

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

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

Marcos Roberto Ruiz

“CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE
BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE FUMO E RESÍDUOS DE
COURO APLICADO COMO PISOS E REVESTIMENTOS”

PRESIDENTE PRUDENTE
2014

Marcos Roberto Ruiz

**“CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE
BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE FUMO E RESÍDUOS DE
COURO APLICADO COMO PISOS E REVESTIMENTOS”**

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 de Ciência e Tecnologia de
Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

PRESIDENTE PRUDENTE
2014

Ruiz, Marcos Roberto.

Caracterização do Compósito obtido a partir de Borracha Natural com Negro de Fumo e Resíduos de Couro aplicado como Pisos e Revestimentos / Marcos Roberto Ruiz, 2014.

164 f.: il.

Orientador: Aldo Eloizo Job

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

1. Compósitos. 2. Borracha natural. 3. Negro de Fumo
4. Resíduo Industrial de couro 5. Pisos e Revestimentos
Antiestático I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCOS ROBERTO RUIZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 25 dias do mês de julho de 2014, às 14:00 horas, na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB, do Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA, do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. VITOR DE CINQUE ALMEIDA, do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá, Profa. Dra. CELIA REGINA GRANHEN TAVARES, do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade Estadual de Maringá, Prof. Dr. HELDER NUNES DA CUNHA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Piauí, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCOS ROBERTO RUIZ, intitulado "CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE FUMO E RESÍDUO DE COURO APLICADO COMO PISOS E REVESTIMENTOS". 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. SILVIO RAINHO TEIXEIRA


Prof. Dr. VITOR DE CINQUE ALMEIDA


Profa. Dra. CELIA REGINA GRANHEN TAVARES


Prof. Dr. HELDER NUNES DA CUNHA

*Dedico esta conquista a minha
Esposa Lilian, ao meu Filho
Pietro, aos meus Pais Revair e
Maria do Carmo, a minha irmã
Carmen e minha irmã Adriana
que hoje o céu deve estar em festa.
E a todos os meus Familiares e
Amigos.*

AGRADECIMENTOS

Antes de todos meus amigos, agradeço a Deus, pois, ele avisou que eu estava precisando de ajuda e permitiu que eles pudessem dar o conforto que eu precisava naquele momento.

Agradeço a minha Família, minha querida Esposa Lilian, meu grande amor, que sempre ouviu as minhas reclamações em silêncio e sempre me incentivou a ir em frente, a qual posso depositar todas as minhas preocupações que sempre receberei um colo para conforto. Ao meu Filho Pietro, umas das razões do meu viver, que apenas com quatro meses de vida foi para uma “escolinha” para que o Pai pudesse estudar de manhã e trabalhar tarde e noite.

Aos meus Pais, Revair e Maria do Carmo, um espelho para minha vida, meu porto seguro, nunca permitiram que eu desistisse dos meus sonhos e sempre me incentivaram a buscar este título tão importante na minha vida.

A minha querida Irmã Carmen, outro grande exemplo de vida, Professora, Perita Criminal, Mãe, e outras funções que com sua enorme paciência e bondade realiza perfeitamente.

A minha querida Irmãzinha Adriana, que hoje mora ao lado de Deus, exatos 18 dias antes de seu falecimento em conversa por telefone, onde eu estava muito desanimado e prestes a desistir deste sonho ela me convenceu que seria importante para minha vida profissional ela que na terra era uma conceituada Profissional de Recursos Humanos de uma grande empresa em Curitiba-PR, minha conselheira para assuntos de trabalho. Obrigado minha irmã, Eu sei que esta cuidando de nós todos os dias!!!

Ao meu Sogro e minha Sogra que sempre estiveram dispostos a ajudar para que o sonho continuasse.

Ao Professor Aldo que sempre me incentivou a continuar e com muita paciência me ajudou nas minhas dificuldades. Obrigado Professor!!! Tenho um grande amigo que sempre entendeu minha situação.

Aos Professores da Comissão Examinadora da Defesa Pública, Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, Prof. Dr^a Célia Regina Granhem Tavares, Prof. Dr. Helder Nunes da Cunha, Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida e Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Ao Professor Pedro Cabreira, meu grande amigo, me ajudou demais em todas as fases da minha pesquisa, nunca disse “hoje não posso”, sempre pronto para me ajudar nas dificuldades. A Turma do Curso Auxiliar de Laboratório Microbiológico, que me ajudaram muito nos ensaios microbiológicos. Ao Professor Dr. Casé pela liberação para análises de Raman com a ajuda do aluno Leonardo. A Técnica Glenda pela grande ajuda com as análises de MEV. Ao Professor Dr. Carlos Tello e a aluna Rosana pela ajuda com as imagens da Microscopia Óptica. Ao Professor Dr. Helder Nunes da Cunha da Universidade Federal do Piauí-UFPI, pela grande contribuição com as medidas elétricas do material.

Ao SENAI, representado pelo Professor Sebastião, que permitiu a utilização dos laboratórios para realização das análises químicas e microbiológicas do material.

As secretárias Andressa (POSMAT) e Juvanir (DFQB) pela grande ajuda quando precisávamos dos documentos necessários as etapas desta grande conquista na minha vida.

Ao Curtume Vitapelli LTDA, pelas informações prestadas para enriquecimento deste trabalho e também pelo fornecimento dos resíduos de couro.

Ao meu amigo Elton que me ajudou com as minhas dúvidas o tempo todo. Ao meu amigo Pirapó, que sempre me ajudou a relaxar com a tranquilidade que ele passa com seu carisma, valeu Pirapó!! Ao meu amigo Deuber pela grande contribuição com os ensaios térmicos. Aos colegas do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Borracha e Couro, Jaguar, Danna, Giovani, Nelissa, pela ajuda com as trocas de experiências.

Enquanto isso...

No ano em que o Brasil foi sede do evento esportivo mais importante para nação, ficamos perplexos com os interesses políticos dominando a população, todavia, o que move um país é o espírito de justiça que reside no coração das pessoas de bem, avante Brasil!

*Ouviram do Ipiranga as margens plácidas
De um povo heróico o brado retumbante,
E o sol da liberdade, em raios fúlgidos,
Brilhou no céu da pátria nesse instante.
Se o penhor dessa igualdade
Conseguimos conquistar com braço forte,
Em teu seio, ó liberdade,
Desafia o nosso peito a própria morte!
Ó pátria amada,
Idolatrada,
Salve! Salve! ...
(Joaquim Osório Duque Estrada)*

RESUMO

A utilização de resíduos para a fabricação de novos compósitos tem sido alvo de pesquisas, com objetivo de obter diferentes propriedades e solucionar problemas de descarte. Neste projeto foram desenvolvidos compósitos para aplicação como pisos e revestimentos, utilizando borracha natural, negro de fumo e resíduo de couro nas proporções 60 phr e 80 phr, denominados BN/NF/Couro. Para estudos comparativos também foram desenvolvidas duas formulações controle, uma contendo borracha natural e resíduo de couro (BN/Couro) e outra de borracha natural e negro de fumo (BN/NF). Na produção dos compósitos, os constituintes foram incorporados na borracha natural utilizando um cilindro misturador aberto, e em seguida, para ocorrência da vulcanização foram prensados à 150°C, com aplicação de uma carga de 7,5 toneladas, empregando o tempo ótimo de vulcanização obtido pela análise reométrica. Os compósitos foram submetidos à exposição aos agentes saneantes água sanitária e desinfetante de acordo com normatização. A avaliação físico-química e microbiológica foi realizada para determinar a estabilidade do material, sendo utilizados os seguintes ensaios: potencial hidrogeniônico (pH), cifra diferencial, teor de óxido de cromo, lixiviação, absorção de água/vapor e análise de contaminação microbiológica. Os compósitos também foram caracterizados pelas técnicas de ensaio mecânico (tensão vs. deformação), dureza shore A, resistência à abrasão, resistência à compressão, espectroscopia por infravermelho (FT-IR), micro Raman, microscopias (MO e MEV), ensaio de ligações cruzadas, análises térmicas (DSC, TG e DMA), medidas elétricas (AC e DC) e ensaio de fixação do material em contrapiso utilizando adesivo de contato. A estabilidade química dos compósitos foi comprovada pelos resultados de lixiviação, pH dentro da faixa de neutralidade e excelente resistência a contaminação microbiológica, os materiais também apresentaram considerável resistência térmica, mecânica e grau de impermeabilidade. O desgaste no ensaio de abrasão foi inferior ao limite estabelecido pela norma e também apresentou ótima adesão ao contra

piso. A propriedade elétrica apresentada pelo compósito o qualifica para aplicação como piso ou revestimento antiestático, devido a sua considerável condutividade, classificando o material como semicondutor. O compósito BN/NF/Couro apresentou propriedades adequadas para utilização como pisos e revestimentos. Além de utilizar resíduo industrial de couro na sua produção, a sua fabricação fomentará economicamente este setor da indústria, como consequência promoverá redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: Borracha natural, resíduo de couro, negro de fumo, pisos, revestimentos, avaliação química.

ABSTRACT

The use of residue for the production of new composite have been the subject of researches, with the object to obtain different properties and to solve and to thrown out. In this project was formed developing composites, how to apply flooring and coatings, using natural rubber, carbon black and leather waste in proportions of 60 phr and 80 phr, also called NR/CB/ leather. For comparative studies also two control formulations, one containing natural rubber and leather waste (NR/Leather) and other natural rubber and carbon black (NR/CB) were developed. In the production of composites, the constituents were incorporated into natural rubber using an open cylinder mixer, and then vulcanizing the occurrence were pressed at 150 ° C, with application of a charge of 7,5 tons, using optimal time obtained by vulcanizing from rheometric analysis. The composite formed submitted by the statement the sanitizing agents, sanitized water and disinfected by agreement as usual. The physico-chemical and microbiological evaluation was conducted to determine the stability of the material, the following tests were performed: test hydrogenic potential (pH), differential code, the content of chromium leaching, the absorption of water/steam and analysis microbiological. The composites also form characteristics from techniques tested mechanical (tension vs. deformation), shore A hardness, resistance at abrasion, compressive strength, spectroscopy for infra-red (FT-IR) micro Raman, microscopy (OM and SEM), cross linked assay, analysis thermal (DSC, TG, and DMA), electrical measurements (AC e DC) and a fixation test of subfloor materials, using adhesive contact. The chemical stability of the composites was approved by the results of the leaching, pH within the neutral and excellent resistance of contaminating microbiologic; the materials were also presented considerable thermal resistance, mechanical, level of waterproof. The stressfulness of the test embraced what was inside the limit to establish from the standard and was also presented optimal sum of the pros and cons of the floor. The electrical property presented by composite qualifies for

application as floor or antistatic coating, due to its considerable conductivity classifying the material as a semiconductor. The composite NR/CB/Leather presented adequate properties to use as flooring and coatings. Besides using industrial waste leather in its production, its manufacturing cost encourage this sector of the industry, as a consequence promote reducing environmental impact.

Key words: Natural rubber, leather waste, carbon black, flooring, coatings, chemical evaluation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Quantidades de resíduos sólidos gerados em Curtume de Presidente Prudente-SP.	3
Figura 2: Monômero da cadeia polimérica da borracha natural: unidade repetitiva do poli (cis-1,4 -isopreno).....	7
Figura 3: Estrutura química da poli (cis-1,4-isopreno).....	7
Figura 4: Estrutura comum do negro de fumo.....	9
Figura 5: Reações de síntese do sulfato básico de cromo.....	12
Figura 6: Esquema de reação dos sais de cromo com a fibra proteica	13
Figura 7: Fluxograma da produção de couros.	15
Figura 8: Curva reométrica do compósito BN/NF/Couro 60 phr.....	24
Figura 9: Compósitos obtidos após o processo de vulcanização.....	26
Figura 10: Amostras do compósito BN/NF imersas nos agentes saneantes.....	27
Figura 11: Amostras do compósito BN/Couro imersas nos agentes saneantes.	28
Figura 12: Amostras do compósito BN/NF/Couro 60 phr imersas nos agentes saneantes.	28
Figura 13: Amostras do compósito BN/NF/Couro 80 phr imersas nos agentes saneantes.	29
Figura 14: Curva de calibração para determinação do percentual em massa de cromo total.	31
Figura 15: Corpos de prova para o ensaio mecânico tensão <i>versus</i> deformação.	38
Figura 16: Corpos de prova para o ensaio de resistência à abrasão	39
Figura 17: Corpo de prova para o ensaio de resistência à compressão.	40
Figura 18: Valores de pH dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, sem saneantes. O gráfico no insert apresenta a variação de pH durante os 90 dias de análise	49
Figura 19: Valores de pH dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratados com água sanitária. O gráfico no insert apresenta a variação de pH durante os 90 dias de análise.	50
Figura 20: Valores de pH dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratados com desinfetante. O gráfico no insert apresenta a variação de pH durante os 90 dias de análise..	51

Figura 21: Cifra diferencial dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem saneante e com água sanitária.	52
Figura 22: Cifra diferencial dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem saneante e com desinfetante.	53
Figura 23: Teor de óxido crômico dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, sem saneante e tratado com água sanitária.	54
Figura 24: Teor de óxido crômico dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem saneante e tratado com desinfetante.	55
Figura 25: Percentual de cromo total dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratado com água sanitária e sem saneante pelo método EAA.	56
Figura 26: Percentual de cromo total dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratado com desinfetante e sem saneante pelo método EAA.	56
Figura 27: Percentual de absorção de água nos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem saneante, tratados com água sanitária e desinfetante.	58
Figura 28: Permeabilidade ao vapor de água dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem tratamento, tratados com água sanitária e desinfetante.	59
Figura 29: Amostras dos compósitos tratadas com água sanitária e desinfetante antes da incubação.	66
Figura 30: Amostras dos compósitos durante a incubação na estufa.	66
Figura 31: Amostras do BN/NF/Couro 60 phr tratadas com água sanitária e desinfetante antes da incubação.	67
Figura 32: Amostras do BN/NF/Couro 60 phr tratadas com água sanitária e desinfetante após a incubação.	67
Figura 33: Material incluso na parafina (a) e no bloco de suporte para corte no micrótomo (b).	68
Figura 34: Micrótomo (a), cortes no micrótomo (b), placa de petri com as tênias (c) montagem das lâminas permanentes (d).	68
Figura 35: Micrografias do compósito BN/NF Contaminado: Sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).	69
Figura 36: Micrografias do compósito BN/Couro Contaminado: Sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).	69

Figura 37: Micrografias do compósito BN/NF/Couro 60 phr Contaminado: Sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).....	70
Figura 38: Micrografias do compósito BN/NF/Couro 80 phr Contaminado: Sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).....	70
Figura 39: Micrografias dos compósitos sem Contaminação: BN/Couro (a), BN/NF (b), BN/NF/Couro 60phr (c) e BN/NF/Couro 80 phr (d).	71
Figura 40: Micrografias da com ampliação nominal de 100X dos compósitos BN/NF (a) e BN/Couro (b).....	72
Figura 41: Micrografias com ampliação nominal de 100X dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr (a), BN/NF/Couro 60 phr AS (b) e BN/NF/Couro 60 phr D (c).....	73
Figura 42: Micrografias com ampliação nominal de 100X dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr (a), BN/NF/Couro 80 phr AS (b) e BN/NF/Couro 80 phr D (c).....	74
Figura 43: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF.	76
Figura 44: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/Couro.	76
Figura 45: Espectro EDX do compósito BN/Couro.	77
Figura 46: Espectro EDX do compósito BN/Couro.	78
Figura 47: Micrografia da superfície com ampliação de 100X (a) e na região de corte com ampliações de 500X (b), 1000X (c) e 5000X (d) do compósito BN/NF/Couro 60 phr.	79
Figura 48: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 60 phr tratado com água sanitária.	80
Figura 49: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 60 phr tratado com desinfetante.	80
Figura 50: Micrografia na superfície com ampliação de 100X (a) e na região de corte com ampliações de 500X (b), 1000X (c), 5000X (d) e ampliação 10000X de uma fibra de couro (e) do compósito BN/NF/Couro 80 phr.	82
Figura 51: Espectro EDX do compósito BN/NF/Couro 80 phr.	83
Figura 52: Espectro EDX do compósito BN/NF/Couro 80 phr.	83
Figura 53: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 80 phr tratado com água sanitária.	84
Figura 54: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 80 phr tratado com desinfetante.	84

Figura 55: Ensaio mecânico (tensão x deformação) do compósito BN/NF submetido ao tratamento térmico e com saneantes.	86
Figura 56: Ensaio mecânico (tensão x deformação) dos compósitos BN/Couro submetido ao tratamento térmico e com saneantes.....	87
Figura 57: Ensaio mecânico (tensão x deformação) do compósito BN/NF/Couro 60 phr submetido ao tratamento térmico e com saneantes.	88
Figura 58: Ensaio mecânico (tensão x deformação) do compósito BN/NF/Couro 80 phr submetido ao tratamento térmico e com saneantes. O gráfico no insert apresenta o alinhamento das cadeias da borracha natural	89
Figura 59: Resistência à abrasão para os compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 e BN/NF/Couro 80 phr, das amostras sem envelhecimento, envelhecida, tratadas com água sanitária e desinfetante.	92
Figura 60: Valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 e BN/NF/Couro 80 phr.....	96
Figura 61: Espectro de FT-IR do compósito BN/NF.	98
Figura 62: Espectro de FT-IR do compósito BN/Couro.	99
Figura 63: Espectro de FT-IR do compósito BN/NF/Couro 60 phr (AS-água sanitária; D-desinfetante).....	100
Figura 64: Espectro de FT-IR do compósito BN/NF/Couro 80 phr (AS-água sanitária; D-desinfetante).....	101
Figura 65: Espectro Raman do compósito BN/NF.....	103
Figura 66: Espectro Raman do compósito BN/Couro.....	104
Figura 67: Espectro Raman dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).....	105
Figura 68: Espectro Raman dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).....	106
Figura 69: Curvas de DSC para os compósitos BN/NF e BN/Couro.....	107
Figura 70: Curvas de DSC para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).....	108
Figura 71: Curvas de DSC para os compósitos BN/NF/Couro 80 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).....	109
Figura 72: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) do compósito BN/NF.	110
Figura 73: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o compósito BN/Couro.	111

Figura 74: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o compósito BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).	113
Figura 75: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o compósito BN/NF/Couro 80 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).	115
Figura 76: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/NF.	117
Figura 77: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.....	118
Figura 78: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/Couro.....	119
Figura 79: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/Couro com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.....	121
Figura 80: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).	122
Figura 81: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 60 phr com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.	124
Figura 82: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 60 phr AS com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.	127
Figura 83: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 60 phr D com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.	128
Figura 84: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/NF/Couro 80phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).	129
Figura 85: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 80 phr com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.	130
Figura 86: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 80 phr AS com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.	131

- Figura 87: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 80 phr D com os espectros extraídos em diferentes temperaturas. 132
- Figura 88: Componente real da impedância [$\text{Re}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF. Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 134
- Figura 89: Componente real da impedância [$\text{Re}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 60 phr, água sanitária (60 phr AS) e desinfetante (60 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 135
- Figura 90: Componente real da impedância [$\text{Re}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 80 phr, água sanitária (80 phr AS) e desinfetante (80 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 136
- Figura 91: Componente imaginária da impedância [$\text{Im}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF. Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 137
- Figura 92: Componente imaginária da impedância [$\text{Im}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 60 phr, água sanitária (60 phr AS) e desinfetante (60 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 138
- Figura 93: Componente imaginária da impedância [$\text{Im}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 80 phr, água sanitária (80 phr AS) e desinfetante (80 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 138
- Figura 94: Dados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas) dos diagramas de impedância para o BN/NF com o circuito equivalente correspondente obtida a 273 K. Em alguns pontos experimentais, estão apresentadas frequências correspondentes. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala. 139

