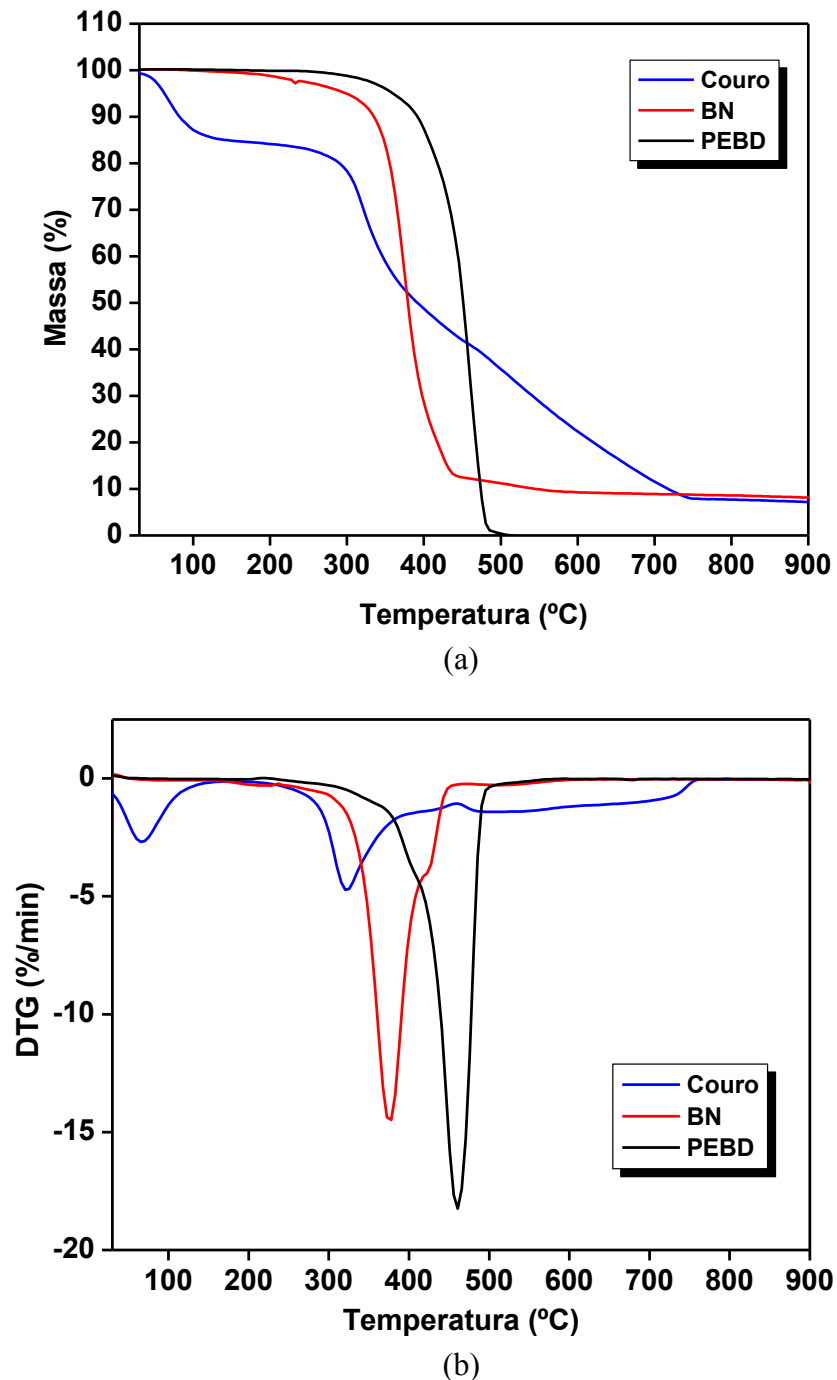


Figura 92: Curvas de (a) TG e (b) DTG do polietileno de baixa densidade e da borracha natural.

Como pode ser visualizada na Figura 92, a borracha natural apresenta perda de massa de forma abrupta de 86,99% entre 200 e 450°C, sendo esta atribuída à degradação de suas cadeias poliméricas. Verifica-se também que entre 450 e 550°C ocorre-se o decaimento acentuado da curva relacionado a perda de massa de cerca de 4,90%, característico da degradação do enxofre e demais agentes de vulcanização, oriundos do processo de afloramento, que possuem baixa

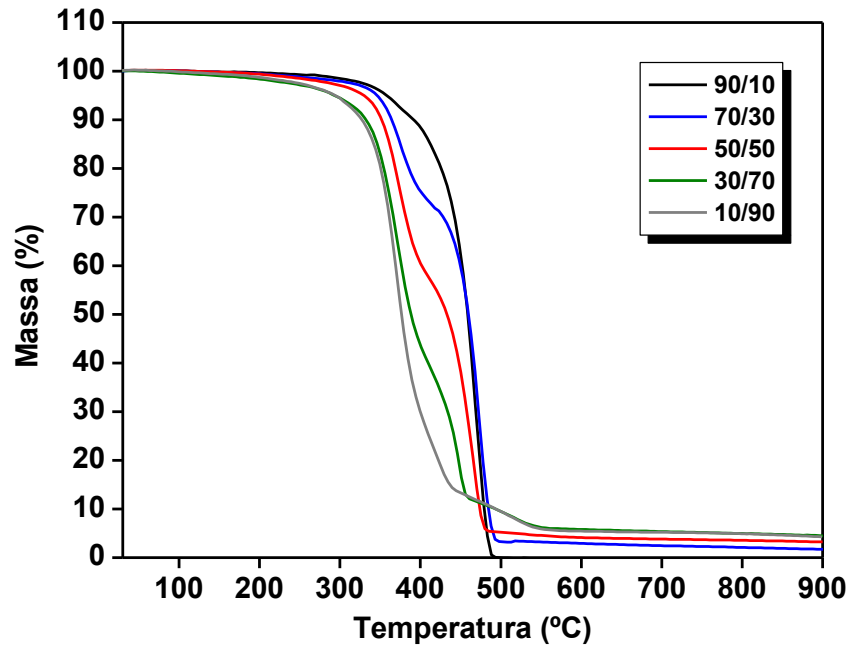
estabilidade térmica. Nota-se a massa residual de aproximadamente 8,11%, possivelmente relacionada à sílica amorfa e ao óxido de zinco, também oriundos do processo de afloramento, que possuem temperatura de degradação superior a 900°C [45, 46].

Em relação ao resíduo couro, verifica-se que este material apresenta três diferentes patamares de perda de massa. O primeiro estágio inicia-se na temperatura ambiente terminando em aproximadamente 100°C, sendo observado maior estágio de perda em 66°C, confirmado via DTG, apresentando uma perda de 15,8%, atribuída a liberação de moléculas de água ligadas ao material.

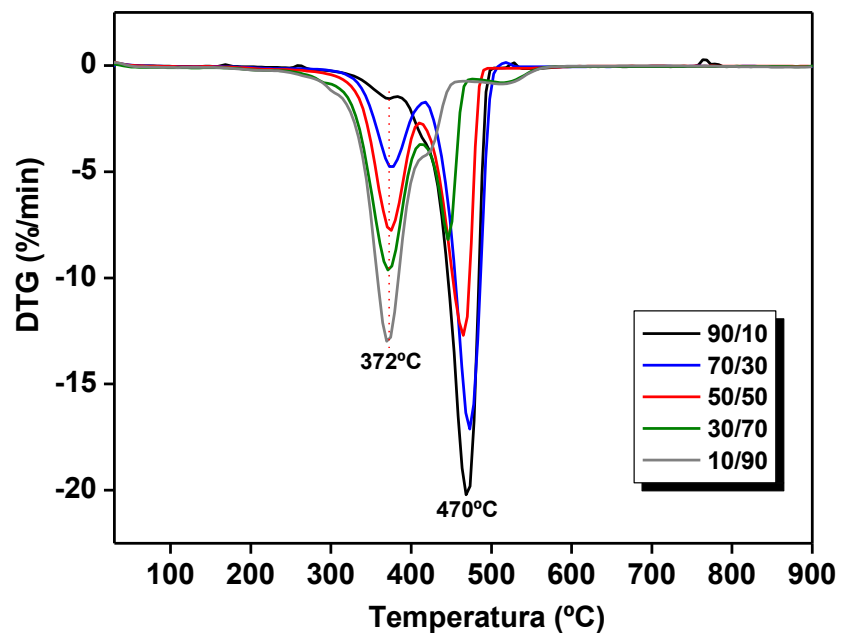
O segundo estágio de perda ocorre em 322°C, apresentando perda de 28,1% de massa, característico das cadeias proteicas que formam o colágeno, principal constituinte do couro *wet-blue*. O terceiro estágio de perda ocorre entre 325 e 700°C, que correspondem a 48%, que são relacionadas à degradação de cadeias de maior peso molecular e de resíduos de óleos e graxas utilizados no processo de curtimento que não foram eliminados após o processo de lavagem [77].

Em relação ao polietileno de baixa densidade, nota-se que o mesmo apresenta somente um único estágio de perda entre 300 e 480°C, relacionado a degradação das cadeias de etileno que compõem o polímero. Ressalta-se também o fato da degradação estrutural do material, não sendo observada massa residual, comprovando-se o grau de pureza do material utilizado.

Na Figura 93 são apresentadas as curvas de TGA e DTG dos elastômeros termoplásticos produzidos em diferentes proporções em massa.



