

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP “JÚLIO DE
MESQUITA FILHO” FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE
PRESIDENTE PRUDENTE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS - POSMAT

TESE DE DOUTORADO

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM RESÍDUO
INDUSTRIAL DE COURO RETICULADOS COM DIFERENTES PERÓXIDOS

Aluno: Renivaldo José dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

PRESIDENTE PRUDENTE
2014

RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM RESÍDUO
INDUSTRIAL DE COURO RETICULADOS COM DIFERENTES PERÓXIDOS

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

PRESIDENTE PRUDENTE
2014

Santos, Renivaldo José.

Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos / Renivaldo José dos Santos, 2014

122 f.: il.

Orientador: Aldo Eloizo Job

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Compósitos. 2. Sistemas de vulcanização. 3. Resíduo Industrial de couro. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

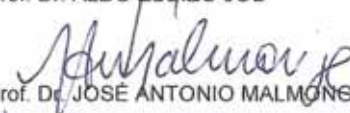


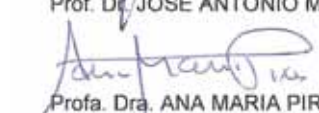
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

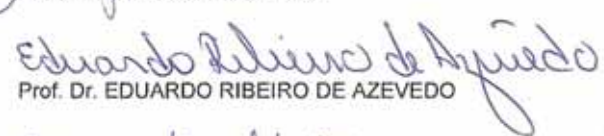
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RENIVALDO JOSE DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE PRESIDENTE PRUDENTE.

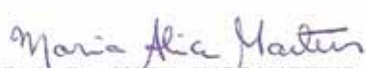
Aos 11 dias do mês de julho de 2014, às 9:00 horas, na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB, do Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE, do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Profa. Dra. ANA MARIA PIRES, do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. EDUARDO RIBEIRO DE AZEVEDO do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. MARIA ALICE MARTINS do(a) Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RENIVALDO JOSE DOS SANTOS, intitulado "OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM RESÍDUO INDUSTRIAL DE COURO RETICULADOS COM DIFERENTES PEROXÍDOS". 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. JOSÉ ANTONIO MALMONGE


Profa. Dra. ANA MARIA PIRES


Prof. Dr. EDUARDO RIBEIRO DE AZEVEDO


Profa. Dra. MARIA ALICE MARTINS

Dedico este trabalho a minha esposa, Renata, as minhas filhas Iasmim e Andressa pelo carinho, compreensão e a paciência que tiveram durante a realização deste trabalho.

Agradecimentos

A Deus por eu poder estar aqui hoje.

A minha família, Renata, Iasmim, Andressa, pelo amor, carinho e compreensão.

Aos meus pais, Malvina e José (in memorian) por terem me dado condições de chegar até aqui.

Aos meus irmãos Valter, Valdecira, Valdemir, Valdenice e Lucia pelo incentivo e apoio.

Ao meu sogro Piu, a minha sogra, Cenira e ao meu cunhado Niltinho pelo apoio nas horas mais difíceis.

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

Aos familiares do Prof. Aldo, sua esposa Ângela e seus filhos Neto e Pepe, pelo incentivo e o carinho.

Aos professores Valtencir Zucolotto e Ivone Mascarenhas confiança e pela bolsa cedida.

A Glenda pelas micrografias realizadas com muita paciência.

Aos amigos de todas as horas, Binsky, Lee, James, Jaguarino, Eirinha, Nelis, pela ajuda imensurável.

Ao engenheiro químico, Eduardo Roque Budemberg, pelo grande apoio prestado na formulação dos compósitos.

Aos Professores da banca por terem aceitado o convite para comporem a banca.

A todos os professores do programa POSMAT

Aos amigos do Departamento de Física, Química e Biologia do campus de Presidente Prudente da UNESP.

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

Ao Químico Sidnei, do laboratório da Amazonas, pela força na prensagem das sandálias.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”.

Albert Einstein

RESUMO

Processos de curtimento de couro têm causado impacto ambiental como resultado da geração de resíduo sólido, resíduos provenientes do processo de lavagem do couro (waterwaste) bem como a liberação de gases durante os procedimentos. O descarte inapropriado deste resíduo pode promover, por exemplo, a oxidação do cromo, passando de Cr III para Cr IV, tornando-se extremamente tóxico. Além disso, o descarte apropriado do resíduo (principalmente o resíduo sólido) em aterros regularizados aumenta consideravelmente o custo de produção para a indústria de couro. Baseado nestas informações, esta tese de doutorado reporta um método de reciclagem de resíduo industrial de couro (coletado na região de Presidente Prudente) implementado na preparação de compósitos de borracha natural, variando a quantidade de resíduo incorporado nos compósitos de 40 e 80 phr, bem como avaliando o uso de diferentes agentes de vulcanização, os quais são peróxido de dicumila (DCP), peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc-Butil, (DHBP) e enxofre (S), todos obtidos comercialmente. Os compósitos foram preparados sob alta pressão e nas de temperaturas de 150 e 180 °C. A caracterização foi realizada utilizando reometria, cálculo da energia da ativação aparente, determinação da densidade de ligações cruzadas por inchamento e ressonância magnética nuclear, ensaio de envelhecimento acelerado, resistência a tração na ruptura, resistência a abrasão, dureza Shore A, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por FT-IR no modo ATR, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) acoplada a espectroscopia no infravermelho (TG/FTIR), análise dinâmica mecânica (DMA) e lixiviação. O principal resultado demonstra que aumentando a quantidade de resíduo de couro aumenta-se a tensão de ruptura e resistência ao desgaste, apresentando boa reprodutibilidade bem como uniformidade na distribuição do resíduo incorporado atuando como carga. A produção do compósito de borracha natural/resíduo de couro possibilita o direcionamento correto para o resíduo de couro em uma aplicação industrial viável, como a fabricação de

calçados, eliminando assim, um grave problema ambiental, econômico e social, uma vez que o Brasil atualmente é um dos maiores produtores de couro do mundo gerando grande quantidade de resíduo sólido.

Palavras-chave: Compósitos; Sistemas de vulcanização; Resíduo Industrial de couro.

Abstract

Leather tanning processes have occasioned environmental impact as a result of the generation of solid waste, wastewater and release of gases during the procedures. The improper disposal of such waste may promote the oxidation of chromium, increasing the Cr III to Cr IV, in which becomes extremely toxic. Furthermore, the appropriate disposal of the residue (mainly solid residue) at regularized landfill increase substantially the production cost to the leather industry. Based on this information, this Ph.D. thesis reports a new method to recycling industrial leather waste (collected around Presidente Prudente city) implemented on preparation of natural rubber composites varying the amount of residue between 20 and 80 phr as well as evaluating different curing agents (crosslink generation) using dicumyl peroxide (DCP), peroxide 2,5 Dimethyl Hexane 2,5 Di Tert. Butyl (DHBP) and sulfur (S) obtained commercially. The composites were prepared under high pressure at a range of temperature of 150 to 180 °C. Moreover, the characterization was performed using, rheometry, calculation of the apparent activation energy, determination of crosslink density by swelling and nuclear magnetic resonance, accelerated aging tests, stress-strain tests (rupture resistance at break), abrasion resistance, hardness Shore A, scanning electron microscopy (SEM), FT-IR spectroscopy in ATR mode, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric (TG) coupled to infrared spectroscopy (TGA/FTIR), dynamic mechanical analysis (DMA) and evaluation of the leaching compounds. The main result showed that increasing the waste leather amount increased the tensile strength and abrasion resistance, with good reproducibility and uniformity of residuals distribution as fillers (miscible materials). The production of the natural rubber/leather waste composite lead to a correct management to the leather waste into a viable industrial application, eliminating a major environmental, economic and social problem, since Brazil is currently one of the largest producers of leather in the world, generating large amount of solid waste.

Keywords: Composites; Vulcanization systems; Industrial leather waste.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1 – Resíduo de couro e o meio ambiente	3
1.1.1 – Reciclagem da serragem de couro contendo cromo trivalente	5
1.2 – Borracha Natural.....	6
1.2.1 – Crepe claro brasileiro	8
1.2.2 – Processos de cura da borracha natural	9
1.2.2.1 – Processos de cura da borracha natural com enxofre	9
1.2.2.2 – Processos de cura da borracha natural com peróxidos orgânicos.....	14
1.3 – Compósitos	16
CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS	18
2.1 – Preparação dos materiais	18
2.1.1 – Resíduo de couro.....	18
2.1.2 – Crepe Claro Brasileiro.....	19
2.1.3 – Agentes de cura.....	20
2.2 – Método de preparação dos compósitos	21
2.3 – Métodos de caracterização.....	23
2.3.1 – Comportamento Reológico.....	23
2.3.1.1 – Reometria	23
2.3.1.2 – Energia de Ativação	24
2.3.1.3 – Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner) ...	25
2.3.1.4 – Densidade de Ligações Cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear.....	25

2.3.1.5 – Processo de Envelhecimento Acelerado	26
2.3.2 – Análise Morfológica e Estrutural.....	26
2.3.2.1 – Espectroscopia por FTIR no modo ATR.....	26
2.3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
2.3.3 – Comportamento Mecânico	27
2.3.3.1 – Dureza Shore A.....	27
2.3.3.2 – Ensaio de Resistência à Tração.....	27
2.3.3.4 – Ensaio de Resistência à Abrasão	28
2.3.4 – Comportamento Térmico	29
2.3.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
2.3.4.2 – Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	30
2.3.4.3 – Termogravimetria (TG).....	31
2.3.4.4 – Termogravimetria Acoplada ao FTIR (TG/FTIR).....	31
2.3.5 – Lixiviação	31
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1 – Comportamento Reológico.....	33
3.1.1 – Reometria	33
3.1.2 – Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento (Flory-Rehner)	38
3.1.3 – Densidade de Ligações Cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear	40
3.1.4 – Energia de Ativação Aparente	43
3.2 – Comportamentos Morfológico e Estrutural.....	45
3.2.1 – Espectroscopia por FTIR no modo ATR.....	45
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.3 – Comportamento Mecânico	61
3.3.1 – Dureza Shore A.....	61

3.3.2 – Ensaio de Resistência a Tração.....	62
3.3.3 – Ensaio de Resistência à Abrasão e Envelhecimento Acelerado.....	66
3.4 – Comportamento Térmico.....	71
3.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
3.4.2 – Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	74
3.4.3 – Termogravimetria (TG).....	77
3.4.4 – Análise Termogravimétrica Acoplada ao FTIR (TGA/FTIR).....	81
3.5 – Lixiviação	88
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do colágeno reticulado com cromo	3
Figura 2 – Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).....	7
Figura 3 – Curva reométrica característica para um compósito de borracha natural.	10
Figura 4 – Tipos de ligação de enxofre formada na borracha.	13
Figura 5 – Etapas de decomposição do peróxido dicumila durante o aquecimento.	15
Figura 6 – Reação do peróxido dicumila com a borracha natural	15
Figura 7 – Estrutura química do peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc. Butil (DHBP).	16
Figura 8 – Fotos do moinho micronização: (a) vista frontal (b) vista lateral.....	18
Figura 9 – Fardos de crepe claro de borracha natural.	19
Figura 10 – Plastificação da BN e homogeneização da mistura.....	22
Figura 11 – Faca para corte dos compósitos em formato gravata tipo C.....	28
Figura 12 – Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.	28
Figura 13 – Curva de calibração do equipamento para o cromo III.	32
Figura 14 – Curvas reométricas dos compósitos vulcanizados com enxofre e peróxidos orgânicos: sem resíduo de couro(a), com 40 phr (b) e com 80 phr de resíduo de couro (c).....	34
Figura 15 – Valores de torque mínimo obtido para os compósitos.	35
Figura 16 – Valores de torque máximo obtido para os compósitos.....	36
Figura 17– Tempos ótimos de cura (t_{90}) obtidos através da reometria dos compósitos.	37
Figura 18 – Valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos.	39
Figura 19 – Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compósitos sem resíduo de couro.	41
Figura 20 – Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compósitos com 40 phr de resíduo de couro.	42

Figura 21 – Curvas de distribuição de densidade de ligações cruzadas nos compósitos com 80 phr de resíduo de couro.	42
Figura 22 – Valores da energia de ativação aparente (E_a) dos compósitos com e sem resíduo de couro.....	44
Figura 23 – Espectro do Resíduo de couro <i>wet-blue</i>	46
Figura 24– Espectros dos compósitos sem resíduo de couro.	46
Figura 25 – Espectros dos compósitos com 40 phr de resíduo de couro.	47
Figura 26 – Espectros dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro.	48
Figura 27 – Micrografias do resíduo de couro com aumentos de 100x (a) e 6000x (b).	49
Figura 28 – Micrografias das superfícies (28.a) e das regiões criofraturadas (28.b) dos compósitos de borracha sem resíduo de couro reticulada com enxofre.	51
Figura 29 – Micrografias das superfícies (29.a) e das regiões criofraturadas (29.b) dos compósitos de borracha sem resíduo de couro reticulada com peróxido dicumila.	52
Figura 30 – Micrografias das superfícies (30.a) e das regiões criofraturadas (30.b) dos compósitos de borracha sem resíduo de couro reticulada com peróxido DHBP.	53
Figura 31 – Micrografias das superfícies (31.a) e das regiões criofraturadas (31.b) dos compósitos de borracha com 40 phr de resíduo de couro reticulada com enxofre.	55
Figura 32 – Micrografias das superfícies (32.a) e das regiões criofraturadas (32.b) dos compósitos de borracha com 40 phr de resíduo de couro reticulada com peróxido dicumila.....	56
Figura 33 – Micrografias das superfícies (33.a) e das regiões criofraturadas dos compósitos (33.b) de borracha com 40 phr de resíduo de couro reticulada com DHBP.	57
Figura 34 – Micrografias das superfícies (34.a) e das regiões criofraturadas dos compósitos (34.b) de borracha com 80 phr de resíduo de couro reticulada com enxofre.	58

Figura 35 – Micrografias das superfícies (35.a) e das regiões criofraturadas dos compósitos (35.b) de borracha com 80 phr de resíduo de couro reticulada com peróxido dicumila.....	59
Figura 36 – Micrografias das superfícies (36.a) e das regiões criofraturadas (36.b) dos compósitos de borracha com 80 phr de resíduo de couro reticulada peróxido DHBP.	60
Figura 37 – Ensaio mecânico de resistência a tração dos compósitos sem resíduo de couro.	62
Figura 38 – Ensaio mecânico de resistencia a tração dos compósitos com 40 phr de residuo de couro.....	63
Figura 39 – Ensaio mecânico de resistencia a tração dos compósitos com 80 phr de residuo de couro.....	64
Figura 40– Perda de massa por abrasão dos compósitos em função da quantidade de couro.	66
Figura 41 – Perda de massa por abrasão dos compósitos em função do sistema de cura.....	68
Figura 42 – Perda de massa por abrasão dos compósitos em função do sistema de cura.....	69
Figura 43 – Curva de DSC do resíduo de couro.....	71
Figura 44 – Curvas de DSC da borracha natural reticulada com peróxidos e enxofre.....	72
Figura 45 – Curvas de DSC dos compósitos com 40 phr reticulados com peróxidos e enxofre.	73
Figura 46 – Curvas de DSC compósitos com 80 phr de couro reticulados com peróxidos e enxofre.....	74
Figura 47 – Curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos.....	75
Figura 48– Curvas de tangente de delta (Tan δ) dos compósitos.	76
Figura 49 – Curvas de TG e DTG do couro <i>wet blue</i>	78
Figura 50 – Curvas de TG e DTG dos compostos com peróxido e enxofre contendo sem resíduo de couro.	79

Figura 51 – Curvas de TG e DTG compostos com peróxido e enxofre contendo com 40 phr de couro.....	80
Figura 52 – Curvas de TG e DTG dos compostos com peróxido e enxofre contendo com 80 phr de couro.	80
Figura 53 – Imagens em 3D geradas a partir da degradação dos compósitos sem resíduo de couro: (a) DHBPBN, (b) SBN e (c) DCPBN.	83
Figura 54 – Espectros dos compósitos sem resíduo de couro, obtidos durante a degradação na temperatura de 370° C.	84
Figura 55 – Imagens em 3D geradas a partir da degradação dos compósitos sem resíduo de couro: (a) DHBP40, (b) S40 e (c) DCP40.....	85
Figura 56 – Espectros dos compósitos com 40 phr de resíduo de couro obtidos durante a degradação na temperatura de 370° C.	86
Figura 57 – Imagens em 3D geradas a partir da degradação dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro: (a) DHBP80, (b) S80 e (c) DCP80.....	87
Figura 58 – Espectros dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro obtidos durante a degradação na temperatura de 370 °C.	88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

BN – Borracha Natural

DSC – Calorimetria diferencial de varredura (*Diferencial scanning calorimetry*)

DCP – Peróxido Dicumila (*Dicumyl Peroxide*)

DCPBN – Compósito reticulado com peróxido dicumila sem resíduo de couro

DCP40 – Compósito reticulado com peróxido dicumila com 40 phr de resíduo de couro

DCP80 – Compósito reticulado com peróxido dicumila com 80 phr de resíduo de couro

DHBP – Peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc-Butil (*2.5 Dimethyl Hexane 2.5 Di Tert. Butyl Peroxide*)

DHBPBN – Compósito reticulado com peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc-Butil sem resíduo de couro

DHBP40 – Compósito reticulado com peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc-Butil com 40 phr de resíduo de couro

DHBP80 – Compósito reticulado com peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc-Butil com 80 phr de resíduo de couro

DMA – Análise dinâmico-mecânica (*dynamic-mechanical analysis*)

E' – Módulo de armazenamento

E_a – Energia de Ativação Aparente

EDS – Sistema de energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Spectroscopy Fourier Transform Infrared*)

MBTS – Dissulfeto de dibenzotiazol

MDR – Reômetro de cavidade móvel

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M_H – Torque máximo medido no reômetro

M_L – Torque mínimo medido no reômetro

NBR – Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

PHR – Partes por 100 partes de borracha, (*per hundred of rubber*)

PEG 4000 – Polietileno Glicol 4000

R – Cadeia do polímero

RMN – Ressonância magnética nuclear

S – Enxofre

SBN – Compósito reticulado com enxofre e sem resíduo de couro

S40 – Compósito reticulado com enxofre e com 40 phr de resíduo de couro

S80 – Compósito reticulado com enxofre e com 80 phr de resíduo de couro

t_{90} – Tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

TG/FTIR – Termogravimetria acoplada ao infravermelho

TMTD – Dissulfeto de tetramiltiuram

t_{s1} – tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo ML em uma unidade de torque.

t_{s2} – tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo ML em duas unidades de torque.

$\tan \delta$ – Tangente de delta – relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento

INTRODUÇÃO

Os curtumes são causadores de grande impacto ambiental [1], pois, geram enormes quantidades de resíduos sólidos, efluentes e liberação de gases [2]. O processo de fabricação do couro requer grande quantidade de produtos químicos que devem ser práticos para a cadeia produtiva, reduzindo o tempo e o custo de processamento [3], e que farão da pele um material nobre com propriedades insubstituíveis por nenhum outro material. Para que a pele adquira estas propriedades, usa-se o sulfato básico de Cr III que é o agente curtente mais utilizado pelos curtumes no Brasil, pois confere ao couro propriedades como a resistência mecânica e térmica, além da maciez e a possibilidade de diversas aplicações industriais. Depois da etapa de curtimento da pele, todo resíduo sólido gerado possui Cr III, que é um material prejudicial aos seres vivos.

O descarte incorreto deste resíduo pode propiciar condições favoráveis ao processo de oxidação do cromo elevando sua valência de III para VI, tornando assim, um produto extremamente nocivo à vida. Estudos mostraram que a presença do Cr VI no resíduo de couro é uma grave ameaça biológica para o ser humano devido à sua alta toxicidade, a capacidade de penetrar nas células humanas e ao fato de seus produtos de redução serem responsáveis por efeitos patogênicos, tais como reações alérgicas, dermatites, úlceras na pele, perfurações da superfície respiratória, danos no fígado e no rins, entre outros [4,5]. Além disso, o Cr VI é altamente cancerígeno, podendo causar câncer pulmonar [6]. Este material é absorvido com rapidez pelas células através do sistema de transporte de sulfato, produzindo uma série de lesões intracelulares e mutação do DNA [7,8].

Os curtumes descartam 225 kg de resíduo contendo cromo por tonelada de couro processado [9,10], sendo que a maior parte deste resíduo é gerada na etapa de acabamento, quando a manta de couro é rebaixada para atingir espessura uniforme. Este resíduo não tem utilidade para indústria, transformando-se em um problema que cresce

paralelamente com o aumento da produção do couro, agravando ainda mais o impacto ambiental causado pelos curtumes.

A produção de compósitos utilizando estes resíduos pode ser uma solução viável que reduza o descarte deste material. Os compósitos deverão ter propriedades intermediárias dos materiais que o constitui. Na literatura há trabalhos [11,12], relatando métodos, nos quais é possível inserir couro na borracha natural no estado sólido ou líquido.

De forma geral os objetivos principais deste trabalho são:

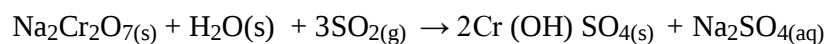
Buscar uma solução que amenize este grave impacto ambiental, e direcione o resíduo de couro de forma sustentável, produzindo um material compósito a base de borracha natural reticulada com peróxidos orgânicos e também com enxofre, que utilize quantidade máxima deste resíduo de couro como carga. Estudar a reticulação destes compósitos em sistemas com peróxidos orgânicos e também com enxofre. Caracterizar e comparar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos reticulados com enxofre e peróxidos orgânicos e encontrar uma possível aplicação industrial para estes compósitos, como fabricação de calçados ou outro artefato.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – Resíduo de couro e o meio ambiente

O curtimento é um processo realizado por curtumes para a transformação de peles em couro. O couro é um material com propriedades únicas utilizado na fabricação de calçados, roupas, utensílios, estofados, etc. [13].

O processo de curtimento mais utilizado no mundo atualmente é o mineral, pois o custo, o tempo de processamento e qualidade conferida ao couro não são conseguidos em nenhum outro processo. Essas qualidades se devem ao cromo utilizado como agente curtente. O cromo utilizado no processo de curtimento se encontra no estado trivalente Cr III presente no sulfato básico de cromo, que é obtido conforme reação química abaixo [14]:



Ao ser adicionado em forma de sulfato, o cromo atua interligando os grupos protéicos presente no colágeno da pele, resultando em uma maior estabilidade química e mecânica do couro. Devido à coloração azulada que o couro adquire depois desse processo de curtimento, este material é denominado *wet blue*. Na Figura 1 é mostrado como o cromo se liga à proteína presente na pele

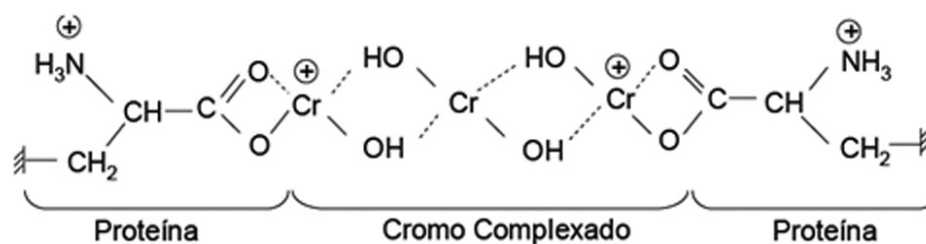


Figura 1 – Estrutura do colágeno reticulado com cromo

A quantidade de sulfato básico de cromo utilizada no processo de curtimento varia entre 1 e 5 % da massa bruta de pele salgada a ser processada.

Após o processo de curtimento a manta de couro é submetida ao rebaixamento para que irregularidades em sua espessura sejam corrigidas, desta forma certa quantidade de couro é retirada da peça gerando a serragem ou pó de rebaixadeira como também é conhecida. Normalmente são gerados cerca de 225 kg deste tipo de resíduo para cada tonelada de couro salgado [15]. Esta grande geração da raspa de couro causa enorme preocupação ambiental, pois contém cromo na forma trivalente e segundo a norma NBR 10.004/2004 [16], este resíduo é classificado como classe I, perigoso, (mutagênico e cancerígeno) e seu descarte deve ser feito de forma adequada em aterros industriais controlados [17].

Esse pó de rebaixadeira causa impactos negativos ao meio ambiente e ao homem, pois possuem alto poder de contaminação devido ao cromo. Este metal pode atingir o lençol freático ou mesmo reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água das cidades. Se o resíduo é degradado no solo, o cromo se conserva e pode ser absorvido por plantas que servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais, podendo por este caminho também atingir o ser humano. Esse processo é conhecido por bioacumulação [18]. A toxicidade do cromo depende do estado de oxidação, na forma trivalente, este material é necessário para nosso organismo, considerado um nutriente importante que atua no metabolismo da glicose [19]. Na forma hexavalente, o cromo torna-se altamente tóxico, reativo e forte agente oxidante, com grande capacidade de penetrar nas células, provocando mutações e causando sérios danos a saúde tais como reações alérgicas, úlceras de pele, problemas respiratórios, alteração do DNA e pode provocar câncer [20].

1.1.1 – Reciclagem da serragem de couro contendo cromo trivalente

Na literatura há vários trabalhos nos quais se tem buscado reaproveitar ou reciclar este resíduo sólido de couro. *Daudt e colaboradores* [21] publicaram um artigo mostrando que é possível produzir substratos para plantas ornamentais com o pó de rebaxeadeira; segundo o autor, este resíduo está disponível em grande volume, baixo custo de aquisição e transporte, material leve e poroso, sendo tais características interessantes para a produção de substratos, além de que, estas plantas não se destinam ao consumo alimentar podendo os substratos serem feitos de material com alta toxicidade de cromo. Em 2009 *Krummenauer e Oliveira Andrade* [22] mostraram que é possível inserir até 0,3% de serragem de rebaxeadeira no asfalto e obter resultados satisfatórios. A incorporação desse resíduo de couro aumentou as propriedades de engenharia de misturas de asfalto e minimizaram o surgimento de fissuras na camada superficial do pavimento.

Algumas patentes registradas apresentam métodos para reutilização do resíduo de couro ou recuperação do cromo ou colágeno presentes no couro.

Está registrado sob patente de número PI0406251-5, um método em que utiliza-se este resíduo de couro adicionado em cimento portland para a produção de concreto pré-fabricado, utilizado em alvenaria estrutural, alvenaria de vedação simples e acústica, elementos de enchimento de lajes mistas, painéis estruturais leves e painéis de vedação acústica e térmica.

Outro método é a fabricação de carvão utilizando o resíduo de couro curtido a cromo (patente número PI0405890-9). Segundo o fabricante este carvão pode ser usado como descontaminante ambiental através do método de adsorção, além de que, o elevado teor de cromo presente no resíduo de couro atua como agente oxidante de compostos orgânicos e também este carvão pode ser usado como combustível em siderúrgicas.

Foi desenvolvido e patenteado (patente número PI0402905-4 é) um método de extração do cromo (III) e a recuperação do couro, em que pode-se utilizar o colágeno recuperado na indústria de alimento, também como cola ou fertilizantes, além de que pode ser empregado na remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas de efluentes aquosos e outros meios. O composto formado pelo cromo e o agente complexante é separado pela adição de ácido sulfúrico permitindo a regeneração do agente complexante e do sulfato de cromo que pode ser reutilizado no processo de curtimento do couro.

A empresa Couroecol desenvolve trabalhos obtendo tijolos, blocos e lajotas a partir do resíduo de couro de curtumes e indústrias de calçados. A ideia consiste em moer o couro e misturá-lo a um composto natural à base de água até virar uma massa homogênea. Esse preparado é prensado até chegar ao material desejado. O resultado é um produto de baixo custo que pode ser utilizado na construção de moradias populares sem gerar nenhum resíduo [23].

A Greenova Tecnologia e Mercado desenvolveu um método de reciclagem de resíduo de couro curtido ao cromo transformando este material por hidrólise bio-termo-química num produto solúvel em água denominado colagenato de cromo, comercializado com o nome Greentan 12. Este produto é utilizado pelos curtumes no recurtimento do couro. Segundo o fabricante, durante o processamento do Greentan 12, não há emissão de poluentes, sendo o processo inteiramente limpo [24].

1.2 – Borracha Natural

O Brasil já foi o maior produtor mundial de látex, atualmente contribui com apenas 1% da produção mundial. O restante da demanda mundial é produzido por países situados em regiões tropicais do sudeste Asiático, como Malásia, Indonésia, Tailândia entre

outros. Hoje em dia, o Brasil cultiva clones trazidos da Malásia, e importa mais da metade da borracha que consome [25].

O látex comercial é extraído da seringueira *Hevea brasiliensis*, originária da região amazônica, na América do Sul, sendo a única espécie que gera borracha de alta qualidade. O látex é composto por uma complexa mistura de diferentes componentes, incluindo macromoléculas. Um dos componentes majoritários do látex é o cis e/ou trans poli-isopreno [26,27]. Outros constituintes presentes no látex e relatados em estudos fitoquímicos são: polissacarídeos, flavonóides, lipídeos, fosfolipídios e proteínas, além de alcanos, cetonas triterpênicas, triterpenóides, açúcares e ácidos graxos. Sabe-se que o poli-isopreno, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 2, é um dos componentes de todas as espécies laticíferas [28,29].

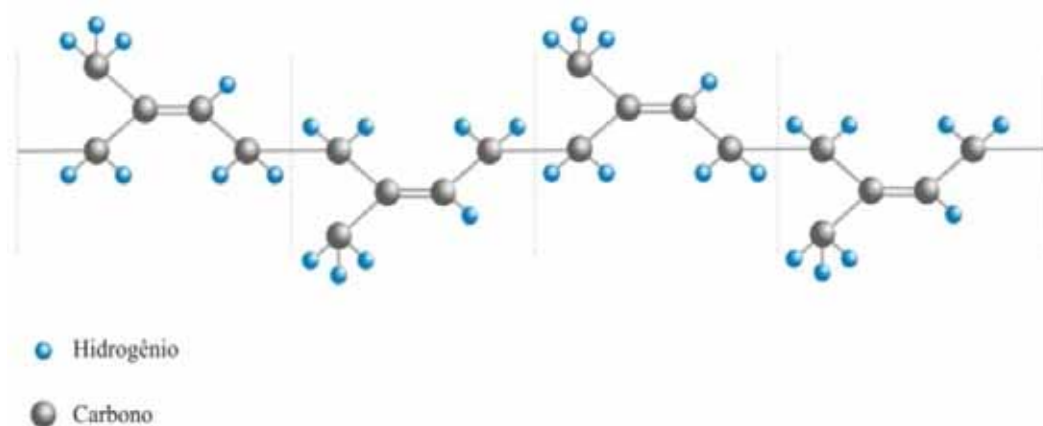


Figura 2 – Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).