Figura 95: Dados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas) dos diagramas de impedância para o BN/NF/Couro 60 phr, água sanitária (60 phr AS) e desinfetante (60 phr D), com o circuito equivalente correspondente obtida a 273 K. Em alguns pontos experimentais, estão apresentadas frequências correspondentes. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.	141
Figura 96: Dados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas) dos diagramas de impedância para o BN/NF/Couro 80 phr, água sanitária (80 phr AS) e desinfetante (80 phr D), com o circuito equivalente correspondente obtida a 273 K. Em alguns pontos experimentais, estão apresentadas frequências correspondentes. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.	143
Figura 97: Corrente elétrica versus curvas de tensão obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o compósito BN/NF. Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico.	144
Figura 98: Corrente elétrica versus curvas tensão obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr, BN/NF/Couro 80 phr e tratados com saneantes água sanitária (AS) e desinfetante (D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico.	145
Figura 99: Aplicação do adesivo de contato na superfície e no material.	147
Figura 100: Adesão do material a superfície.	147
Figura 101: Compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr após adesão na superfície.	148
Figura 102: Remoção dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr.	149
Figura 103: Resíduo de adesivo no compósito BN/NF/Couro 60 phr após o processo de descolagem.	150
Figura 104: Remoção dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr.	150
Figura 105: Remoção dos compósitos BN/NF/Couro utilizando o dinamômetro, corpo de prova aderido no suporte (a), pinça na posição de início do ensaio (b), início do ensaio (c) e término do ensaio (d).	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Abrasão - PEI para pisos e revestimentos cerâmicos.	18
Tabela 2: Proporções em phr dos ativadores e aceleradores de vulcanização utilizados para síntese dos compósitos.	23
Tabela 3: Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) para os compósitos.	25
Tabela 4: Espessuras dos compósitos para medidas elétricas.	44
Tabela 5: Concentração de metais no lixiviado das amostras BN/NF/Couro 60 phr.	61
Tabela 6: Concentração de metais no lixiviado das amostras BN/NF/Couro 80 phr.	61
Tabela 7: Concentração de metais no solubilizado das amostras BN/NF/Couro 60 phr.	63
Tabela 8: Concentração de metais no solubilizado das amostras BN/NF/Couro 80 phr.	64
Tabela 9: Dureza Shore A dos compósitos.	91
Tabela 10: Resistência a compressão dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr.	95
Tabela 11: Atribuições das principais Bandas FT-IR analisadas em todos os compósitos.	102
Tabela 12: Valores dos componentes elétricos R_1 , R_2 , C_1 , f_{01} , R_3 , C_2 e f_{02} obtidos a partir do ajuste teórico usando um circuito elétrico equivalente (CEE).	140
Tabela 13: Resistividade elétrica apresentada pelos compósitos.	145
Tabela 14: Condutividade elétrica apresentada pelos compósitos.	146
Tabela 15: Força empregada para remoção dos compósitos BN/NF/Couro.	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflexão Total Atenuada
BN	Borracha Natural
DIN	Instituto Alemão para Normatização
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Curva da Primeira Derivada da Análise termogravimétrica
E`	Módulo de Elasticidade ou Armazenamento
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MBTS	2,2 Ditiobisbenzotiazol
MESH	Número de Malhas por Polegadas Quadradas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
% m/m	Percentual Massa/Massa
MO	Microscopia Óptica
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira Regulamentada
NF	Negro de Fumo
nm	Nanômetro
pH	Potencial Hidrogeniônico
phr	Per Hundred Rubber
ppm	Parte por Milhão
S.cm ⁻¹	Siemens/cm
TG	Termogravimetria
Tg	Transição Vítrea
TMTD	Tetramethylthiuram
UV	Ultravioleta
µm	Micrômetro
ZMB-2	Metil Benzil Imidazolato de Zinco

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	1
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Borracha Natural	6
2.2 Negro de Fumo	8
2.3 Resíduos de Couro	11
2.4 Compósitos	15
2.5 Pisos e Revestimentos: Abrasão e Processos de Limpeza.....	17
2.6 Piso Antiestático	21
CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 Introdução	22
3.2 Preparação dos Compósitos.....	22
3.3 Ensaio de Exposição dos Compósitos aos Agentes Saneantes: Água Sanitária e Desinfetante.....	26
3.4 Ensaio de Envelhecimento dos Compósitos.....	29
3.5 Caracterização dos Compósitos.....	29
3.5.1 Análises Físico-Químicas dos Compósitos.....	30
3.5.1.1 Análise de pH e da Cifra Diferencial.....	30
3.5.1.2 Determinação de Óxido de Cromo pelo Método Titulométrico e Cromo Total pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	30
3.5.1.3 Análise de Absorção de Água.....	32
3.5.1.4 Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água.....	32
3.5.1.5 Lixiviação e Solubilização	33
3.5.2 Análises Microbiológicas dos Compósitos.....	36
3.5.3 Análises Morfológicas	37
3.5.3.1 Microscopia Óptica (MO).....	37

3.5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio X (EDX).....	37
3.5.4 Ensaios Físico-Mecânicos.....	38
3.5.4.1 Tensão versus Deformação.....	38
3.5.4.2 Dureza Shore A.....	39
3.5.4.3 Ensaio de Resistência a Abrasão.....	39
3.5.4.4 Ensaio de Resistência a Compressão.....	40
3.5.5 Densidade de Ligações Cruzadas.....	40
3.5.6 Análises Estruturais dos Compósitos.....	41
3.5.6.1 Espectroscopia por FT-IR modo ATR.....	41
3.5.6.2 Espectroscopia Raman.....	42
3.5.7 Análises Térmicas.....	42
3.5.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
3.5.7.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	42
3.5.7.3 Análise Termogravimétrica (TG e TG/FT-IR Acoplado).....	43
3.5.8 Propriedades Elétricas: Impedância e Condutividade.....	43
3.5.9 Ensaios de Adesão do Compósito à Superfície.....	46
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Introdução.....	48
4.2 Análises Físico-Químicas dos Compósitos.....	48
4.2.1 Análise de pH dos Compósitos.....	48
4.2.2 Cifra Diferencial.....	52
4.2.3 Determinação de Óxido de Cromo pelo Método Titulométrico e Cromo Total pelo Método Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	53
4.2.4 Análise de Absorção de Água.....	57
4.2.5 Análise de Absorção de Vapor de Água.....	59
4.2.6 Lixiviação e Solubilização.....	60
4.3 Análises Microbiológicas dos Compósitos.....	65

4.4 Análises Morfológicas	71
4.4.1 Microscopia Óptica	71
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)	75
4.5 Ensaio Físico-Mecânicos	85
4.5.1 Tensão versus Deformação	85
4.5.2 Dureza Shore A	90
4.5.3 Ensaio de Resistência a Abrasão	91
4.5.4 Ensaio de Resistência a Compressão	94
4.6 Densidade de Ligações Cruzadas	95
4.7 Análises Estruturais	98
4.7.1 Espectroscopia FT-IR modo ATR	98
4.7.2 Espectroscopia Raman	103
4.8 Análises Térmicas	106
4.8.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	106
4.8.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	110
4.8.3 Análise Termogravimétrica (TG e TG/FT-IR Acoplado)	116
4.9 Propriedades Elétricas	133
4.9.1 Impedância	133
4.9.2 Condutividade	143
4.10 Ensaio de Adesão do Compósito à Superfície	147
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

APRESENTAÇÃO

A motivação para o desenvolvimento desta pesquisa iniciou em 2005, durante a docência no Curso Técnico Análises Químicas Curtimento e Couro da Escola SENAI “Santo Paschoal Crepaldi”, através da interação Escola-Empresa foi possível identificar todas as dificuldades geradas pelos resíduos sólidos de couro gerados nas etapas do curtimento.

As pesquisas desenvolvidas no Departamento de Química, Física e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP de Presidente Prudente-SP, com objetivo de confeccionar compósitos utilizando mistura de resíduos de couro e borracha natural contribuiu para o desenvolvimento deste projeto.

Sendo assim, vislumbrou-se a possibilidade de desenvolvimento de uma nova pesquisa direcionada para a solução dos problemas ocasionados pelos resíduos da indústria coureira.

Os resíduos de couro juntamente com a borracha natural e o negro de fumo foram utilizados para obtenção do compósito BN/NF/Couro, com aplicação proposta para pisos e revestimento. Devido aos processos de limpeza e desinfecção que devem ocorrer nas superfícies, foi necessário verificar a estabilidade química deste material, mediante ataques químicos com produtos saneantes e na sequência realizar os ensaios físico-químicos, microbiológicos, físico-mecânicos, térmicos, morfológicos e estruturais para comprovar a resistência do compósito e também avaliar o comportamento elétrico para ampliar sua aplicação como material antiestático.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da população mundial, somado ao aumento do poder aquisitivo da sociedade nos últimos anos tem contribuído para um consumo muito elevado dos produtos industrializados, gerando um volume muito grande de resíduos. Uma parte destes resíduos pode ser reciclada, todavia, é de conhecimento que o percentual de aproveitamento ainda é muito baixo. Observa-se uma grande quantidade de resíduos industriais que não são reciclados, sendo direcionados para aterros industriais causando prejuízos econômicos e impactos ambientais.

Considerando esta realidade, grupos de pesquisas em nível mundial direcionam suas tecnologias para desenvolvimento de materiais biodegradáveis, recicláveis, ou seja, para que promovam um círculo de produção sem resíduos inutilizáveis, como exemplo, a utilização de pó da casca de amendoim como carga na borracha natural, com ótimos resultados nas propriedades mecânicas [1]. Como também a aplicação de cinzas da casca de arroz como carga no polímero polietileno de alta densidade, neste trabalho foi observado uma melhoria na resistência à tração [2]. Em outra pesquisa foi utilizado resíduo de pneu como aditivo em cimentos, ou ainda para fabricação de suportes flutuantes para plantas utilizadas na purificação de efluentes em lagoas [3], [4].

As pesquisas com os resíduos não recicláveis têm sido direcionadas para produção de compósitos, que são novos materiais formados pela união de uma matriz e cargas, estes resíduos podem contribuir para melhorar propriedades, ou atuar como carga inerte, diminuindo o consumo de matéria-prima.

Observa-se uma enorme variedade de resíduos que não são recicláveis, entre estes resíduos se destaca o resíduo gerado nos curtumes. A fabricação do couro que ocorre através da transformação das peles de animais em material imputrescível, implica em uma série de

etapas denominadas de processos (mudanças ocorridas mediante reações químicas) e operações (etapas mecânicas) [5].

Dados estatísticos de uma produção de 3000 couros por dia estão apresentados na Figura 1, números revelam uma quantidade imensa de resíduo sólido gerado nas operações mecânicas.

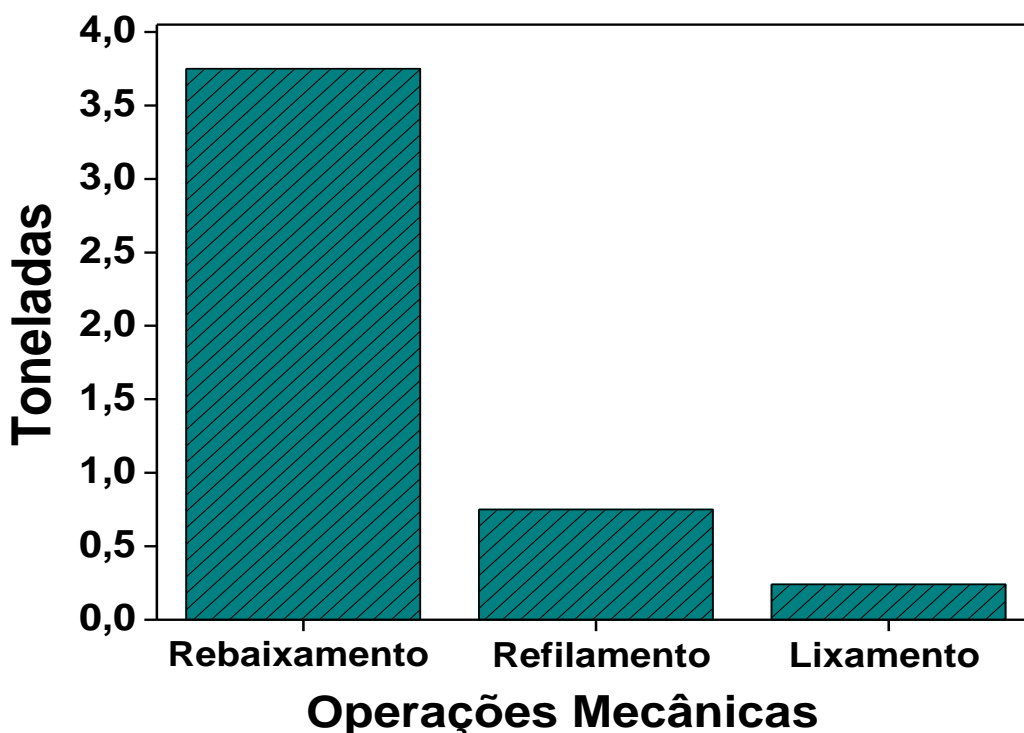


Figura 1: Quantidades de resíduos sólidos gerados em Curtume de Presidente Prudente-SP.
Fonte: Curtume Vitapelli Ltda, dados informados em 19/06/2013.

Para esta produção é gerado 4,73 toneladas de resíduos sólidos, considerando a densidade do couro *wet blue* que é aproximadamente $0,25 \text{ g/cm}^3$, obtemos um volume igual a $18,93 \text{ m}^3$ de resíduos sólidos, de acordo com informações prestadas pelo Curtume o custo de destinação do resíduo por metro cúbico é de R\$ 70,00 (setenta reais), perfazendo um total de R\$ 1.325,10 (Um mil trezentos e vinte e cinco reais e dez centavos) por dia, que até hoje é apenas direcionado para aterros industriais regulamentados permanecendo sem utilidade.

Este resíduo segundo a ABNT/NBR-10.004 é classificado como classe I Perigoso, possui pH ácido e presença de cromo trivalente (Cr^{+3}) em média 3,5%, e de acordo com

condições como exposição à acidez excessiva, temperatura e agentes químicos oxidantes pode resultar na produção de cromo hexavalente (Cr^{+6}) que possui elevado potencial de contaminação cutânea e também pode promover alterações celulares causando diversos tipos de cânceres [6].

Os resíduos de couro já estão sendo utilizados desde 2004 pelo grupo de pesquisa Ciência e Tecnologia da Borracha da UNESP de Presidente Prudente-SP, como carga inerte para a fabricação de compósitos utilizando como matriz polimérica a borracha natural (*Hevea Brasiliensis*), um polímero de alta massa molar, essencialmente composta de poli(cis-1,4-isopreno), extraída do látex da seringueira [7].

Para a produção deste tipo compósito polimérico é necessária a ocorrência da aplicação de calor e pressão (vulcanização) para transformar as propriedades plásticas da borracha, eliminar sua sensibilidade ao calor e obter um corpo elástico capaz de retomar suas dimensões primitivas depois de uma deformação, mesmo em condições extremas de temperatura [8-12]. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, resistência à abrasão ou ainda direcionar para a aplicação como material condutor é utilizado cargas ativas, como exemplo, o negro de fumo.

O negro de fumo utilizado é um material essencialmente constituído por carbono elementar, sob forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a $1\mu\text{m}$, aglutinadas em agregados [13]. O poder reforçante do negro de fumo relaciona-se com o tamanho da partícula, de forma geral, quanto menor o tamanho da partícula, mais difícil é a processabilidade e maior o efeito reforçante [14]. Materiais utilizando a borracha natural e negro de fumo tem despertado grande interesse devido às suas aplicações tecnológicas, pois, possuem ótimas propriedades mecânicas, fácil processabilidade e condutividade elétrica [15].

Os compósitos desenvolvidos nesta pesquisa, denominados BN/NF/Couro, foram produzidos utilizando a borracha natural como matriz, o negro de fumo como carga ativa e os

resíduos de couro como carga inerte, com o objetivo de eliminar este passivo ambiental. Este novo material possui aplicação prevista como pisos e revestimentos, devido às propriedades obtidas e com destaque para utilização como material antiestático.

Considerando a aplicação em superfícies que passam por processo de limpeza e higienização, os compósitos BN/NF/Couro foram submetidos a ataques químicos com produtos saneantes.

Os objetivos da pesquisa são produzir o compósito BN/NF/Couro com aplicação proposta para pisos e revestimento, caracterizar a estabilidade química deste material mediante ataques químicos com produtos saneantes e realizar os ensaios físico-químicos: pH, cifra diferencial, determinação de óxido de cromo, cromo total, absorção de água e vapor de água, lixiviação e solubilização, análises microbiológicas, análises morfológicas: Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, ensaios físico-mecânicos: Tensão x deformação, dureza Shore A, resistência a abrasão e a compressão, densidade de ligações cruzadas do material, análises estruturais: FT-IR modo ATR e Raman, análises térmicas: DSC, DMA, TG e TG/FT-IR acoplado e caracterizações elétricas: Impedância e Condutividade elétrica para ampliar sua aplicação como material antiestático.

A utilização do resíduo de couro para a produção do compósito BN/NF/Couro, proporcionará uma considerável redução no impacto ambiental, pois poderá até eliminar a necessidade dos aterros industriais e fomentará economicamente a indústria coureira.

O segundo capítulo, revisão bibliográfica, apresentará as principais informações e propriedades dos constituintes utilizados para a produção do compósito BN/NF/Couro.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borracha Natural

A borracha natural é o polímero poli (*cis*-1,4-isopreno) e apresenta propriedades únicas devido a sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos, lipídios e minerais presentes no látex. Cerca de 2500 plantas produzem látex, mas, o látex da *Hevea Brasiliensis* se constitui na única fonte comercial importante de látex de borracha natural [16].

A borracha natural é um material muito importante, pois não pode ser substituída em muitas aplicações por borrachas sintéticas, poli-butadieno-estireno, borracha butílica, policloropreno e poli-isopreno. Isto ocorre devido às propriedades especiais, como: resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão a tecidos e aço, propriedades isolantes de eletricidade, impermeabilidade a líquidos e gases, capacidade de dispersar calor e maleabilidade a baixas temperaturas [17,18].

Com estas propriedades importantes para a indústria, a borracha natural é utilizada em mais de cinquenta mil produtos, em aplicações como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos entre outras aplicações [15,16,17]. O látex natural centrifugado é aplicado na confecção dos mais variados produtos, de acordo com a tecnologia disponível [19]. Um exemplo prático da importância da borracha natural está na fabricação de pneus para caminhões, ônibus e aviões, que não podem ser fabricados com borracha sintética devido à drástica diminuição de suas propriedades.

A borracha natural é essencialmente composta pelo monômero *cis*-1,4-isopreno, como apresentado na Figura 2, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como é mostrada na estrutura química da Figura 3.



Figura 2: Monômero da cadeia polimérica da borracha natural: unidade repetitiva do poli (cis-1,4 -isopreno).

As unidades repetitivas (monômeros) do isopreno que constituem a borracha natural são ligadas através dos átomos de carbono (1 e 4) num arranjo cabeça-cauda, formando uma configuração cis, ou seja, os grupos laterais encontram-se todos no mesmo lado da cadeia [20]. A regularidade micro-estrutural exerce importante papel sobre as propriedades da borracha natural, tais como elasticidade e deformação.

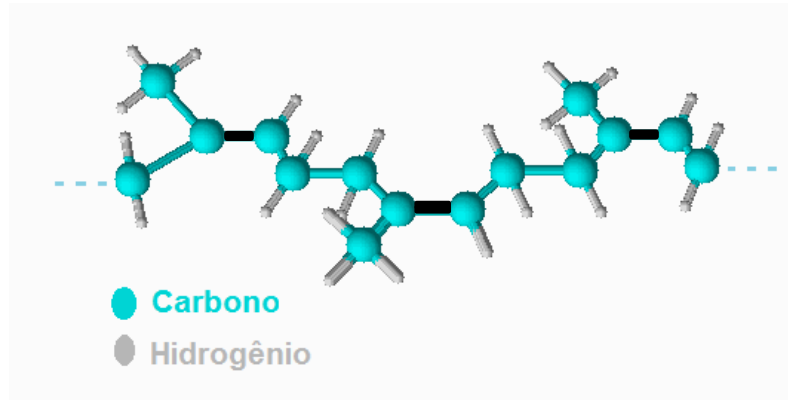


Figura 3: Estrutura química da poli(cis-1,4-isopreno).

Para obtenção de uma borracha com melhores propriedades dentro da aplicação desejada, após a coagulação e secagem seguida do aquecimento, deve-se adicionar cargas e aditivos onde os principais são: enxofre, óxido de zinco, ácido esteárico, aceleradores orgânicos, anti-ozonantes e antioxidantes, agentes de fluxo, plastificantes, esponjantes e cargas minerais, entre as quais se destacam a sílica e o negro de fumo. Todas as cargas dependem de uma ótima dispersão homogênea na matriz [21,22].