(a)



(b)

Figura 93: Curvas de(a) TG e (b) DTG dos elastômeros termoplásticos PEBD/BN produzidos em diferentes proporções.

Para fins de estudos quantitativos são apresentados na Tabela 05 os valores de perda massa dos elastômeros termoplásticos entre os intervalos de 270 a 440°C e 320 a 500°C, os quais estão relacionados a degradação da BN e do PEBD, respectivamente .

Tabela 05: Valores de perda de massa dos elastômeros termoplásticos nos intervalos de 270 a 440°C e 320 a 500°C.

PEBD/BN	Perda de massa de 270 a 440°C (%)	Perda de massa de 320 a 500°C (%)
90/10	29,62	98,12
70/30	33,76	93,76
50/50	53,21	90,86
30/70	71,01	82,57
10/90	82,19	81,33

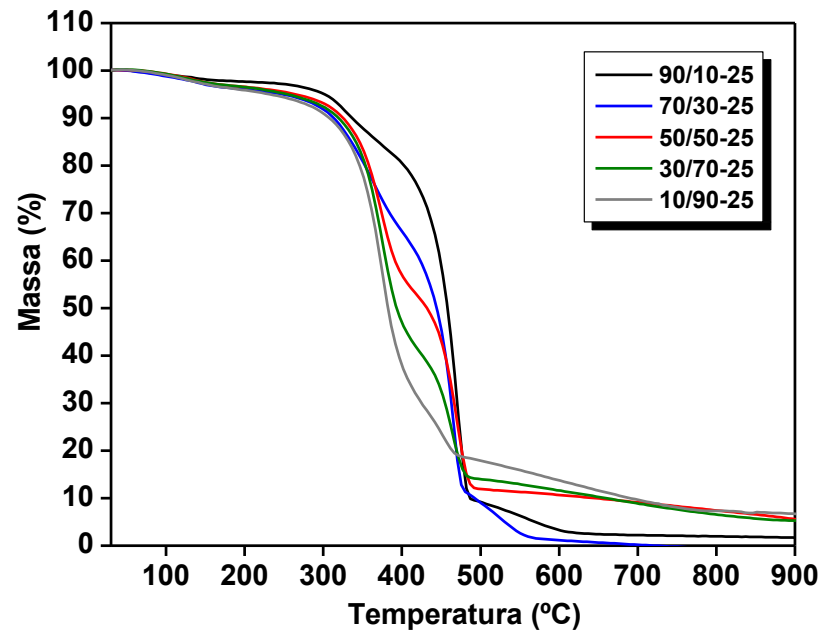
Analisando-se os resultados apresentados na Figura 93 e os valores da Tabela 05, é possível constatar que a estabilidade térmica dos elastômeros termoplásticos é diretamente relacionada com a apresentada por seus polímeros constituintes. Este fato vem a corroborar que o processo de fabricação utilizado para a geração deste novo material acarreta em uma boa distribuição física dos constituintes, não implicando em perdas de estabilidade térmica do produto final quando comparado a seu constituinte.

Analisa-se também que o novo material apresenta estágios de perda de massa dos dois polímeros constituintes, sendo que tais estágios são diretamente proporcionais às proporções de PEBD/BN presente na mistura, pois se verifica que o TPE produzido na proporção 90/10 apresenta um único estágio de massa, correspondente ao do PEBD, o que atesta a predominância deste polímero amostra.

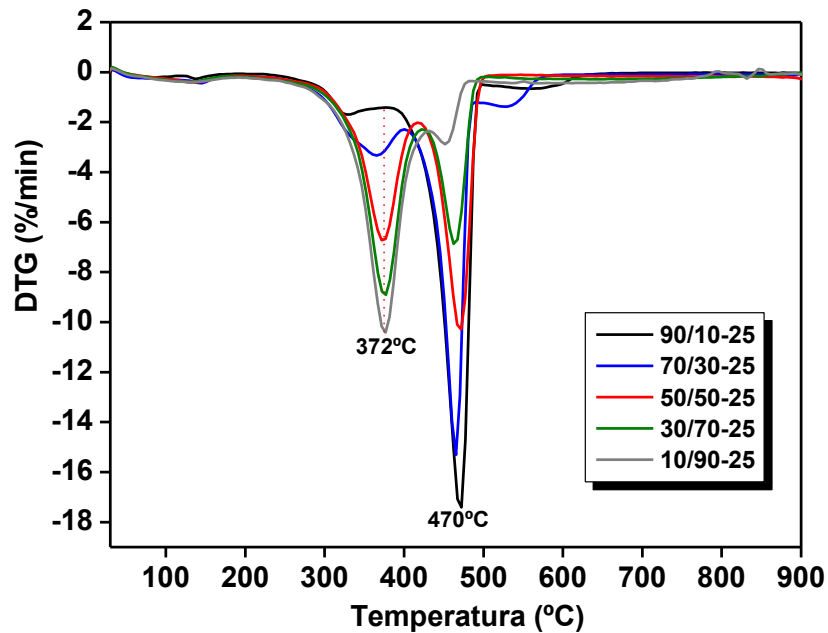
Para as proporções 70/30, 50/50 e 30/70, notam-se a existência de dois estágios de perda, onde o primeiro estágio é atribuído a degradação das cadeias poliméricas da BN e o segundo do PEBD, onde é possível notar que o primeiro estágio aumenta proporcionalmente com o aumento da BN de modo a se verificar a plena predominância deste polímero na amostra 10/90.

Está última análise é verificada de forma explícita ao se analisar as curvas de DTG das referidas amostras, pois se observa o deslocamento do pico para esquerda, o qual indica o maior estágio de perda de massa, para menores temperaturas, com o aumento proporcional de BN presente na mistura.

Na Figura 94 são apresentadas as curvas de TGA e DTG dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções em massa de PEBD/BN e 25% de RC.



(a)



(b)

Figura 94: Curvas de (a) TG e (b) DTG dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos em diferentes proporções, variando a relação PEBD/BN com 25% de RC em relação à massa de PEBD/BN para todas as proporções.

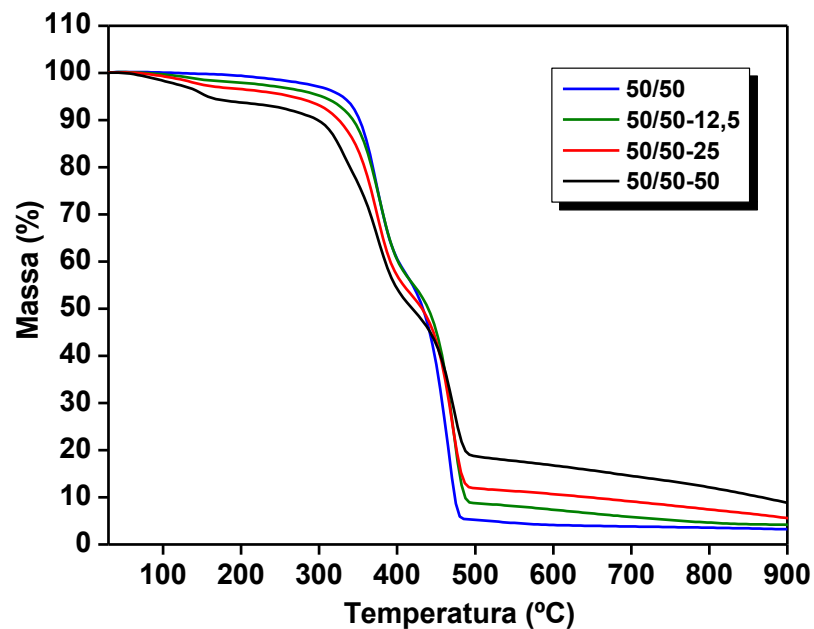
Para fins de estudos quantitativos são apresentados na Tabela 06 os valores de perda massa dos compósitos entre os intervalos de 270 a 440°C e 320 a 500°C.

Tabela 06: Valores de perda de massa dos compósitos nos intervalos de 270 a 440°C e 320 a 500°C.

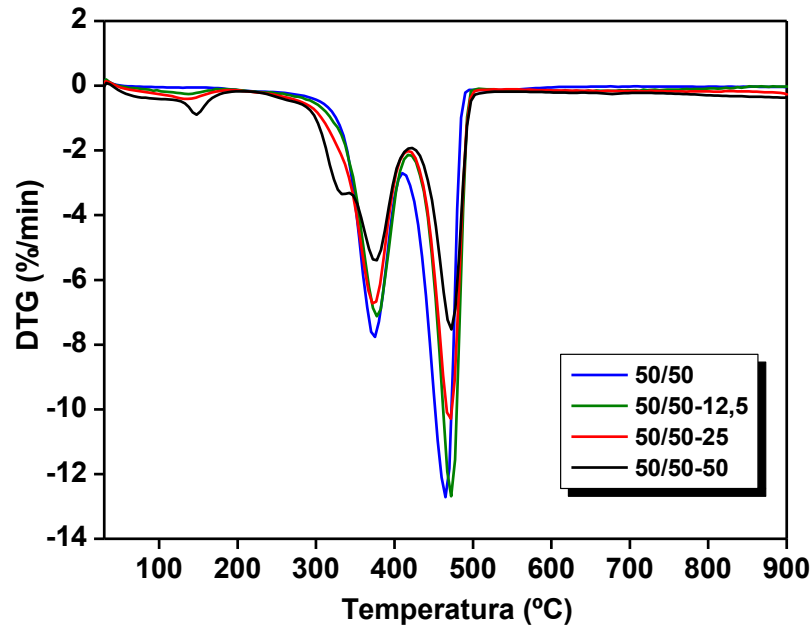
PEBD/BN-RC	Perda de massa de 270 a 440°C (%)	Perda de massa de 320 a 500°C (%)
90/10-25	28,94	83,66
70/30-25	40,54	78,69
50/50-25	47,16	78,70
30/70-25	57,10	75,39
10/90-25	67,04	69,17

Como pode ser observado na Figura 94 e nos valores da Tabela 06, os compósitos PEBD/BN-RC com 25% de RC, apresentaram estágios de perda massa análogos aos apresentados pelos TPEs, fato que vem a confirmar que a presença da carga não altera as características de estabilidade térmica da matriz, independente do polímero em maior proporção presente na mistura.