A coleta do látex é feita por um processo chamado sangria. Neste processo, uma faca especialmente desenhada é usada para remover fatias da casca da superfície de um corte feito na árvore sob um ângulo de 25 a 30°, a uma profundidade de cerca de 1 mm do câmbio. A sangria é feita em intervalos iguais, reabrindo o corte de cima para baixo. Tanto a

produção quanto as características do látex são afetadas pela frequência de corte, altura do painel e periodicidade de sangria.

O látex pode coagular espontaneamente ou com auxílio de coagulantes como, por exemplo, soluções eletrolíticas, produzindo a borracha coagulada. Se o látex não for imediatamente processado, deve ser adicionada a ele uma pequena quantidade de um preservativo (por exemplo, uma solução básica) para evitar sua coagulação espontânea. O látex extraído apresenta uma concentração de borracha de 30-40% em massa sólida, sendo o restante constituído principalmente de água.

Existem hoje, disponíveis no mercado, vários tipos de borracha obtidas a partir da coagulação do látex, sendo que as utilizadas pela indústria são: GEB-1 (borracha granulada escura brasileira), o CCB-1 (Crepe Claro Brasileiro), STR (Borracha Tailandesa Especificada Tecnicamente), SMR-20 (Borracha Malasiana Especificada Tecnicamente) e RSS-3 (Borracha de Folha Fumada). Estes cinco tipos compõem o grupo das mais utilizadas, no mercado mundial devido à viabilidade econômica e disponibilidade no mercado [30].

1.2.1 – Crepe claro brasileiro

O crepe claro é um tipo de borracha especial de cor amarelo clara devido à presença de β -caroteno. Esta borracha é utilizada em produtos para os quais a suavidade da cor é importante.

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, em que duas máquinas crepadoras fazem com que a borracha se transforme em manta. Após este estágio, as mantas de borracha são encaminhadas até as máquinas laminadoras, que terão a

função de deixar as mantas de borracha com uma espessura menor e em seguida serão pendurados nos varais para a pré-secagem.

Na pré-secagem a borracha receberá jato de ar através de ventiladores, para que ela entre na estufa o mais seca possível. A pré-secagem é muito importante, pois ajuda para que as estufas de secagem não fiquem sobrecarregadas. Após passar por uma pré-secagem, a manta de borracha vai para as estufas de secagem, onde permanecerá durante 72 horas sob temperatura de 50 a 70 °C.

As estufas de secagem dos crepes são projetadas para que não entre qualquer quantidade de fumaça no seu interior, para que não ocorra o escurecimento e não fique cheiro na borracha. Depois deste período o crepe estará pronto para o processamento industrial desejado.

1.2.2 – Processos de cura da borracha natural

O processo de vulcanização da borracha natural é definido como sendo a conversão da macromolécula da borracha em um retículo tridimensional através formação de ligações cruzadas promovidas por um agente reticulante. A estrutura formada aumenta a resistência à tração e a elasticidade da borracha, minimiza a tendência à deformação permanente à compressão e reduz a sensibilidade ao calor e ao frio [31].

1.2.2.1 – Processos de cura da borracha natural com enxofre

O processo de cura pode acontecer na borracha natural com os mais diversos agentes reticulantes, como o selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos e outros [32]. Atualmente o agente de reticulação mais usado é o enxofre, devido a sua eficiência de formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo [33].

A velocidade de vulcanização da borracha é determinada por um equipamento chamado reômetro que é composto por um oscilador de discos paralelos, onde se gera uma curva de torque em função do tempo, conforme mostrada na Figura 3, indicando os períodos de indução, a cura e a pós-cura ou reversão, respectivamente [34].

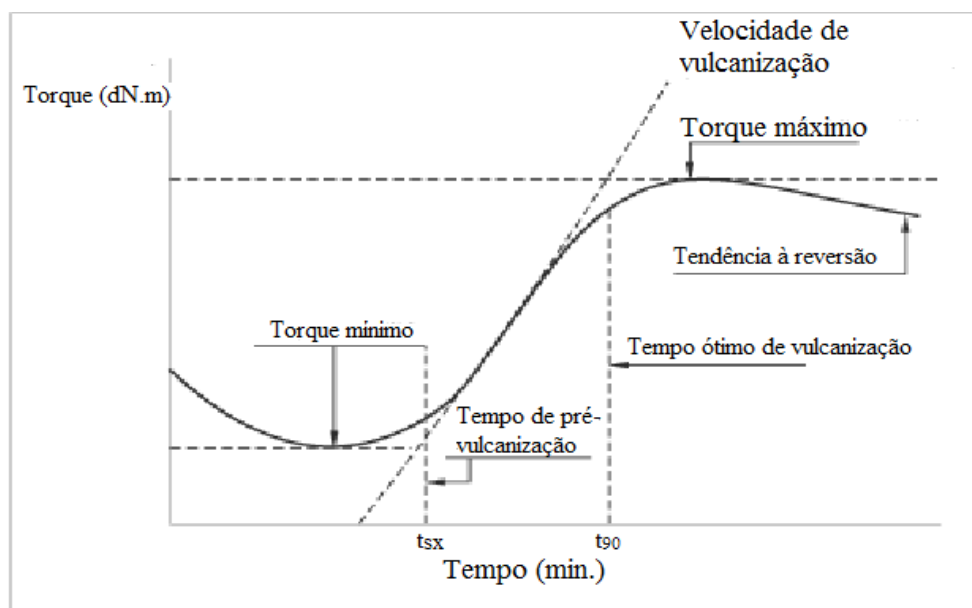


Figura 3 – Curva reométrica característica para um composto de borracha natural.

Tecnicamente o tempo ótimo (t_{90}) de cura é obtido para 90% do torque máximo (MH) desenvolvido, o que assegura ao processo a não reversão do retículo formado. Além do (t_1) que é o tempo de pré-cura, exigindo um torque mínimo (ML) [35].

Com a equação: $T_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L$, pode-se calcular o valor do tempo ótimo de vulcanização [36,37].

O primeiro método comercial de cura é atribuído a Charles Goodyear em 1839. O processo, que consistia no aquecimento da borracha previamente misturada com enxofre, foi usado com sucesso pela primeira vez em Springfield, Massachusetts em 1841. Thomas Hancock usou essencialmente o mesmo processo, cerca de um ano depois, na Inglaterra. O

aquecimento da borracha natural com enxofre resultou em melhorias nas propriedades físicas. No entanto, o tempo de vulcanização ainda era muito longo, maior que cinco horas e os vulcanizados apresentavam algumas desvantagens, como por exemplo, no que se refere às propriedades de envelhecimento. Desde esta época os processos e os produtos finais vulcanizados têm sido aperfeiçoados [38].

Atualmente, o sistema de vulcanização é composto por vários materiais que são acrescentados à borracha e ao enxofre, para acelerarem a formação de ligações cruzadas, controlando o tempo de reação e o tipo de ligação formada.

Dentre eles, os principais são [39]:

a) Agente de Cura

É a substância responsável pela formação de ligação cruzada, exemplos: Enxofre, Selênio, Telúrio, Polissulfetos. Peróxidos, etc.

b) Aceleradores

São usados para aumentar a taxa de cura, melhorando as propriedades físicas e resistência à intempéries. Exemplos: dissulfeto de benzotiazila (MBTS), dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e aldeído/amina.

c) Ativadores

Reagem com os aceleradores formando complexos que ativam o enxofre presente na mistura, exemplos: óxido de zinco e ácidos graxos.

d) Outros aditivos

Antioxidantes, pigmentos antiestáticos, retardantes de chama, lubrificantes, etc.

e) Cargas reforçantes

Branças: Sílica precipitada, Carbonato de Magnésio, Silicatos, Fibras de vidro.

Pretas: Negro de Fumo.

Poliméricas: Resina amídica, fenólica, uréia, estirênica, olefínica.

f) Cargas Inertes

Pretas: Asfalto, grafite, borracha reciclada.

Branças: Caulim, Carbonato de cálcio.

Diversas: Celulose e seus derivados, amianto.

Os sistemas de vulcanização são classificados de acordo com a razão entre acelerador (A) e enxofre (S), conforme mostrada na Tabela 1[40]:

Tabela 1 – Razões entre o acelerador e o enxofre nos sistemas de vulcanização

Características	Sistemas de Vulcanização		
	Convencional	Semi-Eficiente	Eficiente
Razão (A)/(S)	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 – 12

Os sistemas eficientes são empregados em vulcanizados que serão submetidos em aplicações com aquecimento elevado. A presença de cerca de 80% de ligações monossulfídicas confere ao vulcanizado alta resistência ao calor e baixa resistência ao rasgamento e a fadiga, além de baixa compressão [41].

Os sistemas convencionais são aqueles em que o alto teor de enxofre contribui para formação de 95% das ligações do tipo poli e dissulfídicas, o que confere ao vulcanizado propriedades como, baixa resistência à reversão e ao envelhecimento, mas com alta resistência a fadiga e ao rasgamento [42].

Para se obter vulcanizados com propriedades mecânicas e dinâmicas com valores intermediários, além de certo grau de flexibilidade, o sistema mais adequado é o semi-eficiente, pois a porcentagem de ligações monossulfídicas é de cerca de 50% ficando o restante entre ligações poli e dissulfídicas [43,44].

A Figura 4 a seguir ilustra os tipos de ligações formadas pelo enxofre nas cadeias da borracha [45].

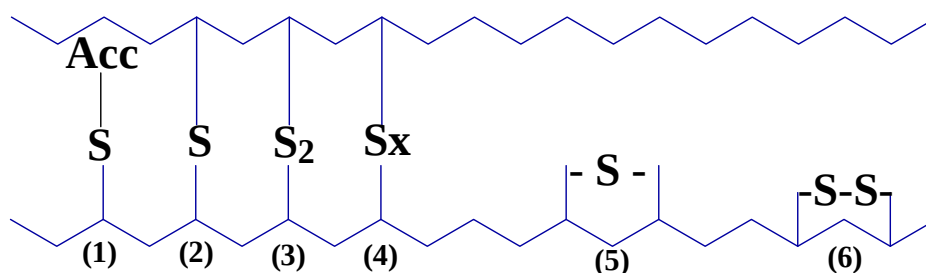


Figura 4 – Tipos de ligação de enxofre formada na borracha.

- (1) grupos sulfídicos pendentes terminados pelo acelerador
- (2) ligações monossulfídicas
- (3) ligações dissulfídicas
- (4) ligações polissulfídicas ($x > 2$)
- (5) e (6) mono e dissulfídicas cíclicas

O processo de cura pode acontecer na borracha natural com os mais diversos agentes reticulantes, como o selênio, telúrio, polissulfetos, peróxidos e outros [46][47].

As principais características que estão relacionadas ao processo de cura da borracha são: o tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de *scorch* (resistência à vulcanização pré-matura), a taxa de formação dos retículos após o seu início, a extensão da reticulação ao término do processo, o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H) e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que é o tempo em que noventa por cento do torque máximo já foi atingido [48,49].

O agente de cura mais utilizado atualmente é o enxofre [50], cuja eficiência se deve à formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo e também outras vantagens, tais como:

- Fácil ajuste no controle do início da vulcanização;
- Alta flexibilidade durante a compostagem;

- Possibilidade de utilização de ar quente;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Possibilidade de controlar o tamanho da reticulação;
- Baixo custo.

1.2.2.2 – Processos de cura da borracha natural com peróxidos orgânicos

A reticulação de elastômeros por ocorrer também utilizando peróxidos orgânicos. O uso deste tipo de material como agente de reticulação foi mostrado pela primeira vez por Ostromislenski em 1915 [51]. Em seu estudo experimental, utilizou o peróxido de dibenzoíla que era usado no tratamento de farinha. A borracha reticulada com este peróxido apresentava baixa resistência ao calor. No início da década de 50, surgiu o peróxido de dicumila e iniciou-se sua utilização na reticulação da borracha de silicone e polímeros saturados tipo EPM, polietileno [52]. Pelo processo de *cross-linking* constatou a possibilidade de conferir ao termoplástico, propriedades de um termofixo e a um elastômero propriedades elásticas [53].

O processo da reticulação com peróxido dicumila ocorre inicialmente quando acontece a cisão homolítica do peróxido devido à temperatura de reticulação. Neste processo são produzidos dois radicais que não são estáveis, estes se decompõem formando um radical metila e um acetofenona [54]. A Figura 5 mostra todas as etapas descritas anteriormente.

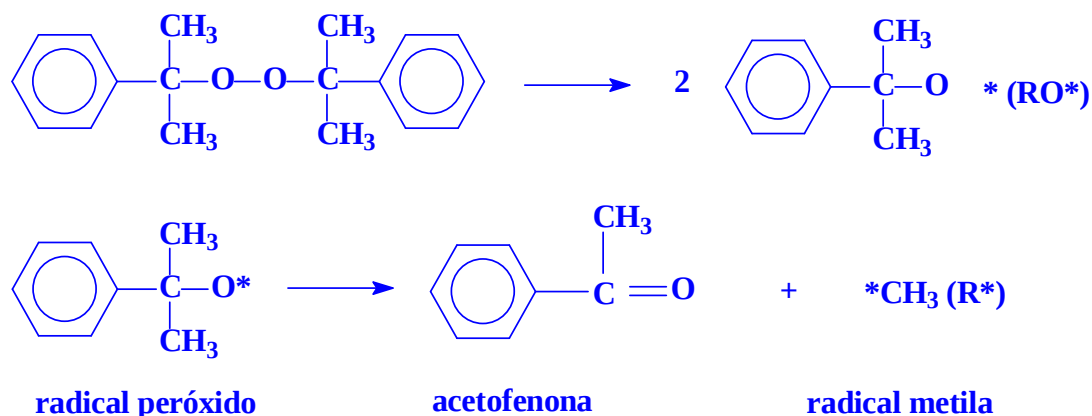


Figura 5 – Etapas de decomposição do peróxido dicumila durante o aquecimento.

Estes radicais reagem com um hidrogênio da posição alílica [55], Figura 6, deixando radicais poliméricos livres para reagirem entre si formando um ponto de reticulação. Com várias reações desse tipo vai formando-se uma rede tridimensional no elastômero [56,57].

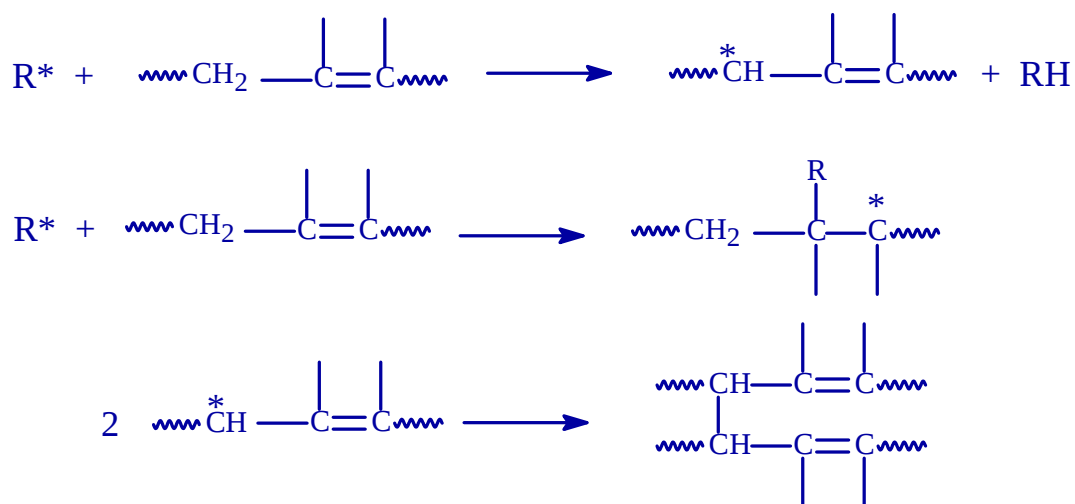


Figura 6 – Reação do peróxido dicumila com a borracha natural

O peróxido de 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Terc-Butil, DHBP, se decompõe de forma similar a do peróxido dicumila. Sempre a decomposição ocorre com a quebra da ligação entre oxigênios, originando radicais que atacam o hidrogênio formando radicais

livres (carbonos das cadeias) gerando uma rede tridimensional de ligações carbono-carbono.

Sua estrutura química está ilustrada na Figura 7.

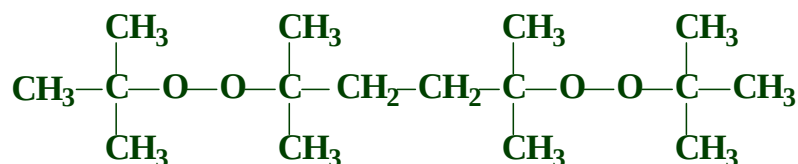


Figura 7 – Estrutura química do peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc. Butil (DHBPO).

A reticulação com peróxidos orgânicos apresenta as seguintes vantagens [58]:

- Rápida reticulação a altas temperaturas, com possibilidade de não reversão;
- Bom balanço entre propriedades de processo e densidade de reticulação;
- Formulação simples;
- Boa estabilidade a altas temperaturas;
- Não descolore e não efloresce.

1.3 – Compósitos

Os compósitos são materiais multifásicos produzidos artificialmente, pela combinação de dois ou mais materiais.

A obtenção de compósitos é a obtenção de um novo material que tenha características dos materiais constituintes (polímeros, metais e cerâmicas e outros). Muitos compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas tais como rigidez, tenacidade e resistências mecânicas à temperatura ambiente e à alta temperatura [59].

Materiais compósitos são compostos por duas fases, no mínimo. Uma chamada de matriz, que é continua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. A fase matriz tem a função de proteger, ligar ou separar as partículas presentes no compósito e, também transferir a carga para a fibra. A fase particulada ou fibra tem a função de reforçar o material

recebendo parte da tração imposta à matriz. As propriedades dos compósitos dependem das características da matriz e da fase dispersas. O tamanho das partículas dispersas bem como sua geometria influencia negativa ou positivamente nas propriedades finais dos compósitos. Os compósitos podem ser classificados de acordo com as características da matriz e da fase dispersa. Os mais comuns são o compósito com matriz cerâmica, com matriz polímero, com matriz metálica, além dos compósitos híbridos, laminar entre outros

Os compósitos de matriz cerâmica são aqueles formados por uma matriz do tipo óxido de alumínio com fase dispersa, a zircônia. A combinação desses materiais oferece aumento significativo na tenacidade do compósito. Já os compósitos de matriz polimérica são aqueles em que a matriz é uma resina polimérica reforçada por fibras, como a fibra de vidro. Os compósitos com matriz metálica são constituídos de ligas de alumínio, magnésio titânio ou cobre e as partículas são carbono, carvão de silício ou boro. Estes compósitos têm larga aplicação em situações que exijam resistência térmica, abrasiva, alta rigidez, entre outras.

Os compósitos híbridos são aqueles em que há uma matriz e dois tipos de fibras ou partículas dispersas. Um exemplo deste compósito são as resinas poliméricas que contêm fibras de vidro e carbono dispersos. A combinação destes materiais torna o compósito mais rígido, mais resistente ao impacto, ao mesmo tempo em que, esta combinação barateia o produto final [60].

Os compósitos laminares são aqueles compostos por folhas ou painéis bidimensionais que possuem uma direção preferencial de alta resistência, tal como encontrados na madeira e em plásticos reforçados por fibras contínuas e alinhadas.

CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação dos compósitos e os métodos utilizados para a caracterização. No item 2.1, será mostrada a preparação dos materiais. O método de preparação dos compósitos será apresentado no item 2.2 e no item 2.3 as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

2.1 – Preparação dos materiais

2.1.1 – Resíduo de couro

A raspa de couro foi coletada no Curtume Touro LTDA localizado na cidade de Presidente Prudente-SP. Para ser utilizada, a raspa de couro foi micronizada num moinho micronizador da marca Schilling, conforme mostrado na Figura 8, no laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações no Núcleo Morumbi no Campus II da UNESP em Presidente Prudente-SP.



Figura 8 – Fotos do moinho micronização: (a) vista frontal (b) vista lateral.

Este equipamento foi desenvolvido exclusivamente para atender nossa necessidade de micronizar o resíduo de couro, obtendo partículas com granulometria da ordem de 50 mesh. Em seguida, este material foi acondicionado em sacos plásticos devidamente fechados para que não houvesse aumento na umidade presente.

2.1.2 – Crepe Claro Brasileiro

A borracha natural (BN) utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro, pois possui qualidade superior às demais borrachas existente no mercado nacional, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto.

O fardo de borracha natural crepe claro (Figura 9) foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada na cidade de Poloni – SP.



Figura 9 – Fardos de crepe claro de borracha natural.

2.1.3 – Agentes de cura

Os materiais utilizados no processo de cura dos compósitos foram adquiridos comercialmente e utilizados sem previa purificação. Todos os materiais, como enxofre, MTBS, TMTD, óxido de zinco, ácido esteárico, o PEG 4000 e os peróxidos orgânicos possuíam alto grau de pureza. Na Tabela 2, são mostradas as formulas químicas, massas molares e os nomes dos compostos.

Tabela 2 – Propriedades Físicas e Químicas dos Reagentes

Composto	Massa Molar (g/mol)	Estrutura Química
Polietileno Glicol 4000 (PEG 4000)	3500 a 4500	
Dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS)	332,47	
Dissulfeto de tetramiltiuram (TMTD)	240,43	
Acido Esteárico	284,48	
Óxido de Zinco	81,41	Zn O
Peróxido Dicumila (DCP)	270,37	
Peróxido 2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di Terc-Butil (DHBP)	290,44	

2.2 – Método de preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados num misturador aberto de cilindros (Figura 10), com razão de fricção 1:1,25 e suas massas foram medidas em phr (*per hundred rubber*), segundo norma ASTM 3182 [61]. As formulações utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3– Formulações utilizadas na preparação dos compostos.

Compósitos									
Agentes	Enxofre (S)			DCP***			DHBP****		
	phr			phr			phr		
Nomes	SBN	S40	S80	DCP BN	DCP 40	DCP 80	DHBP BN	DHBP 40	DHBP 80
Crepe (BN)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Resíduo de Couro	0	40	80	0	40	80	0	40	80
PEG 4000	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de Zinco	3,0	3,0	3,0	–	–	–	–	–	–
Ácido Esteárico	2,0	2,0	2,0	–	–	–	–	–	–
Enxofre	3,0	3,0	3,0	–	–	–	–	–	–
TMTD*	0,5	0,5	0,5	–	–	–	–	–	–
MBTS**	1,5	1,5	1,5	–	–	–	–	–	–
Peróxido DCP 40***	–	–	–	5,0	5,0	5,0	–	–	–
Peróxido DHBP - 45****	–	–	–	–	–	–	5,0	5,0	5,0

*Dissulfeto de Tetrametiltiuram; **Dissulfeto de Benzotiazol, *** Peróxido Dicumila,

**** Peróxido 2,5 – Dimetil Hexano – 2,5 Di terc. Butil.

Foram preparadas três variações de compostos para cada tipo de agente de cura. O primeiro tipo, sem resíduo de couro, outros dois, contendo 40 e 80 phr de resíduo

couro, respectivamente. Em todas as formulações a massa de borracha natural utilizada foi de 500,00 g, para que um phr tenha massa igual a 5,00 gramas.

Inicialmente a borracha natural foi mastigada durante 10 minutos, para que se forme uma banda em torno do rolo e ocorra uma perda momentânea da característica elástica através do cisalhamento das cadeias poliméricas, tornando-se plástica com baixa viscosidade, facilitando a incorporação de carga, reagentes e também reação dos mesmos com a borracha. Depois de mastigada e plastificada, são inseridos o peróxido até total incorporação. Para compósitos sem resíduo de couro, o processo termina nesta etapa.



Figura 10 – Plastificação da BN e homogeneização da mistura.

Compósitos contendo resíduo de couro são submetidos à etapa seguinte, que é a incorporação do resíduo lentamente até que ocorra a homogeneização total.

Os compostos reticulados com enxofre foram preparados seguindo as mesmas etapas descritas anteriormente, mastigação da borracha, incorporação do óxido de zinco e do ácido esteárico simultaneamente, e em seguida o resíduo de couro é incorporado até homogeneização total. O composto deve descansar por 24 horas para que o processo de reticulação seja potencializado devido à formação do estearato de zinco que é produto da reação entre óxido de zinco e o ácido esteárico, facilitando a ação dos aceleradores e do

enxofre que serão inseridos após este período. Depois de inseridos os aceleradores e o enxofre, o composto descansa por mais 12 horas para que ocorra a reação entre o estearato de zinco e os aceleradores.

Os compostos foram submetidos ao ensaio reométrico (ASTM D 5289) para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (T_{90}), torque máximo (M_H) e também torque mínimo (M_L).

A moldagem dos compósitos foi realizada por compressão numa prensa hidráulica sob temperatura, de 150 e 180 °C, para enxofre e peróxidos, respectivamente.

2.3 – Métodos de caracterização

2.3.1 – Comportamento Reológico

Neste item serão apresentadas as técnicas de reometria, energia de ativação aparente, densidade de ligação e envelhecimento acelerado utilizadas na caracterização dos compósitos.

2.3.1.1 – Reometria

As análises reométricas foram realizadas num reômetro MDR 2000 da *Alpha Technologies* pertencente à Empresa Flexlab Consultoria e Treinamento LTDA, localizada na cidade de São Bernardo do Campo – SP. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D5289 [62]. Os compósitos reticulados com enxofre e com peróxidos orgânicos foram submetidos aos ensaios reológicos em isotermas de 150°C e 180°C, respectivamente.

2.3.1.2 – Energia de Ativação

A energia de ativação (E_a) foi calculada de acordo com a equação proposta por *Cotten*, em 1972 [63], em que considera que a densidade de ligação é diretamente proporcional ao aumento do torque e a vulcanização é uma cinética de primeira ordem, assim a equação proposta é:

$$\ln \left(\frac{M_h - M_t}{M_h - M_l} \right) = kt \quad (1)$$

Onde: M_t é o torque num tempo t , M_h é o torque máximo e M_l é o torque mínimo, k é a constante da velocidade de vulcanização e t o tempo. O valores de M_t devem estar entre 25 e 45% da vulcanização, pois neste intervalo a reação é aproximadamente linear.

A combinação da equação de Arrhenius (*) com a equação (1) nos fornece a equação (2), com a qual podemos calcular a E_a utilizando parâmetros reométricos retirados de duas isotermas em diferentes temperaturas (β e α):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (*)$$

$$\frac{E_a}{R} = \ln \left[\frac{\ln \left(\frac{(t_{45} - t_{25})_\beta}{(t_{45} - t_{25})_\alpha} \right)}{\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}} \right] \quad (2)$$

Onde $(t_{45}-t_{25})_\beta$ e $(t_{45}-t_{25})_\alpha$ são as diferenças de tempos para torques entre 25 e 45% de vulcanização, nas temperaturas absolutas β e α , respectivamente [64]. Neste trabalho as temperaturas são 150 (423 K) e 160 °C (433 K) para sistemas reticulados enxofre e 180 (453 K) e 190 °C (463 K) para sistemas reticulados com peróxidos.

2.3.1.3 – Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)

A densidade de ligações cruzadas dos compósitos foi determinada pela técnica de inchamento, onde as amostras são pesadas com massa de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g e imersas em tolueno por 5 dias. Em seguida, as amostras são retiradas, secadas para eliminar o excesso do solvente e pesadas. Então as amostras são colocadas na estufa, sob temperatura de 60°C por 24 horas e pesadas novamente. Estes valores são anotados e utilizados, juntamente com os valores da massa da amostra seca, massa da amostra após inchamento e massa do solvente preso na amostra, para o cálculo do valor de V_B , assim a densidade de ligação cruzada é calculada, utilizando a equação (3), desenvolvida por Flory-Rehner [65,66]:

$$\frac{1}{(2Mc)} = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})} \quad (3)$$

Onde:

$1/(2Mc)$: densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3)

χ : parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory);

ρ_B : densidade da borracha;

V_0 : volume molar do solvente;

V_B : fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

2.3.1.4 – Densidade de Ligações Cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um Espectrômetro de RMN Bruker Mini-spec, com frequência de 20 MHz para ^1H sob temperatura 40°C . Para a determinação de *Double Quantum* (DQ) as condições foram: pulsos de 90° com 3.1 μs , pulsos de 180° com 6 μs e tempo entre scans 2s com número de scans igual 32.

2.3.1.5 – Processo de Envelhecimento Acelerado

O processo de envelhecimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D573 [67], em que o corpo de prova fica em estufa de ar circulante durante 70 horas sob temperatura de 70°C. A resistência à abrasão foi a técnica em que o percentual de perda das propriedades físicas, devido à termodegradação, foi avaliado. Este percentual de perda de propriedade é calculado segundo a equação (4):

$$P = \left(\frac{A - D}{A} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

P: percentual de perda da propriedade física avaliada;

A: valor da propriedade antes do envelhecimento;

D: valor da propriedade depois do envelhecimento.

2.3.2 – Análise Morfológica e Estrutural

2.3.2.1 – Espectroscopia por FTIR no modo ATR

A técnica de espectroscopia FT-IR modo ATR foi realizada em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 600 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.

2.3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A investigação da superfície dos compósitos e a região de fratura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss modelo EVO LS15, utilizando um detector de elétrons secundários em alto vácuo e temperatura constante com

voltagem de 20 kV. As amostras foram fixadas com fita condutora dupla face de carbono no porta amostra (stub). Na sequência, metalizou-se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150R ES.

2.3.3 – Comportamento Mecânico

2.3.3.1 – Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D 2240 [68]. Este método consiste em forçar um penetrador sobre o corpo de prova resultando em um valor que é menor quanto maior for a profundidade alcançada. A escala Shore A possui relação com o módulo elástico do material. Quanto maior for o valor resultante, maior será a dureza e, portanto, a rigidez do material [69]. Os corpos de prova obtidos para o ensaio de dureza foram vulcanizados à temperatura entre 150 e 180 °C. O ensaio foi feito em triplicata conforme a norma referida.

2.3.3.2 – Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 412 [70], Método A, em um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000, a velocidade de 500 mm/min. com célula de carga de 500 N. Para realizar o ensaio mecânico foram utilizados corpos de prova cortados em formato gravata tipo C [71], conforme apresentados na Figura 11.



Figura 11 – Faca para corte dos compósitos em formato gravata tipo C.

2.3.3.4 – Ensaio de Resistência à Abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados, segundo a norma ASTM D 5963 [72], em um abrasímetro (Figura 12) da marca Maqtest de rolo de rotação constante com frequência 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, o deslocamento lateral do corpo de prova por uma volta do cilindro é 4,2 mm, e a força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro é de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°.



Figura 12 – Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.

O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa.