O processo de mistura é realizado utilizando um misturador aberto com cilindros giratórios ou fechado como o Bambury, em que variáveis como pressão, temperatura e tempo de mistura, bem como a ordem de adição das cargas e aditivos, influenciam sobre as propriedades finais do composto [23].

A vulcanização é o processo final que confere ao produto as características projetadas, podendo fazer parte da moldagem como no caso da termoprensagem. A estrutura do material obtido é semelhante à de uma resina com ligações cruzadas, com ressalva de que o entrecruzamento das moléculas é feito por adição de enxofre à estrutura do material. Após a vulcanização a borracha obtida torna-se insolúvel [24].

2.2 Negro de Fumo

Negro de fumo é a nomenclatura utilizada para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos em forma de partículas esféricas, diâmetro na faixa de 10-100 nm, produzidas através da decomposição térmica de hidrocarbonetos aromáticos, que se dissociam através da ruptura de ligações C-H [25]. Posteriormente, os átomos de carbono e radicais aromáticos reagem para formar estruturas em camadas, compostas por anéis hexagonais de carbono, que tendem a acumular de três a quatro camadas, formando estruturas cristalinas, como mostra a Figura 4 [26].

As partículas primárias fundem-se e transformam-se em agregados primários que são unidos por forças de Van der Waals. O negro de fumo é uma forma amorfa do carbono com uma estrutura similar ao grafite desordenado [27].

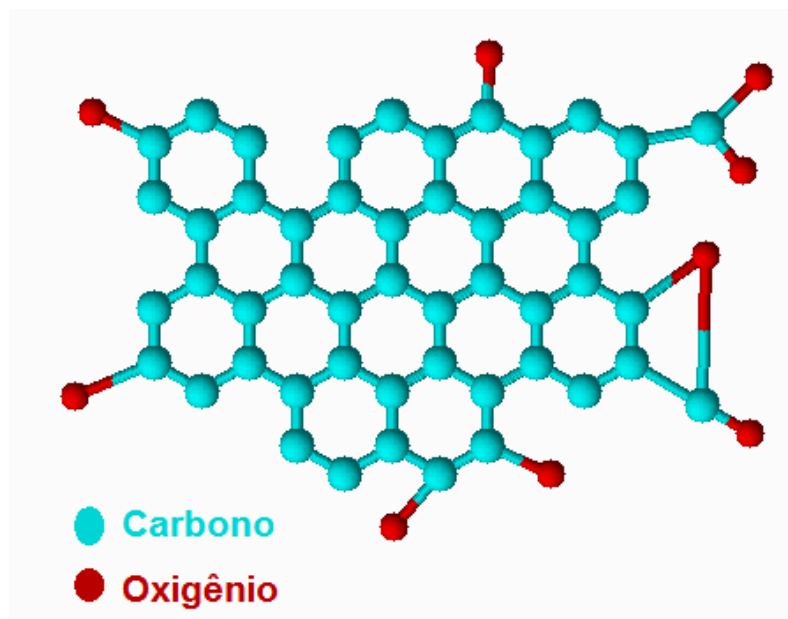


Figura 4: Estrutura comum do negro de fumo.

Existem muitos tipos de negro de fumo comerciais, os quais diferem significativamente na tecnologia empregada e na qualidade do produto final. Estes materiais contêm concentrações acima de 90% do elemento carbono e propriedades físicas bem estabelecidas, de acordo com seu processo de fabricação [28]. Entre os tipos de negro de fumo produzidos comercialmente, as formas mais comuns utilizadas nas formulações de borracha e polímeros são o negro de fumo de fornalha, correspondendo a 95% da produção comercial, e o negro de fumo térmico.

As principais propriedades químicas do negro de fumo são acidez, umidade e condutividade elétrica. A acidez associa-se com a quantidade de oxigênio volátil na superfície, a umidade relaciona-se com a higroscopicidade do material e a condutividade elétrica expressa em S/cm, é usada para especificar o caráter condutor do compósito.

Os valores típicos de condutividade elétrica, diâmetro da partícula e área superficial, para o negro de fumo condutor, são respectivamente, 100 S/cm, 10-100 nm, 25-1500 m² /g também possui características específicas, como tamanho das partículas, forma, estrutura,

porosidade, funcionalidade, entre outras que podem ser reproduzidas com regularidade pelo ajuste dos parâmetros no processo de produção. A modificação das condições e do tipo de equipamento utilizado tem permitido o desenvolvimento contínuo de uma grande variedade de tipos de negros de fumo, com propriedades específicas para cada aplicação [29].

As partículas de negro de fumo se aproximam da forma esférica e o diâmetro, geralmente, possui valores inferiores a 300 nm. As unidades primárias formam agregados por meio de forças eletrostáticas [30,31]. Os agregados podem se ramificar em estruturas longas e complexas originando assim aglomerados. Como são ligados por forças relativamente fracas, permite a dispersão em unidades menores, formando assim vários agregados pequenos ao invés de um grande aglomerado [32].

A indústria da borracha utiliza uma classificação para a carga negro de fumo de acordo com um sistema de código elaborado pelo comitê D-24 da American Society for Testing and Materials (ASTM). A Norma ASTM D 1765-96 define da seguinte forma, uma letra e três dígitos numéricos, sendo que a letra sempre precede os algarismos e é dada por “N” ou “S”. A letra “N” significa que a velocidade de vulcanização da borracha é normal, enquanto que o “S” denota que a velocidade é lenta. Quanto aos dígitos, o primeiro indica a variação do tamanho de partícula em dezenas nanométricas e os demais estão relacionados as diferenças na área superficial, estrutura e outras características [33,34].

Para a produção dos compósitos BN/NF/Couro foi utilizado o negro de fumo N 330 que possui as seguintes propriedades: densidade igual a $1,8 \text{ g/cm}^3$, área superficial variando entre 70 e 99 (m^2/g) e número de iodo igual a 90g/Kg, este valor esta relacionado a massa de iodo absorvida pelo negro de fumo, expressa em g/Kg que é aproximadamente igual a área superficial.

O negro de fumo N 330 possui como características, alta resistência à abrasão, fácil processamento e considerável condutividade elétrica. Este tipo de negro de fumo possui

aplicações já conhecidas na indústria, por exemplo, fabricação de rodas com maior durabilidade, tapetes, tiras de pneus e recauchutagem. Sendo assim, as pesquisas sobre as aplicações do negro de fumo N 330 conduziram sua escolha para a formulação do compósito.

2.3 Resíduos de Couro

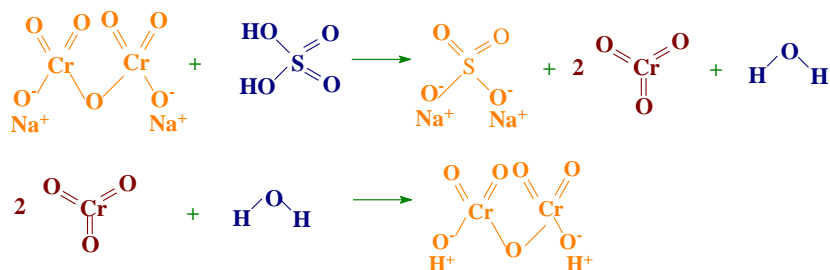
Os resíduos de couro são gerados no processo denominado curtimento que pode ser entendido como a estabilização da estrutura da pele, mais especificamente do colágeno da pele, mediante modificações estruturais, que garantem à pele estabilidade a degradação. Através do curtimento as peles aumentam a sua resistência ao ataque de microrganismos e enzimas, elevando-se sua estabilidade hidrotérmica.

Apesar do grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas, é relativamente pequeno o número de substâncias capazes de agirem como curtentes, na verdadeira acepção da palavra [35]. Em linhas gerais observam-se dois tipos de agentes curtentes, os minerais liderados pelo cromo e os grupos orgânicos, conhecidos como taninos.

O processo de curtimento utilizado por cerca de 90% das indústrias de processamento de couros é o curtimento mineral com sulfato básico de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$), gerando resíduos curtidos com a presença do metal cromo onde, segundo a norma brasileira NBR-10004 da ABNT são classificados como Resíduos Classe I - Perigosos, necessitando de tratamento e disposição específica [36].

A descoberta do metal cromo como curtente é atribuída ao alemão Frederic Knapp em 1858 [37]. Entretanto, em escala industrial, a introdução do processo ocorreu somente em 1884, por Schultz. O processo era executado em dois banhos: o primeiro com uma solução ácida de dicromato de sódio e o segundo com uma solução de tiosulfato de sódio para fazer a redução do cromo [38,39]. Esse tipo de curtimento exige a redução do cromo hexavalente (dicromato) a sais de cromo trivalente, uma vez que só os sais de cromo trivalente têm poder curtente. As equações que exemplificam o processo são as apresentadas na Figura 5.

Primeiro banho



Segundo banho

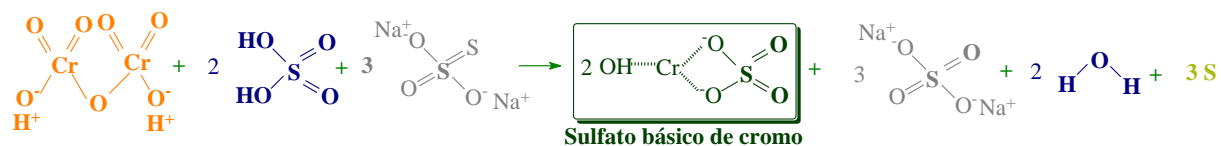


Figura 5: Reações de síntese do sulfato básico de cromo

No curtimento, a operação é conduzida de tal modo que a penetração dos sais de cromo na pele seja rápida em seu princípio, ou seja, que ocorra com baixa reatividade entre sal de cromo e fibras de colágeno. Durante o processo, a alteração de pH aumenta a reatividade dos sais de cromo com a fibra de colágeno, e garante a reticulação e o curtimento propriamente dito. As equações na Figura 6 ilustram os processos reativos dos sais de cromo de forma reduzida e esquemática.

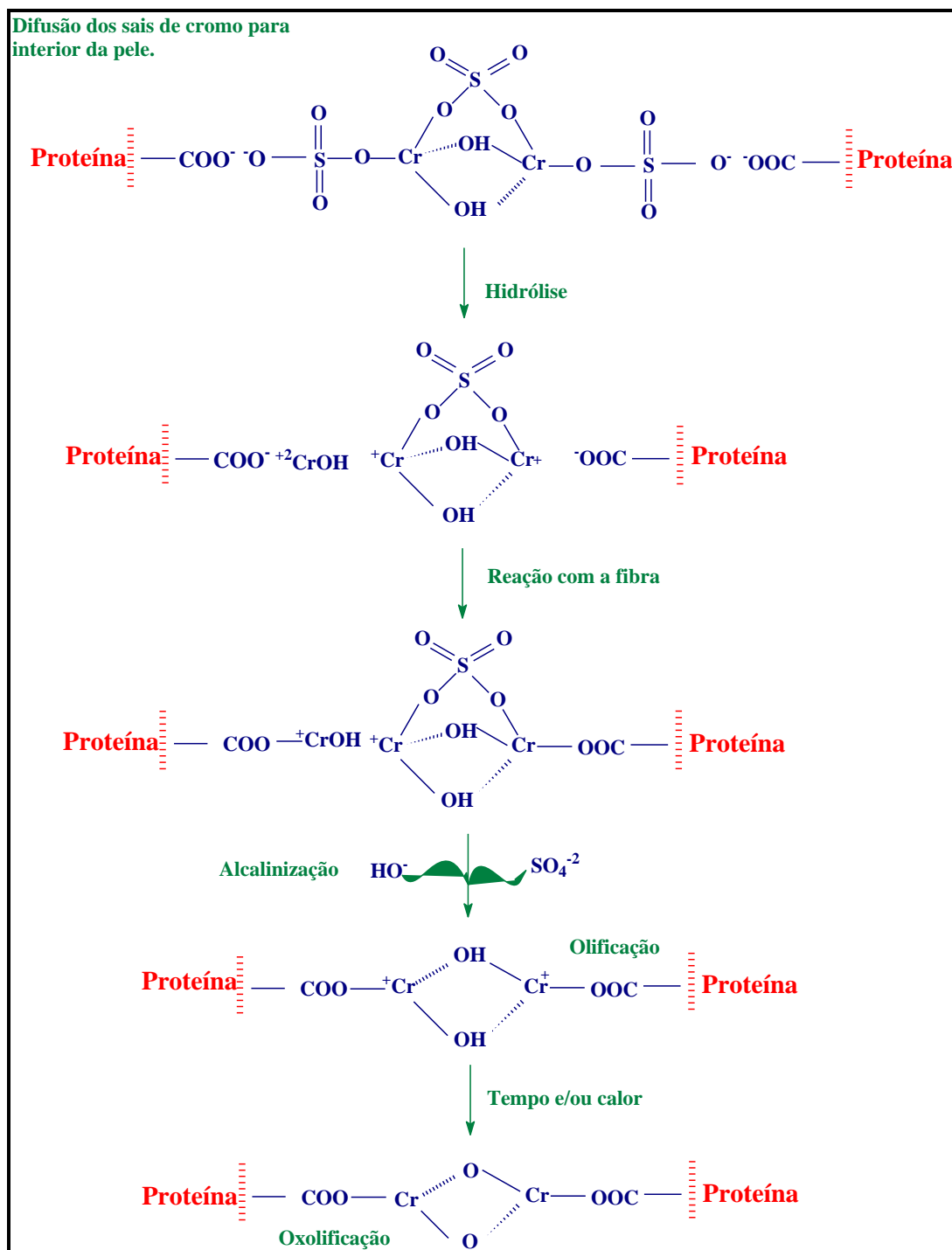


Figura 6: Esquema de reação dos sais de cromo com a fibra proteica
 Fonte: Adaptação de Hoinacki, 1989.

Após o curtimento, o couro passa por um período de estabilização das ligações por volta de 24 horas, em seguida é conduzido à etapa conhecida como rebaixamento, para acerto de espessura, nesta etapa uma grande quantidade de resíduos sólidos é gerada. As etapas de

recorte e lixamento também contribuem para o acúmulo de uma grande quantidade de resíduo sólido.

O cromo presente no resíduo de couro é adicionado ao processo em sua forma trivalente (Cr^{+3}), o estado hexavalente (Cr^{+6}) considerado cancerígeno pode ocorrer nas seguintes condições reacionais: Acidez excessiva, temperatura elevada e presença de uma espécie oxidante. As condições apresentadas podem ocorrer nos locais de estocagem deste material, dessa forma, o resíduo é classificado como perigoso, necessitando assim de tratamento adequado antes da deposição em aterros industriais.

Os resíduos gerados em curtumes são classificados em duas categorias. A primeira, resíduos sólidos não curtidos, desde a pele salgada ou verde até o início da etapa do curtimento, passando pelas operações iniciais de depilação e descarte (aparas e recortes). E a segunda composta pelos resíduos sólidos curtidos, gerados nas operações de rebaixar, lixar, refilar e também os recortes da etapa da expedição [40]. A Figura 7 apresenta as operações e processos de curtimento [41].

Na Figura 7, os blocos em azul representam as etapas que geram efluentes líquidos no processamento de curtimento. Os blocos em cinza são referentes às etapas geradoras de resíduos sólidos. Antes da etapa do curtimento são gerados resíduos sólidos sem a presença do curtente e após, resíduos sólidos curtidos. A operação de rebaixamento é a responsável pela maior quantidade de resíduos sólidos curtidos.



Figura 7: Fluxograma da produção de couros.

Segundo referência de outro processo produtivo, os dados mostram que, a cada couro curtido ao cromo, são gerados 3 a 4 kg de resíduo de rebaixadeira com 50% de umidade, e com presença de 3,5% a 4,0% (m/m) do metal cromo [42].

Os resíduos sólidos curtidos das etapas de rebaixamento, recorte, refila e lixamento foram utilizados na produção do compósito BN/NF/Couro.

2.4 Compósitos

Os compósitos são definidos como materiais multifásicos que apresentam propriedades proporcionais aos componentes que o constituem, sendo assim, é possível a combinação dos componentes com objetivo de obter melhores propriedades [43]. Dessa forma, as fases que constituem os compósitos de acordo com suas estruturas moleculares e

diferentes propriedades podem melhorar certas características dos novos materiais, como resistência mecânica, térmica, elétrica, estabilidade química, entre outras propriedades [44].

Os compósitos são constituídos por uma matriz contínua que é responsável pelo envolvimento das demais fases que são conhecidas como fases dispersas.

Essas fases também são conhecidas como cargas que são adicionadas na matriz, estas cargas podem ter características reforçantes ou serem inertes. As ações das suas propriedades dependem da geometria, formato, tamanho e distribuição, como também da orientação das partículas. Os compósitos podem ser reforçados com partículas, fibras e também com uma classe conhecida como estrutural, como exemplo, os laminados e painéis sanduiches [43].

Os materiais desenvolvidos pelo grupo Ciência e Tecnologia da Borracha da UNESP de Presidente Prudente-SP, coordenados pelo Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, iniciaram suas pesquisas com a carga fibrosa resíduo de couro em 2004. Os primeiros compósitos utilizaram o látex em uma mistura física com o couro, seguido de uma secagem em estufa ou termoprensagem, esta técnica foi sendo aprimorada até o ano de 2009.

Em 2009, o Prof. Dr. Eduardo Roque Budemberg, especialista em formulações de borracha, passou a integrar o grupo de pesquisa e os primeiros compósitos utilizaram látex coagulado com ácido acético e também passaram a ser vulcanizados, apresentando boa resistência mecânica. Paralelamente foi sendo desenvolvido outro projeto, com inserção da borracha natural (crepe), resíduo de couro e lignina.

A partir de 2010, foi sendo aprimorada a produção do compósito borracha natural (crepe) com resíduo de couro, agora formulado com ativadores e aceleradores de vulcanização, o produto atingiu ótimas propriedades e foi depositado a patente com a identificação de registro PI: BR 102012023856 ampliando a possibilidade de comercialização do material.

Também em meados de 2010, foram iniciadas três pesquisas com a utilização do resíduo de couro, uma utilizando a borracha natural, polietileno de baixa densidade e couro. Outra desenvolvendo novos tipo de cura ou reticulação com utilização de peróxido em substituição ao enxofre para melhoria das propriedades do material e por fim, o desenvolvimento do compósito BN/NF/Couro, utilizando borracha natural, negro de fumo e resíduo de couro, com propriedades antiestática para aplicação como pisos ou revestimentos.

Nos novos materiais reforçados com partículas, como é o caso do BN/NF/Couro, a presença da carga negro de fumo melhora as propriedades como resistência mecânica, tenacidade, dureza e também a condutividade da material.

Ainda no compósito BN/NF/Couro foi adicionado como fase dispersa as fibras e microfibras do resíduo de couro, que proporcionam um aumento na rigidez do material. Todavia, a acidez do resíduo de couro diminui algumas propriedades, devida à interferência no processo de vulcanização. Dessa forma, para a produção de um compósito, é necessário um estudo das propriedades das fases dispersantes para garantir a qualidade final do compósito.

2.5 Pisos e Revestimentos: Abrasão e Processos de Limpeza.

Os pisos mais utilizados nas construções são placas cerâmicas aplicadas ao contrapiso, essas placas são suscetíveis ao desgaste em processos abrasivos. A resistência ao desgaste é medida por meio do denominado PEI (Porcelain Enamel Institute) que é a sigla que representa o nome do instituto que regulamentou as normas para a classificação da resistência à abrasão superficial.

A abrasão superficial é o desgaste da superfície da placa cerâmica decorrente da utilização do mesmo. A abrasão ocorre devido ao atrito de solados com partículas de sujeira abrasivas como areia, pequenas pedras, terra, quartzo, que acarreta desgaste do esmalte ou em casos de porcelanato polido provocando riscos e acúmulo de microrganismo. É fundamental a

escolha do produto correto de acordo com a utilização do mesmo. A Tabela 1 relaciona a resistência a abrasão dos pisos cerâmicos em relação ao tráfego de pessoas. Para os revestimentos em paredes normalmente essa resistência é menor, pois não ocorrem circulações de pessoas [45].

Tabela 1: Abrasão - PEI para pisos e revestimentos cerâmicos.

Resistência à Abrasão - PEI	Resistência ao desgaste por abrasão
0	Uso exclusivo em parede
1	Baixíssimo tráfego
2	Baixo tráfego
3	Médio tráfego
4	Alto tráfego
5	Altíssimo tráfego

Fonte: <http://www.porcelainenamel.com>

Os revestimentos tradicionais são placas cerâmicas utilizadas nas paredes, também conhecidos como azulejos, desta forma, possuem um PEI menor, pois não estão expostos ao processo de desgaste por abrasão como os pisos. As informações da Tabela 1 são para pisos e revestimentos cerâmicos.