Na Figura 95 são apresentadas as curvas de TGA e DSC dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos na proporção 50/50 de PEBD/BN e diferentes proporções em massa de RC.



(a)



(b)

Figura 95: Curvas de (a) TG e (b) DTG do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compostos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com (b) 12,5%, (c) 25% e (d) 50% de RC.

Para o elastômero termoplástico 50/50 e os compostos 50/50 com diferentes proporções de RC, constata-se que a presença dos dois estágios de perda de massa apresentados anteriormente pelos demais compostos é mantida para estas amostras, fato que vem a corroborar que a presença da carga, em suas diferentes proporções, não acarreta em variações na degradação da matriz.

Observa-se por volta de 100°C, o aumento proporcional de perda de massa relacionada à eliminação de moléculas de água e também o aumento de massa residual com o aumento da carga na amostra, fato que vem a indicar que mesmo trata de interação física, assim com verificado nas análises mecânicas, as propriedades térmicas do produto final sofrem influência devido à diferença proporcional da carga.

4.10.3 TG/FT-IR acoplados

A não apresentação dos resultados obtidos para o couro *wet-blue* se deve ao fato de que por se tratar de um material de alta heterogeneidade, acarretou na geração de uma imagem com

grande quantidade de resíduos, o que impossibilitou na identificação dos picos característicos do material.

Na Figura 96 é apresentada a imagem 3D da borracha natural utilizada na fabricação dos TPEs e compósitos.

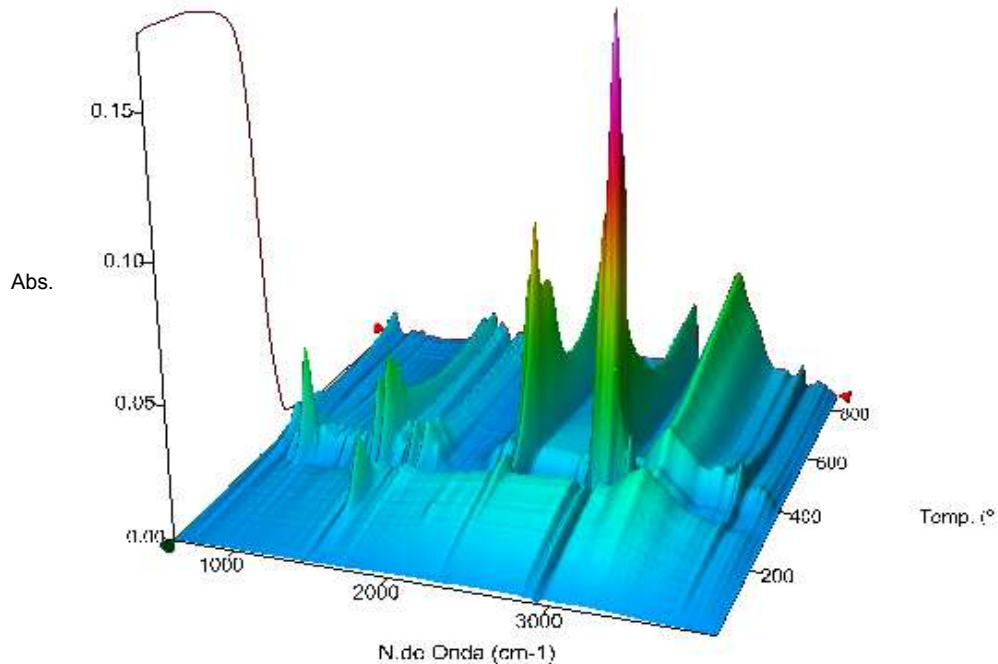


Figura 96: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pela borracha natural na técnica de análise termogravimétrica.

Observa-se na Figura 96, que a borracha natural apresenta picos, diferentes números de onda, entre 200 e 450°C, sendo estes característicos da degradação de sua estrutura polimérica. A fim de analisar qualitativamente tais picos, extraiu-se o espectro 2D na temperatura de 348°C, o qual é apresentado na Figura 97.

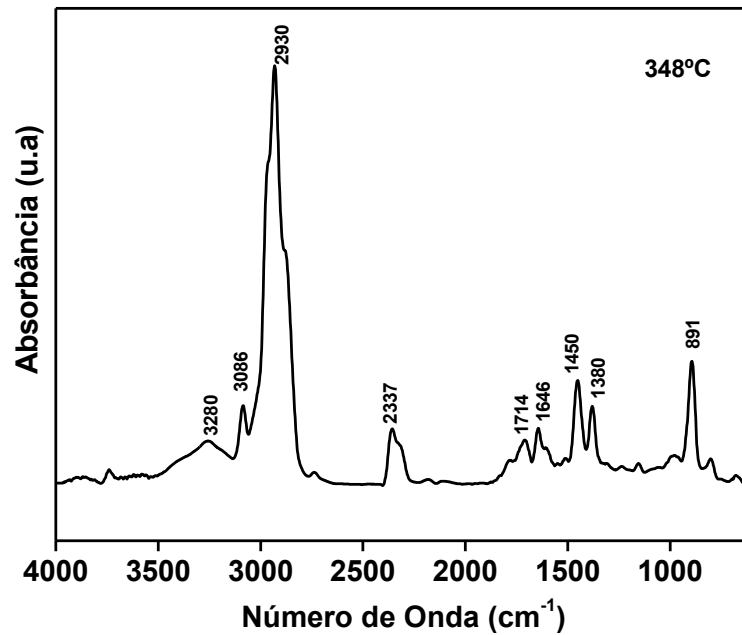


Figura 97: Espectro extraído correspondente à temperatura de 348°C da imagem 3D da borracha natural

Analisando a Figura 97, observa-se uma banda 3280 cm^{-1} , relacionada ao estiramento NH- , em 2337 cm^{-1} , também se observa um pico referente à ligação de CO_2 . Nota-se também vários picos de absorção na região de $800\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$, todos relacionados ao isopreno.

Na Figura 98 é apresentada a imagem 3D do polietileno de baixa densidade.

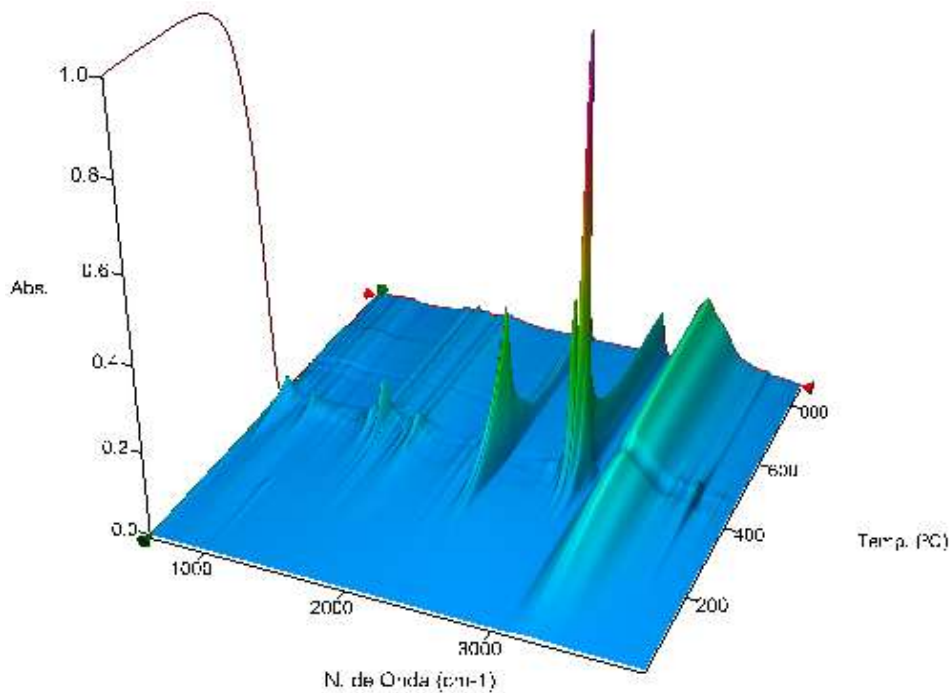


Figura 98: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo polietileno de baixa densidade na técnica de análise termogravimétrica

Observa-se na Figura 98, que a formação dos picos relativos oriundos da degradação da estrutura do polietileno de baixa densidade ocorre por volta de 400°C, devido a este motivo extraiu-se o espectro 2D da referida imagem o qual é apresentado na Figura 99.