O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a equação, conforme norma ASTM D 5963.

$$IR = \frac{m_1 d_t}{m_t d_1} \times 100, \quad \text{onde:}$$

IR: índice de resistência à abrasão, em porcentagem;

m_1 : massa da borracha padrão, mg;

m_t : massa da borracha teste, mg;

d_1 : densidade da borracha padrão, mg/cm³;

d_t : densidade da borracha teste, mg/cm³.

2.3.4 – Comportamento Térmico

Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas de DSC, DMA, TG e TG/FTIR. O procedimento para cada técnica é apresenta a seguir.

2.3.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados num equipamento da marca NETZCH modelo Phoenix. Todos os ensaios foram realizados com razão de aquecimento de 10 °C/min. na faixa de -120 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.

2.3.4.2 – Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

DMA é uma técnica na qual é possível se obter medidas de propriedades mecânicas de uma amostra quando esta é submetida a uma carga oscilante em função da temperatura, tempo e frequência. O módulo de elasticidade (parâmetro que mede a resistência mecânica de um corpo elástico a deformação por uma força aplicada) e as temperaturas de transições de fase são alguns dos eventos que se pode determinar através desta técnica. Os equipamentos modernos de DMA utilizam um conjunto de frequências que variam de 0,01 a 100 Hz e temperatura de -170°C até 630°C . Dentre as informações que se pode obter com a técnica, o módulo de armazenamento (E') associado à energia armazenada de natureza elástica, o módulo de perda (E'') associado à energia perdida na forma de calor e o $\tan \delta$ a razão entre os módulos de perda e o de armazenamento associado a variação do grau de movimentação da cadeias do elastômero [73].

Define-se como módulo de armazenamento, E' o quociente entre a amplitude da componente da tensão (σ_0) e a amplitude da componente deformação (ε_0), multiplicada pelo cosseno do ângulo de defasagem δ , ou seja, $E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta$, onde o módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em condições experimentais pré-estabelecidas, na forma de energia potencial ou elástica. O módulo de perda (E'') é calculado com o quociente entre a amplitude da componente da tensão (σ_0) e a amplitude da componente deformação (ε_0), multiplicada pelo seno do ângulo de defasagem δ , ou seja, $E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$ [74].

Para a caracterização dos compósitos, a técnica foi realizada em um equipamento Netzsch modelo DMTA 242C, em modo de tração com a frequência de 10 Hz, com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, e o intervalo de temperatura de -100°C a 150°C , em corpos de prova como dimensões de $9 \times 3 \times 1$ mm aproximadamente.

2.3.4.3 – Termogravimetria (TG)

Os ensaios de termogravimetria (TG) foram realizados em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209, com faixa de temperatura ambiente ($\sim 26^\circ\text{C}$) até 900°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ em atmosfera de nitrogênio e fluxo de $20\text{ mL}/\text{min.}$ A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

2.3.4.4 – Termogravimetria Acoplada ao FTIR (TG/FTIR)

Esta é uma técnica dinâmica na qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma razão constante. Nestas análises utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH modelo 209, na faixa de temperatura ambiente ($\sim 26^\circ\text{C}$) até 800°C , utilizando uma massa de aproximadamente 5 mg de amostra, com uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de $25\text{ mL}/\text{min.}$ Os gases evaporados são canalizados, para uma câmara, onde são feitas medidas no infravermelho simultaneamente.

2.3.5 – Lixiviação

Para determinar a quantidade de cromo que é liberada pelos compósitos, foram realizados os ensaios de lixiviação, NBR 10005 [75]. Neste ensaio o corpo de prova triturado é imerso em uma solução de água destilada e ácido acético (pH do sistema = 5,0), com agitação realizada em um equipamento do tipo *jartest* por 24 horas; após este tempo, a concentração dos metais presentes no líquido é normalmente determinada por absorção atômica. As amostras do lixiviado foram submetidas à determinação dos teores de contaminantes de acordo com a norma NBR 10004/2004 [76], por meio de Espectrômetro de

Absorção Atômica (EAA) Varian – SPECTRAA, modalidade chama. A curva de calibração obtida é mostrada na Figura 13.

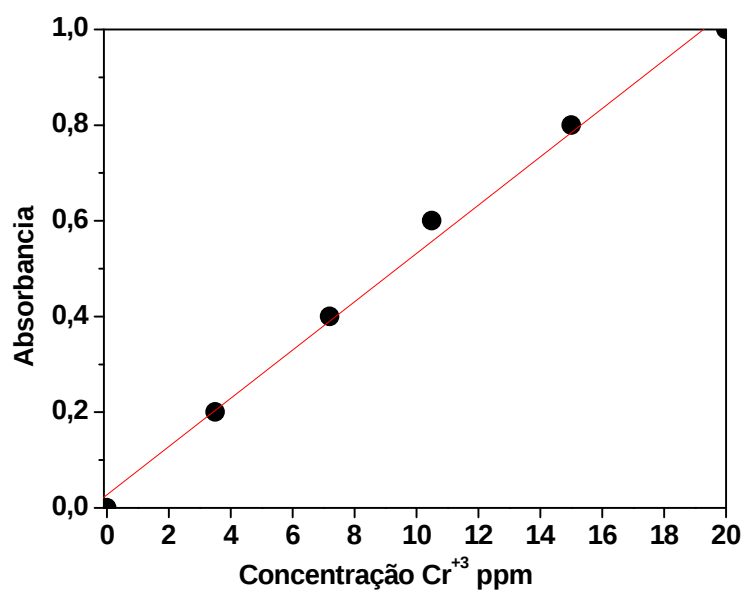


Figura 13 – Curva de calibração do equipamento para o cromo III.

A lâmpada utilizada emite com comprimento de onda de 357,89 nm. A equação da reta mostrada na Figura 13 e sua correlação linear são, $Y = 0,0504X + 0,0270$ e $R = 0,9969$, respectivamente.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

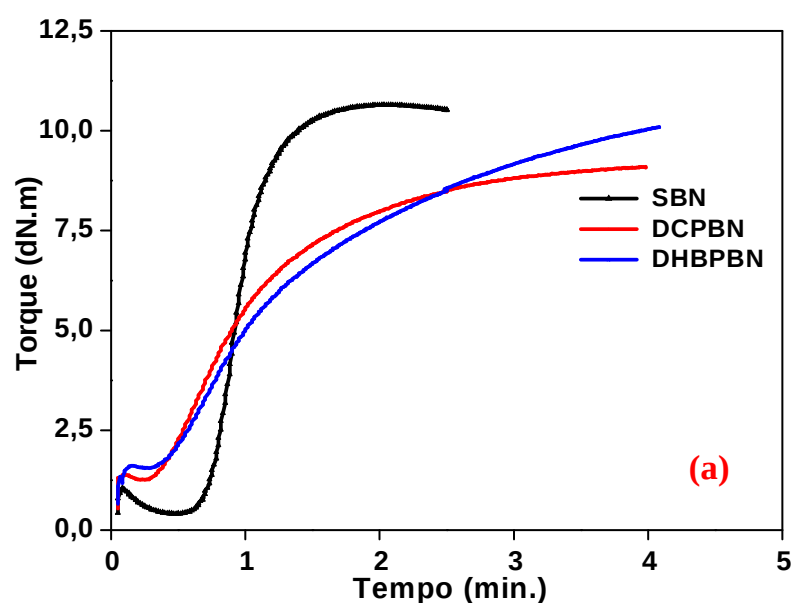
3.1 – Comportamento Reológico

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos na reticulação dos compósitos, na determinação da energia de ativação aparente e a densidade ligações cruzadas determinadas por inchamento em solvente e em ressonância magnética nuclear no domínio do tempo.

3.1.1 – Reometria

Esta técnica foi realizada com objetivo de determinar os parâmetros reométricos dos compósitos durante o processo de reticulação.

Na Figura 14a, b, c são mostradas as curvas reológicas dos compósitos, divididos em grupos de acordo com a quantidade de resíduo de couro inserida, em temperaturas de 150 °C e 180 °C, reticulados com enxofre e peróxidos orgânicos, respectivamente.



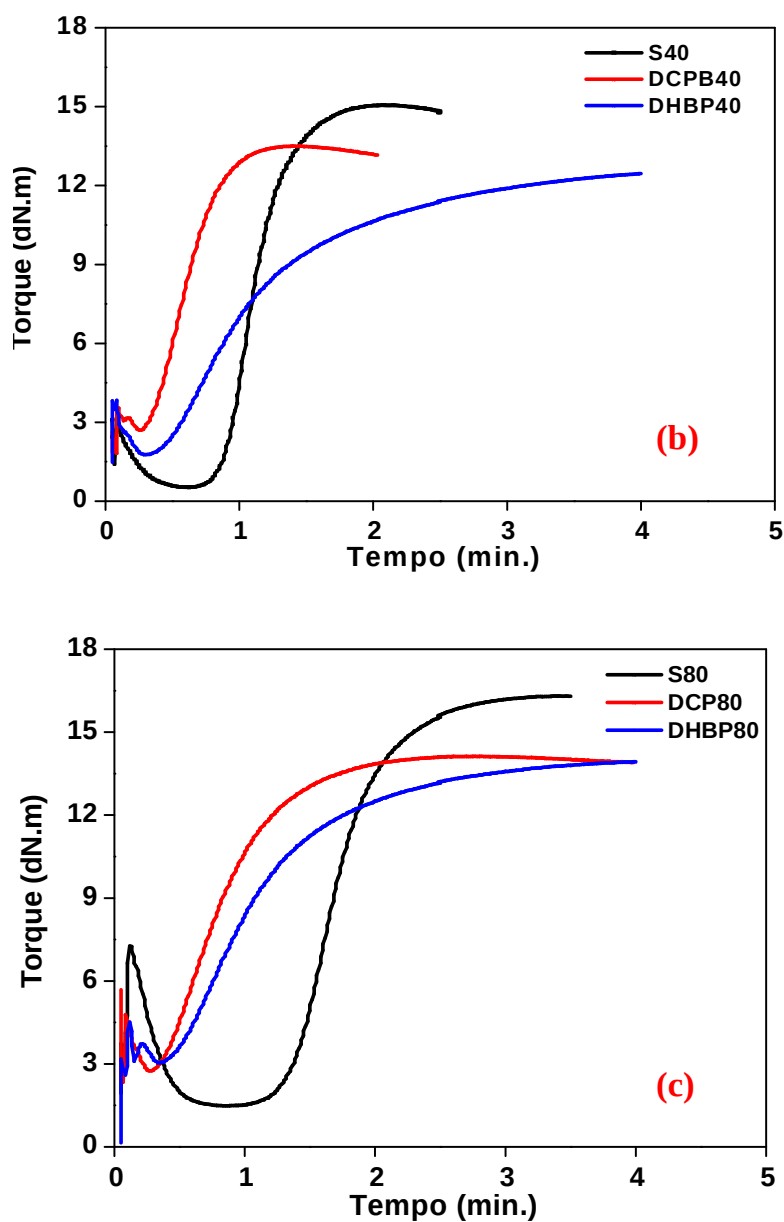


Figura 14 – Curvas reométricas dos compósitos vulcanizados com enxofre e peróxidos orgânicos: sem resíduo de couro(a), com 40 phr (b) e com 80 phr de resíduo de couro (c).

Através das curvas mostradas nos gráficos da Figura 14 foram retirados os parâmetros reométricos referentes ao torque mínimo, torque máximo e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) de todos os compósitos, conforme mostrados na Figura 3 do Capítulo 1. Estes dados são mostrados e comparados nas Figuras 15, 16 e 17.

De acordo com a Figura 15, os valores dos torques mínimos obtidos através dos ensaios reométricos sofrem elevação conforme o aumento do teor de couro (carga) inserido nos compostos.

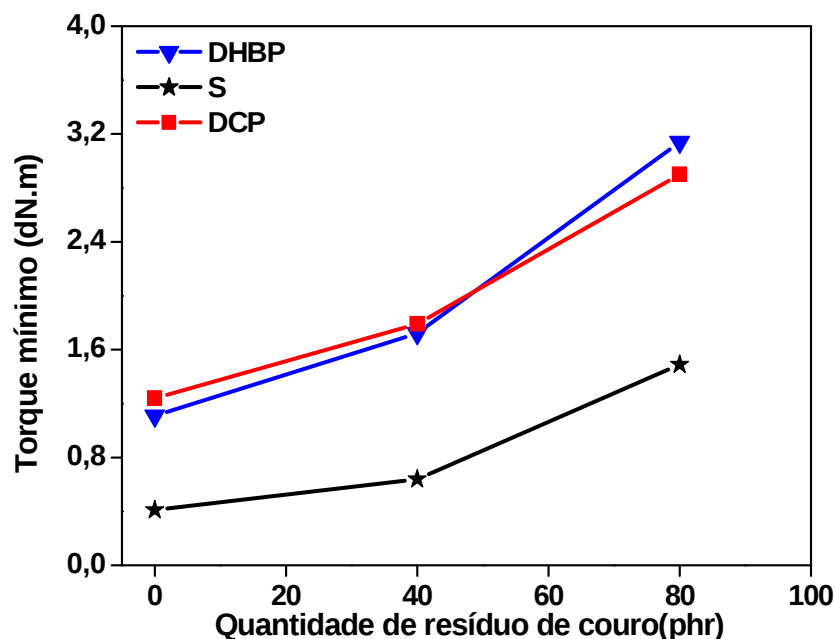


Figura 15 – Valores de torque mínimo obtido para os compósitos.

O valor do torque mínimo de um compósito é obtido no estágio de pré-cura em que não há formação de ligações cruzadas nesta etapa, pois o acelerador ainda está reagindo com o estearato de zinco, logo este torque está relacionado com a viscosidade do composto, ou seja, com grau de processabilidade dos materiais que o compõem. Os compósitos que não contem resíduo de couro apresentaram valores de torque mínimo inferiores aos com resíduo de couro, ao inserir resíduo de couro houve elevação nos valores do M_L . Estes acréscimos verificados indicam que o couro aumenta a viscosidade dos compostos reticulados devido sua característica fibrosa.

Os compósitos reticulados com enxofre apresentam menores valores de torque mínimo quando comparados com compósitos reticulados com peróxidos. Este comportamento está relacionado com a reatividade do acelerador com estearato de zinco, na qual o *scorch*

time (tempo de pré-cura) está bem definido, pois para estes aceleradores, a vulcanização é mais moderada. Se verificar o *scorch time* dos compósitos reticulados com peróxidos orgânicos, estes estão mais abertos, pois ao atingir a temperatura de decomposição do peróxido a reação acontece sem o estágio de pré-cura definido [77].

Os valores dos torques máximos dos compostos são mostrados na Figura 16, estes valores são obtidos através das curvas reométricas. Para os compósitos sem resíduo de couro, há diferença entre os valores dos M_H , estes comportamentos estão relacionados apenas as ligações cruzadas formadas no compósito. Com a inserção de resíduo de couro, verificam-se aumentos desses valores em função da quantidade inserida.

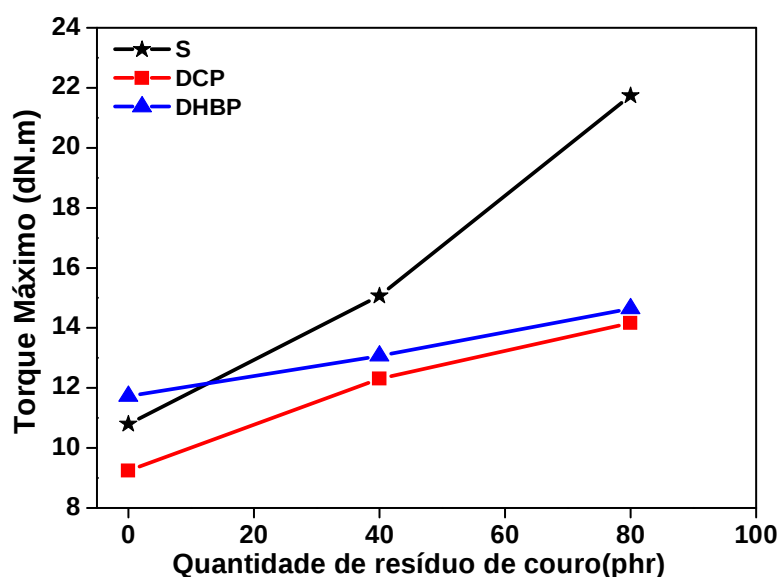


Figura 16 – Valores de torque máximo obtido para os compósitos.

Conforme descrito na literatura [78], os valores do torque máximo dependem de dois fatores: o grau de reticulação (número de ligações cruzadas) e também da interação entre a carga e a matriz polimérica. A interação física entre o couro e borracha contribui para o aumento da rigidez do material e conseqüentemente eleva os valores do torque máximo. Este comportamento evidencia o reforço provocado pela carga.

Os tempos ótimos de cura (t_{90}) dos compósitos são mostrados na Figura 17. Para os compósitos reticulados com peróxidos, os tempos ótimos sofrem um decréscimo com o aumento da carga, conforme já era esperado. Para os compósitos reticulados com enxofre estes valores aumentaram com o acréscimo da carga inserida.

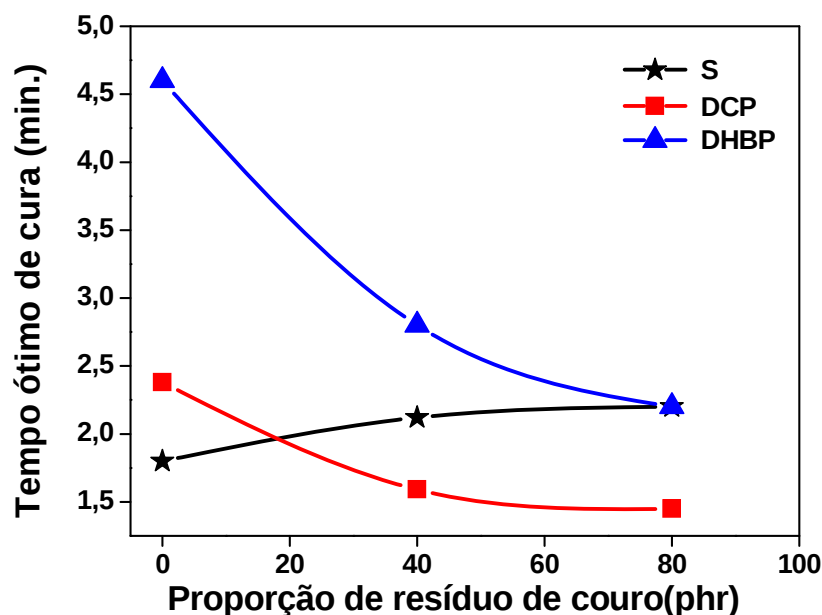


Figura 17– Tempos ótimos de cura (t_{90}) obtidos através da reometria dos compósitos.

Este aumento está relacionado a dificuldade de dispersar com o resíduo de couro que afeta a dispersão dos agentes de reticulação como aceleradores e estearato de zinco presentes na matriz devido a presença da carga, e/ou o consumo dos aceleradores nas características ácidas do meio, que retarda o processo de cura [79].

Na Tabela 4 são apresentados os valores do M_H , M_L , da variação do torque (ΔM), e do t_{90} .

Tabela 4 – Propriedades reométricas dos compósitos

Compósitos	Tempo ótimo de cura (t_{90}) min.	Toque mínimo (M_L) dN.m	Toque máximo (M_H) dN.m	Variação do Toque (ΔM) dN.m
SBN	1,8	0,4	10,7	10,3
DCPBN	2,4	1,2	9,3	8,1
DHBPBN	4,6	1,1	11,8	10,9
S40	2,2	0,6	15,0	14,4
DCP40	1,6	1,8	12,2	11,4
DHBP40	2,8	1,7	13,0	11,3
S80	2,4	1,5	21,7	20,2
DCP80	1,4	3,2	14,2	11,0
DHBP80	2,4	2,9	14,7	11,8

Para sistemas de cura peroxídica, as ligações formadas são do tipo carbono-carbono e acontecem quando o composto é submetido à temperatura de decomposição. Considerando que as características ácidas do meio consomem parte do peróxido inserido, o t_{90} diminui, pois há menos agentes reticulantes disponíveis no sistema, logo ao atingir a temperatura de decomposição, todo peróxido disponível reage e a reticulação acontece em menor tempo.

3.1.2 – Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento (Flory-Rehner)

A densidade de ligações cruzadas formada em um composto depende da quantidade de agente de reticulação, do tipo de carga utilizada e também do quanto estes materiais estão dispersos na matriz polimérica [80]. As características ácidas do meio também afetam de maneira importante a reticulação do compósito. Na Figura 18 são mostrados os valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos com e sem resíduo de couro.

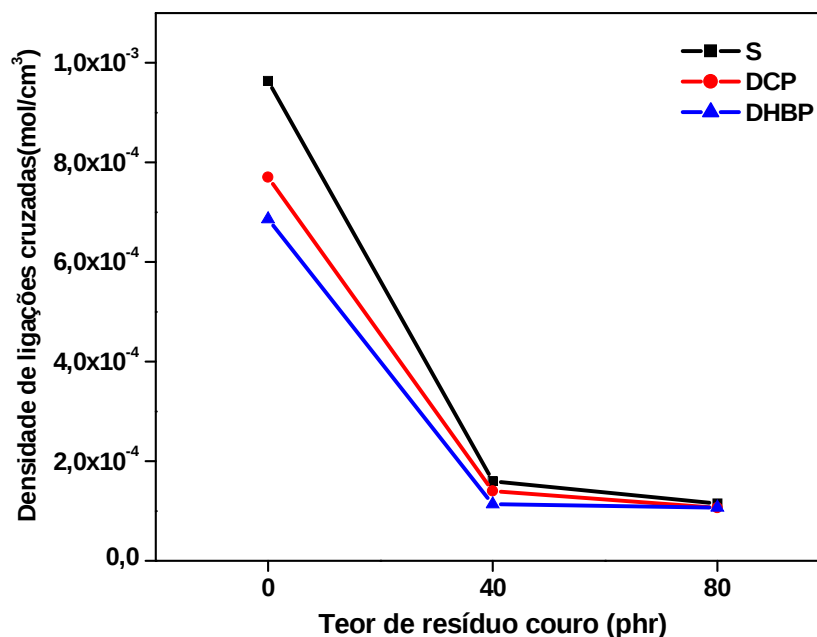


Figura 18 – Valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos.

Pode-se verificar que a reticulação com enxofre apresenta valor superior de densidade de ligação cruzada quando comparada à reticulação com peróxidos orgânicos para compósitos sem resíduo de couro. Este fato está relacionado ao tipo de sistema de vulcanização utilizado, e também à presença de aceleradores, que são doadores de enxofre e contribuem para a formação de um número grande de ligações cruzadas. Para sistemas de reticulação com peróxidos, a formação da ligação cruzada depende da temperatura de decomposição do peróxido, também da dispersão do peróxido no compósito durante a preparação dos compostos.

Para compósitos com 40 phr de resíduo de couro, pode-se verificar que a presença do resíduo de couro afeta a formação de ligações cruzadas, tanto para sistemas com enxofre, como para sistemas com peróxidos orgânicos, diminuindo estes valores para todos compósitos, quando comparados com os valores obtidos para compósitos sem resíduo. Este fato está relacionado com a dificuldade de dispersão dos materiais (aceleradores, ativadores e

peróxidos) e/ou a acidez da carga presente no meio que está consumindo os aceleradores e/ou peróxidos influenciando na formação de ligações cruzadas em todos os compósitos.

O aumento da quantidade de couro (80 phr) nos compósitos reduziu o número de ligações cruzadas em todos os sistemas. Este comportamento está relacionado com a dispersão dos agentes de cura bem como o pH do meio, devido à presença do resíduo. De acordo com os resultados, mostrados na Figura 18, a densidade de ligação de todos os sistemas é bem próxima, evidenciando a dificuldade de dispersão dos agentes de reticulação nos compósitos com esta quantidade de resíduo.

3.1.3 – Densidade de Ligações Cruzadas por Ressonância Magnética Nuclear

O valor da massa molecular média (M_c) entre dois pontos de ligação, entre duas cadeias, foi determinado por RMN [81] para complementar a técnica de determinação da densidade de ligações cruzadas por inchamento com solvente.

Na Figura 19 são apresentados os valores de $1/M_c$ para os compósitos sem resíduo de couro. O inverso da massa molecular média entre dois pontos da reticulação revela a densidade de ligação cruzada, bem a distribuição dessa ligação na região estudada. Como pode ser observada, a reticulação com enxofre apresentou uma densidade de ligações cruzadas com valores superiores aos dos compósitos reticulados com peróxido. Tal fato confirma os resultados obtidos nos ensaios de inchamento com solvente.

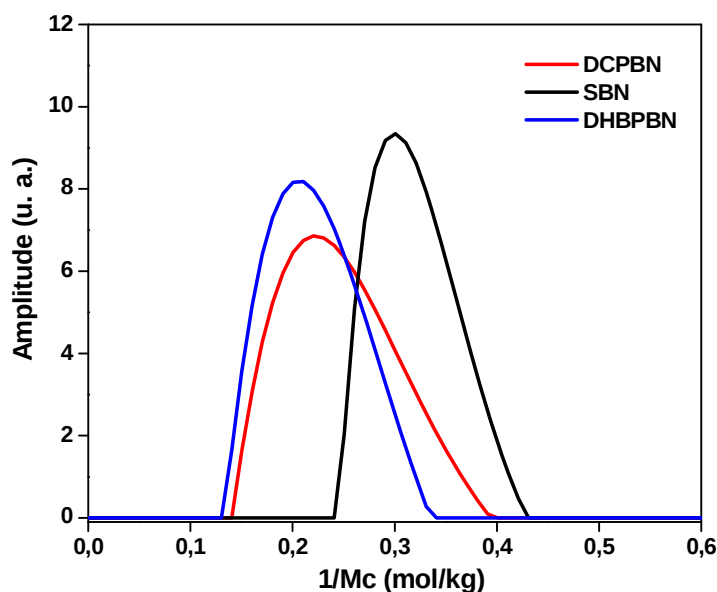


Figura 19 – Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compósitos sem resíduo de couro.

O grau de distribuição das ligações nos compósitos é verificada pela largura característica da curva, visto que o sistema de reticulação com enxofre apresenta mais uniformidade na distribuição se comparado com os sistemas de reticulação com peróxido.

A inserção de 40 phr de resíduo de couro mostra uma redução da densidade de ligação cruzadas mais acentuada para os compósitos reticulados com enxofre, quando comparada com a redução da densidade dos compostos reticulados com peróxidos, conforme mostra a Figura 20. Este resultado está de acordo com o obtido com a técnica de inchamento. A distribuição de densidade de ligações cruzadas mantém-se, ainda com um grau de homogeneidade melhor para os compósitos reticulados com enxofre que para os compósitos reticulados com peróxidos orgânicos.

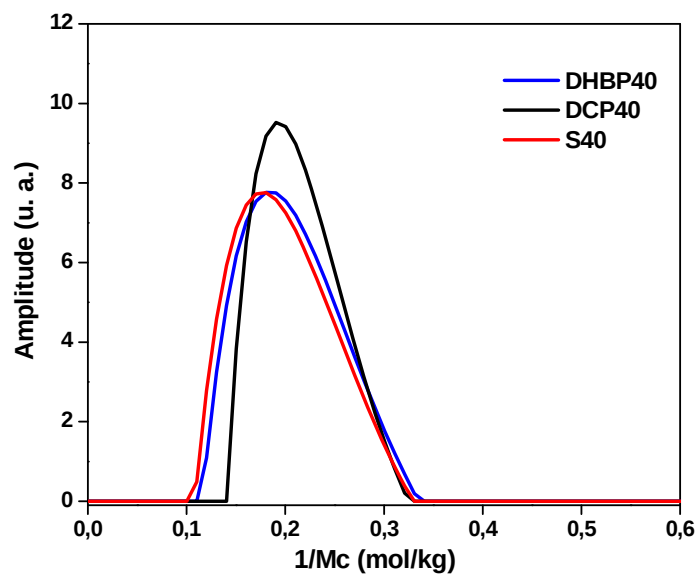


Figura 20 – Curvas de distribuição da densidade de ligações cruzadas nos compósitos com 40 phr de resíduo de couro.

Na Figura 21 são mostradas as distribuições de densidade de ligações cruzadas dos compósitos com 80 phr de couro. Pode-se verificar a redução mais pronunciada das densidades de ligação cruzadas para os compósitos reticulados com enxofre.

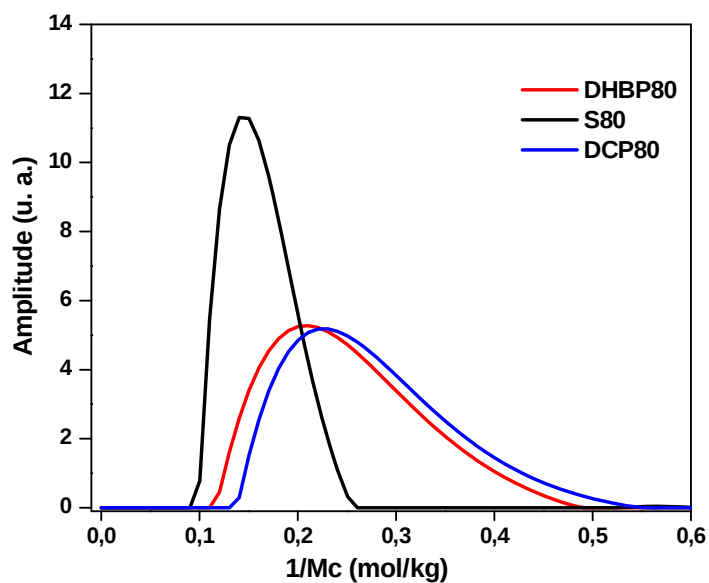


Figura 21 – Curvas de distribuição de densidade de ligações cruzadas nos compósitos com 80 phr de resíduo de couro.

Este comportamento indica que o resíduo de couro compromete mais a formação de ligações nos sistemas reticulados com enxofre que nos sistemas de peróxidos. Este fato pode estar relacionado com a natureza da ligação formada, pois para sistemas convencionais de reticulação com enxofre, há predominância de ligações cruzadas do tipo polissulfídicas que foram formadas a partir da decomposição dos agentes precursores no processo de vulcanização. A presença da carga que consome os aceleradores e dificuldade de dispersão dos reagentes no compósito podem contribuir para esta redução das ligações cruzadas. Este fato é evidenciado pela diminuição do valor ($1/M_c$) para os compósitos reticulados com enxofre.