O compósito BN/NF/Couro desenvolvido para aplicação como pisos e revestimentos são semelhantes aos materiais conhecidos como PAVIFLEX[®], ou seja, revestimentos que são instalados com adesivo de contato.

O estudo de abrasão é realizado para garantir a qualidade do material quanto ao desgaste, todavia, de acordo com a característica do material os parâmetros são diferentes, expressos em redução de volume do corpo de prova, com um limite aceitável de 250 mm³, em um total de 40 metros percorrido sobre lixa abrasiva regulamentada.

A limpeza e a desinfecção de superfícies são elementos que convergem para a sensação de bem-estar das pessoas. Corroboram também para o controle das infecções para a

garantia da saúde, através de um ambiente com superfícies limpas, redução do número de microrganismos, e apropriados para a realização das atividades desenvolvidas nesses serviços. As superfícies limpas e desinfetadas conseguem reduzir em cerca de 99% o número de microrganismos, enquanto as superfícies que foram apenas limpas os reduzem em 80% [46].

A atividade antimicrobiana é comumente caracterizada pela concentração mínima inibitória do composto contra um isolado bacteriano [47].

A maioria dos produtos utilizados em limpezas é constituída de compostos de benzeno e derivados. O detergente é um produto destinado à limpeza de superfícies por meio da diminuição da tensão superficial [48]. Os detergentes possuem efetivo poder de limpeza, principalmente pela presença do surfactante na sua composição. O surfactante modifica as propriedades da água, diminuindo a tensão superficial facilitando a sua penetração nas superfícies, dispersando e emulsificando a sujidade.

O estudo de aplicação de saneantes sobre o compósito BN/NF/Couro foi realizado com desinfetante tradicional e água sanitária.

As normas e documentos de referência utilizados para o desinfetante e água sanitária são:

- Desinfetante - Portaria nº15, de 23 de agosto de 1988, da Secretaria de Vigilância Sanitária - Ministério da Saúde.
- Água sanitária – Portaria nº15, de 23 de agosto de 1988, da Secretaria de Vigilância Sanitária - Ministério da Saúde e Portaria nº89, de 25 de agosto de 1994, da Secretaria de Vigilância Sanitária - Ministério da Saúde.

Os desinfetantes são substâncias ou produtos capazes de destruir, indiscriminadamente, os microrganismos de uma superfície ou instrumento, sem, no entanto, eliminar as formas esporuladas. Os agentes ativos mais comuns aos desinfetantes são

halogênios e substância liberadora de halogênios, fenóis e substâncias relacionadas, clorexidina, aldeídos, álcoois e glutaraldeído [49].

As características necessárias que um desinfetante deve apresentar estão elencadas abaixo:

- amplo espectro;
- ação rápida;
- não ser afetado por fatores ambientais (ex: luz);
- deve ser ativo na presença de matéria orgânica;
- ser compatível com sabões, detergentes e outros produtos químicos;
- atóxico (não deve ser irritante para o usuário);
- compatível com diversos tipos de materiais (não corrosivo em superfícies metálicas e não deve causar deterioração de borrachas, plásticos e outros materiais);
- efeito residual na superfície ;
- fácil manuseio;
- inodoro ou de odor agradável;
- econômico;
- solúvel em água;
- estável em concentração original ou diluído.

O Hipoclorito de Sódio (água sanitária) é um produto obtido a partir da reação do cloro com uma solução diluída de soda-cáustica. A água sanitária é uma solução que contém 2.5% (m/m) de cloro ativo em água e é muito utilizada na limpeza de pisos, desinfecção dos alimentos, limpeza de caixas d águas, etc. A água sanitária, mesmo sendo diluída, possui forte poder germicida [50].

2.6 Piso Antiestático

As cargas elétricas causadas por um desbalanceamento de elétrons na superfície de um material isolante é denominada eletricidade estática. As cargas são produzidas através de um campo elétrico que pode ser medido e que afeta objetos próximos ou às vezes até a certa distância. A conhecida descarga eletrostática, ou ESD (Electrostatic Discharge), é definida como a transferência dessas cargas entre corpos com potenciais elétricos diferentes [51].

A definição de material antiestático esta relacionada à capacidade de um material não carregar outros materiais durante o contato e separação. Caso um piso ou revestimento contenha propriedades antiestática, isso significa que, sob um determinado conjunto de circunstâncias, como no caso de uma pessoa caminhando, o contato da sola do sapato com a superfície não provocará a formação de cargas eletrostáticas.

Nas indústrias de semicondutores o piso tem influência considerável, devendo ser antiestático ou condutor de carga estática, ou seja, pisos especialmente concebidos para controlar e evitar que a eletricidade estática danifique o processo pretendido [52].

O segundo capítulo, revisão bibliográfica, apresentou as principais informações a respeito dos componentes utilizados para produção dos compósitos, como também as propriedades desejadas.

No terceiro capítulo, procedimento experimental, será apresentado os processos de produção dos compósitos e as técnicas realizadas para determinação das propriedades do material.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para obtenção dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr, BN/NF/Couro 80 phr e os controles BN/NF e BN/Couro. Os objetivos são a produção e a caracterização dos compósitos para aplicação como pisos e revestimentos. A seção 3.2 descreve a metodologia para a síntese dos compósitos, a seção 3.3 apresenta a metodologia para exposição dos compósitos a agentes saneantes, sendo elencados a água sanitária e o desinfetante para o ensaio. Na seção 3.4 esta apresentada a metodologia para as caracterizações dos compósitos.

3.2 Preparação dos Compósitos.

A borracha natural utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro, fornecida pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada em Poloni-SP. O resíduo de couro foi coletado no curtume Vitapelli em Presidente Prudente-SP, este resíduo foi micronizado para ser utilizado na formulação. O negro de fumo N-330 foi fornecido pela empresa Columbia Tecnologia em Petróleo e Serviços Ltda. Os ativadores de vulcanização óxido de zinco e ácido esteárico foram obtidos da VETEC[®], o antioxidante ZMB-2, e os aceleradores MBTS e TMTD da empresa Lanxess[®] Energizing Chemistry e o enxofre também da VETEC[®], todos os reagentes utilizados são de grau para análise (P.A).

Os compósitos BN/NF/Couro foram preparados nas proporções 60 phr e 80 phr de resíduo de couro, com o objetivo de se utilizar a maior quantidade do resíduo. De acordo com ensaios realizados a proporção 80 phr de resíduo de couro é o limite que a matriz, borracha natural, consegue distribuir uniformemente. Foram preparados os compósitos BN/NF e BN/Couro para fins comparativos nas caracterizações. As formulações e as substâncias utilizadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Proporções em phr dos ativadores e aceleradores de vulcanização utilizados para síntese dos compósitos.

Ativadores (phr*)	BN/NF	BN/Couro	BN/NF/Couro 60 phr	BN/NF/Couro 80 phr
Borracha Natural	100	100	100	100
Resíduo de Couro	---	60	60	80
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Óxido de Zinco	5	5	5	5
ZMB-2 **	1	1	1	1
Negro de Fumo	60	---	60	60
Aceleradores (phr)				
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5
MBTS †	1,2	1,2	1,2	1,2
TMTD ‡	0,4	0,4	0,4	0,4

*phr Partes por cem de borracha. **ZMB-2: Metil Benzil Imidazolato de Zinco. †MBTS: 2,2 Ditiobisbenzotiazol. ‡TMTD: Tetramethylthiuram.

Nas proporções indicadas na Tabela 2, os compósitos foram preparados de acordo com as seguintes etapas:

1^a) Etapa: Pesagem das substâncias e incorporação.

Foram tomadas as massas das substâncias nas proporções indicadas para cada compósito em balança analítica METTLER TOLEDO modelo AB204-SRS. Na sequência foi realizada a incorporação dos ativadores de vulcanização em cilindro misturador aberto da marca MAKINTEC (capacidade de prensagem dos rolos de 9 toneladas), de acordo com a Norma ASTM D 3182 [53], após incorporação o compósito ficou um período de 16 horas em repouso visando à absorção das cargas na borracha, para obter uma interação entre os materiais, além de eliminar gases retidos no processo de incorporação [54].

Na sequência foram incorporados os aceleradores de vulcanização e mantido em repouso por 2 horas para estabilização das interações.

2ª) Etapa: Análise reométrica e prensagem para ocorrência da vulcanização.

Com o objetivo de identificar as condições ideais para a vulcanização do material foi realizada a análise reométrica de acordo com a Norma ASTM D 5289 [55], para determinar o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) para cada formulação.

A análise reométrica foi realizada em um reômetro da marca TEAMETRO, pertencente à empresa Vibtech. Na Figura 8 observa-se a curva reométrica do compósito BN/NF/Couro 60 phr.

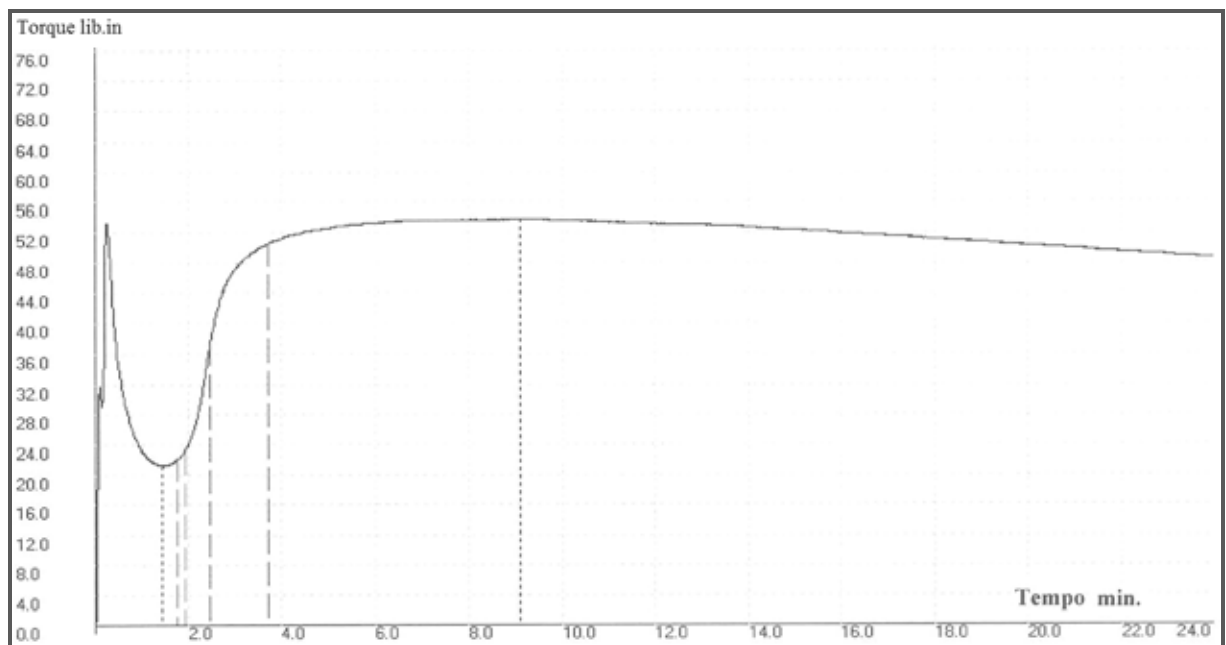


Figura 8: Curva reométrica do compósito BN/NF/Couro 60 phr.

A literatura indica que a temperatura ideal para alcançar a vulcanização de um elastômero é $150^{\circ}\text{C} (\pm 30)$ [56]. Dessa forma, foi realizada a reometria do material em uma isoterma nessa temperatura. Através da Equação 1 foi determinado o “Torque t_{90} ” e consequentemente o tempo ótimo de vulcanização t_{90} para cada formulação, obtendo os valores apresentados na Tabela 3.

$$\text{Torque } t_{90} = (\text{MH} - \text{ML}) \cdot 0,9 + \text{ML} \quad (1)$$

Sendo: MH- Máximo torque e ML- Mínimo torque.

Tabela 3: Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) para os compósitos.

Compósitos	t_{90}	Torque t_{90} (lb.in)	MH (lb.in)	ML (lb.in)
BN/NF	3'18"	42,07	44,20	22,90
BN/Couro	3'52"	49,81	53,00	21,10
BN/NF/Couro 60 phr	3'43"	50,54	53,80	21,20
BN/NF/Couro 80 phr	4'34"	60,79	64,50	27,40

Após a determinação dos tempos ideais de vulcanização, os compósitos foram prensados na temperatura de 150°C na prensa hidráulica da marca MARCON Modelo MPH-15 (capacidade de prensagem de 15 toneladas) com uma carga de 7,5 toneladas.

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr, BN/NF/Couro 80 phr, BN/Couro e BN/NF obtidos após a completa vulcanização estão apresentados na Figura 9.

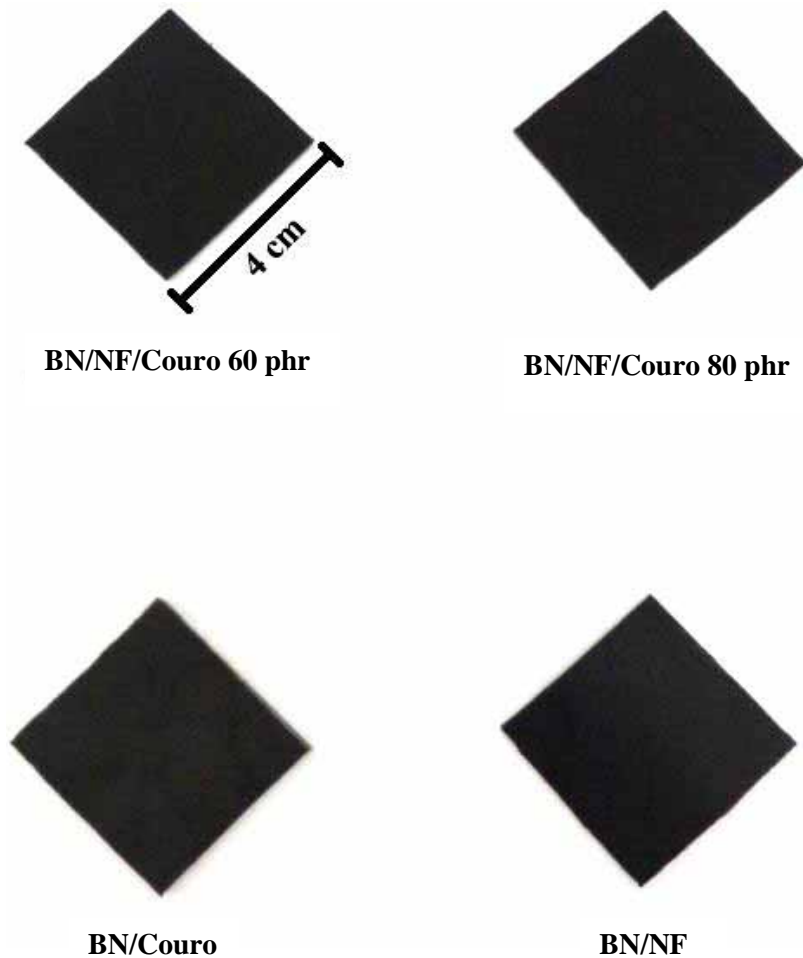


Figura 9: Compósitos obtidos após o processo de vulcanização.

3.3 Ensaio de Exposição dos Compósitos aos Agentes Saneantes: Água Sanitária e Desinfetante.

Para garantir a aplicação dos compósitos BN/NF/Couro como pisos, são necessárias caracterizações do material após contato com produtos tradicionalmente utilizados para limpeza. No desenvolvimento desta pesquisa, os compósitos foram submetidos à exposição em água sanitária e desinfetante, produtos mais acessíveis e utilizados na limpeza de pisos.

O desinfetante utilizado possui a coloração amarelo escuro com a seguinte composição química: Orto-benzil-p-clorofenol (0,25%), orto-fenil fenol (0,50%), água e ingredientes ativos: formol, sabão, óleo de pinho, solvente, estabilizante, sequestrante e corante.

A água sanitária utilizada é incolor e possui a seguinte composição: Hipoclorito de sódio; teor de cloro ativo 2,0 a 2,5 % (m/m).

A exposição dos compósitos a água sanitária e desinfetante foi realizada de acordo com normas da Secretaria de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde (Portarias nº15 de 23 de agosto de 1988 e nº 89 de 25 de agosto de 1994) [57, 58].

Segundo estas Portarias, todo material que é alvo de estudo de exposição a produtos saneantes, deve ficar exposto por 24 horas. As Figuras 10 a 13 apresentam a exposição das amostras dos compósitos para posterior caracterização.

Para cada tipo de compósito foi produzido um total de 40 béqueres, sendo 20 para água sanitária e 20 para o desinfetante, com o objetivo de obter as amostras para todas as caracterizações propostas.



Figura 10: Amostras do compósito BN/NF imersas nos agentes saneantes.



Figura 11: Amostras do compósito BN/Couro imersas nos agentes saneantes.



Figura 12: Amostras do compósito BN/NF/Couro 60 phr imersas nos agentes saneantes.



Figura 13: Amostras do compósito BN/NF/Couro 80 phr imersas nos agentes saneantes.

3.4 Ensaio de Envelhecimento dos Compósitos.

Os compósitos foram submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar a 70 °C durante 70 horas, de acordo com a norma ASTM D 573 [59]. As amostras tratadas com saneantes foram expostas à 50°C por uma semana, a temperatura inferior é justificada pela ação conjunta da água sanitária e desinfetante. O envelhecimento é necessário para simular as características do material após o tempo de utilização.

3.5 Caracterização dos Compósitos.

Neste item são apresentadas as metodologias empregadas para a caracterização dos compósitos BN/NF, BN/Couro e BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr.

3.5.1 Análises Físico-Químicas dos Compósitos.

Estão apresentadas neste subitem as análises físico-químicas realizadas nos compósitos, com objetivo de estudar a estabilidade frente a substâncias de contato e intempéries que o material estará sujeito.

3.5.1.1 Análise de pH e da Cifra Diferencial.

A análise de pH foi realizada de acordo com a Norma NBR 11057/2006 [60]. As amostras foram trituradas e adicionadas em erlenmeyers contendo água destilada com pH neutro, foram mantidas sob agitação por 24 horas, após este período, as amostras foram filtradas e obtido a solução. Foi realizada a medida de pH da solução com pHmetro digital da marca Nova Técnica, calibrado com soluções tampões de pH 4, 7 e 10. Também foi obtido paralelamente outro extrato, que foi reservado em recipiente tampado. Foram realizadas medidas de pH nos seguintes intervalos 0, 10, 15, 30, 60 e 90 dias para verificar o comportamento do material.

Para análise da cifra diferencial foi realizada a diluição da solução em dez partes, transferindo 10 mL da solução inicial para um balão volumétrico de 100 mL e completando com água destilada com pH neutro, e na sequência a nova medida de pH do diluído para obtenção da diferença entre o pH da solução inicial e do diluído.

3.5.1.2 Determinação de Óxido de Cromo pelo Método Titulométrico e Cromo Total pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

A determinação de óxido de cromo pelo método titulométrico foi realizado de acordo com a norma NBR 11054/2007 - método A [61]. As cinzas do material foram obtidas pelo procedimento da norma NBR 11031/2013 [62]. Pelo método titulométrico as cinzas sofreram o ataque químico com os ácidos sulfúrico, perclórico, nítrico e demais reagentes, com

posterior titulação com tiosulfato de sódio padronizado. A determinação do percentual de óxido de cromo foi realizada utilizando a Equação 2:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = \left(\frac{100 \cdot N \cdot V \cdot \text{Me}}{g} \right) \quad (2)$$

Em que: Cr_2O_3 é o teor de óxido de cromo, em percentual, N é a normalidade exata da solução de tiosulfato de sódio, V é o volume gasto do tiosulfato de sódio na titulação, g é a massa da amostra do compósito e Me é o miliequivalente grama do óxido de cromo (aproximadamente 0,02533).

Para a análise de cromo total no espectrofotômetro de absorção atômica, modalidade chama, da marca SpectrAA 50B Varian, foram inicialmente preparadas as soluções padrão de cromo para construção da curva de calibração, nas concentrações 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0, 10,0, 15,0 e 20,0 ppm, a partir da solução estoque de solução cromo padrão 1000 ppm da marca Carlo Erba. No preparo dos padrões foi adicionado ácido nítrico e água deionizada para completar o volume do balão. A Figura 14 apresenta a curva de calibração.