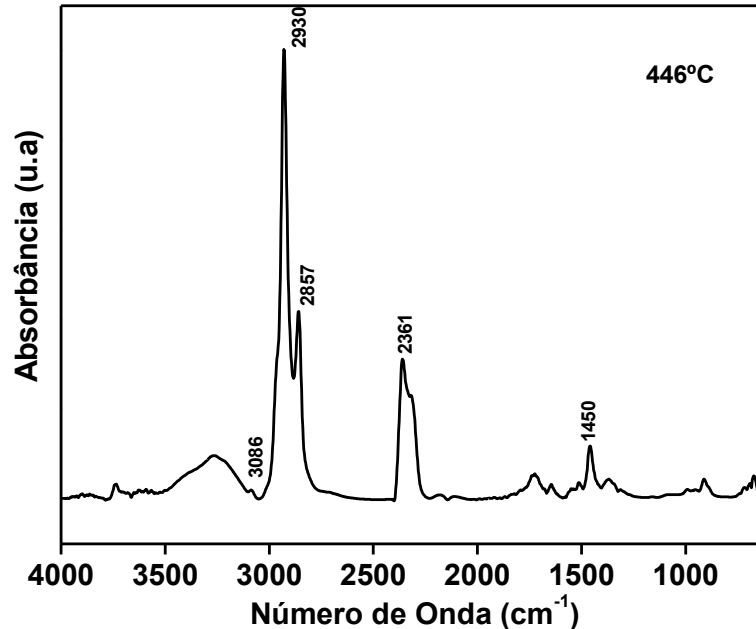


Figura 99: Espectro extraído correspondente à temperatura de 446°C da imagem 3D do polietileno de baixa densidade

Para o polietileno de baixa densidade, os picos de alta intensidade presentes em 2857 e 2930 cm^{-1} são atribuídos a hidrocarbonetos lineares que compõem o material, sendo que o pico em 2930 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico de $-\text{CH}_3$ e em 2857 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico de $-\text{CH}_2$. Assim como observado para BN, em 2337 cm^{-1} também se observa o pico referente à ligação de CO_2 [78].

A fim de se realizar estudos comparativos, é apresentada na Figura 100 a imagem 3D do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e nas Figuras 101, 102 e 103 são apresentados as imagens 3D dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50, respectivamente.

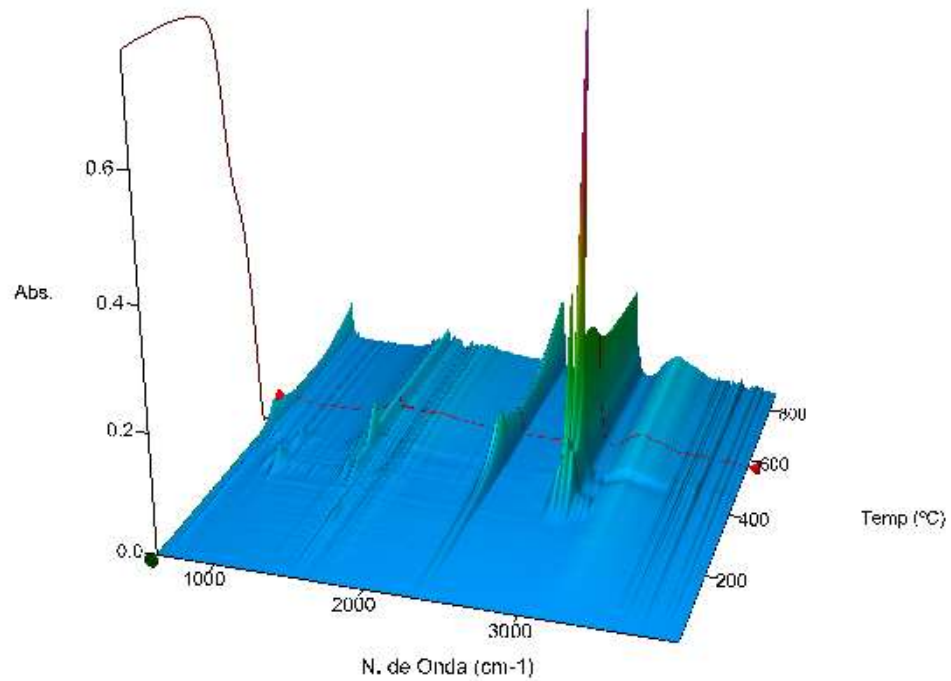


Figura 100: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 na técnica de análise termogravimétrica

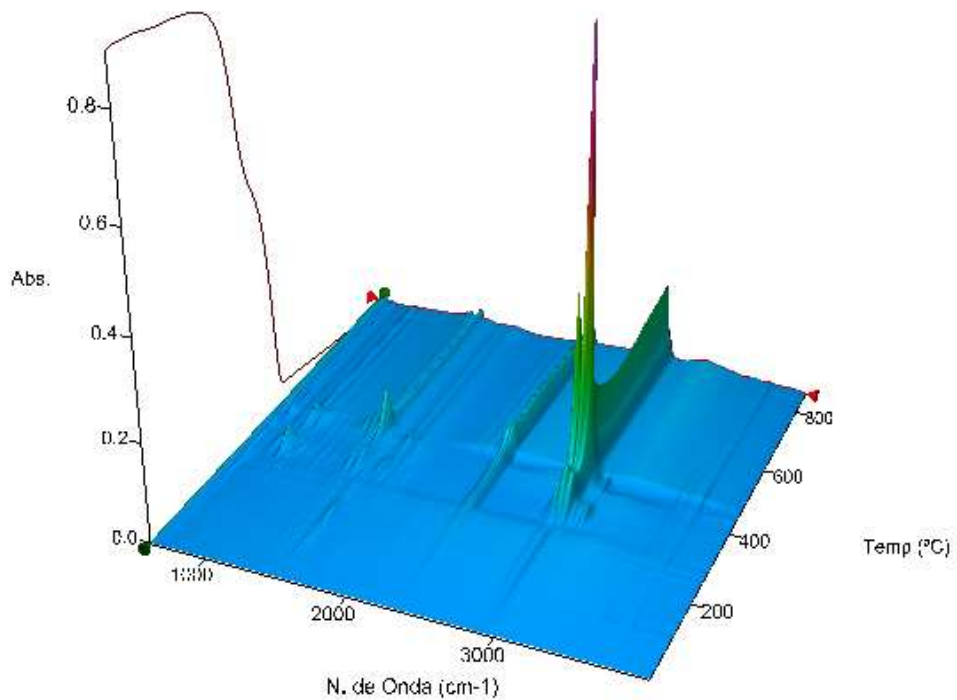


Figura 101: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito PEBD/BN-RC 50/50-12,5 na técnica de análise termogravimétrica

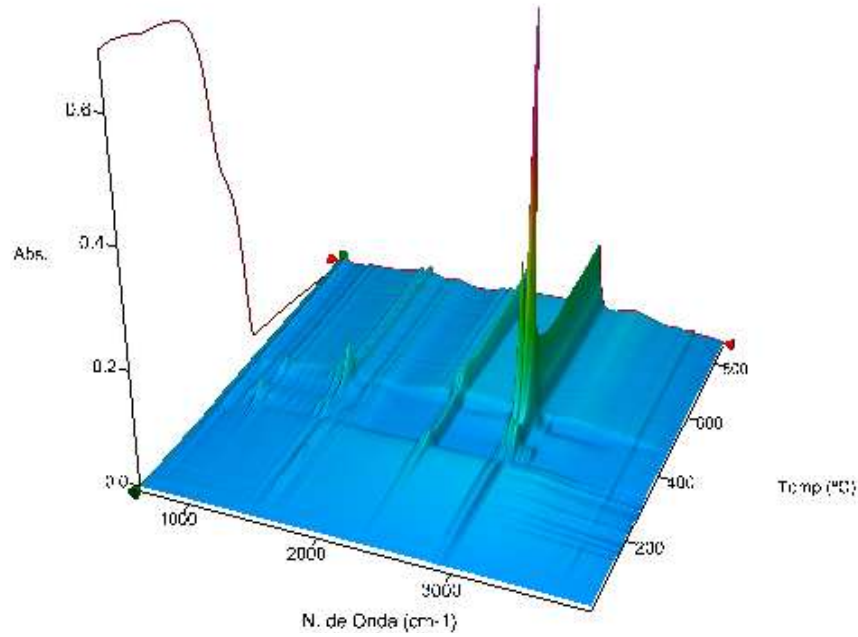


Figura 102: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito PEBD/BN-RC 50/50-25 na técnica de análise termogravimétrica