3.1.4 – Energia de Ativação Aparente

Os valores das energias de ativação aparentes (E_a) apresentados na Figura 22 foram calculados através da Equação 2, cuja obtenção foi descrita no item 2.3.1.2

Conforme discutido no tópico anterior a presença do couro nos compósitos tem influência sobre sistema de reticulação, devido à dificuldade de dispersão dos aceleradores e dos peróxidos e deixa o meio ácido comprometendo a eficiência destes materiais na formação de ligações cruzadas.

Os valores da energia de ativação dependem da velocidade com que os materiais reagem entre si e formam as ligações cruzadas e também da quantidade das ligações formadas. A linearidade do processo acontece no intervalo em 25 e 45% do torque máximo, podendo assim, obter dados suficientes para calcular a E_a [82].

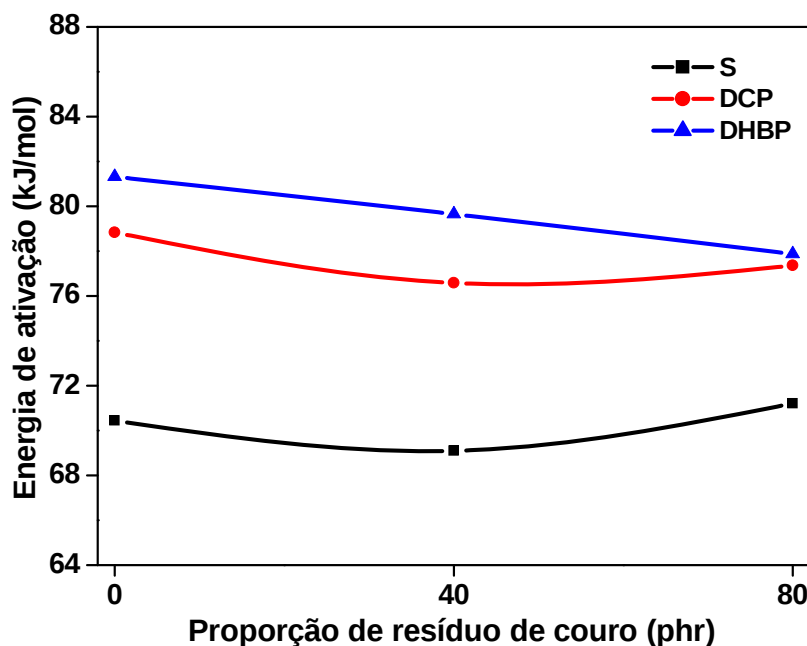


Figura 22 – Valores da energia de ativação aparente (E_a) dos compósitos com e sem resíduo de couro.

De acordo com a Figura 22, pode-se notar que a inserção de 40 phr de resíduo de couro nos compósitos reticulados com enxofre e com peróxidos diminui os valores da energia de ativação; este comportamento evidencia que a presença da carga nesta quantidade ativa o processo de reticulação, fazendo com que a formação da ligação aconteça mais rapidamente. Para esta quantidade de resíduo, há certa compensação entre perdas e ganhos, pois conforme verificadas pelas técnicas de inchamento, RMN e reometria, o resíduo de couro diminui a densidade de ligação cruzada presente no compósito, devido sua acidez, mas por outro lado, aumenta a rigidez do mesmo, ativando o processo. Neste caso, é possível verificar que devido a pouca quantidade de couro a processabilidade dos materiais presentes no composto não é tão comprometida.

Os compósitos contendo 80 phr de resíduo de couro apresentam comportamentos diferentes entre si. Para compósitos reticulados com DHBP, os valores da E_a decaíram, mostrando que a carga, embora diminua a densidade de ligações cruzadas,

conforme verificado nos ensaios de inchamento, também ativa o processo contribuindo no enrijecimento do compósito. Os compósitos reticulados com DCP e com enxofre apresentam aumento do valor da E_a quando comparados com os compósitos com 40 phr de resíduo. Este comportamento está relacionado com dificuldade de dispersão dos reagentes, dificultando que os mesmo reajam entre si, necessitando de mais energia para vulcanizar o compósito.

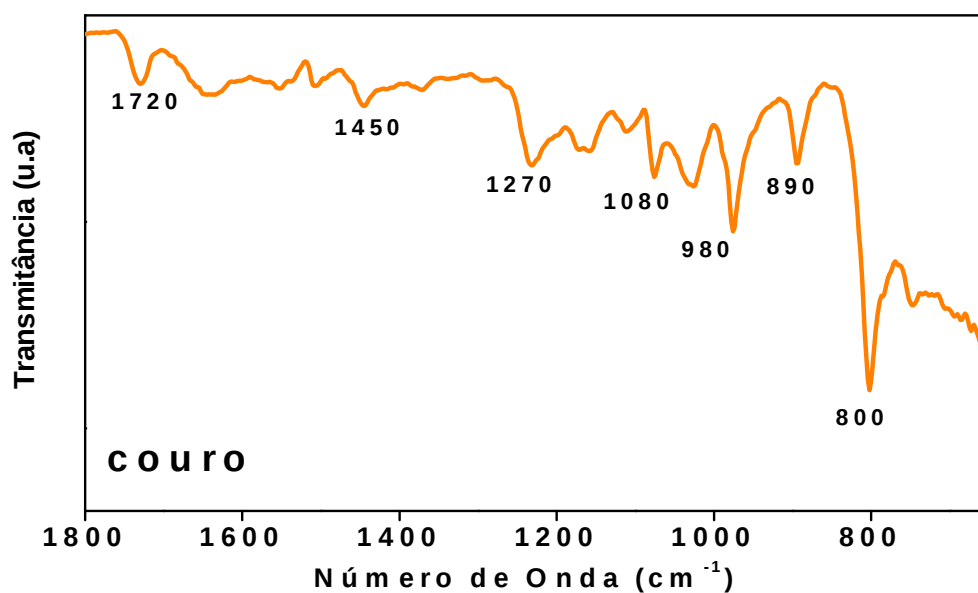
3.2 – Comportamentos Morfológico e Estrutural

Neste tópico serão mostrados os resultados nos estudos de interface e estrutural dos compósitos obtidos nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e na espectroscopia no infravermelho no modo ATR.

3.2.1 – Espectroscopia por FTIR no modo ATR

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi realizada no couro *wet-blue*, borracha natural reticulada com peróxidos e com enxofre.

O espectro do couro *wet-blue*, mostrado na Figura 23, apresenta bandas localizadas entre $720\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao modo vibracional de deformação angular assimétrica fora do plano do NH do grupo amina, a banda entre $890\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo vibracional de estiramento C=O presente nos lipídios da queratina, uma proteína fibrosa que fornece proteção à camada externa da pele bovina. A banda 1270 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C–O e a banda em 1450 cm^{-1} , refere-se a vibrações do tipo abano do grupo de metileno (CH_2). A banda em 1720 cm^{-1} refere-se ao estiramento C=O da amida I devida, todas dos grupos peptídicos [83,84].

Figura 23 – Espectro do Resíduo de couro *wet-blue*.

Para os compósitos sem resíduo de couro reticulados com peróxidos e enxofre os espectros são mostrados nas Figuras 24, os espectros dos compósitos com 40 e 80 phr de couro são mostrados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. A região de estudo dos espectros dos compósitos foi a mesma estudada para o couro, ou seja, entre 700 e 2000 cm^{-1} .

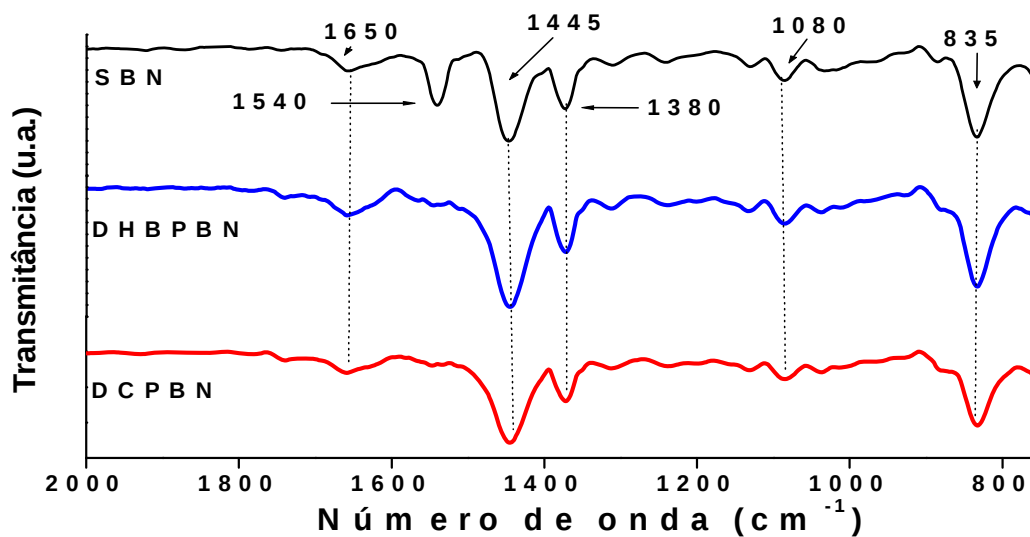


Figura 24– Espectros dos compósitos sem resíduo de couro.

A primeira banda em aproximadamente 835 cm^{-1} que é atribuída a vibrações de dobramento grupo CH. As bandas entre $950\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ são características dos grupos funcionais presentes na borracha, sendo que na região entre 950 a 1150 cm^{-1} atribui-se às vibrações de balanço do grupo CH_3 e os modos vibracionais de torção e abano que ocorrem entre $1150\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ [85].

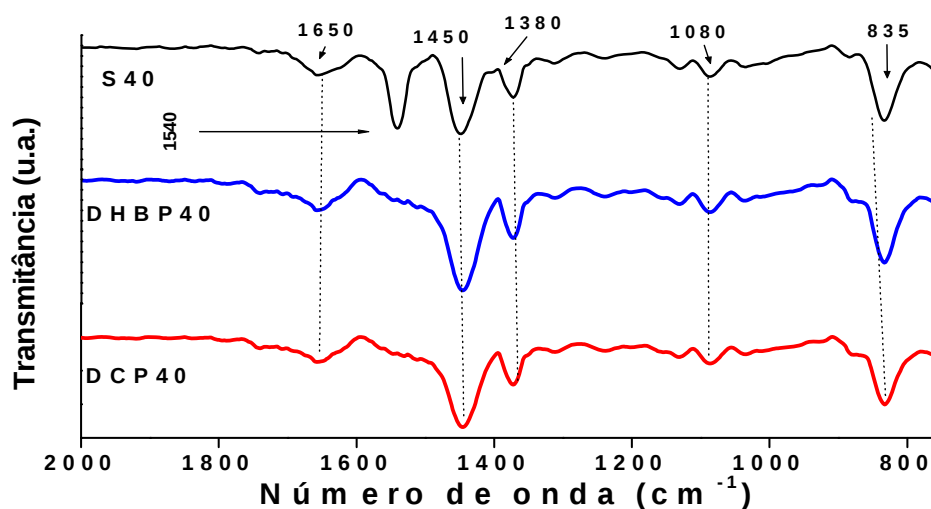


Figura 25 – Espectros dos compósitos com 40 phr de resíduo de couro.

As demais bandas descritas a seguir são as mesmas para todos os espectros de todos os compósitos, variando apenas em intensidade.

Para a banda em 1450 cm^{-1} atribui-se aos modos de deformação axial do CH_3 . Outra banda de forte intensidade ocorre em aproximadamente 1650 cm^{-1} e pode ser atribuída ao grupo das amidas primárias, formada por vibrações do tipo estiramento axial da ligação $\text{C}=\text{C}$.

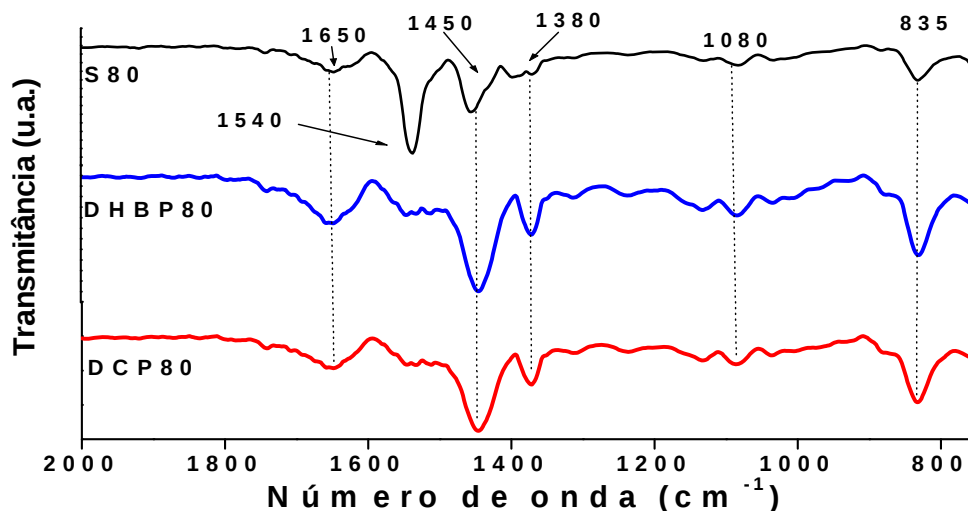


Figura 26 – Espectros dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro.

É possível observar que os espectros são semelhantes e apresentam bandas nos mesmos números de onda, exceto na região de 1540 cm^{-1} , pois esta banda refere-se oscilação de alongamento da dupla ligação conjugada ligada ao grupo metil, ou seja, esta estrutura é formada em sistemas convencionais quando o processo de vulcanização se encontra no processo de reversão [86,87,88].

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para conhecer a estrutura do couro e compreender sua distribuição e interação com a borracha foram feitas micrografias da superfície do couro e também das superfícies dos compósitos e nas regiões de criofraturas.

As micrografias das fibras de couro são mostradas na Figura 27a e b. Pode-se verificar que as fibras estão entrelaçadas com espaços vazios entre as mesmas, caracterizando um material de baixa densidade.

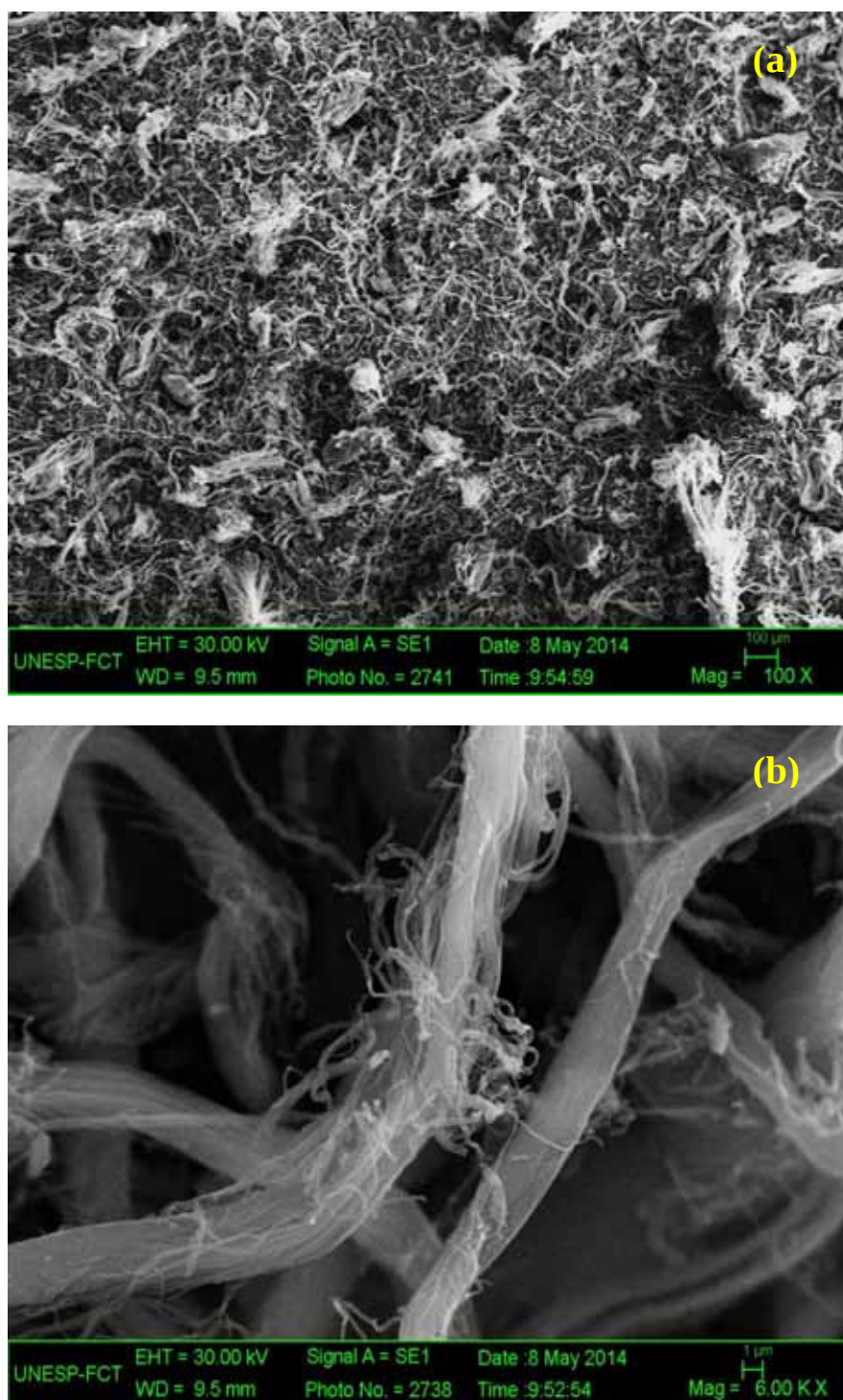
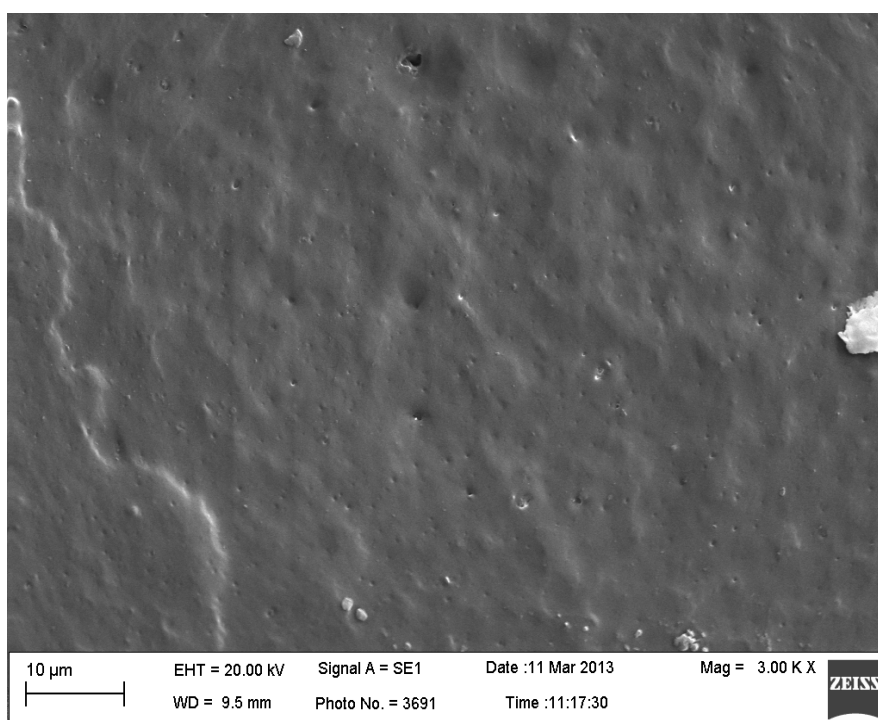


Figura 27 – Micrografias do resíduo de couro com aumentos de 100x (a) e 6000x (b).

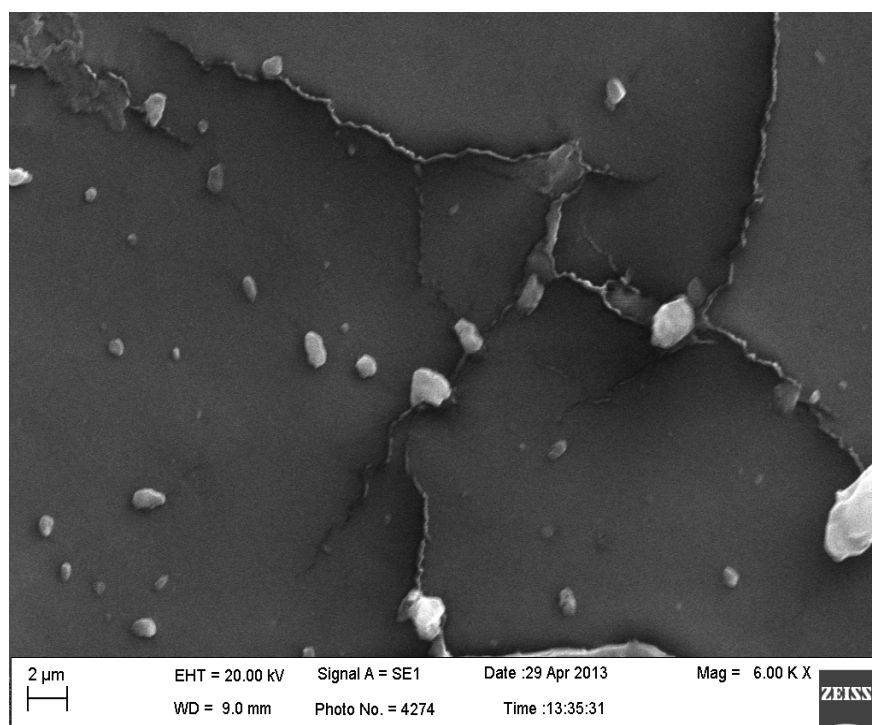
A fibra é formada por um grupo de várias fibrilas, este agrupamento é formado no processo de curtimento, melhorando no couro as propriedades mecânicas, deixando mais propícias para aplicação industrial.

Na produção de compósitos, a interação física da borracha com a fibra é melhorada devido à superfície da fibra ser irregular e apresentar fibrilas desgarradas do maço de fibras, ou seja, fibrilas não contínuas.

As Figuras 28.a, 29.a e 30.a mostram as imagens das superfícies e as Figuras 28.b, 29.b e 30.b mostram as imagens das criofraturas dos compósitos sem resíduo de couro. Como podemos observar nas imagens, as superfícies apresentam uma morfologia homogênea com a presença de pequenas partículas distribuídas pela superfície. Estas partículas são aditivos, como polietileno glicol 4000 utilizado na preparação do composto, que não reagiram com a borracha.



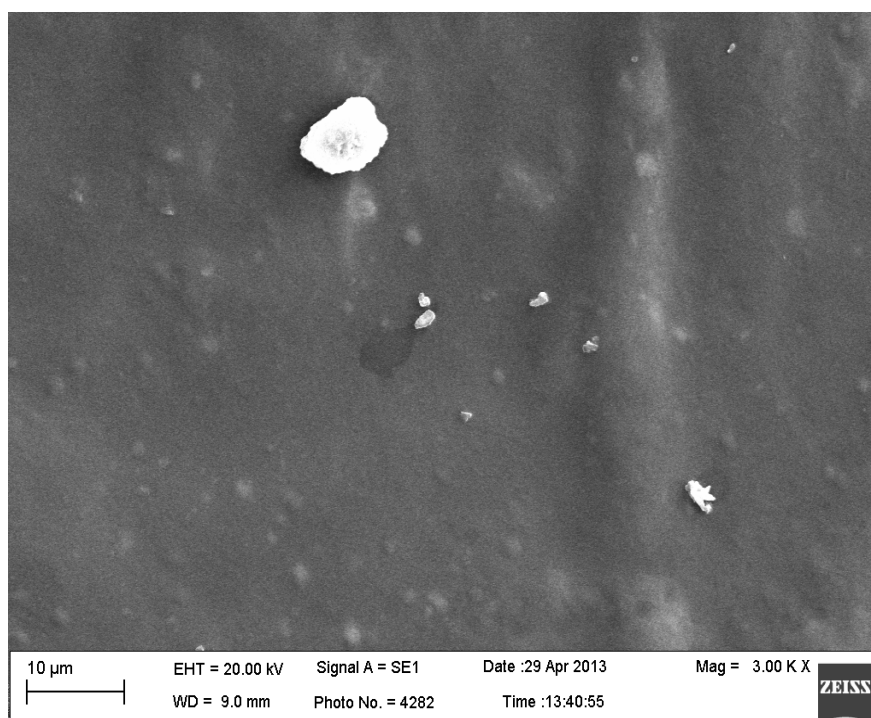
(28.a)



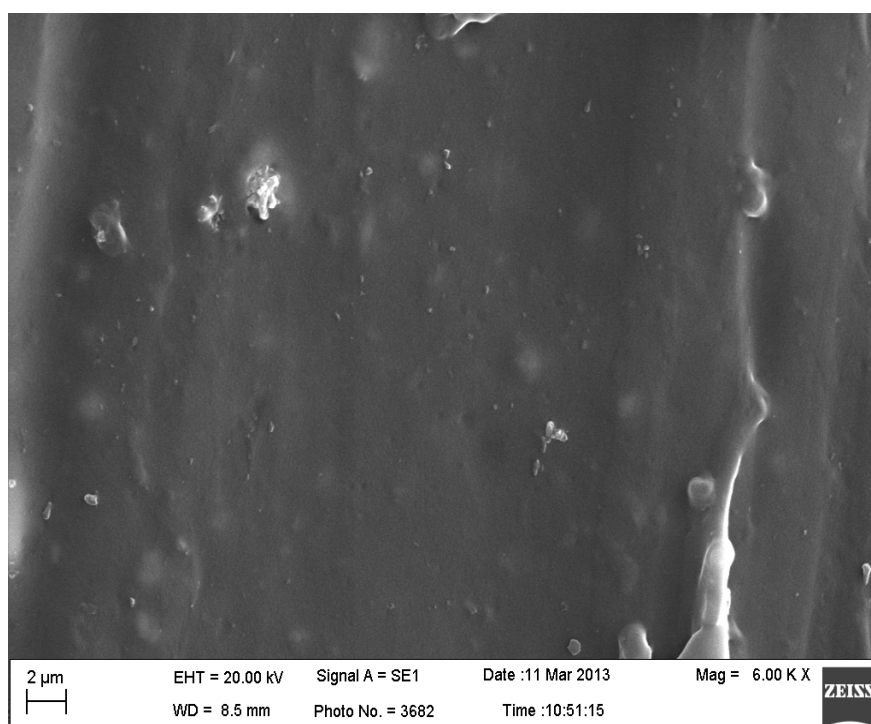
(28.b)

Figura 28 – Micrografias das superfícies (28.a) e das regiões crioaturadas (28.b) dos compósitos de borracha sem resíduo de couro reticulada com enxofre.

Nas imagens das superfícies fraturas podemos observar que no compósito reticulado com enxofre ocorra a presença de zonas com diferentes relevos e a presença de deformações plásticas, fato que não foi observado nos compósitos sem resíduo de couro reticulados com peróxidos orgânicos. Estas deformações se devem ao tipo de reticulação da matriz devido ao sistema de vulcanização que faz com que o material adquira mais plasticidade. As amostras reticuladas com peróxido apresentaram superfícies mais homogêneas, com poucas partículas de aditivos distribuídas pela superfície, bem como nas regiões de fratura, apontando um material com característica frágil devido à ausência de deformações plásticas [89].

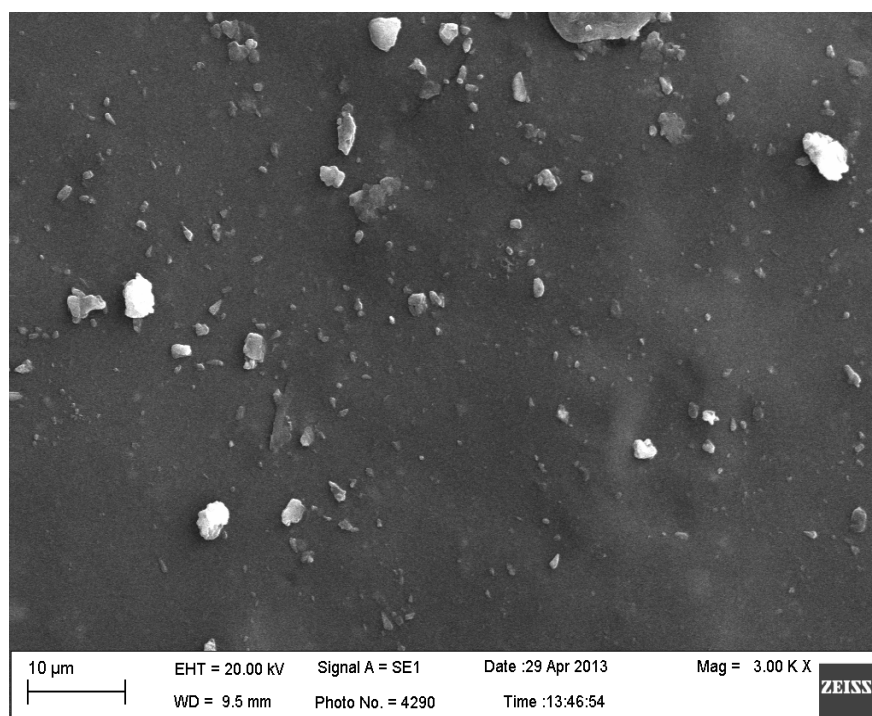


(29.a)

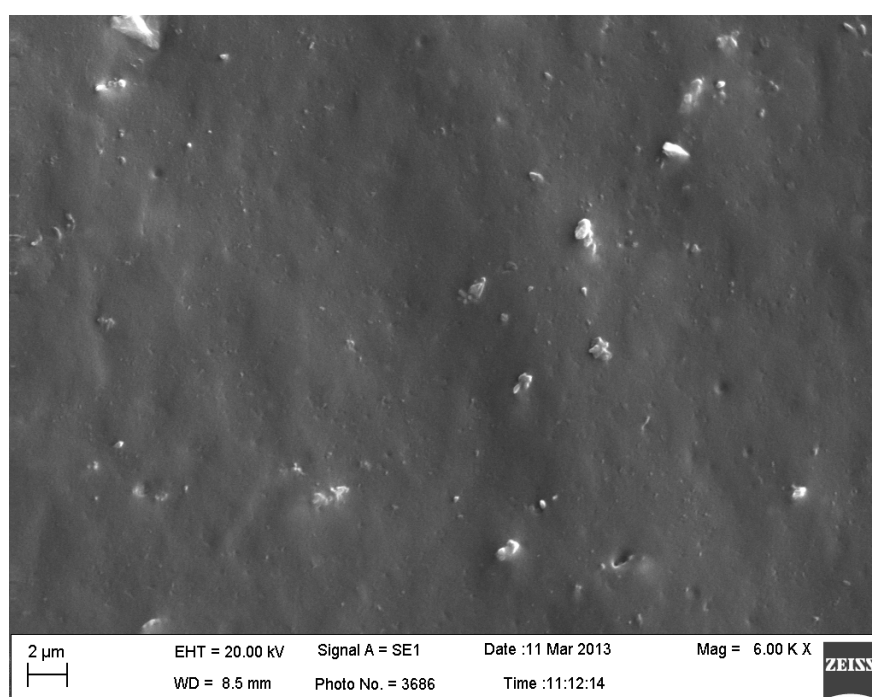


(29.b)

Figura 29 – Micrografias das superfícies (29.a) e das regiões criofraturadas (29.b) dos compósitos de borracha sem resíduo de couro reticulada com peróxido dicumila.