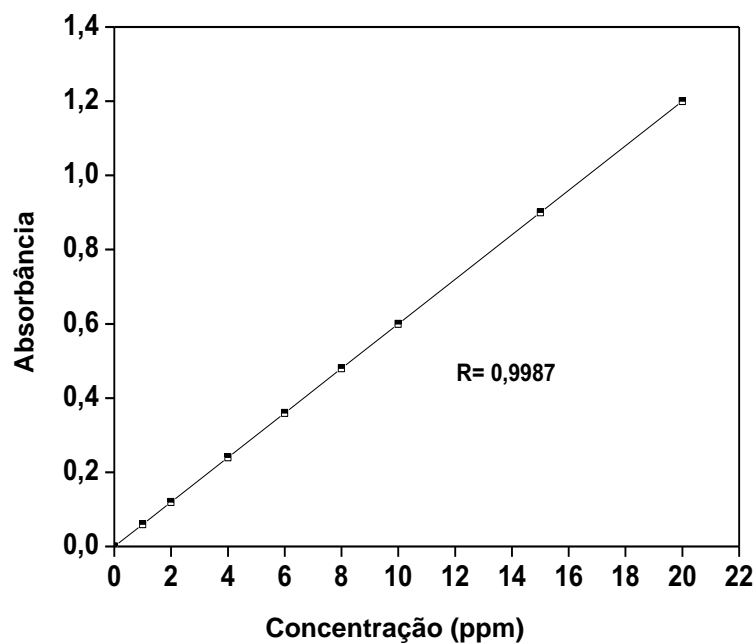


Figura 14: Curva de Calibração para determinação do percentual em massa de cromo total.

O preparo da amostra foi realizado por calcinação para eliminação da matéria orgânica. As cinzas obtidas dos compósitos foram submetidas ao ataque ácido e posterior diluição para ajuste da concentração, de acordo com a curva de calibração e acidificação utilizando ácido nítrico.

As condições utilizadas no equipamento foram: atomizador de chama, corrente da lâmpada de catodo oco de 7 mA, os gases acetileno e ar sintético, comprimento de onda de 357,9 nm com fenda de 0,2 nm. A técnica preconiza a quantificação do cromo total presente no compósito.

3.5.1.3 Análise de Absorção de Água

A absorção de água pelos compósitos é um fator muito importante, pois, com a aplicação do material para pisos, podem ocorrer dificuldades como tempo de secagem e absorção excessiva de água. A determinação da absorção de água foi realizada de acordo com a norma NBR-11130/2006 [63].

Foi utilizado um permeômetro da marca MAQTEST e de acordo com a norma, foi realizado o ensaio de água absorvida e água transmitida. Os corpos de prova em formato retangular são presos na base do equipamento e, através de um movimento constante de um rolo que promove pressão é adicionada água durante tempo pré-determinado. A quantidade de água absorvida é determinada pela diferença de massa do corpo de prova, antes e após a exposição a água.

Para determinar a água transmitida é utilizado um papelão com a mesma dimensão da amostra, que é colocado abaixo da amostra. Desta forma, se a água atravessar a amostra ela será absorvida pelo papelão. Determina-se a quantidade de água transmitida, pela diferença das massas do papelão úmido e seco.

3.5.1.4 *Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água.*

A técnica para quantificar a permeabilidade ao vapor de água é complementar a absorção de água e também importante para verificar o comportamento do material quando exposto a uma corrente de ar com umidade.

O ensaio foi desenvolvido de acordo com a norma NBR 12834/2005 [64], sendo utilizado o Permeabilímetro da marca MAQTEST com seis copos. Nesta técnica os corpos de prova são colocados nas bordas dos copos que contém em seu interior sílica-gel. Em seguida os copos são fixados no suporte do equipamento. Por fim são expostos a uma forte corrente de ar, numa atmosfera padrão de temperatura e de umidade.

O ar e o dessecante dentro do copo estão em movimento constante. A umidade que atravessa o corpo de prova é absorvida pelo dessecante, sendo determinada pela diferença de massa do copo entre o final e o início do teste.

3.5.1.5 *Lixiviação e Solubilização*

A técnica de lixiviação é utilizada para determinar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos, quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de imobilização de contaminantes. O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 10.005/2004 [65]. De acordo com essa Norma os resíduos são classificados em:

- a) Resíduos Classe I – Perigosos: Aqueles que apresentam riscos a saúde pública e ao meio ambiente ou uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade ou ainda constem nos anexos A ou B da NBR 10004/2004 [66].
- b) Resíduos Classe II – Não perigosos: Os códigos para alguns resíduos dessa classe encontram-se no anexo H da NBR 10004/2004.

- Resíduos Classe II A – Não inertes: Aqueles que podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água e que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B –Inertes.
- Resíduos Classe II B – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007/2004, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água deionizada, a temperatura ambiente, conforme NBR 10006/2004, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G da NBR 10004/2004.

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

Para determinar a solução extratora do ensaio de lixiviação foi transferido para um béquer 5,0 g do resíduo dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr que foram trituradas com diâmetro médio de 9 mm, adicionado 96,5 mL de água deionizada e agitado vigorosamente por 5 minutos.

Na sequência foi medido o pH, que foi maior que 5, desta forma, foi adicionado 3,5 mL de ácido clorídrico 1N, homogeneizado e aquecido a 50°C durante 10 minutos, após foi esfriado e medido o pH novamente, como o valor obtido foi maior que 5, utilizou-se no procedimento de lixiviação a solução extratora nº 2 (5,7 mL de ácido acético glacial e água destilada em balão volumétrico de 1 L).

As amostras trituradas, em tamanho que passam em peneira 9,5 mm, foram pesadas e adicionadas em “Jar test” juntamente com a solução extratora nº 2, é mantido em agitação por

20 horas e após é realizado a filtração. O material filtrado é o extrato lixiviado que é preservado para as análises dos metais pré-estabelecidos.

As amostras do lixiviado foram submetidas à determinação dos teores de contaminantes de acordo com a norma NBR 10004/2004, por meio de Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA) Varian – SpectrAA, modalidade chama.

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr apresentam grau de combustibilidade, não sendo enquadrado como resíduo inerte. Desta forma, caso o mesmo seja classificado como resíduo classe II esta se enquadrará como classe II A, não sendo necessário a análise de solubilização da tal classificação. Entretanto, o ensaio de solubilização foi realizado para comprovação de que metais contaminantes não entrarão em contato com ambiente externo, quando o material for considerado um resíduo.

A solubilização foi realizada de acordo com a NBR 10006/2004 para diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes [67].

O procedimento para obtenção do extrato solubilizado foi realizado da seguinte forma a amostra foi seca a temperatura de até 42°C, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar e exaustão ou estufa a vácuo, e determinar a percentagem de umidade. Foi adicionada uma amostra representativa de 250 g (base seca) em frasco de 1500 mL, foi adicionado 1000 mL de água deionizada e isenta de orgânicos, o frasco foi coberto com filme de PVC e deixar em repouso por sete dias, em temperatura até 25°C. A solução foi filtrada com membrana com 0,45 µm de porosidade e desta forma, obtido o extrato solubilizado, que na sequência foram submetidas à determinação dos teores de contaminantes de acordo com a norma NBR 10004/2004, por meio de Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA) Varian – SpectrAA, modalidade chama.

3.5.2 Análises Microbiológicas dos Compósitos

As análises microbiológicas foram realizadas para avaliar o comportamento do material frente à contaminação por microrganismos, como também a eficiência após o tratamento com produtos saneantes, visando à utilização do material como piso e revestimento doméstico e ou comercial. Para contaminação do material foram elencados fungos do grupo dos *zigomicetos* e bactérias do grupo das *enterobactérias*, microrganismos que são frequentes em ambientes domésticos.

Para a realização das análises microbiológicas foi utilizado o procedimento descrito no livro *Bacteriologia e Imunologia*, em suas aplicações à medicina e à higiene, do autor Otto Bier [68]. Essa metodologia determina a formulação de meio de cultura utilizado para observação de microrganismos de várias classificações: Bactérias, fungos, protozoários e algas e os cuidados de observação, esterilização e leitura de resultados microbiológicos.

Na continuação do procedimento foi realizada a inclusão em parafina, para corte e construção de lâminas permanentes, seguindo a técnica de sequência de solventes: Água, álcool, xilol (solvente da parafina) que facilita a impregnação nas estruturas e por fim a inclusão nos blocos de parafina.

Os cortes foram realizados com o Micrótopo Criostato 300 da marca ANCAP e a montagem em lâmina permanente aderidas com clara de ovos conforme a recomendação geral do livro *Bacteriologia e Imunologia* de Otto Bier. Após esta preparação as lâminas permanentes foram observadas no microscópio da marca Nova Optical Systems, modelo 107 nos aumentos de 40X, 100X e 400X, para se determinar as possíveis estruturas microbiológicas presentes.

3.5.3 Análises Morfológicas

3.5.3.1 Microscopia Óptica (MO)

A técnica de microscopia óptica foi realizada utilizando diferentes aumentos, porém os compósitos obtiveram um resultado ideal no aumento nominal de 100X. Na microscopia óptica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da superfície, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos compósitos, somente a superfície pode ser observada.

O procedimento foi realizado com os compósitos acondicionados sobre lâminas de vidro devidamente limpas e observados com o auxílio do sistema de digitalização de imagens, SDI, que constitui de um microscópio Leica DMRX, e um computador Pentium III acoplado a uma câmera digitalizadora (ExwaveHAD, Sony, modelo SSC-DC54A). O sistema utiliza o software *Image-Pro Plus 4.0*.

3.5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio X (EDX)

O Microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca Carls Zeiss modelo EVO LS15 e para análises das amostras, utilizou-se o detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. As amostras foram fixadas em fita condutora dupla face de carbono no stub (porta amostra). Na sequência, metalizou-se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150R ES.

A técnica de energia dispersiva de raio-X (EDX) foi realizada no detector de elétrons EDAX Genesis com o objetivo de identificar as regiões que aparecem nas imagens de MEV que podem estar associadas a elementos químicos que não reagiram no processo de vulcanização ou falha na dispersão física dos componentes na mistura. Quando o feixe de elétrons incide sobre o compósito, ocorre excitação dos elétrons mais externos ocorrendo

mudança no nível de energia e ao retornar esta energia é liberada e captada pelo detector, como cada elemento químico possui um espectro de energia, é possível a sua identificação.

3.5.4 Ensaios Físico-Mecânicos

3.5.4.1 Tensão versus Deformação

Para este ensaio foi utilizado o equipamento da marca EMIC modelo DL 2000, os corpos de prova foram cortados em formato de gravata de acordo com a Figura 15, o ensaio foi realizados de acordo com a norma ASTM D 412 [69].

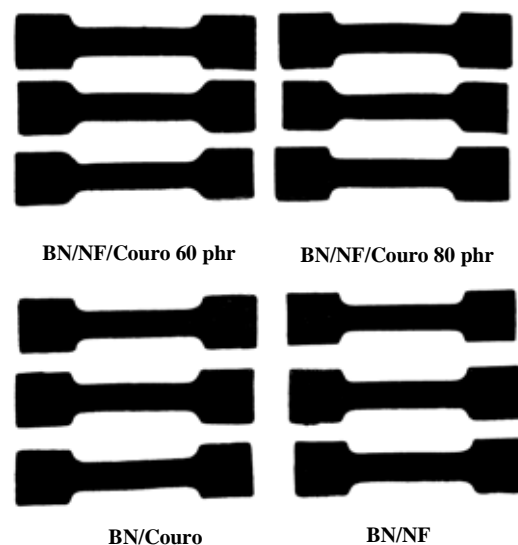


Figura 15: Corpos de prova para ensaio mecânico tensão *versus* deformação.

O ensaio tensão *versus* deformação é realizado com objetivo de avaliar o comportamento das propriedades mecânicas dos materiais. O ensaio é realizado em dinamômetro com tração para esticar o corpo de prova a uma taxa constante que vai adquirindo medidas contínuas e simultâneas de acordo com a carga aplicada e os alongamentos dos materiais. Os resultados são apresentados por meio de gráficos de tensão aplicada em MPa versus porcentagem de deformação.

3.5.4.2 Dureza Shore A

A determinação da dureza shore A possibilita a investigação das aplicações em que o material será enquadrado em nível industrial. Para a realização da análise foi utilizado um durômetro shore A da marca Kiltler e o ensaio foi conduzido segundo a norma ASTM 2240 [70]. Nas amostras com espessura de até 1 cm é realizado a pressão com a agulha do durômetro e aguarda-se um tempo para estabilizar a leitura que é realizada direta no marcador analógico que apresenta os valores de dureza shore A.

3.5.4.3 Ensaio de Resistência a Abrasão

O ensaio de resistência à abrasão é realizado para avaliar o comportamento do material quando em contato com objetos abrasivos e, dessa forma, estimar o tempo de vida útil do piso. O equipamento utilizado para esta análise foi um abrasímetro de elastômeros e polímeros da marca MAQTEST com frequência: (40 ± 1) ciclo por minuto. Os corpos de prova devem apresentar as seguintes dimensões: 1,3 cm de diâmetro e 0,6 cm de espessura, como representado na Figura 16, os ensaios foram realizados de acordo com a norma DIN 53516 [71].

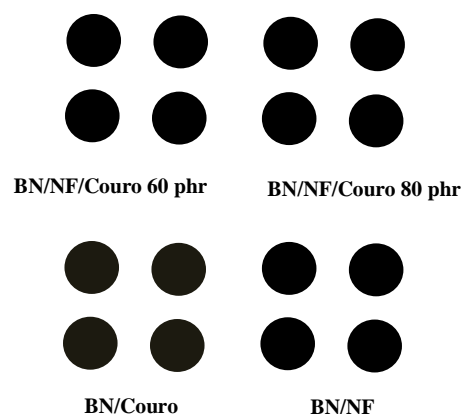


Figura 16: Corpos de prova para o ensaio de resistência à abrasão

3.5.4.4 Ensaio de Resistência a Compressão

O ensaio de compressão foi conduzido com a aplicação de uma carga compressiva no corpo de prova, determina-se a distância entre as placas de compressão, assim como a carga aplicada. O equipamento utilizado foi da marca Emic modelo DL 3000 com célula Trd 27, e os procedimentos seguiram a norma ASTM D 695 [72]. Para este ensaio as amostras devem apresentar as seguintes dimensões 2,54 cm de altura e 1,27 cm de diâmetro em formato cilíndrico como apresentado na Figura 17.

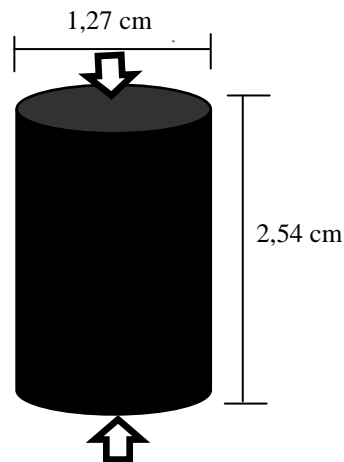


Figura 17: Corpo de prova para o ensaio de resistência à compressão.

3.5.5 Densidade de Ligações Cruzadas

A densidade de ligações cruzadas de um material polimérico é identificada pelo tamanho médio de cadeia entre os pontos de entrecruzamento. A metodologia mais empregada para sua determinação é baseada na teoria de Flory-Rehner que utiliza dados de inchamento em solventes.

Para esta determinação foi utilizado o tolueno como solvente, as amostras foram cortadas na dimensão 20 x 20 x 2 mm, pesadas em balança analítica e imergidas nos frascos

contendo tolueno durante cinco dias. Após este período, foram novamente pesadas e conduzidas à estufa para secagem total e na sequência novamente pesadas.

Com os dados das massas e suas respectivas densidades, foi determinada a densidade de ligações cruzadas através da Equação 3 de Flory-Rehner [73]:

$$\nu = \frac{-[\ln(1 - \nu_r) + \nu_r + \chi \nu_r^2]}{\rho \cdot \nu_{sv} (\nu_r^{1/3} - \nu_r / 2)} \quad (3)$$

Em que: ν - densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3).

ν_r - razão do volume da amostra seca pelo volume da amostra inchada.

χ - parâmetro de interação do polímero/solvente, para solventes apolares é utilizado valor igual a 0,34.

ρ - densidade do polímero.

ν_{sv} - volume molar do solvente puro.

3.5.6 Análises Estruturais dos Compósitos

3.5.6.1 Espectroscopia por FT-IR modo ATR

A técnica de Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para os compósitos, para essas análises utilizou-se um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , sendo a energia do feixe utilizada na totalidade sem divisão nas fendas. As amostras são cortadas em tamanho adequado para o compartimento do aparelho, sem necessidade de outros preparos. A umidade da câmara é controlada utilizando materiais que absorvem umidade. Para os compósitos a análise foi conduzida através do modo Reflexão Total Atenuada (ATR).

3.5.6.2 Espectroscopia Raman

A análise foi realizada para os compósitos no espectrógrafo micro Raman da marca Renishaw, modelo In-Via com as configurações de laser 633 nm edge, grade de difração 1800 linhas/mm, tempo de exposição 10 segundos, acumulação igual a 1, potência do laser 100% e 50% (apenas para a amostra BN/Couro) e lente objetiva de 50X com aumento 500X. A análise no espectrógrafo micro Raman não requer preparo da amostra, apenas cortes em tamanho adequado com o compartimento do equipamento.

3.5.7 Análises Térmicas

3.5.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) determina a diferença de energia entre uma substância e um material de referência, inerte termicamente, enquanto são submetidas simultaneamente a uma variação controlada de temperatura.

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial foram realizados em um equipamento da marca NETZSCH, modelo 204. As amostras foram adicionadas em cadinho de alumínio, a razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL/min e faixa de temperatura de -100 a 500°C.

3.5.7.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Por meio da técnica de DMA é possível 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 que sofre deformação por uma força aplicada) e as temperaturas de transições de fase são alguns dos eventos que se pode determinar por meio desta técnica.

As medidas de análise dinâmico-mecânica foram realizadas em um equipamento NETZSCH 242C. As análises foram realizadas com as seguintes condições: intervalo de temperatura de -120°C até 120°C, força dinâmica de 1,8 N, força estática de 2,0 N.

3.5.7.3 *Análise Termogravimétrica (TG e TG/FT-IR Acoplado)*

A análise termogravimétrica é realizada para determinar a característica da decomposição térmica do material. O ensaio acoplado com FT-IR é realizado com os gases evaporados e direcionados para uma câmara que faz medidas de infravermelho em tempo real, o software acumula todas as medidas de infravermelho que origina uma imagem tridimensional.

As análises foram conduzidas no equipamento da marca NETZSCH modelo 209 acoplado ao espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), da marca Bruker modelo Vector 22, com faixa de temperatura de 27°C até 1000°C, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 mL/min.

3.5.8 *Propriedades Elétricas: Impedância e Condutividade*

As medidas elétricas DC e AC foram realizadas nos compósitos à temperatura ambiente e ar atmosférico. As amostras foram preparadas por meio do depósito de eletrodos de ouro em ambas as faces com uma área igual 0,28 cm² por meio da técnica de evaporação sob vácuo a 10⁻⁶ mbar. As medidas elétricas DC foram realizadas por um eletrômetro Keithley, modelo 6517A, na faixa de tensão de -3V a +3V. As espessuras das amostras dos compósitos foram determinadas e estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4: Espessuras dos compósitos para medidas elétricas.

Compósitos	Espessura (mm)
BN/Couro	2,21
BN/NF	1,95
BN/NF/Couro 60 phr	2,60
BN/NF/Couro 60 phr AS	2,50
BN/NF/Couro 60 phr D	2,50
BN/NF/Couro 80 phr	3,40
BN/NF/Couro 80 phr AS	3,58
BN/NF/Couro 80 phr D	3,44

Os dados foram representados graficamente usando o formalismo do plano cartesiano, V versus I, e a condutividade elétrica (σ) pode ser representada pela Equação 4:

$$\sigma = (R\Lambda)^{-1} \quad (4)$$

Em que R representa uma resistência elétrica e Λ é a representação do fator geométrico do suporte da amostra. Neste caso, o suporte da amostra foi semelhante a um capacitor de placas paralelas e Λ é igual a A/L , em que A é a área metalizada e L a espessura da amostra.