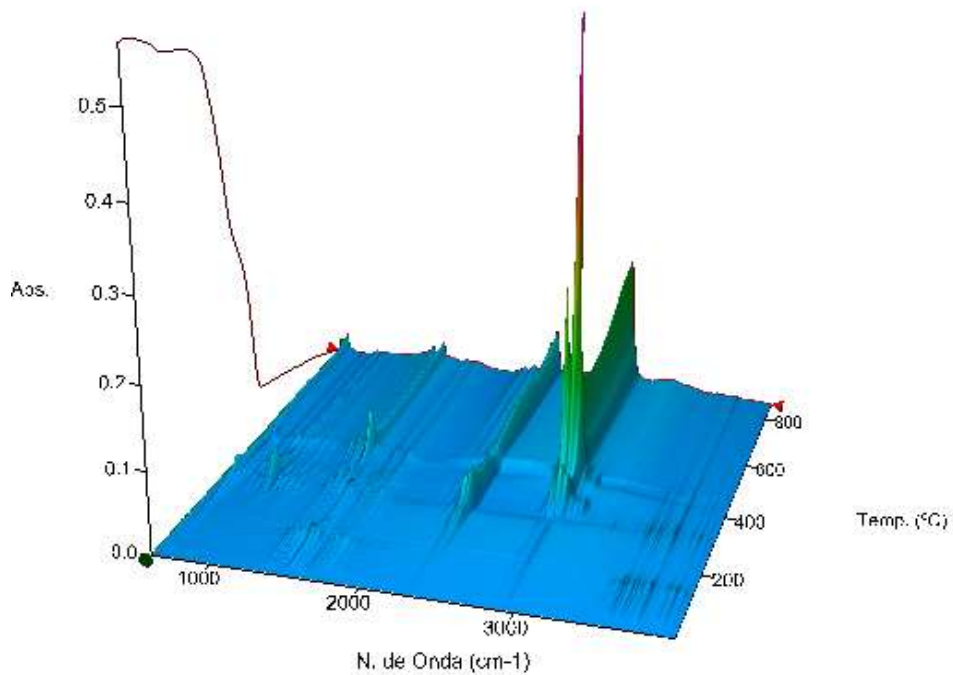


Figura 103: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito PEBD/BN-RC 50/50-50 na técnica de análise termogravimétrica

Como pode ser verificado nas Figuras 100, 101, 102 e 103, as imagens referentes à liberação dos gases provenientes da decomposição térmica dos materiais são semelhantes entre si, o que leva a concluir que a interação carga matriz ocorre de forma física independente do

processo de aquecimento e geração de gases, fato que vem a corroborar as análises realizadas via DSC.

Foram extraídos espectros 2D das Figuras correspondentes a 50/50 e as compósitos 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50, nas temperaturas de 348 e 446°C, os quais são apresentados nas Figuras 104 e 105, respectivamente. A extração foi realizada nestas temperaturas, pois se obteve picos característicos da BN e PEBD, respectivamente, avaliados anteriormente.

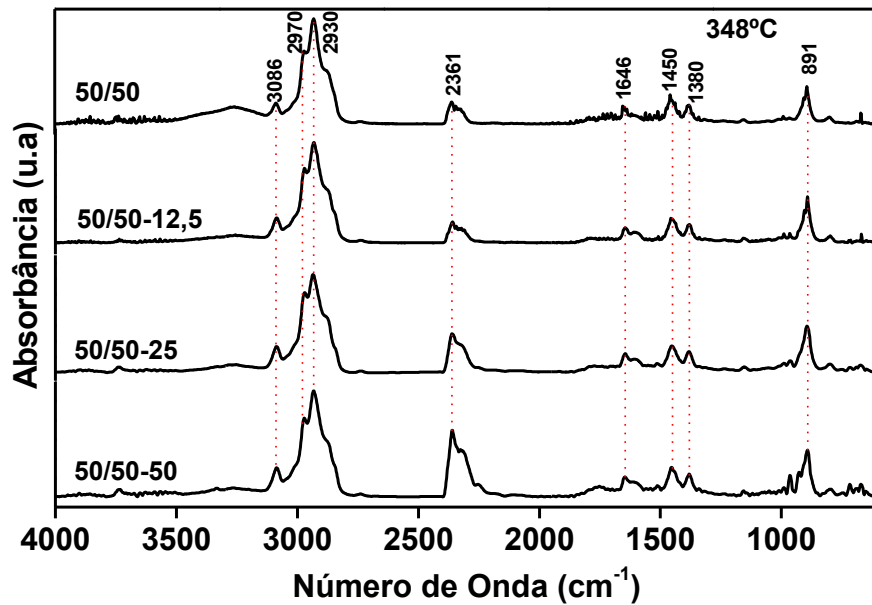


Figura 104: Espectro extraído correspondente à temperatura de 348°C da imagem 3D do elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC 50/50-12,5; 50/50-25; 50/50-50.

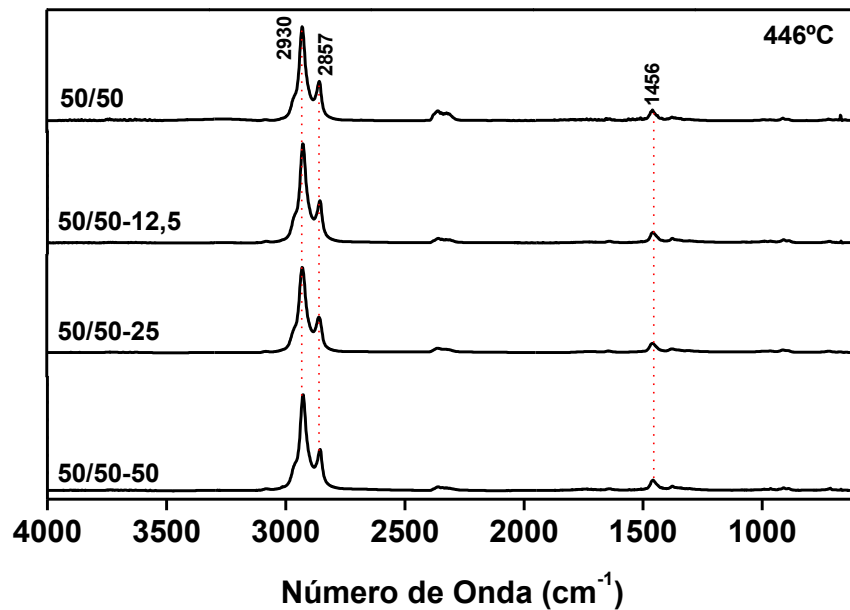


Figura 105: Espectro extraído correspondente à temperatura de 446°C da imagem 3D do elastômero termoplástico PEBD/BN 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC 50/50-12,5; 50/50-25; 50/50-50.

Como pode ser verificado nas Figuras 101 e 102, todos os picos verificados nos espectros referentes às temperaturas de 348 e 446°C são característicos da degradação das cadeias de isopreno da BN e das cadeias de hidrocarbonetos do PEBD.

Este fato vem a confirmar que os novos materiais apresentam uma boa interação física de seus constituintes, como caracterizado por MEV. Contudo, tal dispersão não acarreta em variações das propriedades térmicas dos polímeros envolvidos, sendo mantidas suas temperaturas de degradação e sua composição química.

4.10.4 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

Na Figura 106 estão expostas as curvas de módulo de armazenamento de energia (E') do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50.

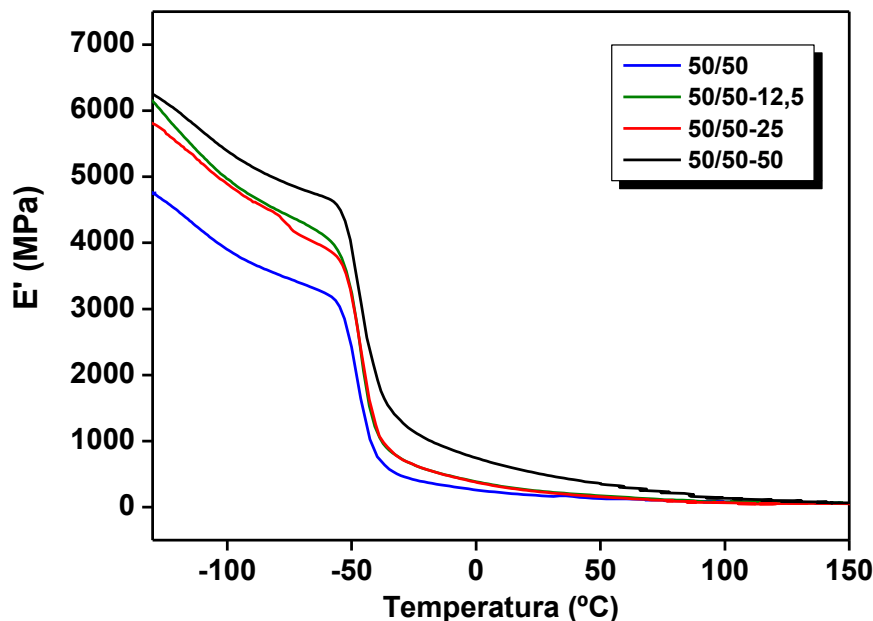


Figura 106: Curvas de E' do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Como observado na Figura 106, para baixas temperaturas (-100°C), os novos materiais apresentam altos valores de módulo de armazenamento de energia, onde o elastômero termoplástico 50/50 apresentou o valor de 4777 MPa, enquanto que os compósitos 50/50-12,5;

50/50-25 e 50/50-50 apresentaram os valores de 6116 MPa, 5795 MPa e 6225 MPa, respectivamente.

Observa-se também, na Figura 106, que os valores de E' diminuem proporcionalmente com a elevação da temperatura de análise, convergindo, em 150°C, para o valor de aproximadamente 11 MPa para todos os materiais analisados.

Os altos valores de E' observados em baixas temperaturas estão diretamente relacionados com as características da matriz polimérica. Isto ocorre, pois como já analisado por demais técnicas de propriedades mecânicas e térmicas, as características da matriz estão diretamente relacionadas ao polímero presente em maior proporção na amostra, onde as proporções 50/50 apresentam características intermediárias do PEBD e BN.