(30.a)

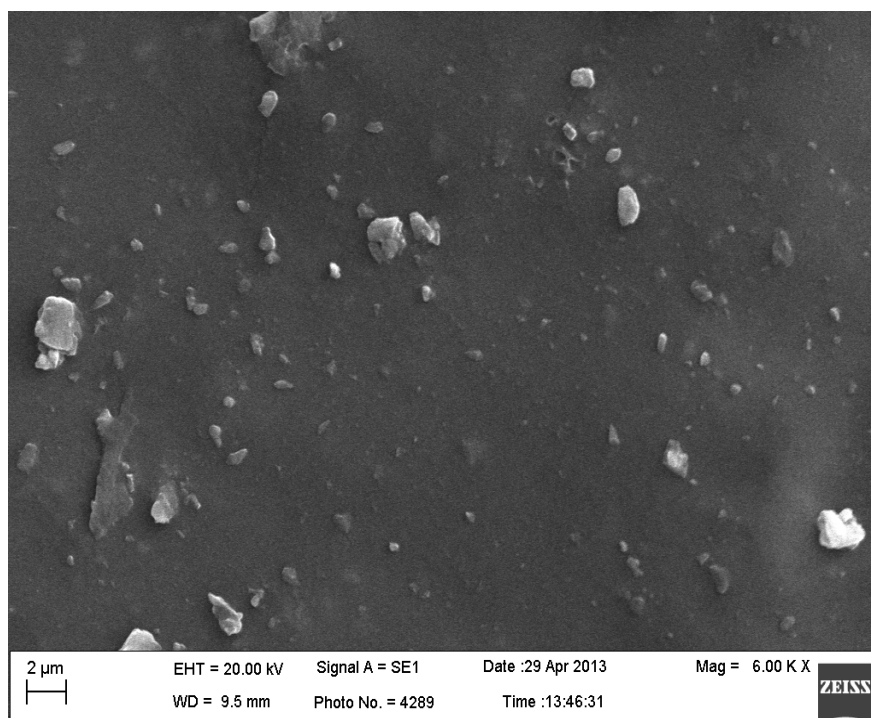


(30.b)

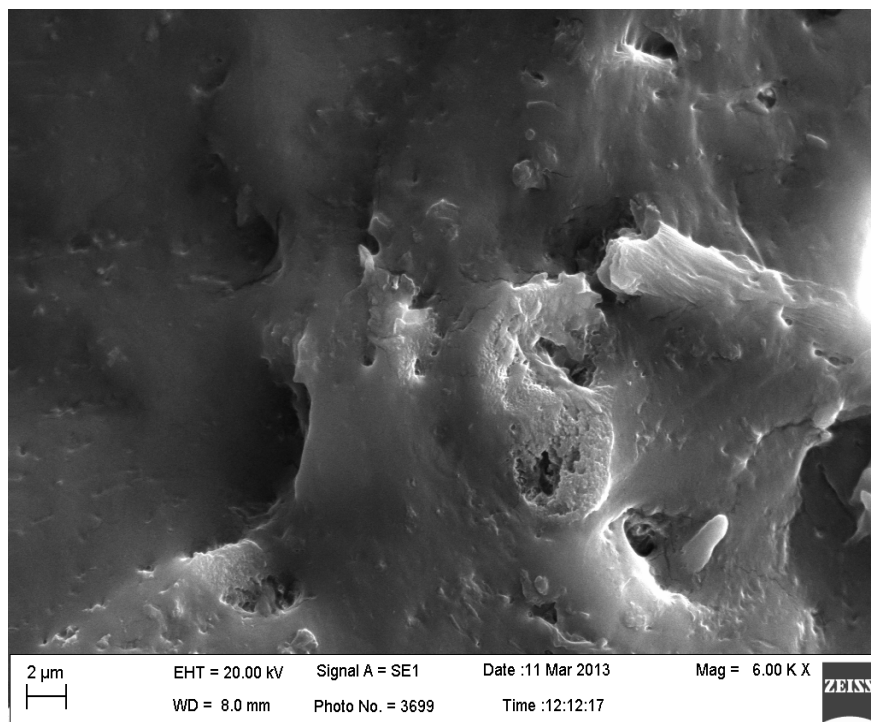
Figura 30 – Micrografias das superfícies (30.a) e das regiões criofraturadas (30.b) dos compósitos de borracha sem resíduo de couro reticulada com peróxido DHBP.

As Figuras 31.a, 32.a e 33.a mostram as imagens das superfícies e Figuras 31.b, 32.b e 33.b mostram as imagens das criofraturas dos compósitos com 40 phr de resíduo de couro e reticulados com peróxidos e enxofre. A presença da carga provoca a perda da homogeneidade da superfície do compósito reticulado enxofre, fato que não foi observado nos compósitos reticulados com peróxidos.

Nas regiões das fraturas, pode-se observar que a fibra está fortemente aderida a borracha e também possui certo grau de orientação, comprovando a existência de um alto grau de adesão interfacial entre a elas, esta característica evidencia o aumento na rigidez do matriz verificado.

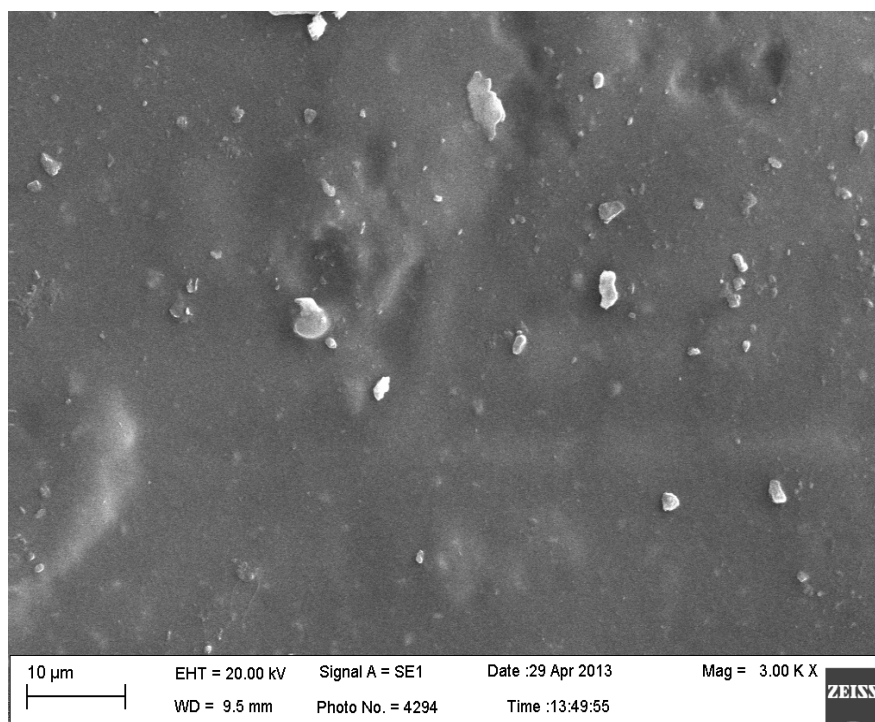


(31.a)

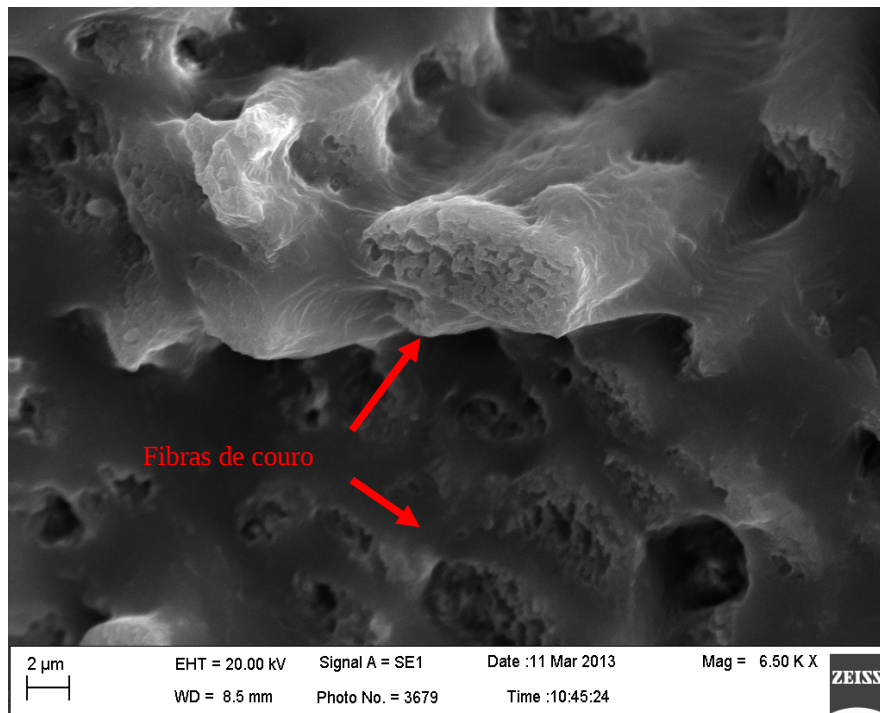


(31.b)

Figura 31 – Micrografias das superfícies (31.a) e das regiões criofraturadas (31.b) dos compósitos de borracha com 40 phr de resíduo de couro reticulada com enxofre.

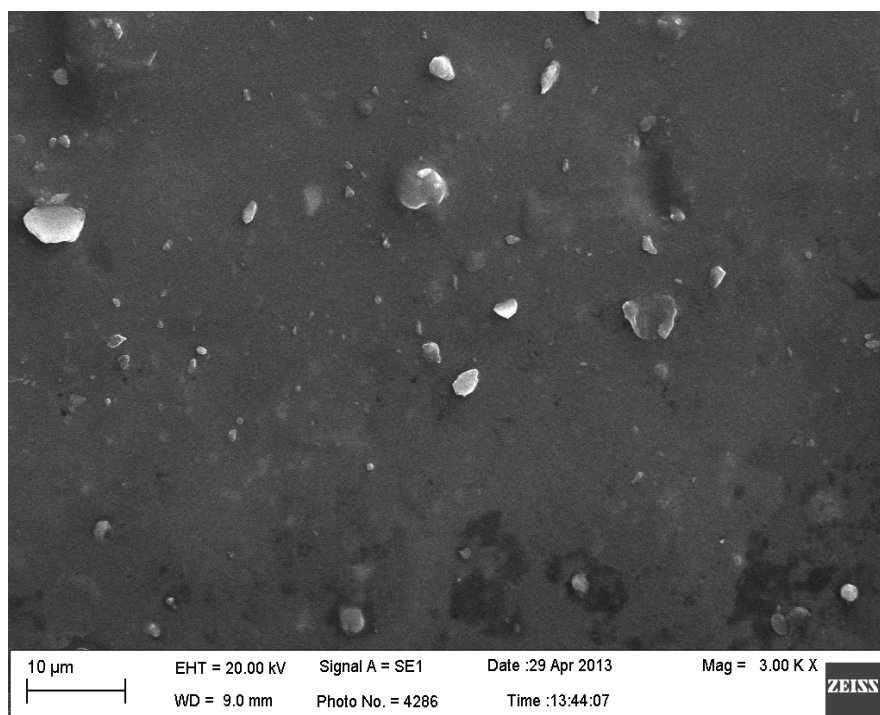


(32.a)

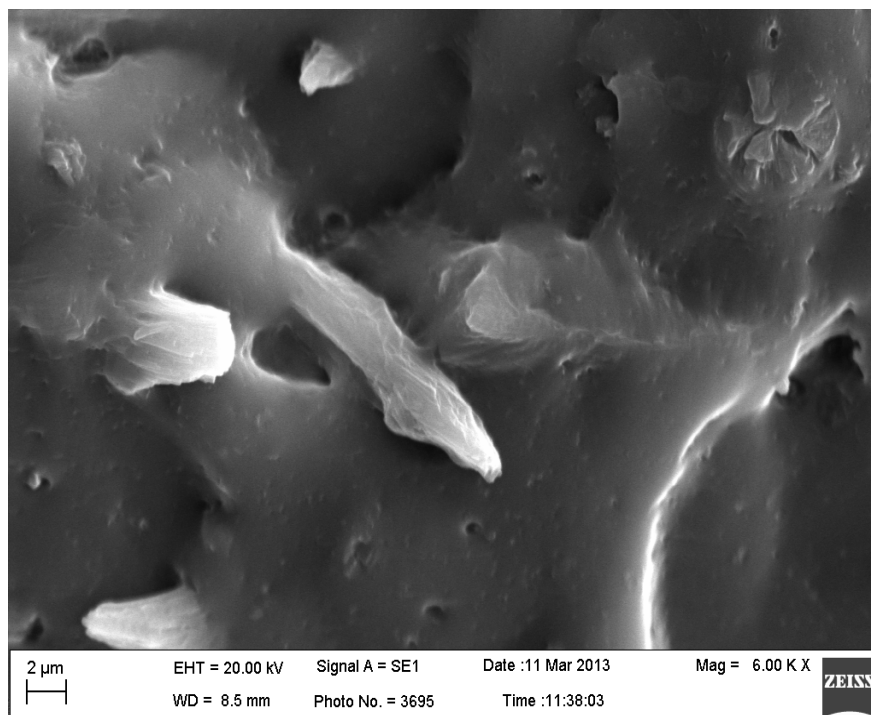


(32.b)

Figura 32 – Micrografias das superfícies (32.a) e das regiões criofraturadas (32.b) dos compósitos de borracha com 40 phr de resíduo de couro reticulada com peróxido dicumila.



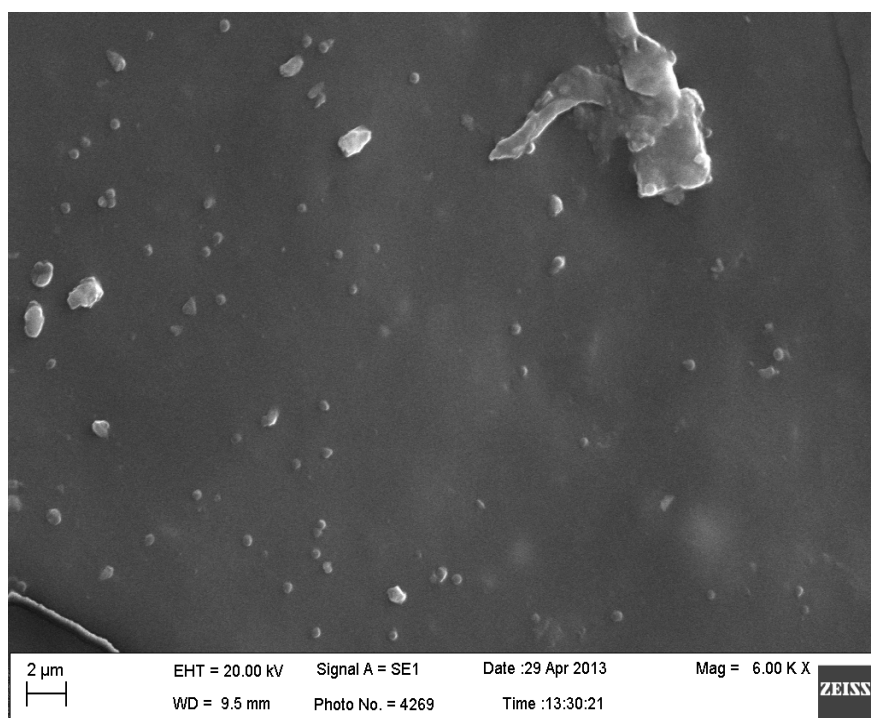
(33.a)



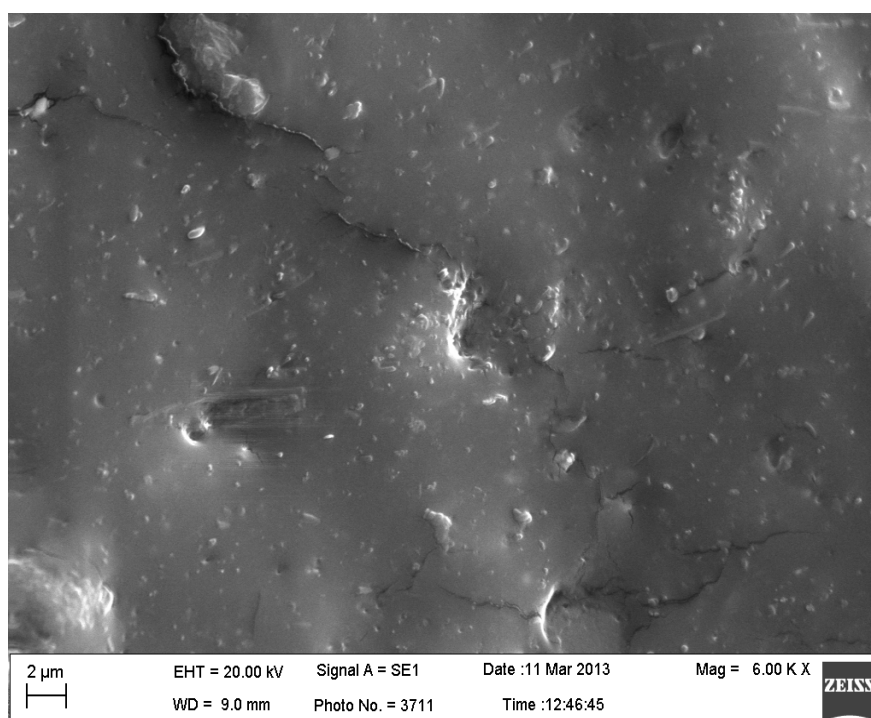
(33.b)

Figura 33 – Micrografias das superfícies (33.a) e das regiões criofraturadas dos compósitos (33.b) de borracha com 40 phr de resíduo de couro reticulada com DHBP.

Os compósitos obtidos pelos mesmos sistemas de reticulação, mas contendo 80 phr de resíduo de couro, (Figuras 34 a 36) apresentam superfície com boa homogeneidade, baixa rugosidade bem como fraturas sem muita exposição das fibras de couro. Esta baixa rugosidade superficial é característica de material do tipo frágil.

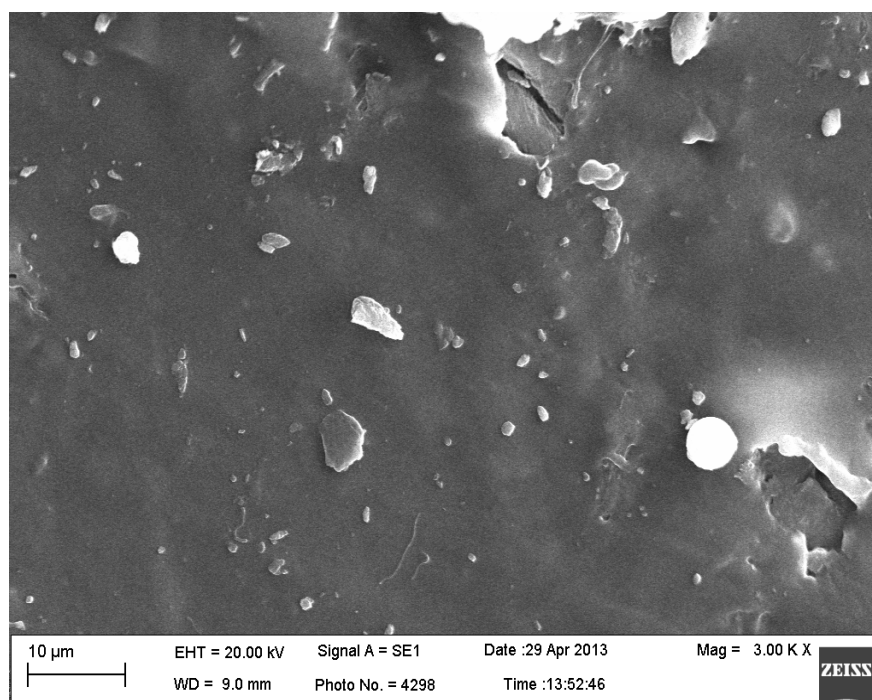


(34.a)

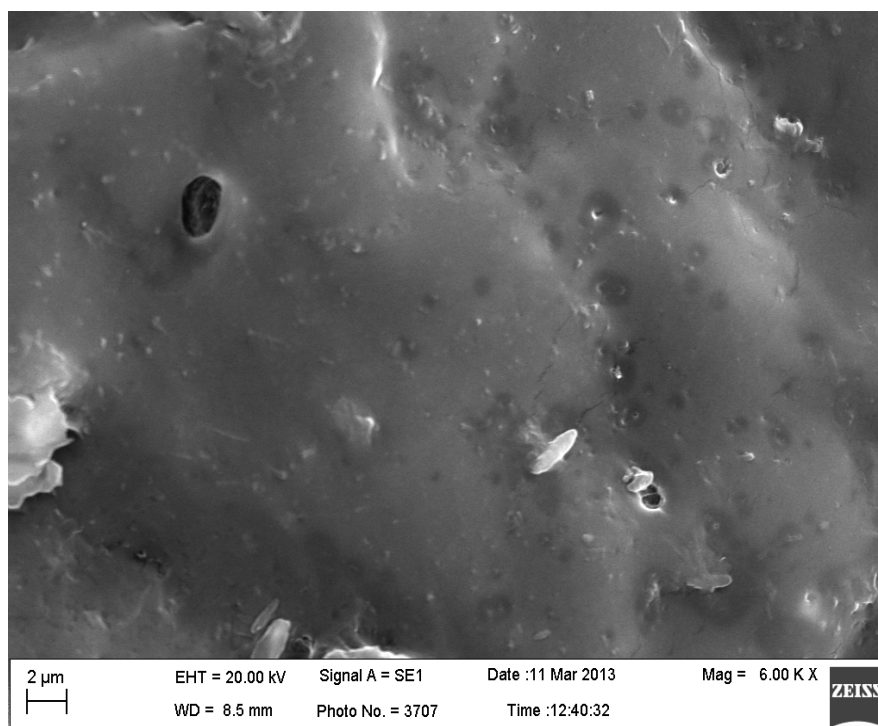


(34.b)

Figura 34 – Micrografias das superfícies (34.a) e das regiões criofraturadas dos compósitos (34.b) de borracha com 80 phr de resíduo de couro reticulada com enxofre.

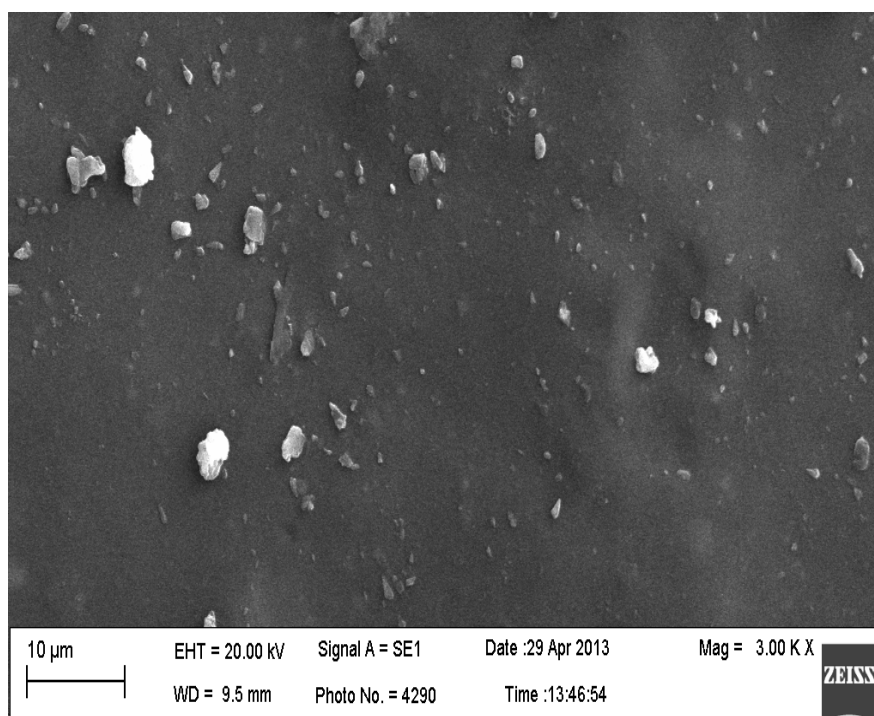


(35.a)

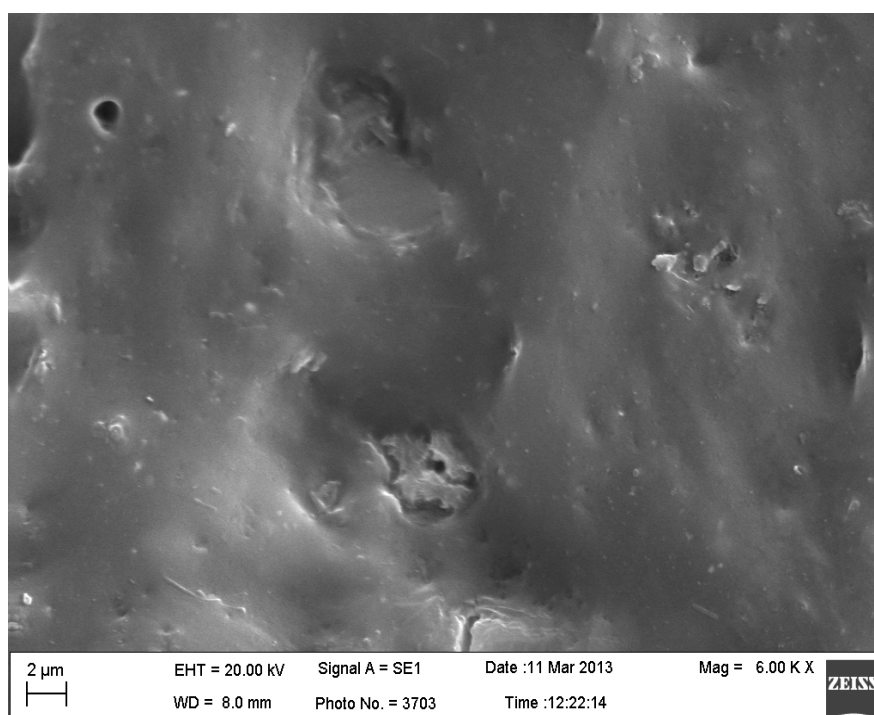


(35.b)

Figura 35 – Micrografias das superfícies (35.a) e das regiões criofraturadas dos compósitos (35.b) de borracha com 80 phr de resíduo de couro reticulada com peróxido dicumila.



(36.a)



(36.b)

Figura 36 – Micrografias das superfícies (36.a) e das regiões criofraturadas (36.b) dos compósitos de borracha com 80 phr de resíduo de couro reticulada peróxido DHBP.

Em todas as imagens da superfície pode-se verificar a boa dispersão do resíduo de couro, além da presença de partículas de aditivos. A boa dispersão da carga melhora as propriedades mecânicas dos compósitos, como os valores da tensão na ruptura. Este comportamento mostra que o resíduo pode atuar não apenas como uma carga de baixo custo para o compósito, mas também como uma carga de reforço.

3.3 – Comportamento Mecânico

3.3.1 – Dureza Shore A

Os valores da dureza dos compósitos foram determinados na escala Shore A. Estes valores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores da Dureza Shore A dos compósitos

Compósitos	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média
SBN	50	48	51	49 ± 2
DCPBN	49	50	50	49 ± 1
DHBPBN	52	50	53	51 ± 2
S40	60	61	60	60 ± 1
DCP40	61	62	64	62 ± 2
DHBP40	62	60	63	61 ± 2
S80	66	68	67	67 ± 1
DCP80	65	65	70	66 ± 3
DHBP80	68	68	65	67 ± 2

A dureza dos compósitos aumenta com a inserção do couro, estes resultados eram esperados, pois as fibras de couro são mais rígidas que a matriz. A elasticidade da borracha diminui conforme a interação matriz-carga. A maior quantidade de carga nos compósitos restringe a deformação da cadeia polimérica, deixando o compósito mais rígido, consequentemente mais duro. A vulcanização deixa o compósito mais elástico, a carga, como não interage quimicamente com matriz, apenas enrijece o compósito, por ser mais rígida que a matriz.

3.3.2 – Ensaio de Resistência a Tração

Na Figura 37 são apresentadas as curvas do ensaio de resistência à tração dos compósitos reticulados com peróxidos orgânicos e também com enxofre e ambos sem resíduo de couro. Pode-se notar que o compósito reticulado com enxofre apresenta os maiores valores para a deformação e também para tensão de ruptura. Esta resistência está associada à predominância de ligações covalentes de enxofre do tipo polissulfídicas, obtidas durante a vulcanização conforme o sistema convencional utilizado, e também aos enovelamentos característicos das cadeias da borracha natural. Estas ligações de enxofre podem ser formadas com até oito átomos de enxofre entre cada dois átomos de carbono de todas as cadeias principais, por isso essas ligações estão distantes da cadeia principal do elastômero, e quando submetidas à tensão, são capazes de recompor e se refazerem até que a tensão alcance a cadeia principal e os enovelamentos sejam desfeitos (esticados), chegando ao rompimento da estrutura do compósito [90].

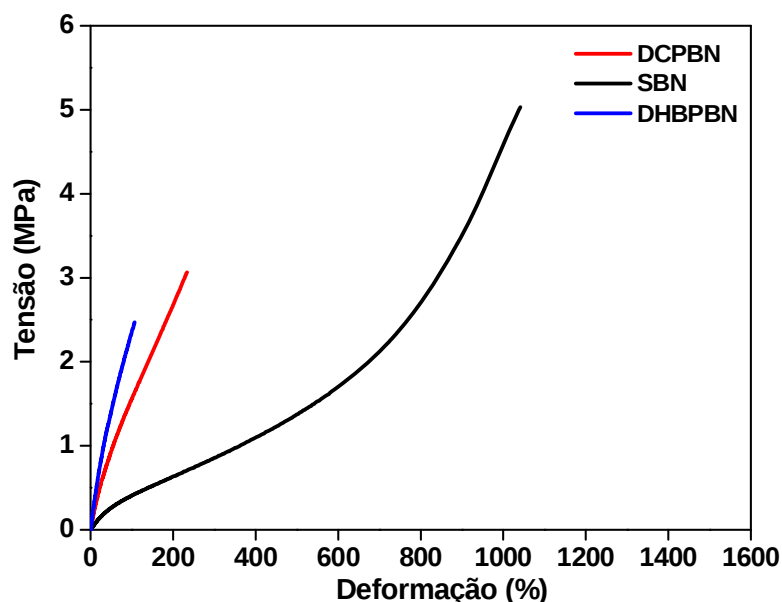


Figura 37 – Ensaio mecânico de resistência a tração dos compósitos sem resíduo de couro.