A espectroscopia de impedância foi realizada na faixa de frequência de 0,1 Hz a 1 MHz, com um potencial aplicado de 100 mV, utilizando um analisador de impedância Solartron Modelo SI1260 com um Modelo de interface dielétrica 1296 acopladas. Os dados de impedância foram plotados em diagramas de Nyquist e normalizado a um fator geométrico igual à unidade. Os dados foram traçados utilizando o complexo $Z'(\omega)$ versus $Z''(\omega)$, e analisados com o software EQUIVCRT de Boukamp's. Este programa trabalha os ambientes desenvolvidos para circuitos elétricos equivalentes com base na montagem dos espectros emitância de dados. Uma impedância $Z^*(\omega)$ de um sistema complexo apresenta uma resposta

formada pela contribuição de todos os componentes ativos elétricos do sistema e $Z^*(\omega)$ e pode ser representada pelas Equações 5 e 6 :

$$Z^*(\omega) = \sum_i^n Z_i^*(\omega) = Z_1^*(\omega) + Z_2^*(\omega) + \dots + Z_n^*(\omega) \quad (5)$$

$$Z^*(\omega) = \sum_i^n \text{Re}_i(Z^*) + j \sum_i^n \text{Im}_i(Z^*) = \sum_i^n Z_i'(\omega) + j \sum_i^n Z_i''(\omega) \quad (6)$$

Em que “n” representa o número de componentes elétricos do sistema.

A impedância dos compósitos BN/NF/Couro pode ser representada fundamentalmente pelas Equações 7 e 8:

$$Z_C^*(\omega) = Z_{BN}^*(\omega) + Z_{NF}^*(\omega) + Z_{Couro}^*(\omega) \quad (7)$$

$$Z_C^*(\omega) = [Z_{BN}'(\omega) + Z_{NF}'(\omega) + Z_{Couro}'(\omega)] + j[Z_{BN}''(\omega) + Z_{NF}''(\omega) + Z_{Couro}''(\omega)] \quad (8)$$

Em que os subíndices BN, NF e Couro representam uma contribuição de borracha natural, negro de fumo e resíduo de couro respectivamente.

Cada componente de impedância ou fenômeno de relaxamento no sistema pode ter a sua resposta elétrica representada por um circuito elétrico equivalente à frequência zero (campo constante) e decomposta em elementos de resistência elétrica (R), de capacitância (C), a indutância (I) e n que representa a distribuição de tempo de relaxação presente no sistema. Quando o valor de n é próximo à zero os dados experimentais pode ser ajustado usando o formalismo clássico Debye. Este tipo de formalismo é em geral utilizado para sistemas simples tais como líquidos e cerâmicos monofásicos. No entanto, se o valor de n é diferente de zero, o formalismo mais comum usado é o formalismo Cole-Cole e o parâmetro n está relacionado com o ângulo de descentralização (α) do semicírculo pela Equação 9.

$$n = \frac{2\alpha}{\pi} \quad (9)$$

Como R e C são elementos elétricos, estimados por simulação utilizando circuito elétrico equivalente, é possível determinar a frequência de relaxação linear (f_0) e frequência

angular (ω_0) acoplado ao tempo de relaxamento (τ_0), associada ao sistema de dipolo ou relaxamento dielétrico do processo, representado pela Equação 10.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (10)$$

3.5.9 Ensaio de Adesão do Compósito à Superfície

O ensaio de adesão dos compósitos BN/NF/Couro 60 e 80 phr foi realizado para determinar a resistência e qualidade de adesão do material em contrapiso, seguindo parâmetros utilizados pelo piso tipo PAVIFLEX[®], que é definido como um revestimento vinílico semiflexível, apresentado em placas, composto por resinas de PVC, plastificantes, cargas minerais, pigmentos e isento de amianto em sua formulação, normalizado pela NBR 7374 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT [74].

A instalação do PAVIFLEX[®] segue as orientações da norma Britânica BS 8203[75]. Todo o local, ou seja, o contrapiso deve ser limpo, seco, firme, isento de umidade, óleo, resíduos de gesso, graxa ou sujeiras que possam impedir a colagem.

Para a fixação do material no contrapiso foi utilizado adesivo de contato (base de borrachas e resinas sintéticas, solventes aromáticos e alifáticos) da marca Amazonas[®], aplicado nas placas dos compósitos e no local da colagem. De acordo com a norma do fabricante do adesivo, é necessário aguardar um tempo de 20 minutos para evaporação do solvente e após este tempo realizar a adesão.

Após a colagem do material foram determinados intervalos de tempo para proceder à remoção do material, objetivando verificar a eficiência da adesão, estes intervalos iniciaram com 30 minutos após a colagem, na sequência 60 minutos e por fim 90 minutos.

Paralelamente, para determinar a resistência da adesão, foi realizado um acompanhamento com um dinamômetro da marca MAQTEST com acoplamento de uma pinça que promoveu a descolagem da material, o ensaio foi realizado com uma carga de 20

Kgf e velocidade de 100 mm/min, os corpos de prova foram dimensionados de acordo com a norma NBR 110644/2013 [76].

O terceiro capítulo procedimento experimental, apresentou a metodologia para produção dos compósitos e as caracterizações realizadas para determinar as propriedades do novo material.

No quarto capítulo, estão apresentados os resultados obtidos e a discussão a respeito do comportamento do material frente às principais propriedades que são exigidas para um padrão de piso ou revestimento.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

As primeiras técnicas apresentadas são as análises físico-químicas dos compósitos, as quais foram utilizadas para verificar a estabilidade do material em condições reais de utilização. Em seguida os resultados das caracterizações microbiológicas, morfológicas, mecânicas, estruturais, térmicas e elétricas.

Nos ensaios as nomenclaturas água sanitária e desinfetante estão relacionadas com amostras que foram tratadas com estes saneantes e também envelhecidas, porém, em temperatura inferior e por mais tempo para simular a utilização do material. A designação envelhecida refere-se às amostras que sofreram somente tratamento térmico de acordo com norma citada no item 3.4 e sem envelhecimento as amostras que não foram expostas aos saneantes e nem ao tratamento térmico.

4.2 Análises Físico-Químicas dos Compósitos

4.2.1 Análise de pH dos Compósitos

Na avaliação química a determinação do pH é muito importante para a verificação dos níveis de acidez em que se encontra o material. A estabilidade química de um material esta relacionada com os valores de pH, uma vez que as reações químicas dependem de valores específicos para sua ocorrência.

Os resultados para as amostras sem tratamento com os produtos saneantes, apresentaram uma pequena variação entre os controles BN/NF e BN/Couro, quando comparados aos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr (Figura 18).

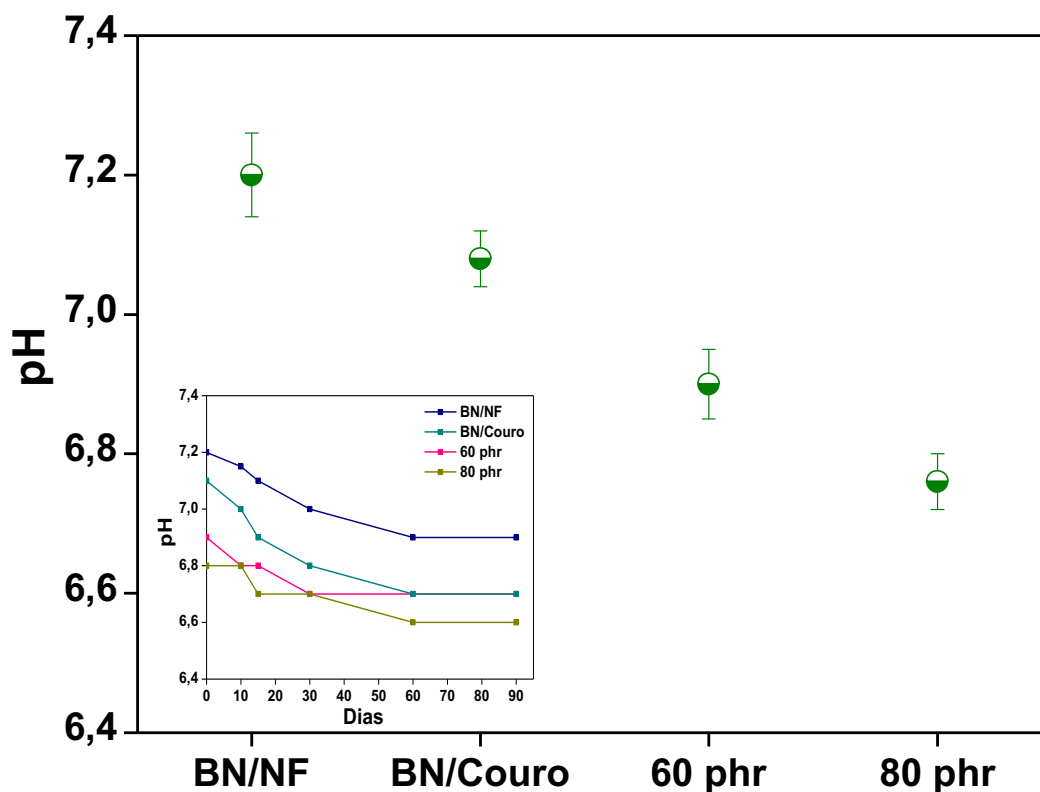


Figura 18: Valores de pH dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, sem saneantes. O gráfico no insert apresenta a variação de pH durante os 90 dias de análise.

O ensaio de pH também foi realizado com a amostra permanecendo em frasco fechado por um período de 90 dias, com leituras de pH em intervalos de 0, 10, 15, 30, 60 e 90 dias para verificar uma possível alteração, contudo o resultado foi positivo, pois, os valores permaneceram dentro da faixa da neutralidade. Para as amostras submetidas ao tratamento com água sanitária com composição química: hipoclorito de sódio e teor de cloro ativo (2,0 à 2,5% m/m), os valores de pH foram superiores como pode ser observado na Figura 19.

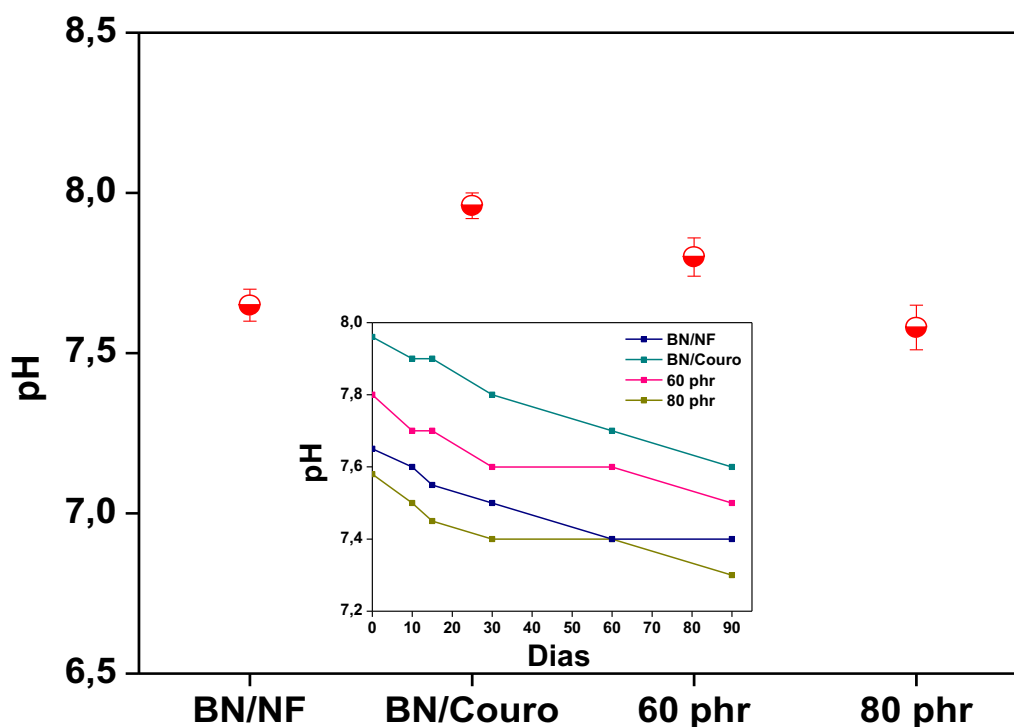


Figura 19: Valores de pH dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratados com água sanitária. O gráfico no insert apresenta a variação de pH durante os 90 dias de análise.

Esses resultados provavelmente foram decorrentes da composição química do hipoclorito de sódio, que apresenta pH variando de 12 a 13 [77, 78]. Considerando que os compósitos ficaram expostos por 24 horas na água sanitária, existe a possibilidade da ocorrência de um residual de hipoclorito de sódio que resultou em valores de pH superiores.

O resultado obtido durante o período de 90 dias apontou uma queda no pH para todas as amostras, este resultado era esperado, pois, o contato com gás carbônico do ar acidifica a água provocando uma redução no pH. Esta diminuição foi mínima porque o material foi mantido em recipiente fechado.

O gás carbônico dissolvido na água gera o ácido carbônico, por meio do seguinte equilíbrio químico:



Portanto, embora o gás carbônico não chegue a provocar profundas condições de acidez nas águas, é um componente importante por estar sempre presente, mediante sua

dissolução na água proveniente da atmosfera, por diferença de pressão parcial (Lei de Henry) [79].

Os valores de pH das amostras submetidas ao tratamento com desinfetante estão apresentadas na Figura 20.

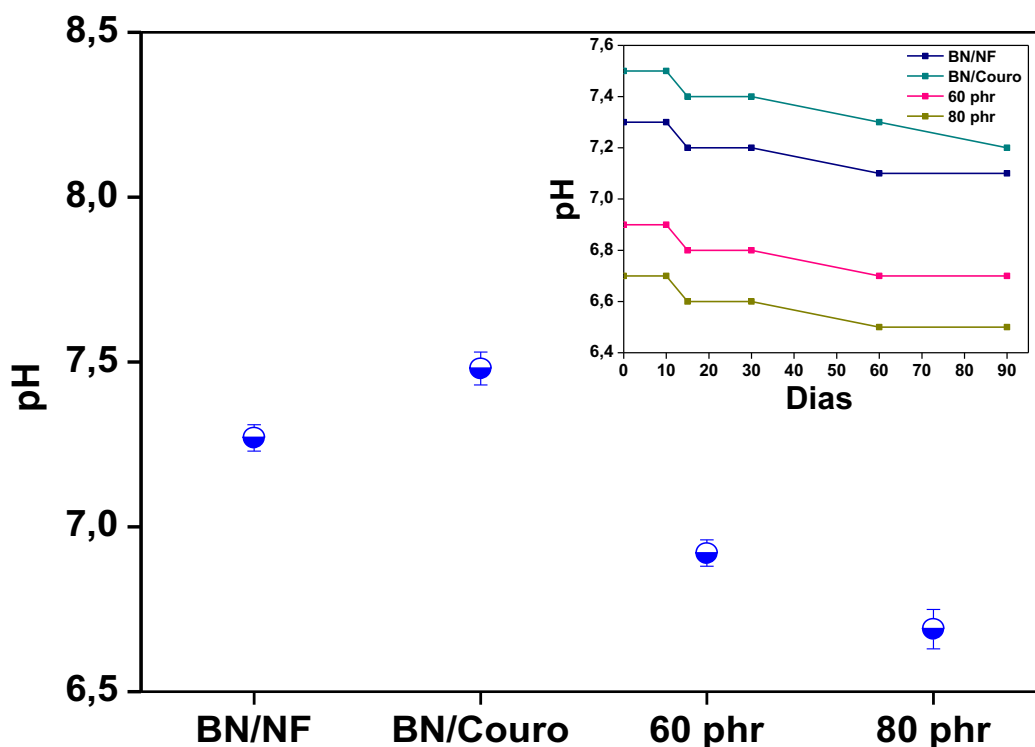


Figura 20: Valores de pH dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratados com desinfetante. O gráfico no insert apresenta a variação de pH durante os 90 dias de análise.

A composição química do desinfetante (orto-benzil-p-clorofenol 0,25%; orto-fenil fenol 0,50%; água; ingredientes ativos formol; sabão; óleo de pinho solvente; estabilizante; sequestrante e corante) não influenciou na variação de pH dos materiais, sendo os resultados muito similares as amostras sem tratamento com saneantes. Considerando que a faixa de pH de desinfetantes com a composição química citada é de 6,5 a 7,4, ou seja, dentro da faixa de neutralidade, conclui-se que os compósitos não sofreram influência dos compostos químicos presentes no desinfetante, o mesmo resultado pode ser observado no ensaio durante o período de 90 dias. Do ponto de vista comercial, esta estabilidade apresentada pelos resultados de pH garante a aplicação do material como pisos e/ou revestimentos.

4.2.2 Cifra Diferencial

A cifra diferencial é utilizada para verificar a variação de pH quando os materiais são submetidos a uma quantidade excessiva de água. Os materiais foram avaliados na mesma sequência do ensaio de pH. Na Figura 21 observam-se os resultados das amostras sem saneantes e tratadas com água sanitária.

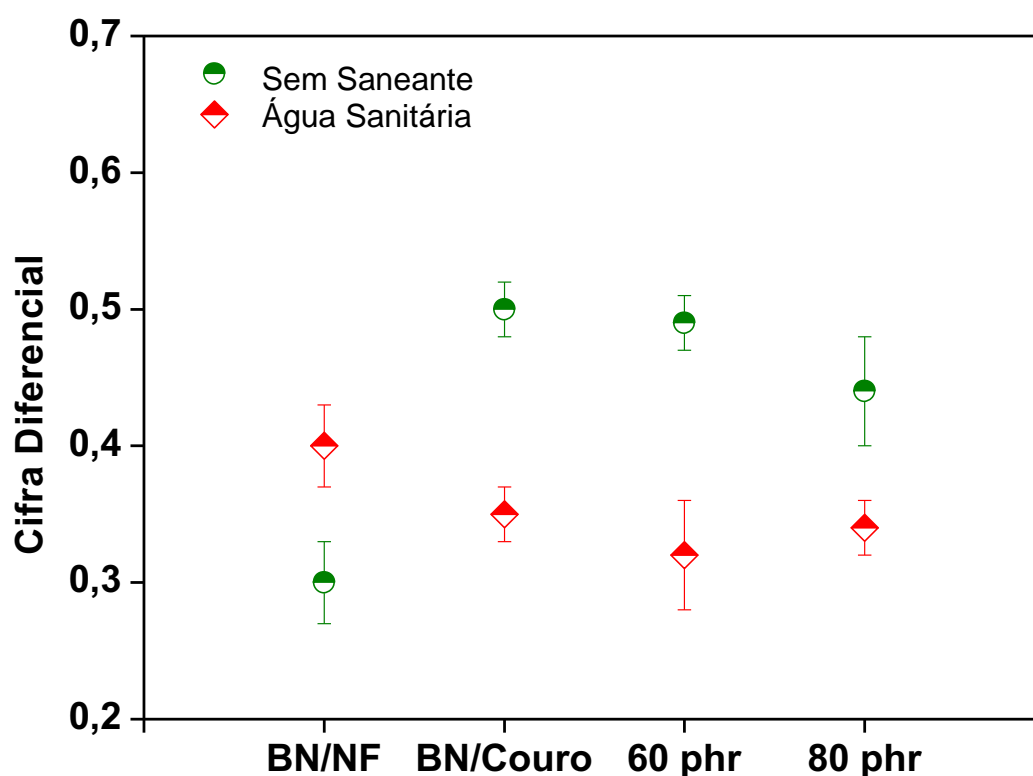


Figura 21: Cifra diferencial dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 ph sem saneante e com água sanitária.

Considerando que os resultados ideais para esta caracterização são inferiores a 0,7 [80], em todas as formulações os resultados demonstraram a estabilidade do material. As amostras tratadas com água sanitária apresentaram menores variações de cifra diferencial indicando uma considerável estabilidade química. Resultado similar para os materiais tratados com desinfetante como pode ser observado na Figura 22.