Como verificado por meio da técnica de DSC, a temperatura de transição dos materiais produzidos ocorre por volta de -62°C, desta forma a -100°C a BN apresenta baixa mobilidade molecular, acarretando em alto valor de energia para gerar sua deformação. Com o aumento da temperatura, o fornecimento de energia calorífica propicia o aumento do grau de mobilidade molecular ao material, implicando na passagem do estado vítreo para “borrachoso”, onde se reassume suas propriedades elastoméricas, o que possibilita sua deformação.

Em relação ao PEBD, o comportamento apresentado está relacionado ao fato de que em baixas temperaturas as cadeias estão muito próximas entre si, isto é, a estrutura possui pouco volume livre. Com o aumento da temperatura há um acréscimo do volume livre proveniente da expansão térmica o que acarreta em um maior grau de liberdade das cadeias [22].

Dos valores de E' apresentados na Figura 103, verifica-se que, para baixas temperaturas, os compósitos produzidos apresentaram valores superiores quando comparados ao do elastômero termoplástico 50/50. Este fato vem a corroborar as análises feitas via técnica de MEV, onde se verificou as fibras de couro tendem a se dispersar ao longo da matriz polimérica, tendendo ao alinhamento imposto pelo processo de cisalhamento realizado por

meio de Reometria de Torque Haake. Entretanto, a dispersão causada tende a formar entrelaçamentos ao longo da matriz, onde mesmo interagindo de forma física, ocorrendo o aumento das propriedades mecânicas do produto final. Nota-se também que a proporção de couro utilizada implica diretamente em maior grau de entrelaçamento, acarretando em maiores valores de E' para as diferentes proporções produzidas.

Em relação a esta última observação, destaca-se que o compósito 50/50-12,5 apresenta maior valor de E' do que o apresentado pelo compósito 50/50-25, fato que possivelmente esteja relacionado ao método de preparação utilizado na fabricação das amostras, onde o grau de dispersão imposto não acarreta em uma plena homogeneidade do material. Desta forma pode ocorrer de que a região utilizada para análise possua menor proporção de couro, implicando no menor valor observado.

Na Figura 107 estão expostas as curvas de $\tan \delta$ do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50.

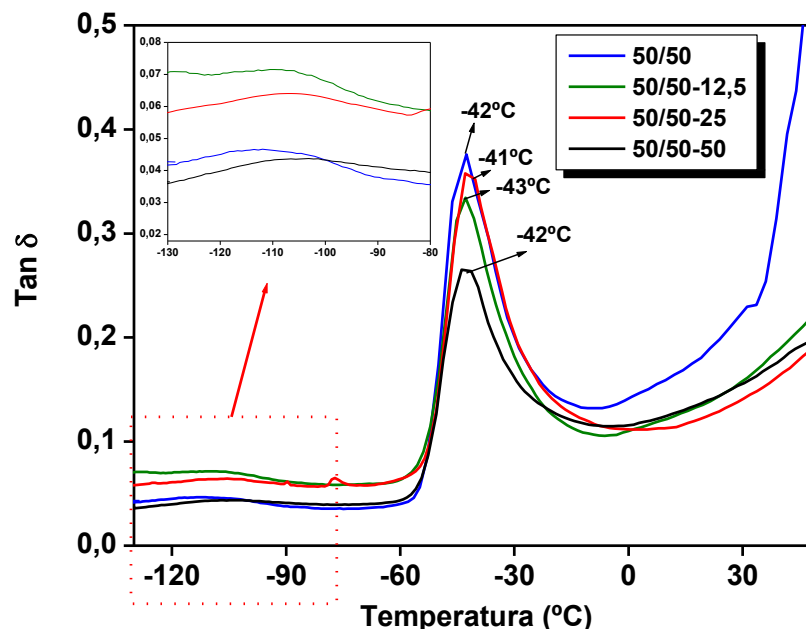


Figura 107: Curvas de $\tan \delta$ do elastômero termoplástico PEBD/BN produzido na proporção 50/50 e dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50% de RC.

Em relação às curvas de $\tan \delta$ do elastômero termoplástico 50/50 e dos compósitos 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50 verifica-se a presença do pico centrado em -42°C para TPE 50/50, em -43°C para o compósito 50/50-12,5; em -41°C para o compósito 50/50-25 e em -42°C para o compósito 50/50-50. Tais picos estão relacionados à transição vítrea da BN.

Comparando-se os valores citados acima com os obtidos via técnica de DSC, verifica-se o aumento da temperatura desta transição. Contudo, segundo a literatura, o fenômeno de transição vítrea pode ocorrer dentro de uma faixa de temperatura, sendo que o valor obtido é diretamente relacionado com a técnica utilizada para sua determinação, onde a técnica de DMA apresenta maior precisão quando comparada a técnica de DSC [74].

Em relação aos valores de $\tan \delta$ da BN, destaca-se também a largura dos picos, os quais atestam o grau de heterogeneidade das amostras, comportamento esperado por se tratar de materiais obtidos através da mistura física de outros materiais. Contudo nota-se que a largura dos picos é aproximadamente constante para todos os materiais produzidos, o que leva a concluir que os compósitos apresentam uma boa dispersão de carga ao longo da matriz, prevalecendo as características do TPEs, fato que corrobora as análises feitas por meio das técnicas de análises mecânicas e morfológicas.

Nota-se também por volta de -120°C à transição vítrea do PEBD comprova-se o processo de mistura com a borracha natural e com RC não implicou na variação das propriedades químicas deste polímero. Este fato comprova que as misturas realizadas ocorreram de forma física, sendo que a variação da intensidade da banda referente à transição vítrea esta diretamente relacionada ao percentual em massa de PEBD presente na amostra [71].

4.11 Estudo de Lixiviação

Na Tabela 07 são apresentados os valores de concentração de cromo obtido para os compósitos 50/50-12,5, 50/50-25 e 50/50-50.

Tabela 07: Valores de concentração de cromo, em mg.L^{-1} , dos compósitos PEBD/BN-RC produzidos nas proporções 50/50 de PEBD/BN com 12,5%, 25% e 50%.

Compósito	Concentração de Cromo (mg.L^{-1})
50/50-12,5	$0,34 \pm 0,02$
50/50-25	$0,34 \pm 0,03$
50/50-50	$0,84 \pm 0,02$

Para fins comparativos, na Tabela 08 são apresentados às concentrações máximas permitidas legislações vigentes.

Tabela 08: Limites especificados para o cromo III

Legislação	Meio	Limite
NBR 10004	Sólido lixiviado e solo	5 mg.L^{-1}
U.S EPA*	Água para consumo humano	$5 \mu\text{g.L}^{-1}$
	Água para ambiente aquático	$100 \mu\text{g.L}^{-1}$
Republica Federativa da Alemanha	Solo	100 mg.kg^{-1}
	Água (despejo industrial)	2 mg.L^{-1}

*U.S EPA: United State Environmental Protection Agency

Por meio dos valores apresentados nas Tabelas 07 e 08, constata-se que as três proporções dos compósitos PEBD/BN-RC apresentaram valores inferiores aos previstos pelas diferentes legislações, os quais diferem em cerca de uma ordem de grandeza. Estes valores levam a concluir que os compósitos poderão ser descartados, de acordo com a NBR 10004/2004, como resíduo classe II A, o que implicará na diminuição de gastos ao setor produtivo e também a minimização dos impactos ambientais causados.

Os baixos valores de concentração de cromo apresentado pelos compósitos estão relacionados à predominância da matriz na superfície do material, onde devido ao valor de impermeabilidade do material, averiguado via técnica de absorção D'água, não permite a difusão da solução ao longo do volume, inibindo o contato com as fibras de couro e consequentemente a liberação do cromo presente neste material.

4.12 Estudo de Colagem

Os estudos de colagem dos compósitos 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50 realizados de acordo com metodologia apresentada no item 4.6.18 atestaram que as amostras não apresentam

boa interação com o adesivo utilizado comercialmente, não se obtendo valores de força significativos. Verificou-se um total desprendimento do corpo de prova da base de poliuretano, sendo observado que todo adesivo utilizado permaneceu aderido a esta base como pode ser visto nas Figuras 108 e 109.



Figura 108: Imagens dos compósitos 50/50-12,5; 50/50-25 e 50/50-50 após a realização da metodologia de colagem.



Figura 109: Estudo de colagem do compósito 50/50-12,5

A não adesão do compósito está relacionada às características do PEBD presente na mistura, pois este polímero é altamente apolar, que inibe sua interação com adesivos polares utilizados na fabricação de calçados. Todavia, acreditava-se que tal característica poderia ser minimizada pela presença da BN e do resíduo de couro, o qual é altamente polar.

Diante dos resultados obtidos, verifica-se que os compósitos PEBD/BN-RC não poderão ser utilizados em situações aplicações que exijam colagem, tais como na fabricação de calçados. Contudo pretende-se em estudos futuros se efetuar a realização de possíveis tratamentos de superfície a fim de se possibilitar a adesão por este método.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização, constata-se que os elastômeros termoplásticos PEBD/BN apresentam uma boa dispersão de seus materiais constituintes, sendo essa de caráter físico. Não foram observadas ligações químicas de primeira ordem, confirmando-se que o novo elastômero termoplástico enquadra-se como blenda polimérica compatibilizada e não um copolímero.