Este comportamento é evidenciado pelo perfil da curva em preto na Figura 37. Os compósitos reticulados com peróxidos apresentam comportamento de material rígido e com menores valores de deformação e tensão de ruptura. Este comportamento se deve a reticulação realizada pelos peróxidos, que formam ligações do tipo carbono-carbono entre as cadeias principais. Ao serem tracionados, os enovelamentos são desfeitos e as cadeias principais são submetidas à tensão até que ocorra a ruptura da estrutura do material, conforme ilustrado na Figura 37, pelos perfis das curvas em vermelho e azul.

Os compósitos contendo 40 phr de resíduo de couro são mostrados na Figura 38. Estes apresentam comportamento semelhante aos dos compósitos sem resíduo de couro. Nota-se, porém, a redução na deformação e um pequeno aumento na tensão de ruptura. Isto se deve ao fato de que a carga (resíduo de couro) aderiu fisicamente com a matriz polimérica, criando no compósito duas fases: a primeira fase matriz (borracha natural) e a segunda, fase particulada (resíduo de couro), pois devido ao tamanho da partícula de couro [91], ocorre reforço da matriz, tal fato é evidenciado na Figura 38.

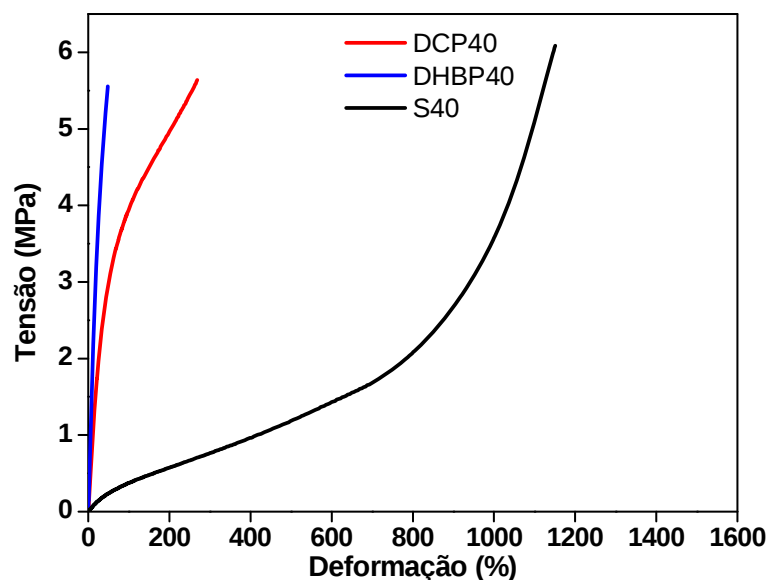


Figura 38 – Ensaio mecânico de resistência a tração dos compósitos com 40 phr de resíduo de couro.

Esta adesão interfacial entre carga e elastômero restringe o movimento da fase matriz e parte da tensão é transferida para o particulado, fazendo com que mais energia seja necessária para o rompimento do compósito [92]. A maior deformação e resistência à tensão foram verificadas para o compósito reticulado com enxofre [93]. O sistema de vulcanização e o tipo de ligação formada afetam diretamente as propriedades mecânicas dos compósitos, conforme já foi discutido.

Os compósitos reticulados com peróxido apresentaram comportamento semelhante ao dos compósitos sem resíduo de couro. A presença do resíduo aumentou a rigidez do material, diminuindo a deformação e aumentando os valores da tensão de ruptura. Este reforço se deve exclusivamente à adesão entre o resíduo de couro e a borracha, exigindo mais tensão para ruptura [94].

Na Figura 39 são mostradas as curvas do ensaio de resistência à tração dos compósitos contendo 80 phr de couro.

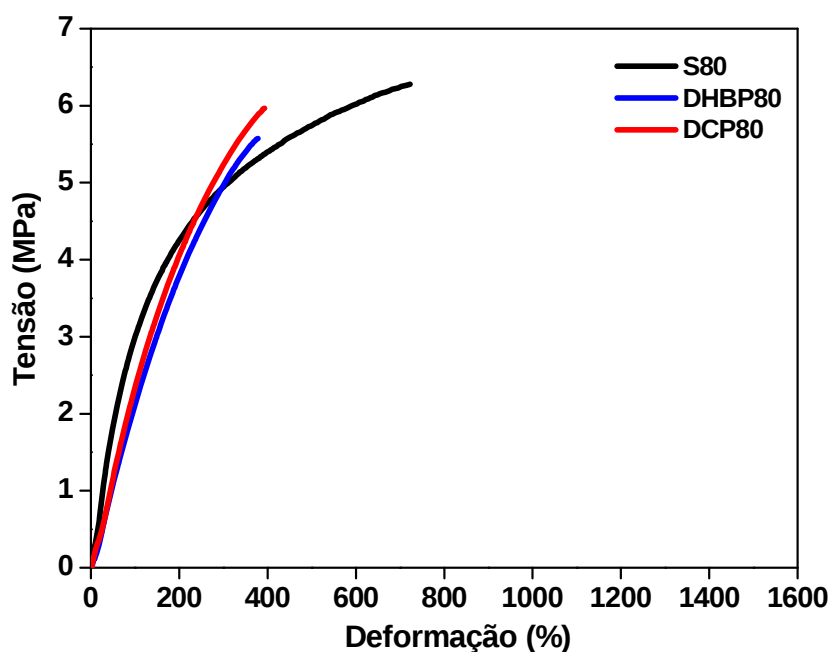


Figura 39 – Ensaio mecânico de resistência a tração dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro.

Pode-se notar o comportamento diferente em todos os compósitos se comparados àqueles com 40 phr de resíduo de couro. O aumento do resíduo contribuiu em todos os compósitos para a elevação da resistência a tração. Os compósitos reticulados com peróxidos apresentam redução na deformação. Este fato indica que esta quantidade de couro aumenta a adesão interfacial couro/borracha nos compósitos reticulados com peróxidos, reforçando a cadeia principal e reduzindo a capacidade de se deformar da matriz polimérica. Na Tabela 6 são mostrados os valores da deformação e da tensão de ruptura de todos os compósitos analisados nesta técnica.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de resistência a tração

Compósitos	Deformação (%)	Tensão (MPa)
SBN	1045,0±60	5,10±0,25
DCPBN	230,0±25	3,10±0,36
DHBPBN	110,0±45	2,50±0,20
S40	1150,0±78	6,10±0,25
DCP40	267,0±42	5,60±0,31
DHBP40	50,0±15	5,50±0,29
S80	725,0±84	6,30±0,25
DCP80	380,0±35	6,00±0,50
DHBP80	395,0±25	5,60±0,40

Conforme mostra a Tabela 6, a inserção de resíduo de couro reforça a resistência à tração dos compósitos, fato que está relacionado com dispersão do couro na borracha bem como a quantidade inserida. Para quantidades acima de 80 phr, o compósito perde flexibilidade e também propriedade mecânica, isto está relacionada à saturação da matriz pelo couro, indicando que 80 phr de resíduo é um valor ótimo de carga a ser inserido, motivo pelo qual estes valores não foram apresentados.

3.3.3 – Ensaio de Resistência à Abrasão e Envelhecimento Acelerado

Foram realizados ensaios de resistência à abrasão, segundo norma ASTM D5963, com o objetivo de investigar a perda de volume dos compósitos quando submetidos ao desgaste por atrito em uma superfície altamente abrasiva.

Na Figura 40 são comparados os resultados de perda de volume em função da quantidade de resíduo de couro (carga) presente nos compósitos.

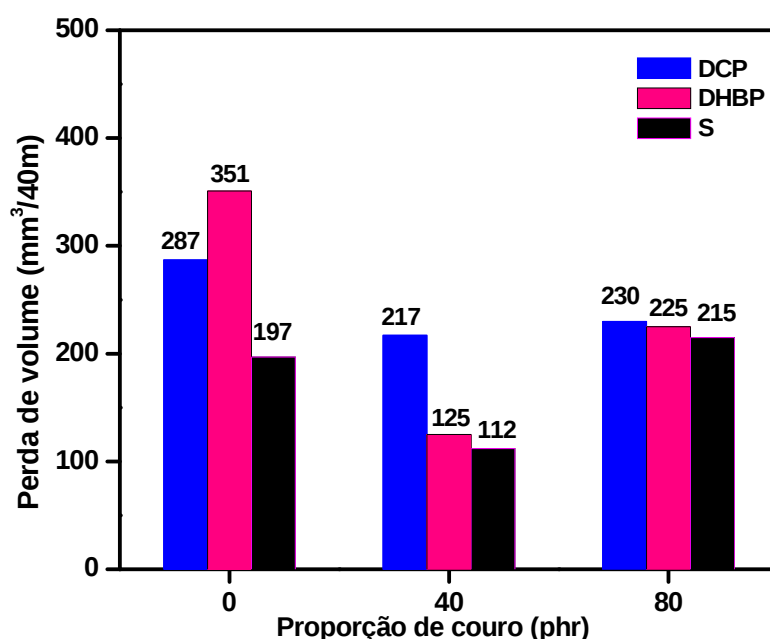


Figura 40– Perda de massa por abrasão dos compósitos em função da quantidade de couro.

Pode-se observar que a variação da carga nos compósitos apresenta dois comportamentos distintos: com 40 phr de carga ocorre redução na perda de volume, e com 80 phr, os compósitos sofrem aumento na perda do volume. Tais comportamentos são atribuídos à dispersão da carga na matriz polimérica e também ao tipo de reticulação a qual os compósitos foram submetidos [95].

A melhor dispersão de carga ocorre nos compósitos com 40 phr de couro, pois os mesmos apresentaram maior resistência à abrasão. Esta boa dispersão contribui para o

aumento na rigidez da matriz sem comprometer a elasticidade do compósito, e a superfície que sofrerá abrasão terá poucas irregularidades causadas pela carga. A combinação destes fatores aumenta a resistência à abrasão [96].

Os compósitos sem carga apresentam as maiores perdas de volume se comparados aos demais com carga, este fato evidencia o reforço provocado nos compósitos pela boa dispersão da carga. Nos compósitos com 80 phr de couro, as interações carga-carga são maiores devido a grande quantidade desse material. Estas interações criam aglomerados, provocando irregularidades superficiais e também internas nos compósitos, aumentam a rigidez e reduzem o caráter elástico da matriz, estas variações estruturais e físicas comprometem a resistência à abrasão dos compósitos.

Compósitos reticulados com enxofre, em um sistema convencional de vulcanização, apresentam ligações cruzadas mais longas e compostas por polissulfetos entre dois átomos de carbonos ($C-S_x-C$, com $x \geq 3$); esse tipo de reticulação aumenta a elasticidade da matriz polimérica devido ao fato que o esforço é primeiramente transmitido para as ligações cruzadas em torno da cadeia principal, e após seu rompimento, este esforço é transmitido mecanicamente para a cadeia principal, tornando o compósito mais resistente ao desgaste por atrito [96], justificando os menores valores de perda de volume por atrito para compósitos reticulados com enxofre com os mesmos valores de carga inserida.

Na Figura 41 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à abrasão comparando as perdas por desgaste de acordo com os agentes de reticulação utilizados na produção dos compósitos.

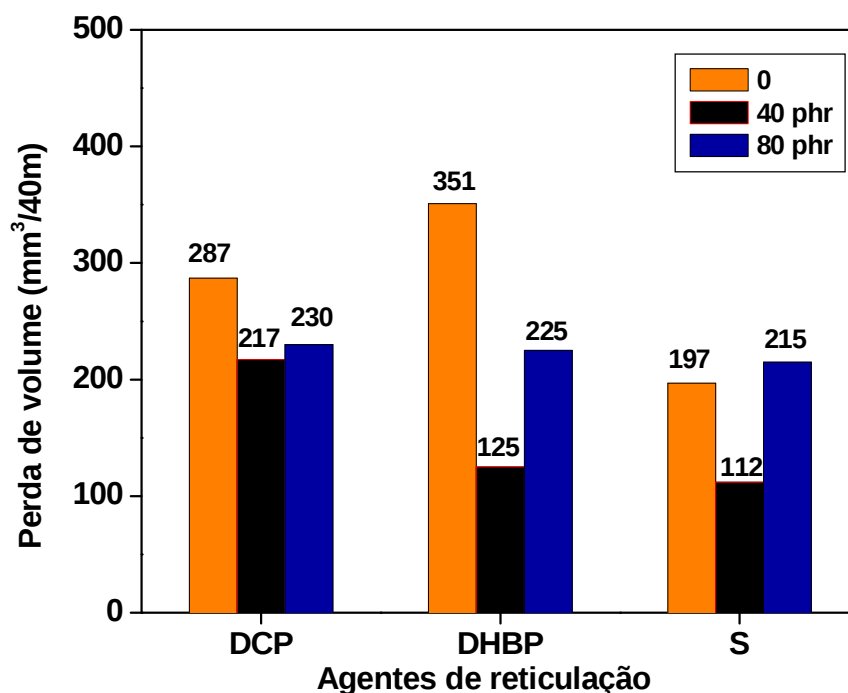


Figura 41 – Perda de massa por abrasão dos compósitos em função do sistema de cura.

Os compósitos reticulados com peróxido apresentam as maiores perdas de volume se comparados aos compósitos reticulados com enxofre. A reticulação com peróxidos forma ligações do tipo carbono-carbono (C-C). Estas ligações apresentam baixa propriedade mecânica, por serem ligações curtas, e todo esforço mecânico a que o compósito é submetido, é transmitido diretamente à cadeia principal, apresentando assim alta rigidez e pouca elasticidade, comportamento diferente daquele apresentado pelo sistema de cura com enxofre.

Na Figura 42 são apresentados os resultados dos ensaios de perda de volume por abrasão para os compósitos envelhecidos em estufa durante 72 horas a 70°C, conforme norma ASTM D 573.

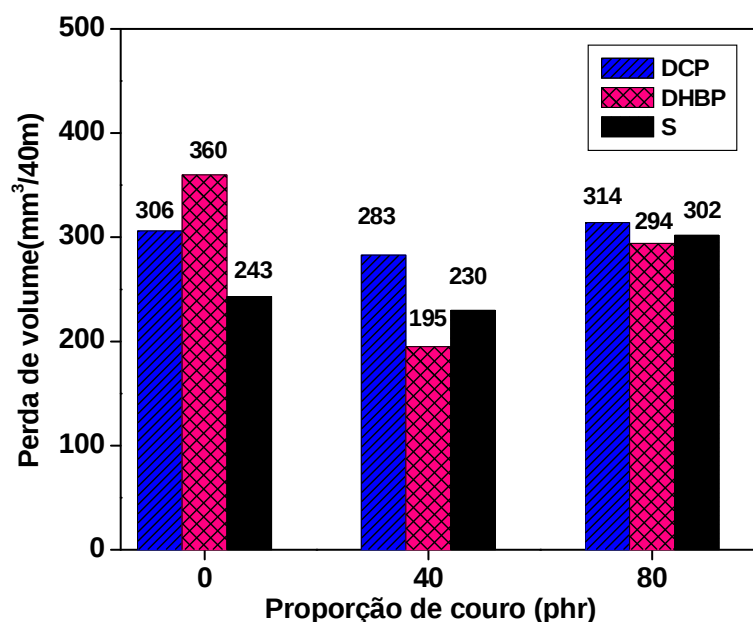


Figura 42 – Perda de massa por abrasão dos compósitos em função do sistema de cura.

Os valores mostrados ilustram a comparação entre os compósitos envelhecidos, considerando apenas a quantidade de carga inserida. Todos os compósitos apresentam perdas de volume superiores às perdas obtidas antes do envelhecimento. Os compósitos com 40 phr de couro continuam com estas propriedades superiores aos das demais amostras com outros valores de carga inserida. A boa dispersão colaborou para perdas menores de volume, mesmo depois do envelhecimento.

Para os compósitos sem carga, as perdas após o envelhecimento são inferiores se comparadas com os compósitos com 80 phr; tal fato evidencia a ação prejudicial à resistência ao desgaste que a interação carga–carga provoca devido à formação de aglomerados e também defeitos superficiais presentes nos compósitos [97].

Na Tabela 7 são apresentados os valores das perdas de volume antes e após envelhecimento e os percentuais de perda de propriedade mecânica devido ao envelhecimento. Comparando os sistemas de reticulação utilizados na produção dos compósitos, os menores percentuais foram para os compósitos reticulados com peróxidos.

Tabela 7 – Percentuais relativos de perda de propriedade mecânica por envelhecimento acelerado.

Materiais	Quantidade de resíduo de couro	Perda de volume antes do envelhecimento (mm³/40m)	Perda de volume depois do envelhecimento (mm³/40m)	Perda relativa (%)
Reticulados com DCP	0,00	287,54 ± 48,81	306,86 ± 68,11	6,30
	40,00	217,54 ± 10,16	283,19 ± 68,99	23,18
	80,00	230,72 ± 66,68	314,32 ± 49,38	26,60
Reticulados com DHBP	0,00	351,51 ± 83,34	360,11 ± 67,26	2,39
	40,00	125,01 ± 29,30	195,61 ± 21,27	36,09
	80,00	225,73 ± 40,27	294,92 ± 20,61	23,46
Reticulados com enxofre (S)	0,00	197,21 ± 46,82	243,12 ± 51,03	18,88
	40,00	112,73 ± 24,01	230,95 ± 60,32	51,19
	80,00	215,66 ± 52,66	302,17 ± 7,78	28,63

Este comportamento ocorre devido ao tipo de ligação formada na reticulação. Peróxidos formam ligações carbono-carbono, que são mais resistentes às degradações térmicas, por serem curtas [98]. As ligações formadas nos compósitos reticulados com enxofre no sistema convencional são predominantemente polissulfídicas, e pouco resistentes a degradação por calor devido ao seu comprimento e a capacidade de cisão e reticulação formando ligação mais curta, porém reduzindo as propriedades mecânicas.

3.4 – Comportamento Térmico

3.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nesta seção serão mostrados os resultados de DSC para o resíduo de couro, para os compósitos reticulados com enxofre, peróxido dicumila (DCP) e peróxido 2,5-Dimetil Hexano 2,5-Di Terc Butil (DHBP) com varias proporções de resíduo de couro.

Na Figura 43 é mostrada a curva de DSC do resíduo de couro, esta curva apresenta dois picos endotérmicos. O primeiro em torno de 85 °C que está associado ao processo de desnaturação do colágeno. Neste processo, são rompidas as ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura do colágeno. Este hidrogênio é liberado na forma de água, em função disso, a estrutura do colágeno é rearranjada de forma aleatória, ocorrendo um encurtamento linear e superficial da peça de couro, também conhecida como retração do couro [99].

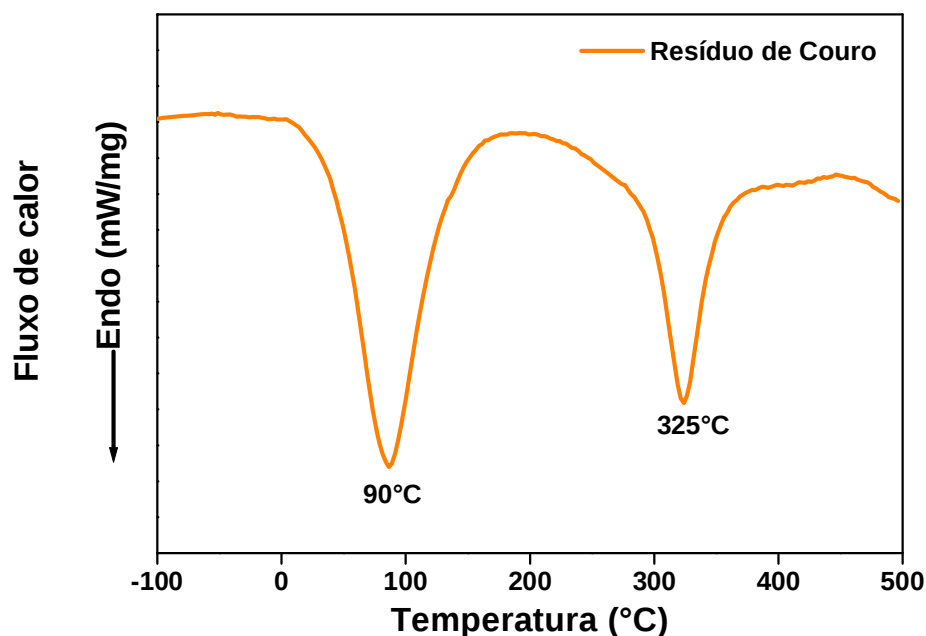


Figura 43 – Curva de DSC do resíduo de couro.

A temperatura de desnaturação depende da rede de reticulação formada pelo cromo na estrutura do colágeno, além de fatores de natureza biológica como a espécie animal, região do corpo onde foi retirada a amostra de couro, condições climática em que o animal foi criado [100]. Um segundo pico endotérmico é mostrado em 323 °C, que está associado com a degradação da estrutura do couro, predominantemente composta por colágeno [101].

A Figura 44 mostra os resultados obtidos para os compostos sem resíduo de couro. Nas curvas de DSC, os três compósitos apresentam transição vítrea (T_g) em torno de -60 °C, como pode ser verificada pelo desnível observado na linha de base destas curvas. Esta faixa de temperatura está de acordo com valores encontrados na literatura para borracha natural reticulada [102,103].

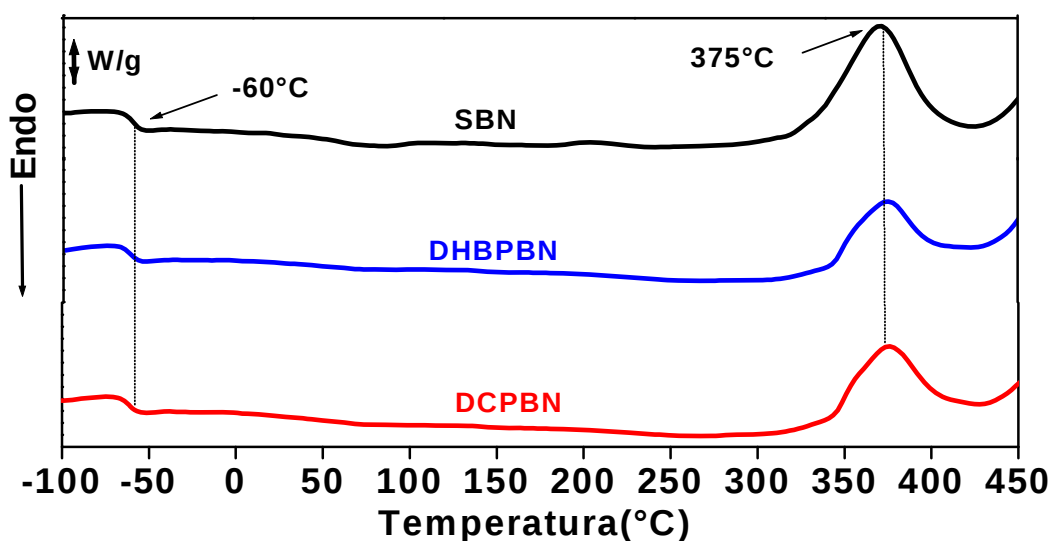


Figura 44 – Curvas de DSC da borracha natural reticulada com peróxidos e enxofre.

Uma reação exotérmica ocorre em 375 °C, associada o processo de degradação da cadeia polimérica da borracha natural.

Os compósitos contendo 40 phr de resíduo de couro apresentam transição vítrea (T_g) na temperatura de -60 °C, conforme Figura 45. Um pico endotérmico em torno de 100 °C está associado ao processo de desnaturação do couro [104], que ocorre com a saída de

água, presa na estrutura do colágeno. Entre 300 e 320 °C ocorre a degradação do colágeno em todos os compósitos [105]. Entre 360 e 380 °C, a matriz polimérica (borracha natural) sofre degradação, conforme verificado num pico exotérmico em 375 °C.

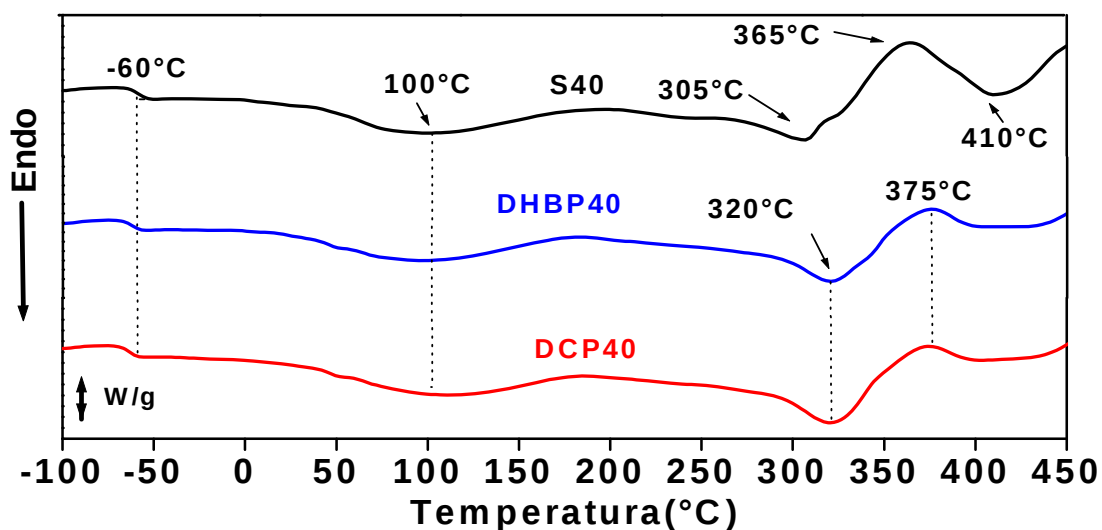


Figura 45 — Curvas de DSC dos compósitos com 40 phr reticulados com peróxidos e enxofre.

Na Figura 46 pode-se observar a transição vítrea em -60 °C para todos os compósitos contendo 80 phr de resíduo de couro.

O aumento desse resíduo acarreta no aumento da temperatura de desnaturação do colágeno, pois há mais água saindo do compósito, conforme mostrado pelo pico endotérmico em 100 °C.

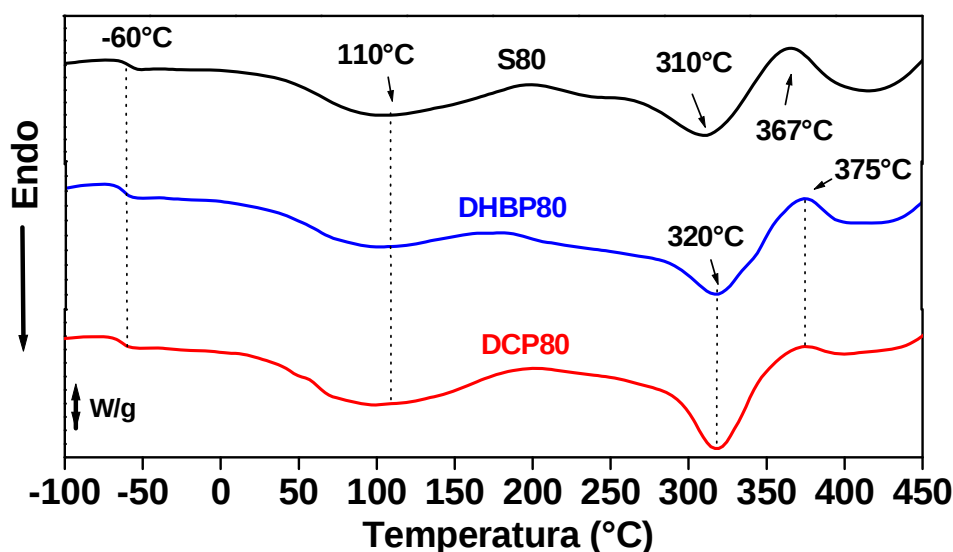


Figura 46 – Curvas de DSC compósitos com 80 phr de couro reticulados com peróxidos e enxofre.

Nos compósitos com 80 phr de couro as reações endotérmicas, em temperaturas entre 300 e 330 °C estão mais acentuados, fato que está relacionado à quantidade de couro inserida no material e ao aumento da energia absorvida nesta reação endotérmica necessária para a degradação do colágeno presente no resíduo de couro nestes compósitos.

Para temperaturas acima de 365 °C, são verificados picos exotérmicos em todas as curvas dos compósitos, esta reação está associada à degradação do isopreno.

3.4.2 – Análise Dinâmica Mecânico (DMA)

A análise de DMA foi realizada para investigar as propriedades dos compósitos quando submetidos a uma tensão periódica com frequência e temperaturas controladas.

Os valores dos módulos de armazenamento são mostrados na Figura 47. A rigidez do compósito provocada pelo processo de vulcanização e também a presença do resíduo de couro são os fatores elevam os valores do módulo de armazenamento. Para a mesma quantidade de resíduo, os valores do módulo de armazenamento são maiores para

sistemas reticulados com enxofre. Este comportamento se deve à ligação cruzada formada, que é do tipo polissulfídica, fazendo com que o material armazene mais de energia. Para os compósitos reticulados com peróxido orgânicos e com a mesma quantidade de couro, os valores são sempre inferiores aos reticulados com enxofre, isto se deve à ligação cruzada formada neste compósito ser do tipo carbono-carbono e ter propriedade mecânica inferior. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de dureza Shore A, reometria (torque máximo) e resistência à tração.

Todos os compósitos sofrem redução abrupta nos valores dos módulos de armazenamento devido à temperatura de transição vítrea da matriz que ocorre a partir de -60 °C. Este comportamento mostra que a interação carga matriz é de natureza física.