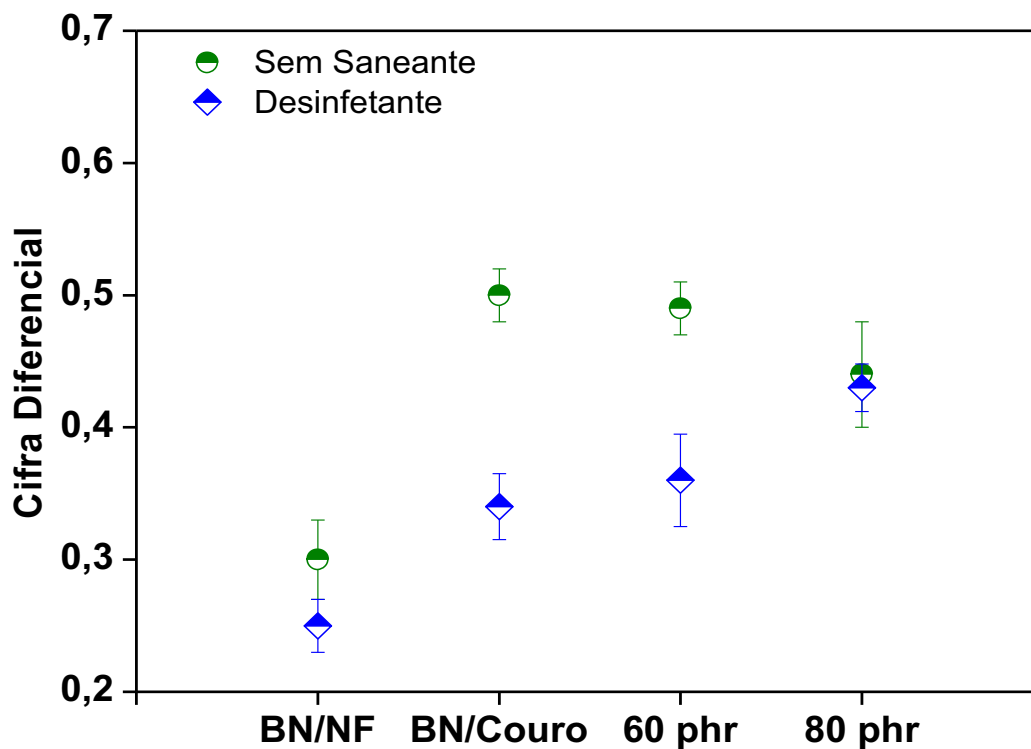


Figura 22: Cifra diferencial dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 ph sem saneante e com desinfetante.

Os tratamentos com saneantes não levaram a valores elevados de cifra diferencial, o que indica a produção de materiais com boa estabilidade química, ou seja, resistentes à exposição excessiva de água.

4.2.3 Determinação de Óxido de Cromo pelo Método Titulométrico e Cromo Total pelo Método Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

O método titulométrico determinou a quantidade de cromo presente nos compósitos BN/NF/Couro 60 phr, BN/NF/Couro 80 phr e no controle BN/Couro, na forma de óxido crômico (Cr_2O_3). Considerando que os compósitos possuem diferentes quantidades de resíduos de couro, adicionado na fabricação e que o couro wet-blue possui no mínimo 3,5 a 4,0% m/m de óxido de cromo, torna-se importante determinar a quantidade presente no compósito. A Figura 23 apresenta os percentuais de óxido crômico, dos compósitos sem tratamento com os saneantes e tratados com água sanitária. Analisando os resultados verifica-

se que o compósito BN/NF/Couro 80 phr atingiu maior percentual, o que pode ser explicado pela quantidade superior de resíduo de couro adicionado na formulação.

O monitoramento da concentração de óxido de cromo se faz necessário para controlar a presença deste metal, que é um problema ambiental e esta relacionado com processos de reciclagem, após a vida útil do material.

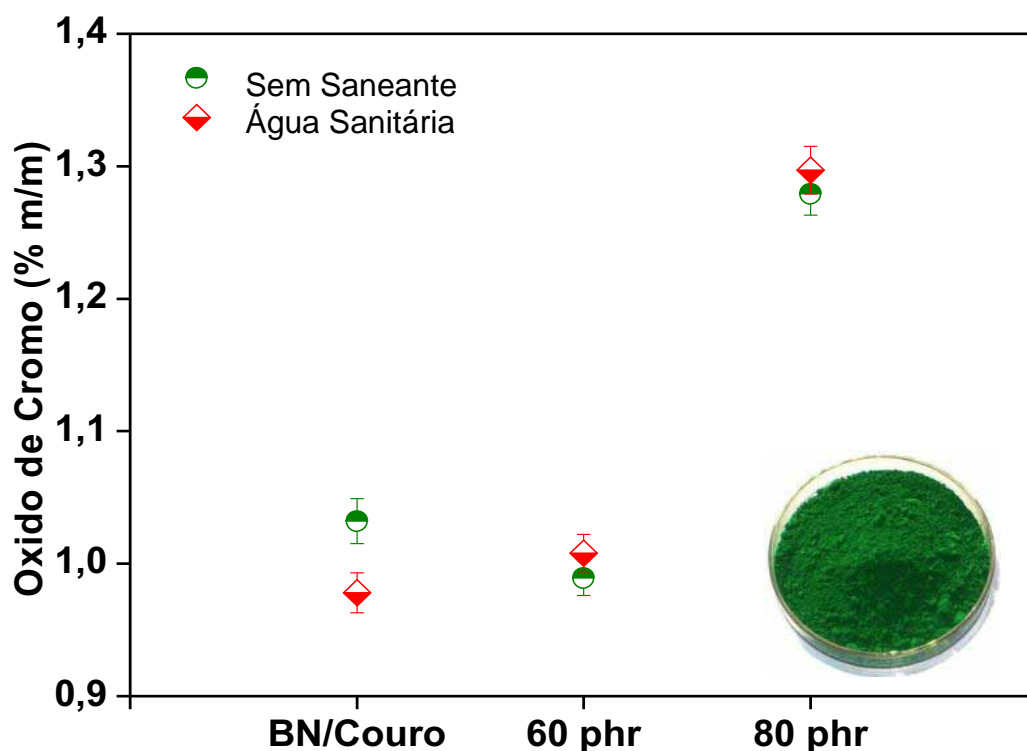


Figura 23: Teor de óxido crômico dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, sem saneante e tratado com água sanitária.

Na Figura 24, estão apresentados os resultados para as amostras que foram submetidas à exposição ao desinfetante e sem saneante. É possível verificar similaridade nos percentuais de óxido crômico para as amostras tratadas com água sanitária e desinfetante. É muito importante ressaltar que os resultados apresentaram correlação com a concentração de óxido crômico presente no couro, observando que em massa o percentual de couro nas formulações dos compósitos, em média é de 25%, sendo no mínimo 3,5 a 4,0% de óxido crômico, o que explica o percentual próximo a 1% apresentado pelos compósitos.

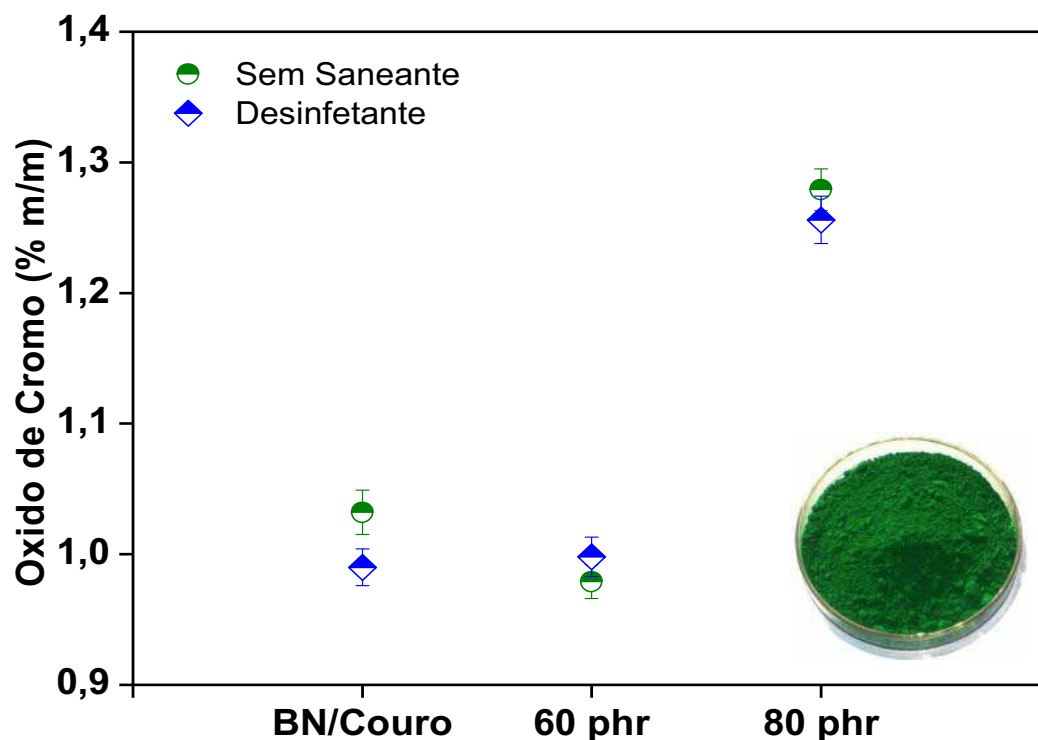


Figura 24: Teor de óxido crômico dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem saneante e tratado com desinfetante.

A determinação da concentração de cromo trivalente em resíduos de couro wet blue, segundo a técnica titulométrica resultou em valor médio de 3,14% (m/m), comparando com os resultados de cromo total, pela técnica espectrofotométrica, o percentual foi 3,17% [81]. Observa-se que nos resíduos de couro de wet blue a presença majoritária é de cromo trivalente. Com relação ao cromo hexavalente presente no wet blue, os percentuais são desprezíveis na casa de 0,0077% [82].

Para confirmação dos resultados obtidos no método titulométrico, foi realizada a determinação de cromo total utilizando a espectrofotometria de absorção atômica modalidade chama. Nas Figuras 25 e 26 observam-se os resultados obtidos para as amostras dos compósitos sem tratamento com saneantes, tratados com água sanitária e com desinfetante respectivamente. Analisando a Figura 25, verifica-se resultados similares ao método titulométrico, o compósito BN/NF/Couro 80 phr apresentou a maior concentração expressa em percentual de massa do compósito.

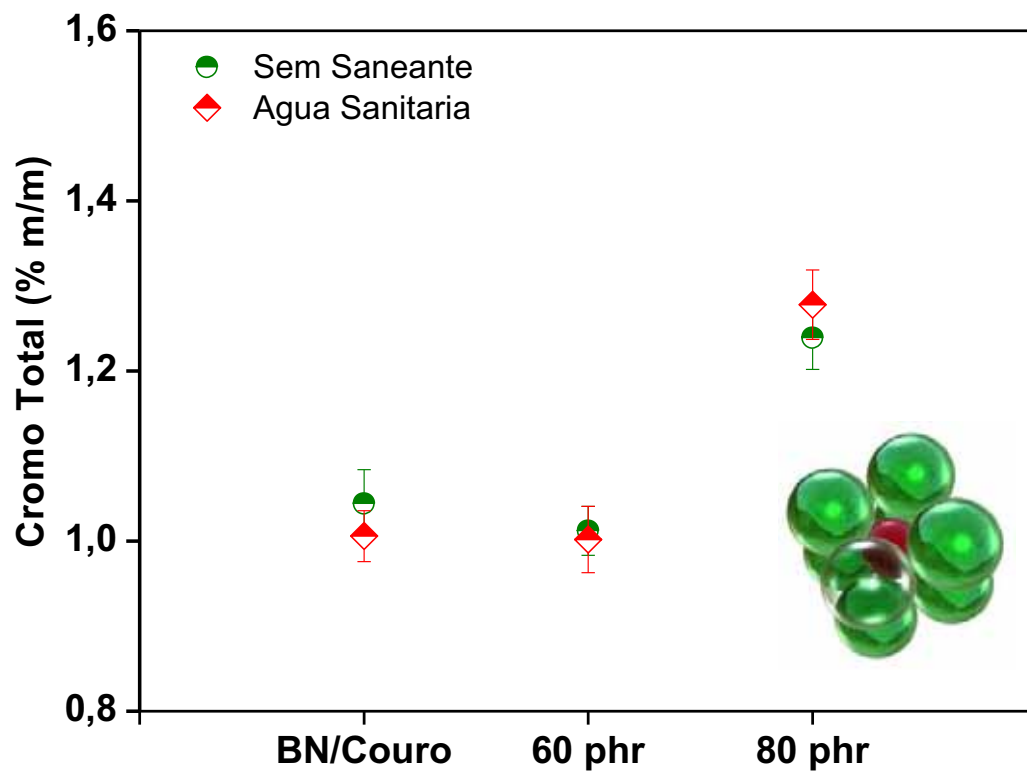


Figura 25: Percentual de cromo total dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratado com água sanitária e sem saneante pelo método EAA.

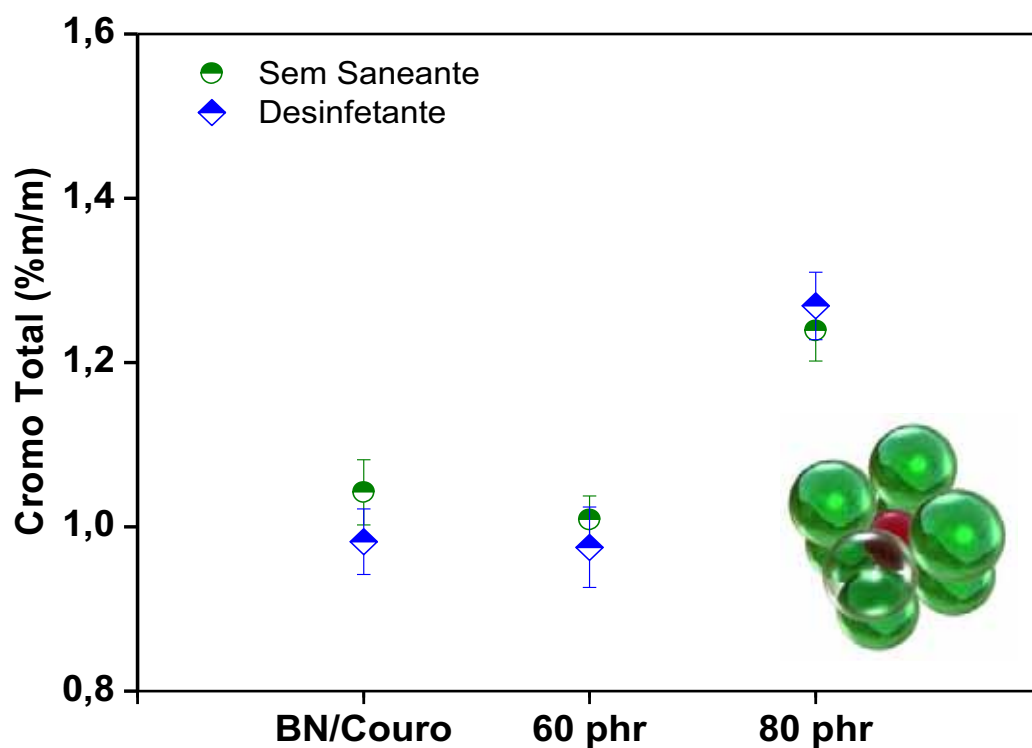


Figura 26: Percentual de cromo total dos compósitos BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratado com desinfetante e sem saneante pelo método EAA.

A análise no espectrofotômetro de absorção atômica, das amostras expostas ao desinfetante indicaram concentrações idênticas às amostras expostas a água sanitária, comprovando que a composição química dos saneantes não interferiu na estabilidade do cromo presente nos compósitos.

Por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, foi determinado o percentual em massa de cromo total, e com a técnica titulométrica foi determinado o percentual em função de óxido de cromo (cromo trivalente), desta forma, é possível verificar uma pequena diferença nas concentrações, em média 0,005% m/m. Esta diferença poderia estar relacionada com especificidade do cromo, que devido à oxidação formaria o cromo VI, entretanto, devido ao limite de detecção do equipamento não é possível esta afirmação.

4.2.4 Análise de Absorção de Água

Os resultados do percentual de absorção de água mostraram que tanto os compósitos tratados com saneantes, como aqueles sem tratamento, apresentaram baixos valores de absorção de água, o que pode indicar o seu uso em condições mais severas de umidade. A Figura 27 apresenta os percentuais de absorção de água das amostras sem saneante, tratadas com água sanitária e desinfetante.

Os compósitos BN/Couro e BN/NF/Couro 80 phr alcançaram os maiores percentuais de absorção de água, devido à carga resíduo de couro que possui um caráter higroscópico. No trabalho de pesquisa Polipropileno e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras de sisal desenvolvido por Pigatto, et al (2009) [83], os resultados apontaram que para as blendas com maior quantidade de fibras de sisal, os percentuais de absorção de água foram superiores, a semelhança com o couro é que a carga utilizada também possui caráter higroscópico.

Para estes compósitos devido a maior quantidade de resíduo de couro, o fator porosidade pode estar relacionado com a maior absorção de água.

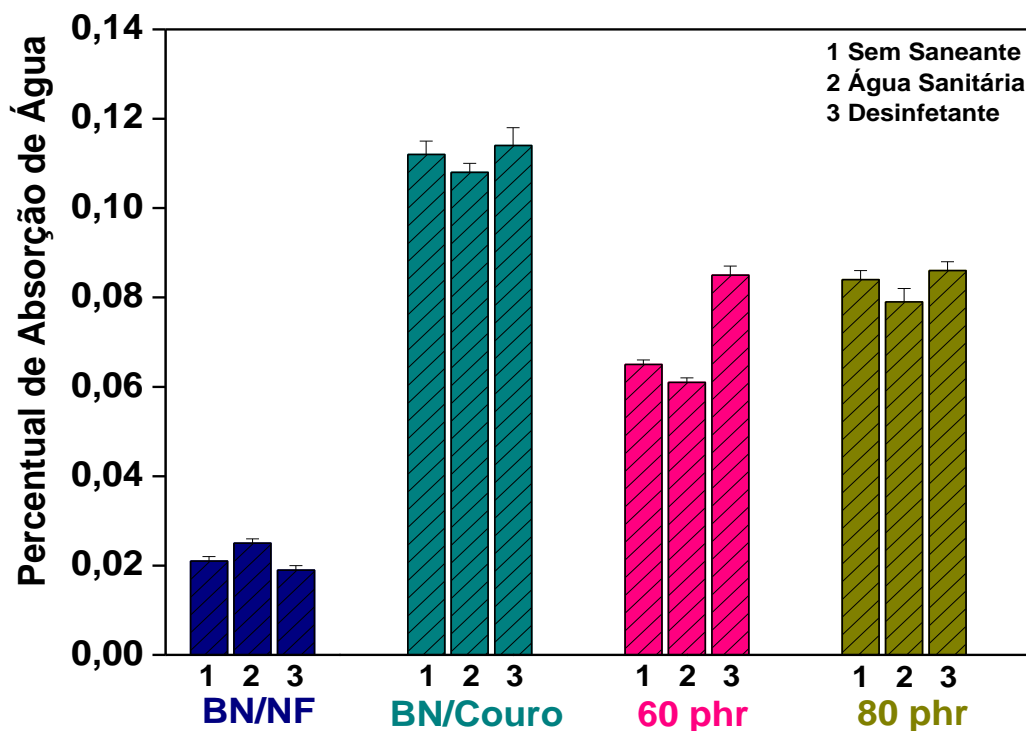


Figura 27: Percentual de absorção de água nos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem saneante, tratados com água sanitária e desinfetante.

A borracha empregada na formulação dos compósitos possui uma impermeabilidade considerável, dificultando a absorção de água. Na amostra de controle BN/NF, que não possui o couro, os percentuais de absorção foram os mais baixos, fato que explica que a presença do couro, material higroscópico, influencia a absorção de água. Esta variação na absorção de água nos compósitos ocorre devido a presença de partículas de couro na superfície, aumentando assim sua massa. [84].

O tratamento com os saneantes água sanitária e desinfetante não influenciou os resultados de absorção de água, os valores obtidos foram idênticos entre os tratamentos, este resultado é muito positivo para aplicação prevista para o compósito.

Para cumprimento na íntegra da norma NBR 11130/2006, é necessário realizar o ensaio de percentual de água transmitida. Para todos os compósitos não foi obtida massa de água transmitida, confirmando que a quantidade de água absorvida pelos compósitos não foi significativa.

4.2.5 Análise de Absorção de Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água é definida como a quantidade de vapor de água que passa através de uma unidade de área do material, por unidade de tempo. Os resultados de absorção de vapor de água seguiram a mesma referência dos encontrados pela absorção de água, com ressalva apenas de que os resultados da permeabilidade de vapor de água, de acordo com a norma, são expressos em $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$.