O comportamento observado é análogo para os compósitos PEBD/BN-RC, sendo notado para este novo material uma plena distribuição superficial e volumétrica das fibras de resíduo de couro na matriz polimérica, onde essas são encapsuladas pela matriz, acarretando em boas propriedades mecânicas, fato também observado por meio de análises morfológicas.

Ainda para os compósitos, verifica-se que para os valores de 12,5% e 25% em massa de resíduo obteve-se uma boa interação carga-matriz, conferindo boas propriedades mecânicas com tensão na ruptura de 9,23 MPa e 11,66 MPa, respectivamente. Contudo para o valor de 50% em massa de resíduo ocorreu a diminuição dos valores de tensão na ruptura (7,72 MPa) fato que possivelmente esteja relacionado à saturação de carga na matriz.

Verificou-se também uma redução significativa dos valores de deformação dos compósitos em comparação aos elastômeros termoplásticos, indicando que mesmo interagindo fisicamente, a carga utilizada implica na redução da elasticidade da matriz polimérica.

Contudo, ainda em relação às propriedades mecânicas, verifica-se que tanto os elastômeros termoplásticos quanto os compósitos produzidos em diferentes proporções apresentam alto grau de impermeabilidade a líquidos e gases, comportamento que vem a comprovar a predominância das características da matriz ao longo da superfície.

Verificou-se também uma melhor distribuição dos constituintes dos elastômeros termoplásticos e dos compósitos para as amostras fabricadas utilizando a frequência de rotação

de 80 rpm dos rotores para processo de mistura, juntamente com demais parâmetros, fato que indica essa rotação é mais indicada para a fabricação do novo material.

Em relação às propriedades térmicas, verifica-se que os TPEs e os compósitos produzidos apresentam boa estabilidade térmica, iniciando-se sua degradação próxima a temperatura de 270°C. Nota-se também a predominância das características da matriz, prevalecendo as propriedades do polímero presente em maior proporção, o qual atua como fase contínua na amostra.

Diante dos bons resultados obtidos, conclui-se que os compósitos PEBN/BN-RC possuem grande potencial de aplicabilidade, sendo que diante da possibilidade de sua obtenção em diferentes proporções em massa, o mesmo poderá ser utilizado em uma ampla gama de aplicações.

Entre as possíveis aplicações, destaca-se a fabricação de rodízios para carros transportadores tais como os utilizados em supermercados, onde se poderão utilizar as amostras com maior percentual de PEBD para esta fabricação, devido aos altos valores de resistência à abrasão.

Para as amostras com maior percentual de BN, acredita-se que as mesmas poderão ser utilizadas na fabricação de empunhaduras para ferramentas e na fabricação de elementos de vedação, visto seu alto grau de flexibilidade e impermeabilidade a líquidos e gases.

Destaca-se também o fato de com a produção deste novo material se está direcionando uma aplicação ao resíduo de couro denominado pó de rebaixadeira, e desta forma minimizando os impactos econômicos e ambientais causados por este, o qual foi objetivo principal deste trabalho.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos bons resultados obtidos, é possível, em trabalhos futuros, realizar aprimoramentos nos novos materiais, a fim de se obter melhores resultados e

consequentemente se aumentar a abrangência aplicacional do mesmo. Dentre as etapas possíveis a serem desenvolvidas, destaca-se:

- Estudo de diferentes frequências de rotação dos rotores para uma homogeneidade da mistura;
- Estudo de diferentes proporções de RC para investigação das variações das propriedades do material;
- Estudo dos parâmetros para obtenção do material via processo de extrusão e/ou injeção;
- Estudo de tratamento de superfície das amostras, visando diminuir a característica polar imposta pelo PEBD, visando possibilitar o processo de colagem;
- Estudo da utilização de polietileno grafitizado com anidrido maleico como agente de acoplamento, visando à interação química entre a borracha natural e o polietileno de baixa densidade;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] MANSOURI, S., KHIARI, R., BETTAIEB, F., ABOU-ZEID, R. E., MALEK, F., MHENNI, F. Characterization of Composite Materials Based on LDPE Loaded With Agricultural Tunisian Waste. *Polymer Composites*. v 35. p 1875–2084. 2014.
- [2] SENTHIL, R., HEMALATHA, T., MANIKANDAN, R., NATH DAS, B., SASTRY, T. P. Leather boards from buffing dust: a novel perspective. *Clean Techn Environ Policy*. 2014.
- [3] DECRETO Nº. 8.468-76. Regulamento da lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. 1976.
- [4] SAHA, R; NANDI, R; SAHA, B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*. v 64. p 1782-1806. 2011.
- [5] ABNT NBR 10004-2004a: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- [6] YOUSEFI, A. A. Segmental Mobility in the Vicinity of Tg in PS/SBR Blends: Nanodomain Size Prediction of the Dispersed Phase. *Journal of Applied Polymer Science*. v 127. p 659-665. 2012.
- [7] HOLDEN, G; KRICHELDORF, H.R; QUIRK, R.P. *Thermoplastic Elastomers*. 3ªed. P 01-11. 2004.
- [8] LUNARDI, G.; BRETAS, R. E. S., *Polímeros Intrinsecamente Condutores Elétricos*. Revista não identificada. Vol. 10, nº 3, p. 34-40, 1987.
- [9] Grande Enciclopédia das Ciências - QUÍMICA, Ediclube. DICIOPÉDIA, Porto Editora. Disponível em <<http://www.escolavesper.com.br/polimeros.htm>>

-
- [10] MANO, E. B; MENDES, L.C., Introdução a Polímeros, Edgard Blücher, 2^a. edição, 1999.
- [11] CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5^a ed. 2002.
- [12] SANTOS, G. R., MOTHE, C. G., Prospecção e perspectivas da borracha natural, *Hevea brasiliensis*. Revista Analytica. v 26. 2007.
- [13] LAREDO, G. A retomada da borracha natural. Revista Globo Rural, volume não identificado. Disponível em <http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC449097-1641,00.html>
- [14] JOB, A. E. Avaliação da Qualidade do Látex e da Borracha Seca de Seringueira e Preparação de Blenda Condutora com Polianilina. Relatório de Pós-Doutorado. FAPESP – Proc. 97/14460-9, 2000.
- [15] ALFREY, Turner & GURNEE, Edward F. Polímeros Orgânicos. São Paulo, Edgard Blücher, 1971.
- [16] FURTADO, A. M; PERES, A. C. C.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y., Avaliação do Processo de Cura da Borracha Nitrílica (NBR) pela Resina Fenólica através do Cálculo da Constante de Cura. Polímeros, São Carlos. v.1, n.1, 2001.
- [17] GONÇALVES, P. de S; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A., Origem, Variabilidade e Domesticação de *Hevea*; Uma Revisão. Pesq. Agropec. Bras., Brasília, 25(2): 135-156, 1990.
- [18] SEMEGEN, S. T. & FAH, C. S., Natural Rubber. In: BABBIT, R. O. The Vanderbilt Rubber Handbook, Vanderbilt Co. Iric. Publi., p. 18-41, 1978.
- [19] LOPES, C.E., Descoberta do polietileno. Disponível em: <http://carlosedison.blogspot.com.br/2009/03/descoberta-do-polietileno.html>. Acessado em 06 de novembro de 2012.
- [20] COUTINHO, F. M. B; MELLO, I.L; SANTA MARIA, L.C., Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- [21] SCHMITT, A., Embalagens flexíveis continuam competitivas. Revista Embalagem & Tecnologia. Disponível em: http://www.embalagemtecnologia.com.br/entrevistas/2012/012_ed09_abief/index.htm. Acessado em 06 de novembro de 2012.
- [22] WASILKOSKI, C.M., Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica. Dissertação de mestrado. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná. Janeiro de 2002.
- [23] Recicla Brasil. Disponível em <http://reciclabrasil.net/ldpe.html>. Acessado em 06 de novembro de 2012.
- [24] Arrozpec-Arroz e Pecuária. Disponível em www.arrozpec.com.br