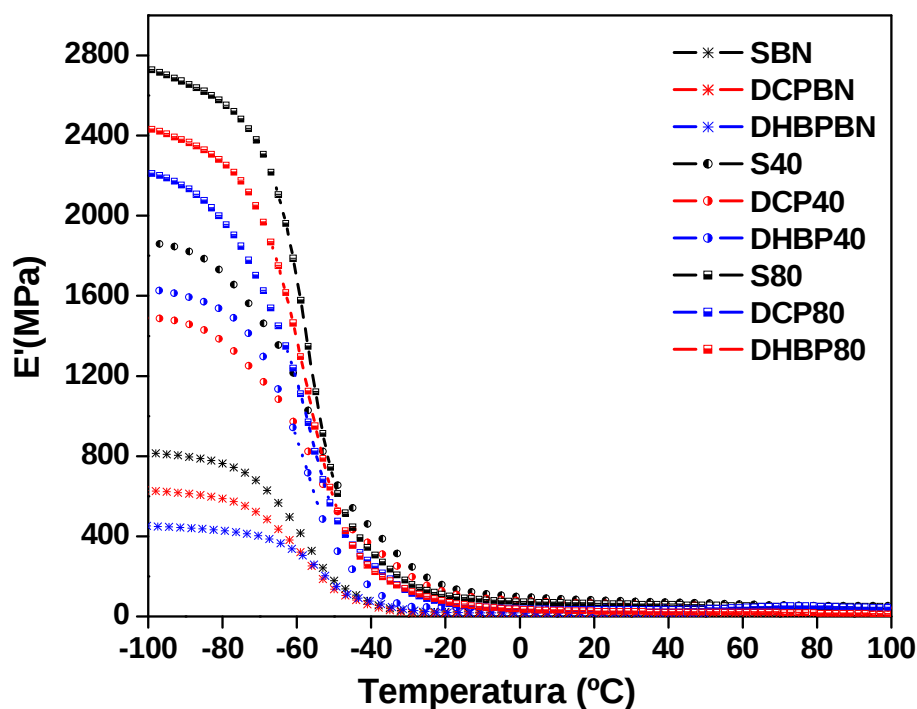


Figura 47 – Curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos.

Na Figura 48 são apresentadas as curvas de $\text{Tan } \delta$ dos compósitos de borracha natural sem e com resíduo de couro, reticulado com peróxidos orgânicos e também com enxofre.

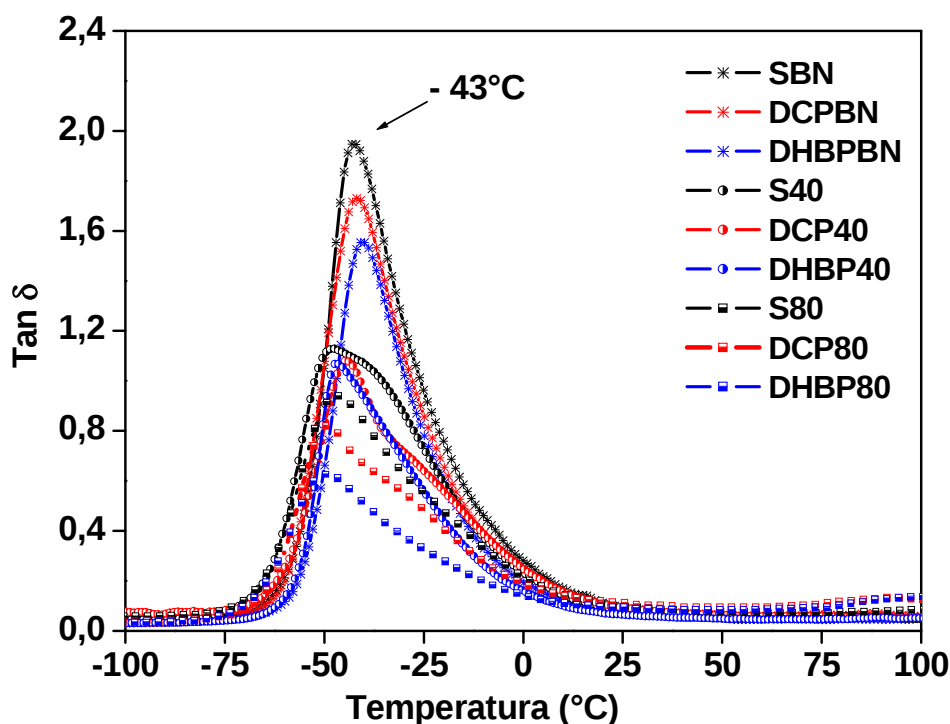


Figura 48– Curvas de tangente de delta ($\text{Tan } \delta$) dos compósitos.

Pode-se verificar que o compósito reticulado com enxofre e peróxidos e que não contém resíduo de couro apresenta pico de $\text{Tan } \delta$ mais alto e mais alargado a meia altura. Isto sugere que o material tem comportamento elástico e com tendência de dissipar energia térmica durante a deformação [106,107].

Os compósitos contendo 40 phr de resíduo de couro apresentam picos de $\text{Tan } \delta$ com alturas semelhantes. As temperaturas de T_g estão deslocadas para valores menores, este aumento está relacionado às ligações cruzadas de carbono - enxofre - carbono e carbono – carbono, formadas durante a reticulação e também à presença de couro ligado fisicamente a matriz, aumentando a inércia das cadeias da borracha natural. Essa combinação restringe o

movimento das cadeias alterando a transição vítrea, este fato pode ser observado para o compósito reticulado com enxofre. Com as curvas dos compósitos com 80 phr de couro pode-se observar que houve redução da altura dos picos de $\tan \delta$, se comparar com a altura nas curvas dos compósitos sem resíduo de couro [108]. Estes compósitos exibem comportamento mais elástico devido à altura do pico da $\tan \delta$. A carga aumenta a inércia mecânica da matriz, os segmentos laterais formados por ligações de enxofre contribuem para aumentar a restrição do movimento das mesmas, conforme mostram os valores da transição vítrea do compósito reticulado com enxofre. Para compósitos reticulados com peróxidos e contendo couro, não se verifica mudanças significativas na T_g . Isto se deve ao fato da reticulação acontecer direto na cadeia principal da borracha, formando ligação carbono-carbono, tornando suas movimentações mais restritas uma em relação às outras.

3.4.3 – Termogravimetria (TG)

Esta análise foi realizada com o objetivo de investigar estabilidade térmica dos compósitos devido ao aumento da temperatura de forma controlada.

A curva termogravimétrica da amostra de couro *wet-blue* está apresentada na Figura 49. Nota-se que a degradação deste material ocorre em três estágios, o primeiro acontece entre 50 e 200 °C, com perda de massa de 15% no máximo da temperatura em 65 °C, atribuído a saída de água presente na estrutura do couro, em particular no colágeno, conforme já foi discutida nas análises de DSC. O segundo estágio, com perda de massa de 42% entre 200 e 450 °C, ocorre a degradação do colágeno e as demais estruturas presentes no couro que são formadas durante o processo de curtimento.

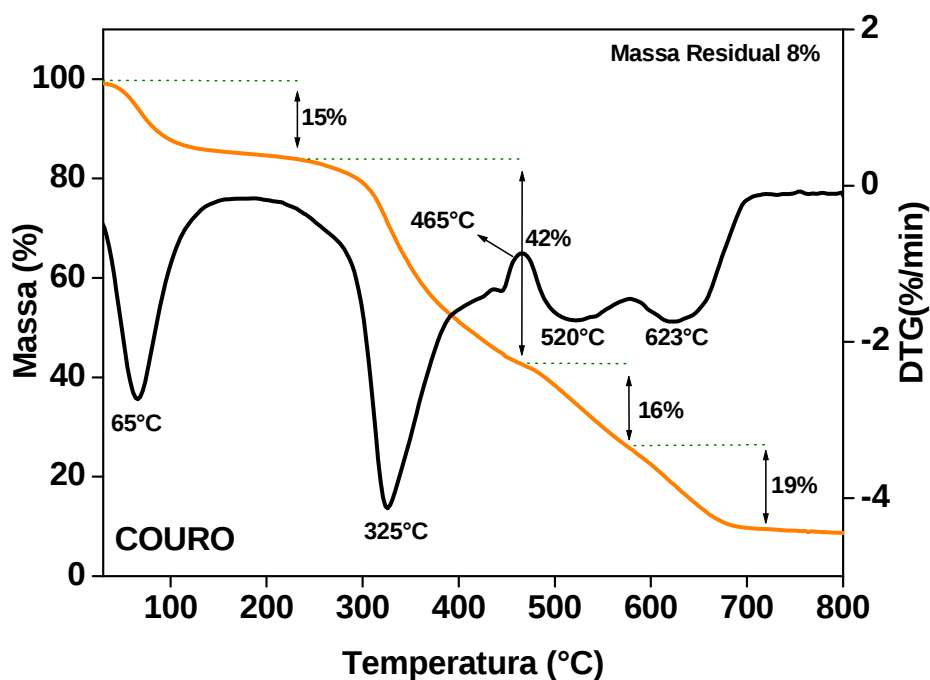


Figura 49 – Curvas de TG e DTG do couro *wet blue*.

O terceiro estágio, com perda de massa de 35%, ocorre entre 500 e 700° C, dividido em duas etapas, 520 e 623 °C, respectivamente, pode estar relacionado com a degradação de material com maior estabilidade térmica que não degradou no segundo estágio. A massa residual é de aproximadamente 8% atribuídos a materiais inorgânicos contidos na amostra, como óxido cromo e outros produtos utilizados no processo de curtimento [109].

Na Figura 50 são apresentadas as curvas referentes às perdas de massa das amostras sem resíduo de couro e também as curvas das primeiras derivadas. Como podem ser observados, todos os compósitos apresentam perda de massa mais acentuada na temperatura de 348 °C, como está evidenciada na curva da primeira derivada. Esta perda está associada à degradação da cadeia polimérica da borracha, processo em que ocorrem cisão e degradação da cadeia com formação de pequenos segmentos de cadeia com radicais nas extremidades [110].

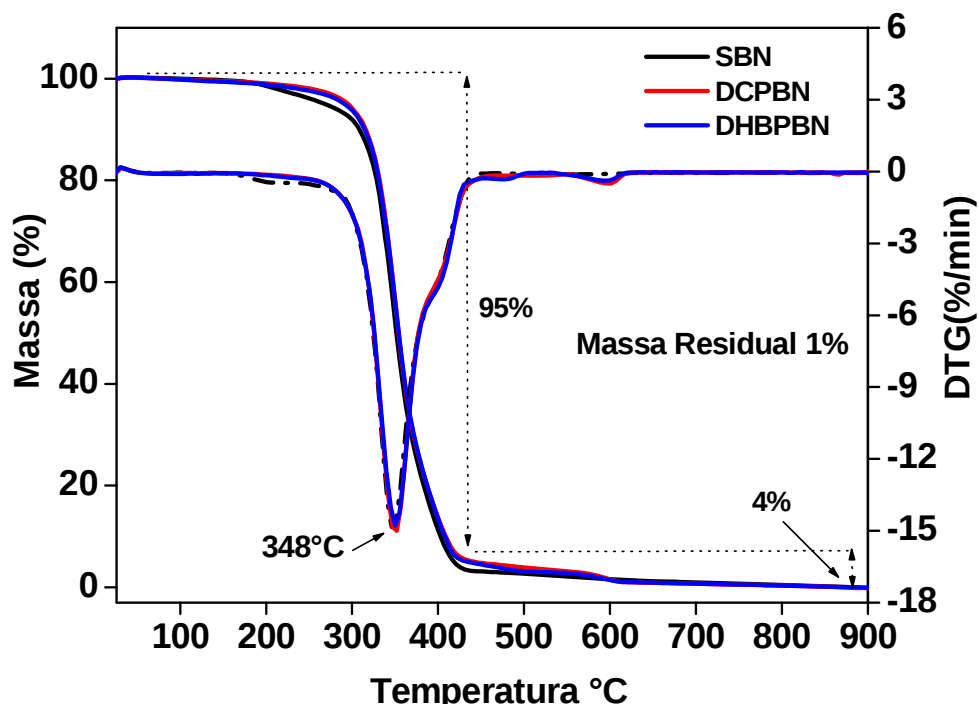


Figura 50 – Curvas de TG e DTG dos compostos com peróxido e enxofre sem resíduo de couro.

Os compósitos contendo 40 phr de couro apresentam três estágios de perda mássica, conforme foi apresentado na Figura 51. O primeiro em torno de 100°C, devido à saída de água do couro no processo de desnaturação do colágeno. O segundo estágio está associado à degradação do couro e também da borracha natural. Este comportamento é evidenciado com “ombro” mostrado na curva de DTG, no intervalo de temperatura de 270 e 320 °C. O terceiro está associado à degradação de material remanescente da degradação da cadeia principal da borracha, como segmentos curtos que se formaram no processo de cisão do isopreno [111]. A massa residual se deve ao material inorgânico presente no couro como o óxido de cromo

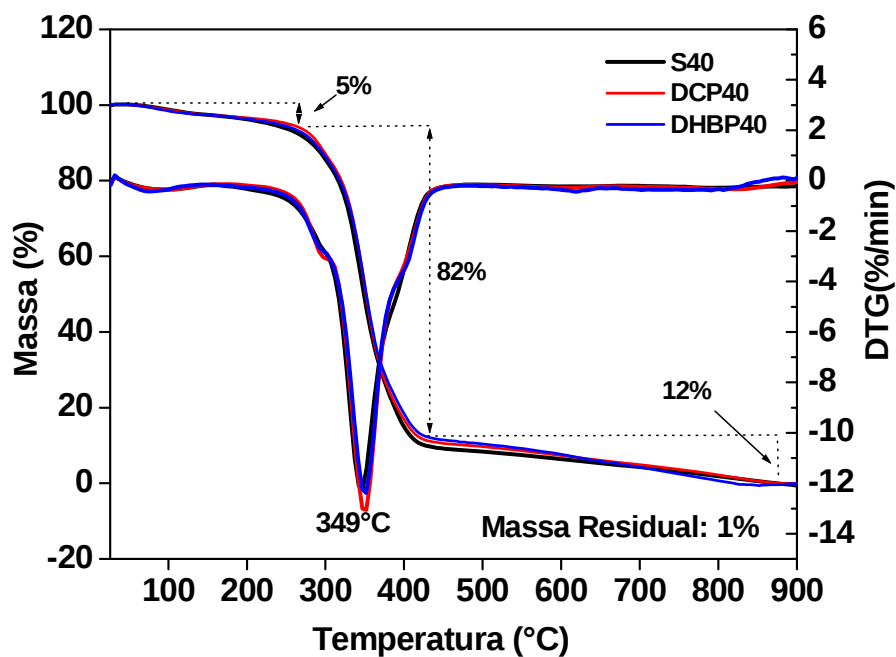


Figura 51 – Curvas de TG e DTG compostos com peróxido e enxofre contendo com 40 phr de couro.

Na Figura 52 são apresentadas as curvas de perda de massa dos compósitos contendo 80 phr de resíduo do couro.

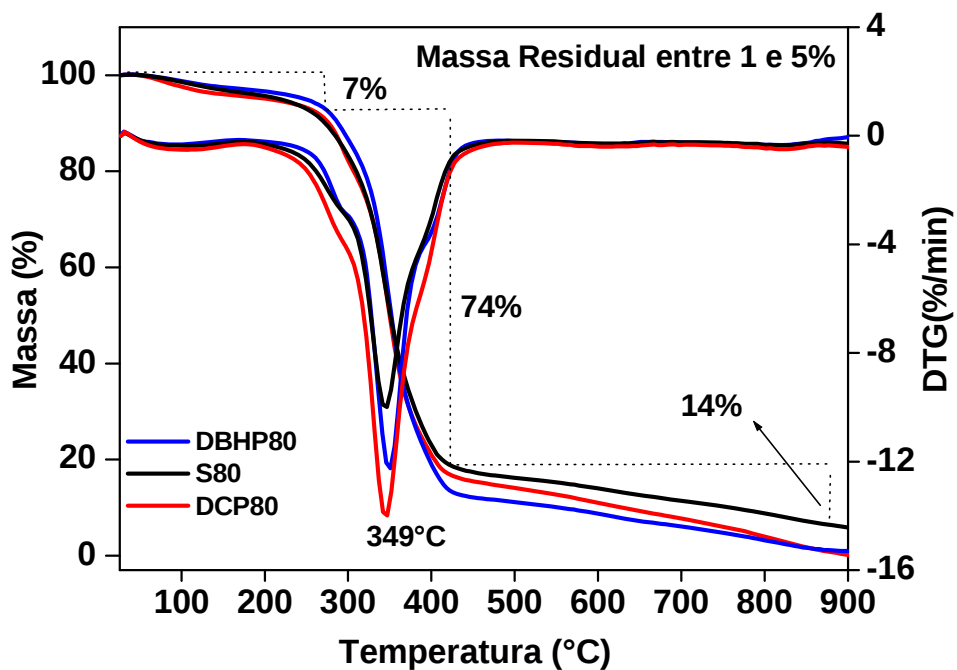
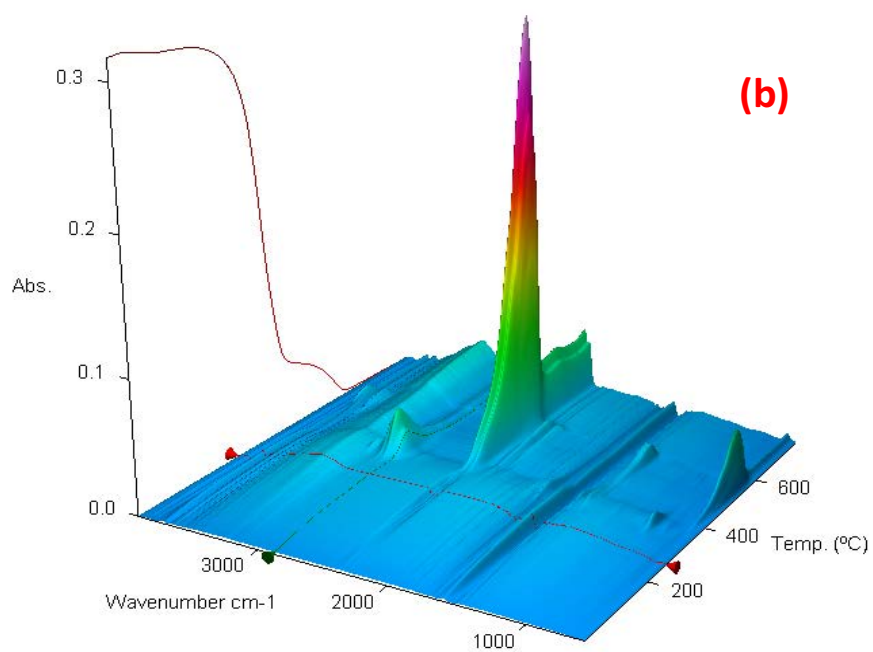
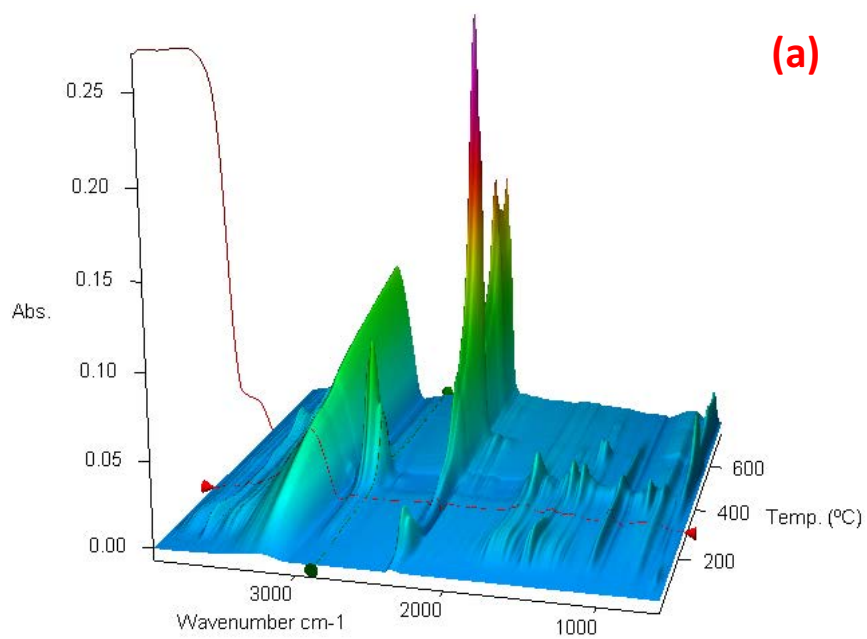


Figura 52 – Curvas de TG e DTG dos compostos com peróxido e enxofre contendo com 80 phr de couro.

Os três compósitos com 80 phr de couro apresentam perdas de massa em 3 etapas. A primeira, com perda de 7%, ocorre em 100°C, devido à saída de água que está presente na estrutura do colágeno. A segunda etapa é mais acentuada e acontece por volta de 349 °C, com perda de 74%, relativa à degradação do colágeno e do isopreno da borracha. Na terceira etapa, os compósitos apresentam diferentes valores de perda de massa. Esses valores podem estar associados ao resíduo de couro. Os materiais inorgânicos utilizados no processo de curtimento do couro, como o Cr^{+3} e outros, que podem influenciar no valor da massa residual.

3.4.4 – Análise Termogravimétrica Acoplada ao FTIR (TGA/FTIR)

Medidas de FT-IR foram realizadas simultaneamente com a análise de TG para analisar todo o gás emitido pela amostra durante a degradação no TG. Este gás é arrastado para uma câmara que coleta espectros de FT-IR a cada segundo e os resultados são agrupados formando uma imagem em 3D com os eixos das ordenadas compostos por número de onda, temperatura e absorbância. Na Figura 53 são mostradas as imagens em 3D da degradação dos compósitos sem resíduo de couro.



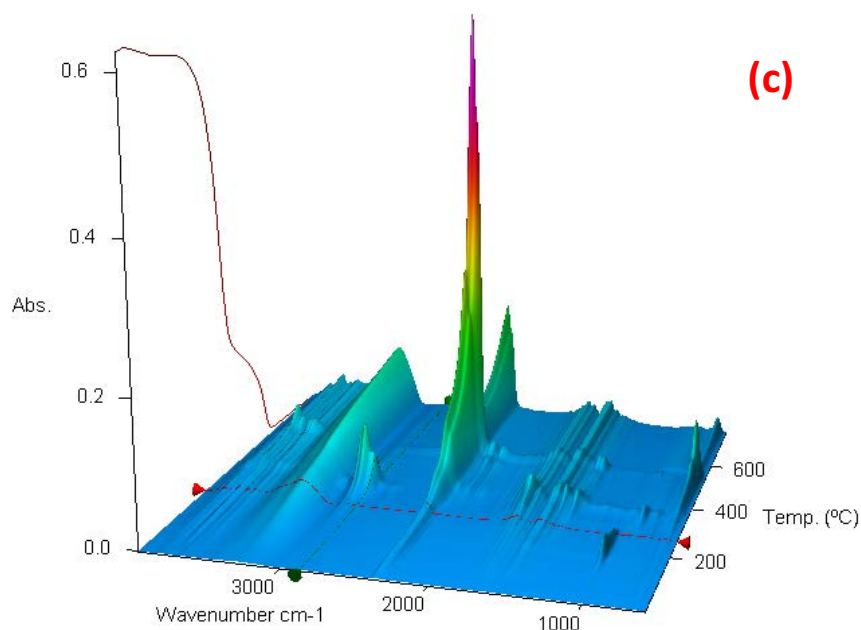


Figura 53 – Imagens em 3D geradas a partir da degradação dos compósitos sem resíduo de couro: (a) DHPBN, (b) SBN e (c) DCPBN.

Os espectros mostrados na Figura 54 foram retirados das imagens em 3D na faixa de temperatura de 360 a 370°C, mostradas na Figura 53, pois nesta faixa de temperatura houve maior degradação do material, ou seja, maior perda de massa, devido à degradação do isopreno que é a cadeia principal da borracha, e também o colágeno presente no couro.

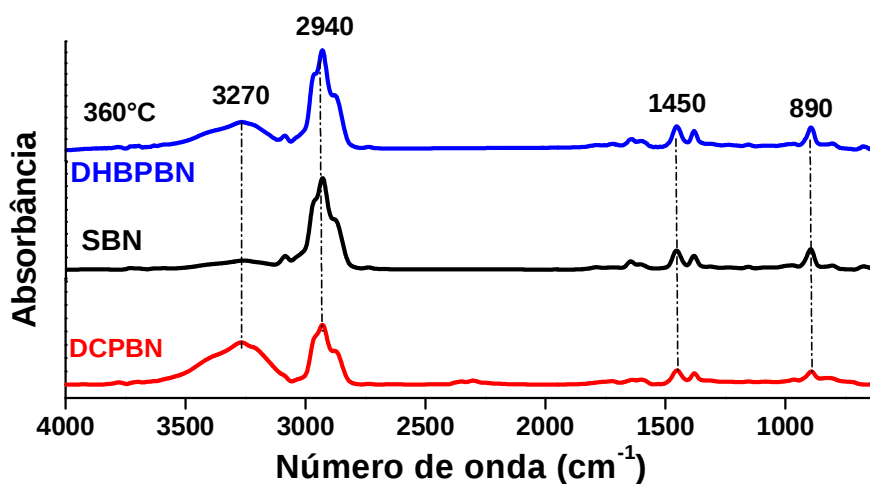
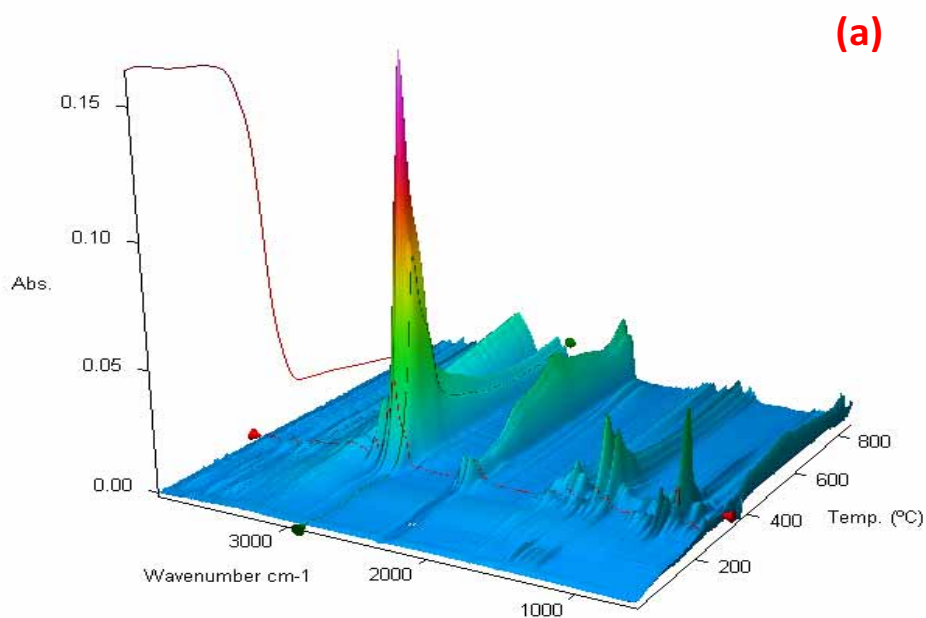


Figura 54 – Espectros dos compósitos sem resíduo de couro, obtidos durante a degradação na temperatura de 370° C.

Podemos observar nas Figura 54, 56 e 58 que há bandas mais intensas em 3270 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação OH para os compósitos reticulados com peróxidos orgânicos, visto que, para o compósitos reticulado com enxofre esta banda não apresenta intensidade significativa. Nas Figuras 55 e 57 são apresentadas as imagens 3D dos compósitos contendo 40 e 80 phr couro, respectivamente.



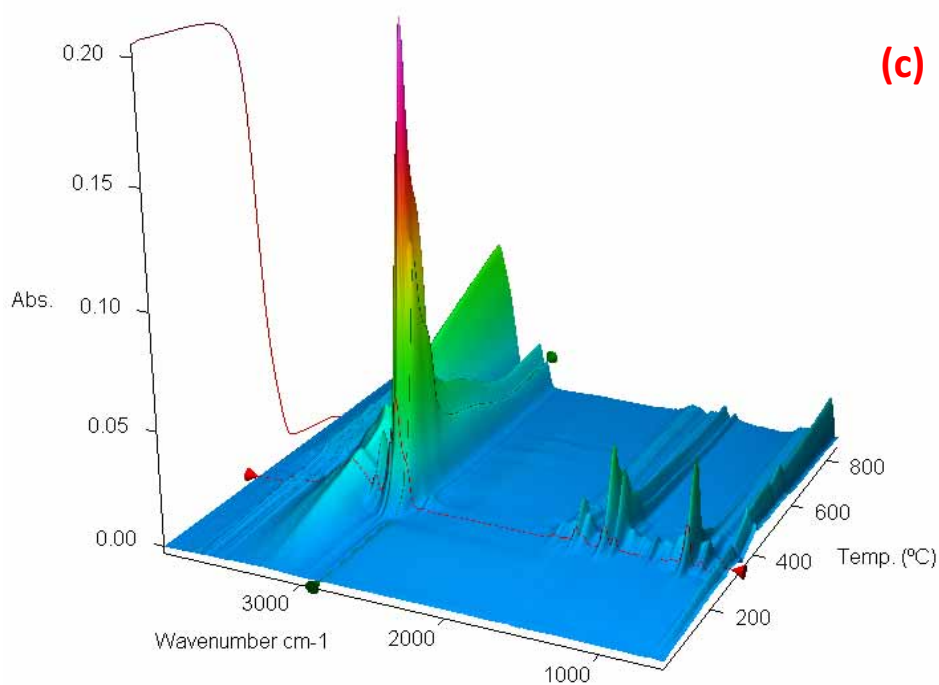
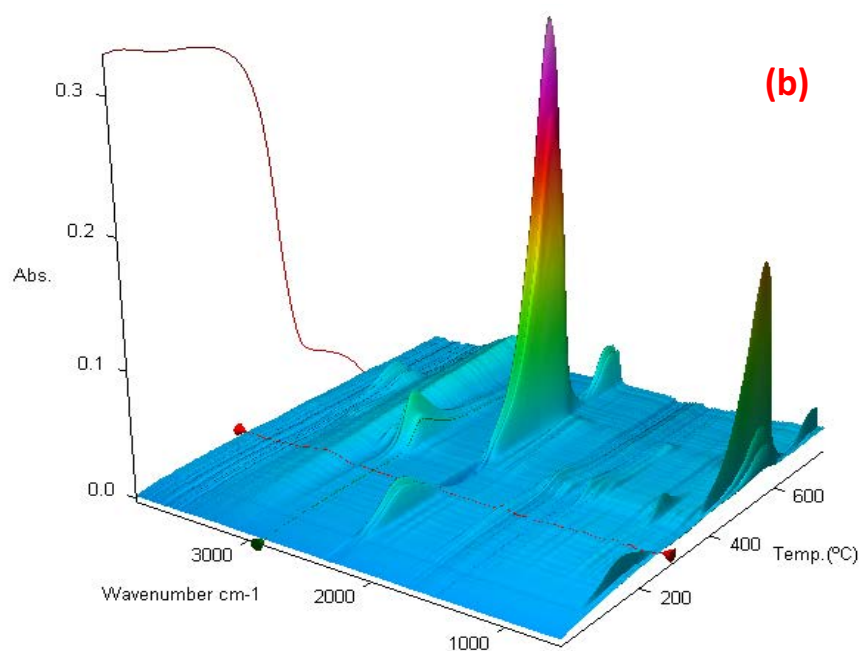


Figura 55 – Imagens em 3D geradas a partir da degradação dos compósitos sem resíduo de couro: (a) DHBP40, (b) S40 e (c) DCP40.