-
- [25] BARROS, M. A. S. D; ARROYO, P. A; AGUIAR, E. F. S; SEGARRA, V., O Processamento de Peles. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil- Escola de Química/UFRJ, CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro-RJ-Brasil- INESCOP, Valência – Espanha. Disponível em <<http://64.233.161.104/search?q=cache:JimJ0El8W2QJ:www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloiv.pdf+Constituintes+da+pele+bovina&hl=pt-BR>>.
- [26] SCHMITT, J., BORRACHA: Desenvolvimento em elastômero termoplásticos. Revista Plástico Moderno. nº 348. 2003.
- [27] HOLDEN, G; KRICHELDORF, H.R; QUIRK, R.P. Thermoplastic Elastomers. 3ªed. P 01-11. 2004.
- [28] ROJAS, G. J. A., Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : UFSCar, 2010.
- [29] ELLUL, M. D.; PATEL, J.; TINKER, A. J. Cross-link densities and phase morphologies in dynamically vulcanized TPES. Rubber Chemistry and Technology, v. 68, p. 573-584, 1995.
- [30] GOMES, A. C. O; SOARES, B. G; OLIVEIRA, M. G; PARANHOS, C. M., Creep Behavior of Polyamide 6/Nitrilic Rubber TPV's Blends. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, nº 3, p. 196-201, 2009.
- [31] SAE-OUI, P; SIRISINHA, C; AS-NGUANTHAMMARONG, P; THAPTONG. P. Properties and recyclability of thermoplastic elastomer prepared from natural rubber powder (NRP) and high density polyethylene (HDPE). Polymer Testing. v 29. p 346 - 351. 2010.
- [32] ABADCHI, M. R; ARANI, A. J; NAZOCKDAST, H. Partial Replacement of NR by GTR in Thermoplastic Elastomer Based on LLDPE/NR Through Using Reactive Blending: Its Effects on Morphology, Rheological, and Mechanical Properties. Journal of Applied Polymer Science. v 115. p 2416-2422. 2009.
- [33] OSMAN, H; ISMAIL, H; MARIATTI, M. Comparison of Reinforcing Efficiency between Recycled Newspaper (RNP)/Carbon Black (CB) and Recycled Newspaper (RNP)/Silica Hybrid Filled Polypropylene (PP)/Natural Rubber (NR) Composites. Journal of reinforced plastics and composites. v 29. 2010.
- [34] TANRATTANAKUL, V; KOSONMETEE, K; LAOKIJCHAROEN P. Polypropylene/Natural Rubber Thermoplastic Elastomer: Effect of Phenolic Resin as a Vulcanizing Agent on Mechanical Properties and Morphology. Journal of Applied Polymer Science. v 112. p 3267-3275. 2008.
- [35] MONDRAGÓN, M; Hernández, E.M; RIVERA-ARMENTA, J.L; F.J. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, F.J. Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. Carbohydrate Polymers. v 77. p 80-86. 2008.

-
- [36] BRACHET, P; HØYDAL, L.T; HINRICHSEN, E.L; MELUM, F. Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers. *Waste Management*. v 28. p 2456-2464. 2008.
- [37] NAKASON, C; JARNTHONG, M; KAESAMAN, A; KIATKAMJORNWONG, S. Thermoplastic Elastomers Based on Epoxidized Natural Rubber and High-Density Polyethylene Blends: Effect of Blend Compatibilizers on the Mechanical and Morphological Properties. *Journal of Applied Polymer Science*. v 109. p 2604-2702. 2008.
- [38] ÓXIDO DE ZINCO 90 MSR, FICHA DE PRODUTO. Minera Santa Rita. Disponível em: <<http://www.borodosul.com.br/zinc-oxide.pdf>>
- [39] Costa, H.M. et al. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros, ciência e tecnologia*. v 13,nº2. p 125-129. 2003.
- [40] PINHEIRO, M.S., TEIXEIRA, V.C., NASCIMENTO, F.A., SOARES, V. Manual de formulações de artefatos de borracha. Editora Evangraf. 2012.
- [41] CHOI, S.S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds. *Korea Polymer Journal*. vol 9., nº 1. p 45-50. 2001.
- [42] LEBLANC, J.L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled Compounds. *Progress in Polymer Science*, nº 27. p 627-687. 2002.
- [43] SCOTTI, R; WAHBA, L; CRIPPA, M; ARIENZO, M; DONETTI, R; SANTO, N; MORAZZONI, F. Rubber-silica nanocomposites obtained by in situ sol-gel method: particle shape influence on the filler-filler and filler-rubber interactions. *Soft Matter*, v 8. p 2131-2143. 2012.
- [44] ROCHA, Edmundo C.; HAMMEL, Viviane, M. e PIEROZAN, Nilso J. Tecnologia de Transformações dos Elastômeros, 2º Edição revisada e ampliada. Centro Tecnológico de polímeros SENAI. 2003.
- [45] TORMENTO, L. A., Químicos para a Indústria da Borracha. *LT Químicos*. v 1. 1ªed. p 11-12. 2010.
- [46] LUGINSLAND, H.D.; FRÖLICH, J.; WEHMEIER, A. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds; Degussa, Advanced Fillers Division, Applied Technology Advanced Fillers Harry-Kloeper. 1. 50997 Clogne, Federal Republic of Germany.
- [47] ASTM D 412-06a. Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers--Tension. ASTM International. 2013.
- [48] DIN 53 516-1987. Teste de Borracha e Elastômeros-Determinação da Abrasão. 1987.
- [49] ABNT NBR 11032-1998. Tomada de Corpos de Prova-Procedimento. 1998.
- [50] ABNT NBR 11129-1989. Couro Sola – Determinação da Resistência à Quebra da Flor

-
- [51] ABNT NBR 11130:2006. Couro-sola - Determinação da passagem e absorção de água - Permeômetro - Método de ensaio. 2006.
- [52] ABNT NBR 12834-2005. Couros - Determinação da permeabilidade ao vapor de água - Método de ensaio. 2005.
- [53] ASTM D 570-98 (2010). Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International. 2010.
- [54] MINICK, J., MOET, A., BAER, E. Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories. *Polymer*. v 36. p 1923-1932. 1995.
- [55] ABNT NBR 10005-2004b: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- [56] GUERRA, B.B., FURTADO, C.R.G., COUTINHO, F.M.B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v 14, p. 289-294. 2004.
- [57] FUCK, W. F. Influência no teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de mestre em engenharia. Pós graduação em engenharia química-UFRGS. 2008.
- [58] CHAIKUMPOLLERT, O., YAMAMOTO, Y., SUCHIVA, K., KAWAHARA, S. Protein-free natural rubber. *Colloid Polymer Science*. v 290. p 331-338. 2012.
- [59] IOZZI, M.A., MARTINS, G.S., MARTINS, M.A., FERREIRA, F.C., JOB, A.E., MATTOSO, L.H.C., Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 25-32, 2010.
- [60] PERES, A.C.C., LOPES, L.M.A., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.G. Uso de DSC na Determinação de Parâmetros de Vulcanização de Látex de Borracha Natural. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 61-65. 2006.
- [61] HINTZE, C., STOCEK, R., HORST, T., JURK, R., WIESSNER, S., HEINRICH, G. Dynamic Behavior of Short Aramid Fiber-Filled Elastomer Composites. *Polymer Engineering and Science*. 2014.
- [62] LEBLANC, J.L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Journal Progress in Polymer Science*. v. 27.p. 627-687. 2002.
- [63] SCOTTI, R., WAHBA, L., CRIPPA, M., D'ARIENZO, M., DONETTI, R., SANTO, N., MORAZZONI, F. Rubber-silica nanocomposites obtained by in situ sol-gel method: particle shape influence on the filler-filler and filler-rubber interactions. *Journal Soft Matter*. v. 8, p. 2131-2143. 2012.
- [64] SUTANTO, P. et al. EPDM Rubber Reclaim from Devulcanized EPDM. *Journal of Applied Polymer Science*, v.102, p.5948-5957. 2006.

-
- [65] GULMINE, J. V., AKCELROD, L. Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. vol 94. p 222-230. 2004.
- [66] JASTRZEBSKA, M. Hydration of glutaraldehyde-fixed pericardium tissue: Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.34, p.424-431. 2003.
- [67] MORALES, N.A., GILARRANZ, M. A., HERAS, F., RODRIGUES, J. J., ESER, S. Effects of heat treatment on the structure of LDPE-derived solid carbons. *Chemical Engineering Journal*. v 172. p 1126 – 1136. 2011.
- [68] HAGA, N., Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Tokyo, Japan. ICDD Grant-in-Aid. 34-1628.
- [69] GAIKWAD, S., MISTRY, R. R., BARVE, R., PATIL, R. R., MOHARIL, S. V., Luminescence of Cu^+ in Na_2SO_4 . *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. v.51. p.235-240. 2013.
- [70] GREENBLATT, M., Chemistry Dept., Rutgers Univ., Piscataway, NJ, USA. ICDD Grant-in-Aid. 53-1247.
- [71] ROY, P. K., SUREKHA, P., RAJAGOPAL, C., CHATTERJEE, S. N., CHOUDHARY, V. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. v.92. p.1151-1160. 2007.
- [72] OLMOS, D.; DOMÍNGUEZ, C.; CASTRILLO, P.D.; GONZALEZ-BENITO, J. Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO_2 nanoparticles. *Polymer*, v. 50, p. 1732 – 1742, 2009.
- [73] MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná. Junho 2007.
- [74] ANTONIA, A.C.D., MARTINS, M. A., MORENO, R.M.B., MOTTOSO, L.H.C., GONÇALVES, P.S., JOB, A.E., Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v 19, p. 63-71. 2009.
- [75] COLMENARES, J. C., LISOWSKI, P., BERMUDEZ, J. M., COT, J., LUQUE, R. Unprecedented photocatalytic activity of carbonized leather skin residues containing chromium oxide phases. *Applied Catalysis B: Environmental*. v 150– 151. p 432– 437. 2014.
- [76] PISTOR, V., CHIESA, A., ZATTERA, A. J. Study of the Reprocessing of Low Density Polyethylene (LDPE) Recycled from Extruded Blown Films. *Revista Polímeros*, v. 20, p. 269-274. 2010.
- [77] GIL, R. R., GIRÓN, R. P., LOZANO, M. S., RUIZ, B., FUENTE, E. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v 98. p 129–136. 2012.

-
- [78] AGOSTINI, D. L. S., CONSTANTINO, C. J. L., JOB, A. E. Thermal Degradation of Both Latex and Latex Cast Films Forming Membranes: Combined TG/FTIR investigation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 9. p 703–707. 2008.