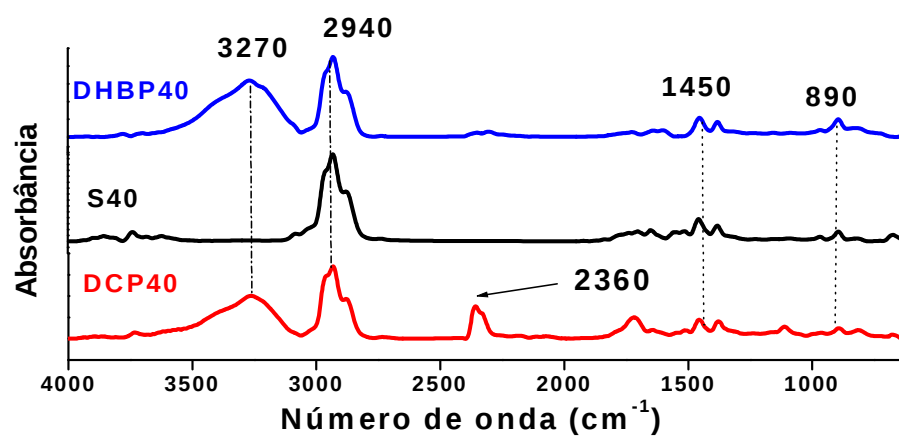
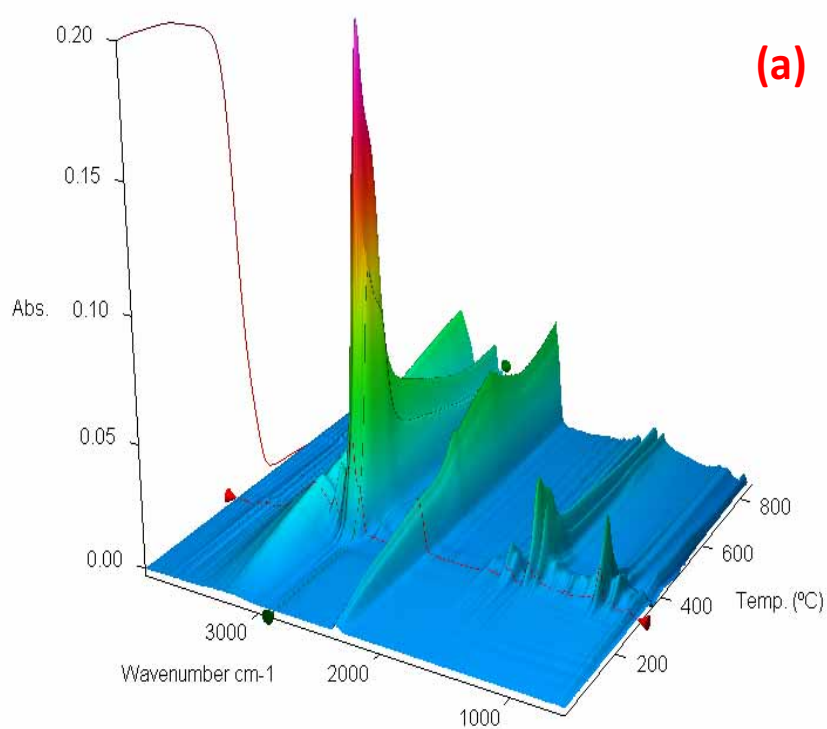


Figura 56 – Espectros dos compósitos com 40 phr de resíduo de couro obtidos durante a degradação na temperatura de 370° C.



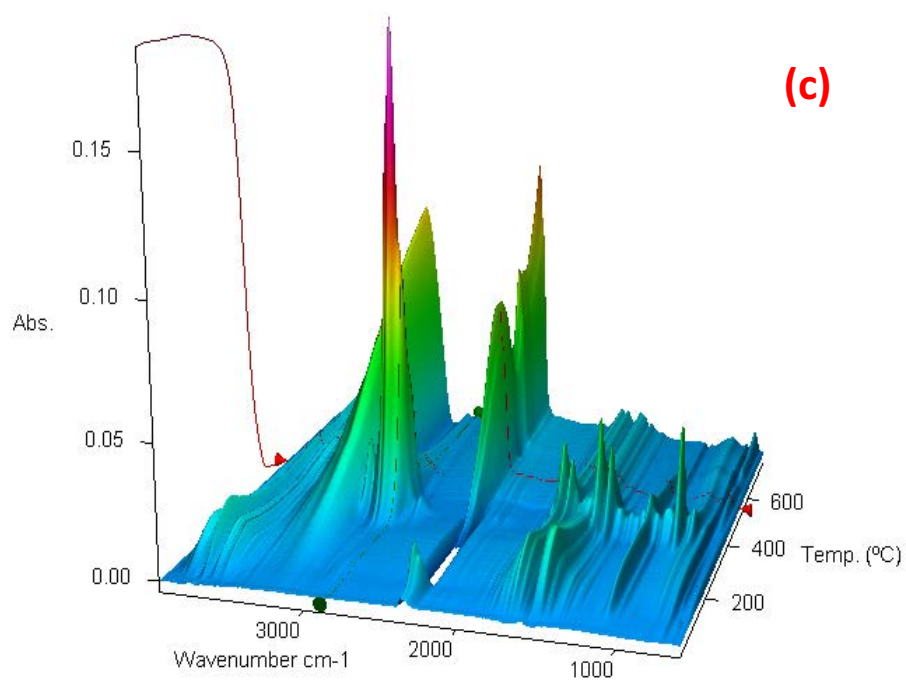
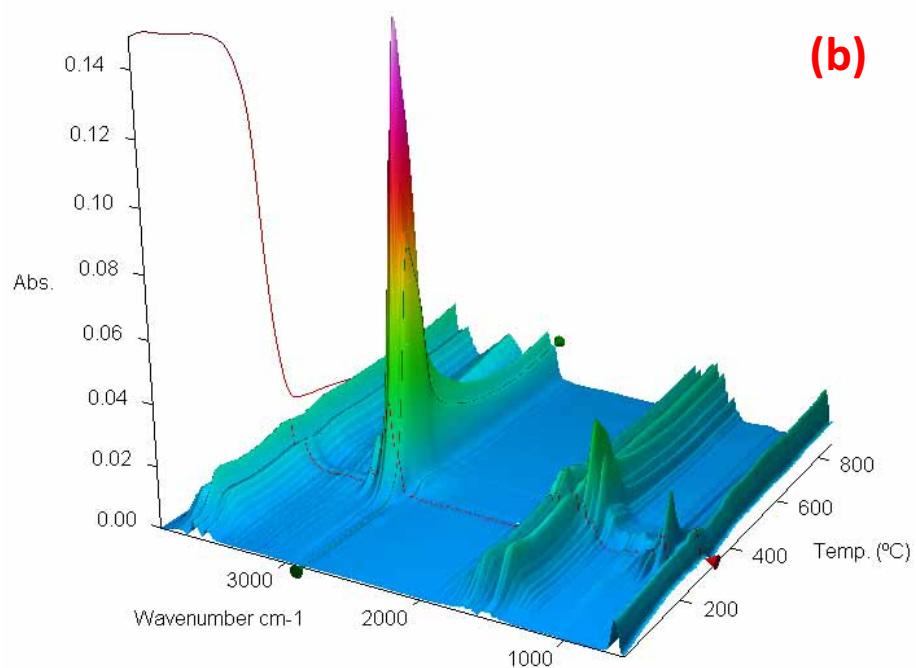


Figura 57 – Imagens em 3D geradas a partir da degradação dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro: (a) DHBP80, (b) S80 e (c) DCP80.

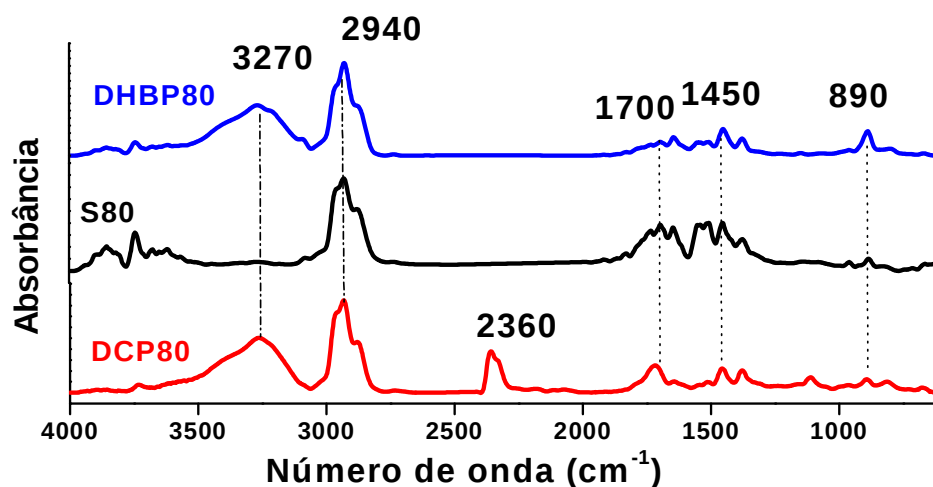


Figura 58 – Espectros dos compósitos com 80 phr de resíduo de couro obtidos durante a degradação na temperatura de 370 °C.

Em 2940 cm^{-1} há uma banda referente às vibrações assimétricas C–H no CH_3 , que pode ser a degradação do isopreno presente na borracha natural. Em 2360 cm^{-1} há um pico para o compósito DCP40 relacionado à liberação de CO_2 . Na região de 1700 cm^{-1} tem-se uma banda que varia a intensidade de acordo com o compósito analisado, esta banda refere-se ao modo de estiramento C=O. Já em 1450 cm^{-1} , tem-se uma banda referente a deformação angular assimétrica e simétrica do grupo metila, na região de 890 cm^{-1} , esta banda é atribuída à flexão da ligação C-H em olefina trissubstituída típica do encadeamento 1,4 cis-isopreno.

3.5 – Lixiviação

Conforme a curva de calibração mostrada no item 2.3.5 foram calculados os teores de cromo presentes nos extratos lixiviados. Os valores são mostrados na Tabela 8.

O valor de cromo total que é observado pela norma para a classificação ambiental com o limite máximo é de 5,0 miligramas de cromo por litro de lixiviado (5 ppm). Como a quantidade de cromo total no lixiviado foi abaixo do limite permitido, os compósitos

são classificados como não perigosos, logo são seguros para aplicações industriais, para os seres humanos e o meio ambiente.

Tabela 8 – Valores da quantidade de cromo liberado no ensaio de lixiviação.

Compósitos	Amostra 1 (mg/L)	Amostra 2 (mg/L)	Amostra 3 (mg/L)	Media (mg/L)
S40	0,28	0,29	0,27	0,28±0,01
DCP40	0,32	0,35	0,32	0,33±0,02
DHBP40	0,32	0,32	0,35	0,33±0,02
S80	0,36	0,36	0,38	0,38±0,01
DCP80	0,37	0,33	0,38	0,36±0,03
DHBP80	0,32	0,32	0,35	0,33±0,02

Como a quantidade de cromo total no lixiviado ficou abaixo dos valores permitido pela norma, isto mostra que os compósitos são capazes de imobilizar o cromo, restringindo sua liberação.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO

Pode-se concluir que é possível inserir resíduo de couro na borracha natural, reticulando a mesma com peróxidos orgânicos e enxofre, obtendo para estes compósitos, propriedades mecânicas adequadas para aplicação industrial, tal como solado de calçados. As análises de abrasão, DMA, reometria, dureza Shore A, mostraram que o couro gera reforço para o compósito, aumentando as propriedades mecânicas, embora as análises de FTIR e DSC revelassem que a interação couro/borracha é apenas de natureza física, pois não há variação na transição vítrea da borracha e nenhuma banda indica formação de ligações químicas entre o couro e a borracha. As análises de inchamento com solventes orgânicos e RMN, mostraram que em relação aos sistemas de reticulação, o resíduo de couro compromete mais a reticulação dos compósitos com enxofre que com peróxidos. Já quando submetidos ao processo de envelhecimento forçado, mostrou que compósitos reticulados com peróxidos sofrem menos variação de propriedades que os reticulados com enxofre, tal fato, indica que os compósitos reticulados com peróxidos podem ser usados em aplicações onde a resistência térmica é prioritária.

A má dispersão do peróxido e ou do enxofre ou aceleradores não propicia uma reticulação homogênea, bem como a ordem de inserção do couro durante a produção do composto, acarretando em uma distribuição de ligações cruzadas não uniforme. Estes fatores oneram as propriedades mecânicas, podendo até, comprometer uma possível aplicação industrial.

Sobretudo, os compósitos reticulados com enxofre são superiores em termos de propriedade mecânicas para todas as quantidades de couro inseridas, sendo que a quantidade de 80 phr é a quantidade de couro mais viável economicamente e ambientalmente, devido a redução do impacto ambiente, bem como o barateamento do artefato de borracha em função

da quantidade de couro presente e a redução da quantidade de BN. A produção de calçados e bolsa talvez seja a mais adequada para estes compósitos devido às propriedades obtidas.

Para dar continuidade a trabalhos futuros e aperfeiçoar o processo de reticulação a nível industrial, sugere-se que uma formulação mais completa, com antioxidantes, dispersantes, antiozoante, plastificantes, homogeneizadores, lubrificantes, entre outros, que melhoraria as propriedades dos compósitos, isto não foi inserido neste trabalho, pois o objetivo do trabalho era estudar os compósitos como goma pura, acrescentando somente resíduo de couro e analisando as propriedades obtidas.

A degradação dos compósitos após seu uso e o cromo liberado devem ser estudados mais detalhadamente, bem como busca outras possibilidade de reciclagem para estes resíduos gerados pelos compósitos, pois em algum momento o compósito será descartado e, se tornará resíduo novamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANDAL, Tamal et al. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of hazardous materials**, v. 180, n. 1, p. 204-211, 2010.
- [2] ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M. R. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 127-134, 2010.
- [3] AYOUB, George M.; HAMZEH, Abeer; AL-HINDI, Mahmoud. The Impact of Process Sequences on Pollutant Removal Efficiencies in Tannery Wastewater Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 1, p. 1-13, 2013.
- [4] BINI, C.; MALECI, L.; ROMANIN, A. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 96, n. 2, p. 194-202, 2008.
- [5] WANG, Tiancheng et al. Renal impairment caused by chronic occupational chromate exposure. **International archives of occupational and environmental health**, v. 84, n. 4, p. 393-401, 2011.
- [6] GHEJU, Marius. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 222, n. 1-4, p. 103-148, 2011.
- [7] CHANDRA BABU, N. K. et al. Screening of leather auxiliaries for their role in toxic hexavalent chromium formation in leather—posing potential health hazards to the users. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, n. 12, p. 1189-1195, 2005.
- [8] WANG, Tian-Cheng et al. Oxidative DNA damage and global DNA hypomethylation are related to folate deficiency in chromate manufacturing workers. **Journal of hazardous materials**, v. 213, p. 440-446, 2012
- [9] KOLOMAZNÍK, Karel et al. Leather waste—potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2, p. 514-520, 2008.
- [10] PACHECO, José Wagner Faria. Curtumes. **São Paulo: CETESB**, v. 76, 2005.

-
- [11] SANTOS, R.J, Couro ecológico obtido a partir de borracha natural com resíduo de couro e lignina, dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Presidente Prudente, 2010.
- [12] E.A.P. REIS, Preparação e caracterização compósitos obtidos a partir de borracha natural com raspa de couro visando aplicações industriais, dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Presidente Prudente, 2010.
- [13] FUCK, W. F. et al. The influence of Chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr (VI) in leather. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 221-228, 2011.
- [14] MALEK, Ammar; HACHEMI, Messaoud; DIDIER, Villemin. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: Economical and environmental impacts. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 1, p. 156-162, 2009.
- [15] WIONCZYK, Barbara et al. Recovery of chromium (III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of the wastes. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 2, p. 223-236, 2011.
- [16] ABNT, NBR. 10004. **Resíduos sólidos—Classificação**, 2004.
- [17] NOGUEIRA, Francisco GE et al. Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste (collagen): A new N₂ collagen PK-fertilizer with slow liberation. **Journal of hazardous materials**, v. 176, n. 1, p. 374-380, 2010.
- [18]. KHAN, Dilshad Ahmed et al. Toxic effects of chromium on tannery workers at Sialkot (Pakistan). **Toxicology and Industrial Health**, v. 29, n. 2, p. 209-215, 2013
- [19] SONG, Yanshuang et al. Effects of chronic chromium (VI) exposure on blood element homeostasis: An epidemiological study. **Metallomics**, v. 4, n. 5, p. 463-472, 2012.
- [20] SUWALSKY, M. et al. Cr (III) exerts stronger structural effects than Cr (VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 102, n. 4, p. 842-849, 2008.
- [21] DAUDT, Rafael Henrique Schüür; GRUSZYNSKI, Cirilo; KÄMPF, Atelene Normann. The use of residues of wet blue leather as a growing media component. **Ciência Rural**, v. 37, n. 1, p. 91-96, 2007.

-
- [22] KRUMMENAUER, Karine; DE OLIVEIRA ANDRADE, Jairo José. Incorporation of chromium-tanned leather residue to asphalt micro-surface layer. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 574-581, 2009.
- [23] Epa Barrus-Associação de Estudo, Pesquisa e Preservação. Disponível em <http://epabarrus2005.blogspot.com/2010/06/reciclagem-de-residuos-solidos-retalho.html>, Acessado em 11 de julho de 2010.
- [24] Greentan - Reciclagem de Resíduos Cromados de Couro - Classe I. Disponível em <http://www.sustainablealternatives.net/cases.cfm?caseid=2897>, Acessado em 11 de julho de 2010.
- [25] DO CARMO BRAGANÇA, Fábio. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009
- [26]. NAWAMAWAT, Kanjanee et al. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1, p. 157-166, 2011
- [27] AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 703-707, 2008
- [28] RIPPEL, Márcia Maria; PAULA LEITE, Carlos Alberto; GALEMBECK, Fernando. Elemental mapping in natural rubber latex films by electron energy loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy. **Analytical chemistry**, v. 74, n. 11, p. 2541-2546, 2002.
- [29] RIPPEL, Márcia M. et al. Formation of calcium crystallites in dry natural rubber particles. **Journal of colloid and interface science**, v. 288, n. 2, p. 449-456, 2005.
- [30] ALVES, M. R. C. Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entressafra num mesmo composto, Tese (Doutorado em Engenharia Química).Unicamp, Campinas 2004.
- [31] ENGENHARIA DE MATERIAIS, U. S. P. 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, n. 1, p. 63-71, 2010

-
- [32]. LOVISON, V. M. H.; ROCHA, E. C.; PIEROZAN, N. J. Tecnologia de Transformação dos Elastômeros. **SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, São Leopoldo**, 2003.
- [33] LINDE, D.R.; “CRC Handbook of Chemistry and Physics”; CRC Press; Boca Raton, Section 9; p. 65 a 75, 2004-2005
- [34] MARTIN, Sandra Regina Scagliusi. **Recuperação/reciclagem de compostos de borrachas butílica e halobutílica por meio de radiação ionizante**. 2013. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO São Paulo, 2013.
- [35] COSTA, Helson M. da et al. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 102-106, 2003.
- [36] CORAN, A.Y. Vulcanization: convencional and dynamic. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, p. 351-375, 1995.
- [37] BORG, E. L.; MORTON, M. **Rubber Technology**. **M. Morton**, v. 220, 1981.
- [38] ARAVANIS, Alexandros Evangelu. Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo. 2006.
- [39] YAMASHIDA, DANIELA M. Compostos de Borracha. CETEA [Online][**Acesso em 22/02/2011**] ISSN, p. 0104-3781.
- [40] DATTA, R. N, *Rubber Curing Systems* (B V Flexsys). Editorial: Shrewsbury: Smithers Rapra Pub,v. 12, 2002.
- [41] CORAN, A. Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements. **Journal of applied polymer science**, v. 87, n. 1, p. 24-30, 2003.
- [42] AKIBA, M., HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
- [43] JUNGER, D. F. C. **Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos**. 2007. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- [44] MARIANO, Roberta M. et al. Avaliação de bis (4-metilfenilditiocarbimato) zincato (II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros: Cienc. Tecnol**, v. 18, p. 297-301, 2008.

-
- [45] HASAN, Abu et al. Vulcanization Kinetics of Natural Rubber Based On Free Sulfur Determination. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 21-27, 2013.
- [46] FURTADO, Cristina RG et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [47] ARRILLAGA, A. et al. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 11, p. 4783-4799, 2007.
- [48] SOARES, B. G.; OLIVEIRA, M. G. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. **UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano**, v. 12, n. 1, 2002
- [49] SIRQUEIRA, A. S., SOARES, B. G., Efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas NR/EPDM **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 4, p. 299-304, 2006.
- [50] CHENG, Stephen ZD (Ed.). **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics**. Elsevier, 2002.
- [51] VAN ROSSEM, A.; DEKKER, P.; PRAWIRODIPOERO, R. S. Vulcanization with Benzoyl Peroxide. I. Contribution to the Knowledge of the Vulcanization Process. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 5, n. 2, p. 97-109, 1932.
- [52] GRIMA, MM Alvarez et al. New concept of co-agents for scorch delay and property improvement in peroxide vulcanization. **Rubber chemistry and technology**, v. 79, n. 4, p. 694-711, 2006.
- [53]. GAGNON, K. D. et al. Chemical modification of bacterial elastomers: 1. Peroxide crosslinking. **Polymer**, v. 35, n. 20, p. 4358-4367, 1994.
- [54] The cure of elastomers by dicumyl peroxide as observed in differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 39, n. 1, p. 7-20, 1980.
- [55] LOAN, L. D. et al. Peroxide crosslinking reactions of polymers. **Pure and Applied Chemistry**, v. 30, n. 1-2, p. 173-180, 1972.
- [56] NETO, C. P. Epoxidação de borrachas SBR: obtenção e avaliação de propriedades. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul, curso de pós-graduação em Química**, 1999.

-
- [57] GOMES, D. M. et al. Estudo de relaxações dielétricas e dinâmico-mecânicas da borracha natural por meio das técnicas de DMTA E TSC. **Revista Matéria**, v. 14, n. 4, p. 1134-1145, 2009
- [58] RAJAN, Rejitha; VARGHESE, Siby; GEORGE, K. E. Kinetics of Peroxide Vulcanization of Natural Rubber. **Progress in rubber, plastics and recycling technology**, v. 28, n. 4, p. 201-219, 2012
- [59] JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- [60] REZENDE, Mirabel C.; BOTELHO, Edson C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, v. 10, n. 2, p. e4-e10, 2000.
- [61] NORMA, ASTM D. 3182, “Standard practice for rubber—materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets”. **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2007.
- [62] NORMA, ASTM D 5289 “Test Method for Rubber Property--Vulcanization Using Rotorless Cure Meters”, **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2012.
- [63] COTTEN, G. R. The effect of carbon black surface properties and structure on rheometer cure behavior. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1, p. 129-144, 1972.
- [64]. CHOUGH, Sung-Hyo; CHANG, Dong-Ho. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 3, p. 449-454, 1996.
- [65] VIEYRES, Arnaud et al. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques. **Macromolecules**, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013.
- [66] FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, p. 521, 1943.
- [67] NORMA, ASTM D 573 Test Method for Rubber – Deterioration in an Air Oven, **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2010.
- [68] NORMA, ASTM D 2240. Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. **ASTM American Society for Testing and Materials**; 2010.

-
- [69] FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 449-460, 2005.
- [70] NORMA, ASTM D 412 - Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension. **ASTM American Society for Testing and Materials**; 2013
- [71] WALLAUER, Frederico Alberto. Estudo e avaliação da adição de cinza de casca de arroz à borracha “EPDM”. 2011.
- [72] NORMA, ASTM D 5963 Test Method for Rubber Property--Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). **ASTM American Society for Testing and Materials**; 2010.
- [73] CANEVAROLO JR, Sebastião V. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.
- [74] CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- [75] TÉCNICAS, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS. NBR 10005: Lixiviação de resíduos: procedimento. **Rio de Janeiro**, 1987..
- [76] TÉCNICAS, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS. NBR. 10004: Resíduos sólidos - classificação. **Rio de Janeiro**, 2004.
- [77] THOMAS, Shaji P.; MATHEW, E. J.; MARYKUTTY, C. V. Synthesis and effect of surface modified nano ZnO in natural rubber vulcanization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3099-3107, 2012.
- [78] MOTTAGHI M, Khorasani SN, Esfahany MN, Farzadfar A, Talakesh M. Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross-linking densities of NR/BR and NR/SBR blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, v 44, p. 443–451, 2012.
- [79] CORAN, A. Y. - "Vulcanization", in: *The Science and Technology of Rubber*, cap.7, Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R., Eds., Academic Press, New York (2005).
- [80] DE, Sadhan K.; WHITE, Jim R. (Ed.). *Rubber technologist's handbook*. iSmithers Rapra Publishing, 2001.

-
- [81] SAALWÄCHTER, Kay. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 51, n. 1, p. 1-35, 2007.
- [82] BEZERRA, Alexandre et al. Effect of linseed oil and peanut oil upon natural rubber (NR) vulcanization. part I: general model. **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 395-401, 2013.
- [83] PUICĂ, Nicoleta Melniciuc; PUI, Aurel; FLORESCU, Margareta. FTIR Spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather. **European Journal of Science and Theology**, v. 2, n. 4, p. 49-53, 2006
- [84] FALCÃO, Lina; ARAÚJO, Maria Eduarda M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, v. 14, n. 6, p. 499-508, 2013.
- [85] JANA, G. K.; DAS, C. K. Recycling natural rubber vulcanizates through mechanochemical devulcanization. **Macromolecular Research**, v. 13, n. 1, p. 30-38, 2005.
- [86] TRIPATHY, Amiya R. et al. A novel approach to improving the mechanical properties in recycled vulcanized natural rubber and its mechanism. **Macromolecules**, v. 35, n. 12, p. 4616-4627, 2002.
- [87] SHI, Jinwei et al. Continuous Production of Liquid Reclaimed Rubber from Ground Tire Rubber and Its Application as Reactive Polymeric Plasticizer. **Polymer Degradation and Stability**, 2013.
- [88] POYRAZ, Selcuk et al. Devulcanization of Scrap Ground Tire Rubber and Successive Carbon Nanotube Growth by Microwave Irradiation. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 20, p. 2243-2248, 2013.
- [89] ZHANG, Wei et al. Mechanochemical preparation of surface-acetylated cellulose powder to enhance mechanical properties of cellulose-filler-reinforced NR vulcanizates. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 12, p. 2479-2484, 2008.
- [90] YAHYA, YS Rohana; AZURA, A. R.; AHMAD, Z. Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60). **Journal of Physical Science**, v. 22, n. 2, p. 1-14, 2011.
- [91] CALLISTER JR, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2008.

-
- [92] IDRUS, Suhaida S.; ISMAIL, H.; PALANIANDY, Samayamutthirian. Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds. **Polymer Testing**, v. 30, n. 2, p. 251-259, 2011
- [93] MATHEW, Lovely; JOSEPH, Rani. Mechanical properties of short-isora-fiber-reinforced natural rubber composites: Effects of fiber length, orientation, and loading; alkali treatment; and bonding agent. **Journal of applied polymer science**, v. 103, n. 3, p. 1640-1650, 2007.
- [94] RATTANASOM, N.; PRASERTSRI, S.; RUANGRITNUMCHAI, T. Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. **Polymer Testing**, v. 28, n. 1, p. 8-12, 2009.
- [95] AREENA, C.; RAMESAN, M. T.; PURUSHOTHAMAN, E. Utilization of peanut shell powder as a novel filler in natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 3, p. 2322-2334, 2012.
- [96] SAREENA, C.; RAMESAN, M. T.; PURUSHOTHAMAN, E. Utilization of coconut shell powder as a novel filler in natural rubber. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 8, p. 533-547, 2012.
- [97] HASSAN, H. H. et al. Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber. **Materials & Design**, v. 34, p. 533-540, 2012.
- [98] RATTANASOM, N.; SAOWAPARK, T.; DEEPRASERTKUL, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. **Polymer Testing**, v. 26, n. 3, p. 369-377, 2007.
- [99] CLAIRE CHAHINE. Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study **Thermochimica Acta** 365 101-110, 2000
- [100] GUTERRES, M; Métodos analíticos especiales aplicado al cuero. Boletín de la Asociación Química Española de La Industria Del Cuero, , 56, p. 71-80, 2005.
- [101] AHMAD M., BENJAKUL S., NALINANON S., Compositional and physicochemical characteristics of acid solubilized collagen extracted from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*). **Food Hydrocolloids** 1e7, 2010

-
- [102] ŠEBENIK, Urška; ZUPANČIČ-VALANT, Andreja; KRAJNC, Matjaž. Investigation of rubber–rubber blends miscibility. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 11, p. 1649-1659, 2006.
- [103] ON, Ng Kui et al. Thermal and mechanical behavior of natural rubber latex-silica aerogel film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3108-3116, 2012.
- [104]. BUDRUGEAC, Petru et al. A DSC Study of deterioration caused by environmental chemical pollutants to parchment, a collagen-based material. **Thermochimica Acta**, v. 500, n. 1, p. 51-62, 2010.b
- [105] AHMAD, Mehraj; BENJAKUL, Soottawat; NALINANON, Sitthipong. Compositional and physicochemical characteristics of acid solubilized collagen extracted from the skin of unicorn leatherjacket (< i> Aluterus monoceros</i>). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 6, p. 588-594, 2010.
- [106] RAJASEKAR, R. et al. Development of nitrile butadiene rubber–nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer. **Materials & Design**, v. 30, n. 9, p. 3839-3845, 2009.
- [107] DAS, Amit et al. Nanocomposites based on chloroprene rubber: effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3456-3465, 2008.
- [108] VISAKH, P. M. et al. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 735-741, 2012.
- [109] KOZŁOWSKI, Ryszard et al. Flammability and Flame retardancy of leather. **Leather International**, v. 11, 2006.
- [110] STEPHEN, Ranimol et al. Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends. **Polymer Degradation and Stability**. 91, n. 8, p. 1717-1725, 2006.
- [111] VISAKH, P. M. et al. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 735-741, 2012.