A Figura 28 apresenta os valores de permeabilidade encontrados para as amostras sem saneante, tratadas com água sanitária e desinfetante.

O compósito BN/Couro apresentou os maiores valores de permeabilidade ao vapor em todos os tratamentos. Na sequência observa-se o compósito BN/NF/Couro 80 phr com quantidades superiores ao compósito BN/NF/Couro 60 phr devido a maior presença de massa de resíduo de couro na sua composição.

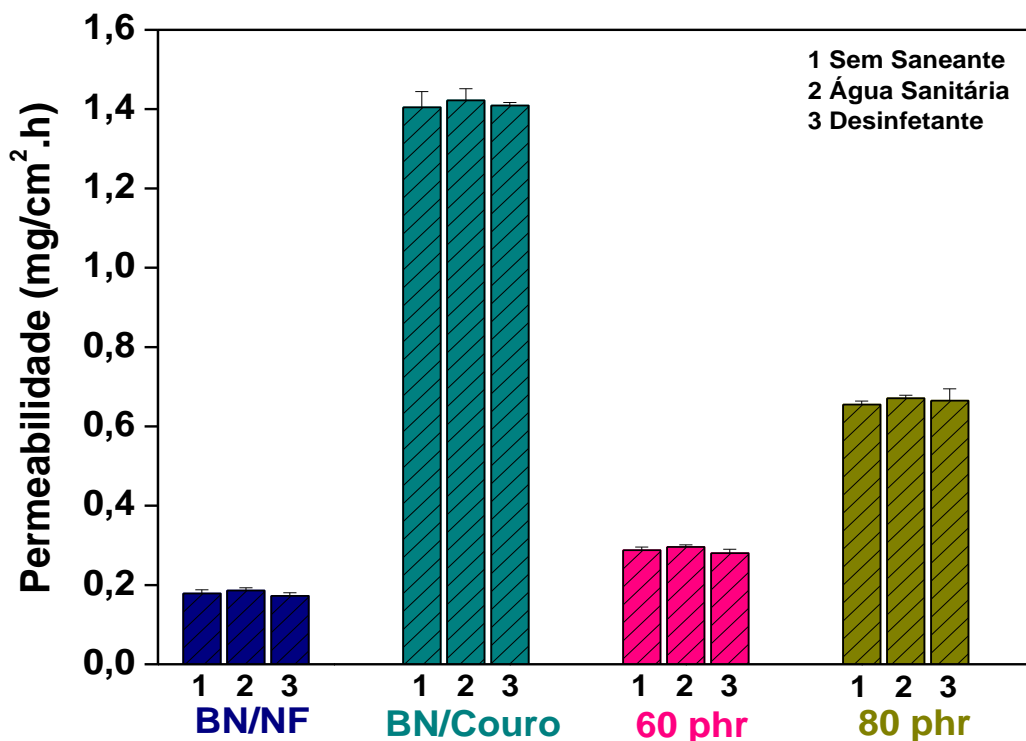


Figura 28: Permeabilidade ao vapor de água dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr sem tratamento, tratados com água sanitária e desinfetante.

O resíduo de couro é um material de baixa densidade e grande capacidade de absorção, contudo a borracha natural que recobre o compósito é um material com alto grau de impermeabilidade fornecendo aos compósitos baixa capacidade de absorção. Resultados de absorção de vapor de água para o resíduo de couro apresentaram valores de $3,6 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ [85], o que explica os valores encontrados para os compósitos, uma vez que a presença da borracha natural ocasionou uma impermeabilidade gradativa. O controle BN/NF apresentou os menores valores de permeabilidade devido à ausência de resíduo de couro na formulação, prevalecendo a impermeabilidade da borracha.

Assim como no ensaio de absorção de água, o tratamento com os saneantes água sanitária e desinfetante não influenciou os resultados de permeabilidade ao vapor, garantindo o material contra exposição ao vapor de água. Quanto à aplicação industrial os resultados de permeabilidade permitem considerar que o material pode ficar exposto a um ambiente com alto percentual de umidade.

4.2.6 Lixiviação e Solubilização

A lixiviação, de acordo com a NBR 10005/2004, é definida como a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução na solução extratora nº 2. A solubilização é realizada de acordo com a norma NBR 10006/2004, visando diferenciar os resíduos classificados na NBR 10004/2004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes [86, 36].

Os ensaios de extrato lixiviado foram conduzidos para as amostras de resíduos dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr e estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Concentração de metais no lixiviado das amostras BN/NF/Couro 60 phr.

Parâmetro	Concentração (mg. L ⁻¹)	VMP (†) (mg. L ⁻¹)
Arsênio	0,30 ± 0,01	1,00
Bário	27,80 ± 1,04	70,00
Cádmio	nd*	0,50
Chumbo	0,06 ± 0,01	1,00
Cromo	0,60 ± 0,02	5,00
Mercúrio	nd	0,10
Prata	nd	5,00
Selênio	nd	1,00
*nd- não detectado		
† VMP - Valor Máximo Permitido (mg. L ⁻¹)		

Tabela 6: Concentração de metais no lixiviado das amostras BN/NF/Couro 80 phr.

Parâmetro	Concentração (mg. L ⁻¹)	VMP (†) (mg. L ⁻¹)
Arsênio	0,50 ± 0,01	1,00
Bário	32,02 ± 1,26	70,00
Cádmio	nd*	0,50
Chumbo	0,08 ± 0,01	1,00
Cromo	0,80 ± 0,02	5,00
Mercúrio	nd	0,10
Prata	nd	5,00
Selênio	nd	1,00
*nd- não detectado		
† VMP - Valor Máximo Permitido (mg. L ⁻¹)		

A liberação de elementos químicos depende das propriedades físico-químicas do material, bem como das condições experimentais do teste. Analisando os resultados verifica-se que as amostras BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr apresentaram concentrações

abaixo do valor máximo permitido para cada espécie química. Com relação ao metal cromo presente no couro, constituinte de interesse nos compósitos, foi obtida uma concentração muito abaixo do valor limite permitido, resultado importante para o descarte do material após o uso.

As concentrações encontradas provavelmente são dos constituintes que permaneceram sobrepostos no compósito, como pode ser verificado nas imagens da microscopia eletrônica de varredura, resultado do excesso, por exemplo, dos agentes de vulcanização, também são elementos que podem estar presentes no meio extrativo.

Quanto à lixiviação, tendo em vista a proteção da matriz borracha, confirma-se que exposições a intemperismo, ou processos de lavagens não influenciarão o compósito. Dessa forma, não há restrições para o uso do compósito como pisos e ou revestimentos e também quanto a disposição dos resíduos gerados após o tempo de vida útil.

Os resultados do ensaio de lixiviação permitiram classificar os resíduos dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr como não perigosos.

As Tabelas 7 e 8 apresentam a concentração do extrato do solubilizado realizado para as amostras BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr.

Os resultados das análises dos resíduos dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr comprovaram que os metais não solubilizaram acima do limite máximo permitido para cada espécie química analisada. Assim como no ensaio de lixiviação, para algumas espécies químicas as concentrações apresentaram-se abaixo do limite detectado e foi informada nas Tabelas 7 e 8 com a sigla “nd”.

Tabela 7: Concentração de metais no solubilizado das amostras BN/NF/Couro 60 phr.

Parâmetro	Concentração (mg. L ⁻¹)	VMP (†) (mg. L ⁻¹)
Alumínio	0,10 ± 0,01	0,20
Arsênio	nd*	0,01
Bário	0,18 ± 0,05	0,70
Cádmio	nd	0,00
Chumbo	nd	0,05
Cobre	nd	2,00
Cromo	nd	0,05
Ferro	nd	0,30
Manganês	0,04 ± 0,01	0,10
Mercúrio	nd	0,001
Prata	nd	0,01
Selênio	nd	0,05
Sódio	74,50 ± 2,36	200,00
*nd- não detectado		
† VMP - Valor Máximo Permitido (mg. L ⁻¹)		

Em um ensaio de solubilização de resíduo de curtume para a disposição final, as amostras de couro wet blue apresentaram valores em desacordo com os estabelecidos na legislação. Os parâmetros que não se enquadraram nos padrões foram: alumínio, cromo total, ferro, manganês, sendo a concentração de cromo total igual a 0,064 mg.L⁻¹ com o limite máximo em 0,05 mg.L⁻¹ [87]. É imprescindível ressaltar neste ensaio que as amostras são de resíduo de wet blue do processo de rebaixamento, portanto, são esperadas concentrações acima do valor máximo permitido.

Tabela 8: Concentração de metais no solubilizado das amostras BN/NF/Couro 80 phr.

Parâmetro	Concentração (mg. L ⁻¹)	VMP (†) (mg. L ⁻¹)
Alumínio	0,15 ± 0,01	0,20
Arsênio	nd*	0,01
Bário	0,21 ± 0,02	0,70
Cádmio	nd	0,00
Chumbo	nd	0,05
Cobre	nd	2,00
Cromo	nd	0,05
Ferro	0,04 ± 0,01	0,30
Manganês	0,05 ± 0,02	0,10
Mercúrio	nd	0,001
Prata	nd	0,01
Selênio	nd	0,05
Sódio	87,40 ± 3,49	200,00
*nd- não detectado		
† VMP - Valor Máximo Permitido (mg. L ⁻¹)		

Para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, as concentrações dos metais no extrato lixiviado foram inferiores ao limite estabelecido pela norma, desta forma os compósitos foram classificados como não perigosos. Para estes compósitos não existe necessidade de realizar o ensaio de solubilização, entretanto foi realizado com a finalidade de verificar o comportamento do material. No ensaio de solubilização todos os metais analisados não solubilizaram acima do valor máximo permitido, desta forma, os compósitos podem ser utilizados em locais sujeitos a intempéries e também seus resíduos não apresentam riscos de contaminação ao meio ambiente.

Os resíduos dos compósitos BN/NF/Couro são classificados como classe II A, ou seja, não perigosos e não inertes. Ele é classificado como não inerte devido à propriedade de combustibilidade.

4.3 Análises Microbiológicas dos Compósitos

Os microrganismos utilizam o carbono como fonte de energia para o seu metabolismo, os componentes do compósito possuem carbono em suas estruturas, dessa forma, decorre a necessidade da realização das análises microbiológicas no material. As fontes de carbono orgânico, como por exemplo, o couro, podem sofrer ataques de microrganismos.

A estabilidade do couro provida pelas ligações com o metal cromo torna pouco provável o ataque de microrganismos, mas é necessário considerar os processos e operações anteriores à reação química com o cromo. Uma das operações que merece destaque é a denominada descarne (remoção da hipoderme), caso este processo não ocorra completamente, a pele pode conter excesso de óleo natural, fonte de carbono, que contribui para desenvolvimento de microrganismos, como fungos e bactérias [80].

Inicialmente os materiais foram acondicionados em béqueres contendo água destilada, água sanitária e desinfetante, após 24 horas foi realizada a observação do material e não foi constatada alteração significativa na aparência física dos compósitos. Na sequência as amostras foram submetidas à análise microbiológica, sendo realizada a inclusão dos compósitos nas placas de Petri contendo meio de cultura. As placas foram contaminadas com microrganismos, fungos do grupo dos *zigomicetos* e bactérias do grupo das *enterobactérias* e conduzidas para estufa da marca CIENLAB por 48 horas a temperatura de 36°C [88]. Após o período de incubação o material estava envolto em microrganismos, o que pode resultar em uma modificação na sua estrutura. Na Figura 29, estão apresentadas as imagens das placas de Petri antes da incubação para os compósitos. O ensaio foi realizado em triplicata e um controle sem tratamento.



Figura 29: Amostras dos compósitos tratadas com água sanitária e desinfetante antes da incubação.

Nas Figuras 30 a 32 observam-se as placas de Petri durante a incubação na estufa e as amostras BN/NF/Couro 60 phr antes e após as 48 horas de incubação à 36°C respectivamente.



Figura 30: Amostras dos compósitos durante a incubação na estufa.



Figura 31: Amostras do BN/NF/Couro 60 phr tratadas com água sanitária e desinfetante antes da incubação.



Figura 32: Amostras do BN/NF/Couro 60 phr tratadas com água sanitária e desinfetante após a incubação.

Após o período de incubação ficou claro o desenvolvimento microbiano nas placas, o que levou a necessidade de uma análise mais detalhada, no caso avaliação em microscópio. A construção das lâminas para observação ao microscópio foi realizada conforme o tratamento com o material animal ou vegetal. A inclusão em parafina para corte e construção de lâminas permanentes seguiu o seguinte procedimento: A retirada/substituição da água existente por álcool etílico segundo a sequência usual; A substituição do álcool etílico por xilol, solvente da parafina que facilita a impregnação nas estruturas; Por fim a inclusão nos blocos de parafina como pode ser observado na Figura 33. Os cortes foram realizados com o Micrótomo Criostato 300 da marca ANCAP, as amostras com aproximadamente 10 micras foram

conduzidas para montagem em lâmina permanente aderidas com clara de ovos. A Figura 34 demonstra o procedimento realizado.

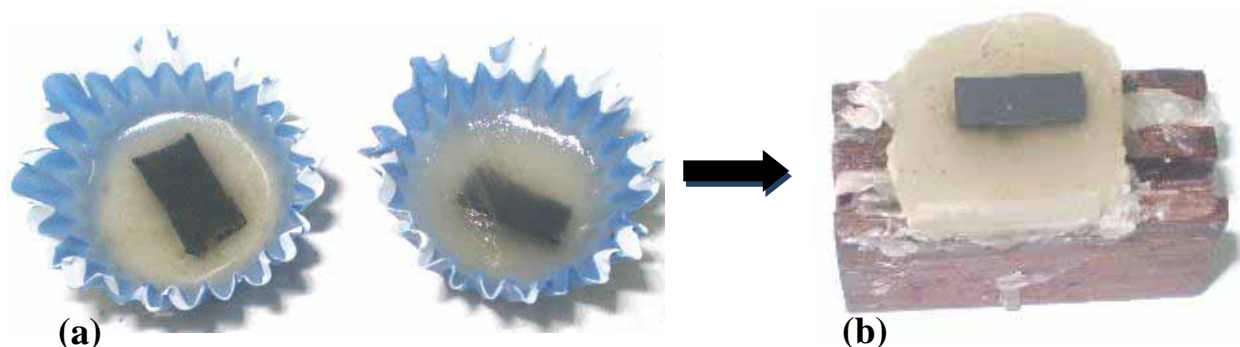


Figura 33: Material incluído na parafina (a) e no bloco de suporte para corte no micrótomo (b).

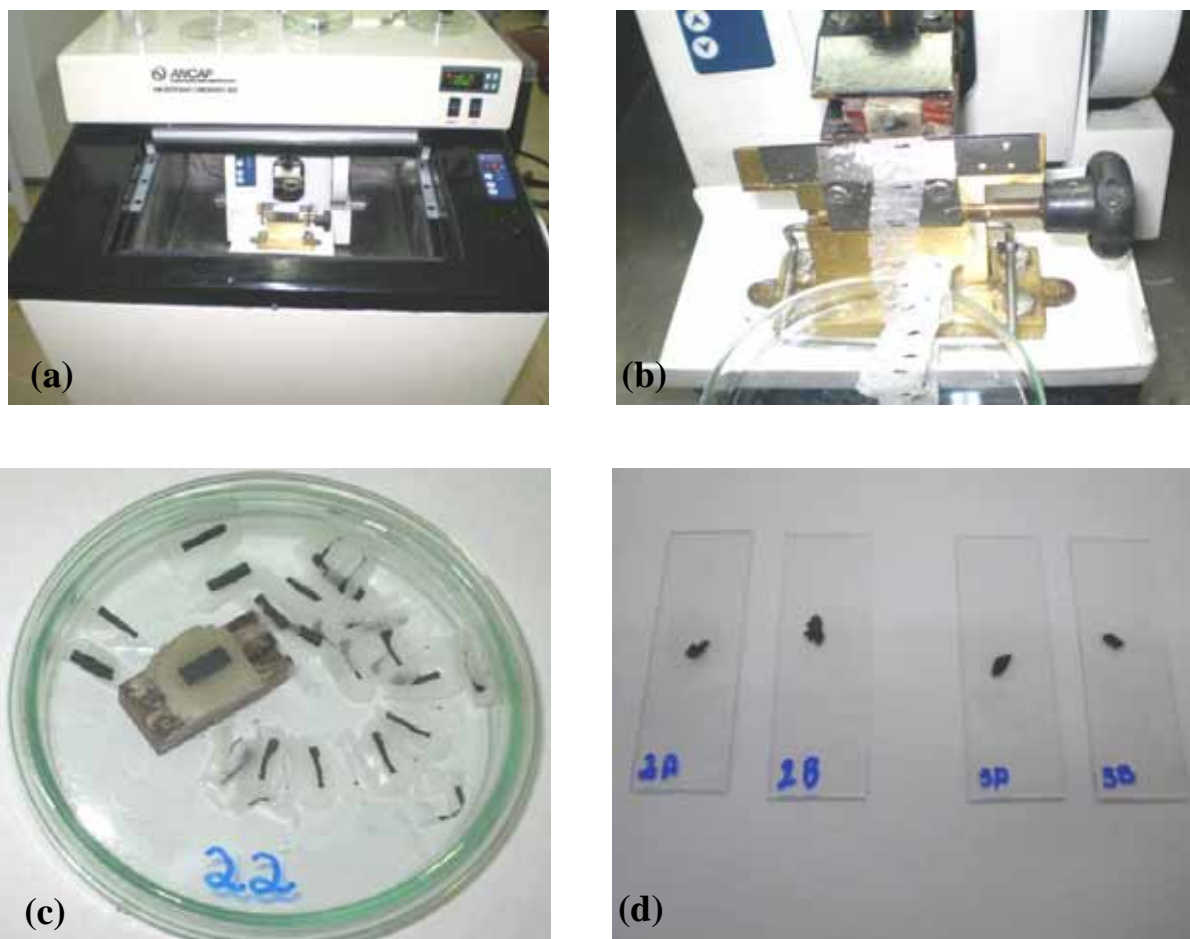


Figura 34: Micrótomo (a), cortes no micrótomo (b), placa de petri com as tências (c) montagem das lâminas permanentes (d).

As lâminas preparadas foram observadas no microscópio da marca Nova Optical Systems, modelo 107 nos aumentos de 40X, 100X e 400X que corresponde a um campo visual de 480 μm , 200 μm e 48 μm respectivamente. Foram efetivadas observações em todos

os aumentos aplicados e as Figuras 35 a 38 apresentam os resultados da observação no campo visual de 200 μm . Para os compósitos BN/NF, apresentados na Figura 35, todos os tratamentos evidenciaram uma estrutura mais coesa que impede a passagem da luz, também é possível observar a passagem de luz em alguns pontos referente ao corte no micrótomo.

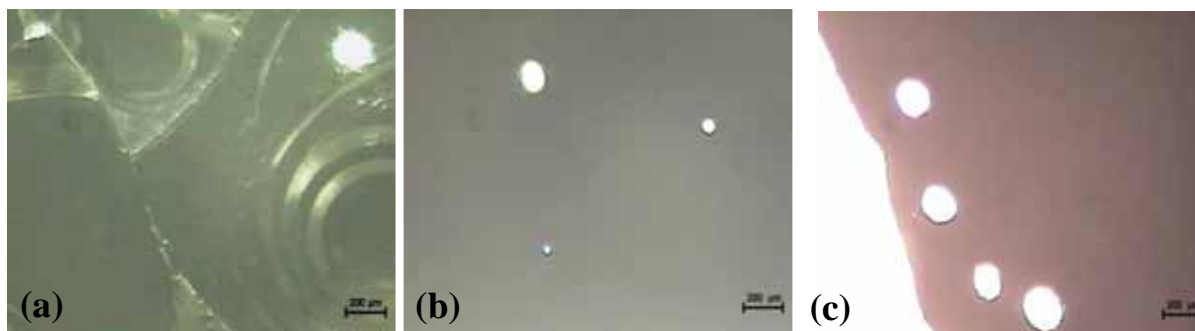


Figura 35: Micrografias do compósito BN/NF contaminado: sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).

Nas amostras do compósito BN/Couro observam-se as linhas das estruturas microscópicas que permaneceram intactas, sem alteração causada por microrganismos, isto ocorreu em todos os tratamentos como apresentado na Figura 36.

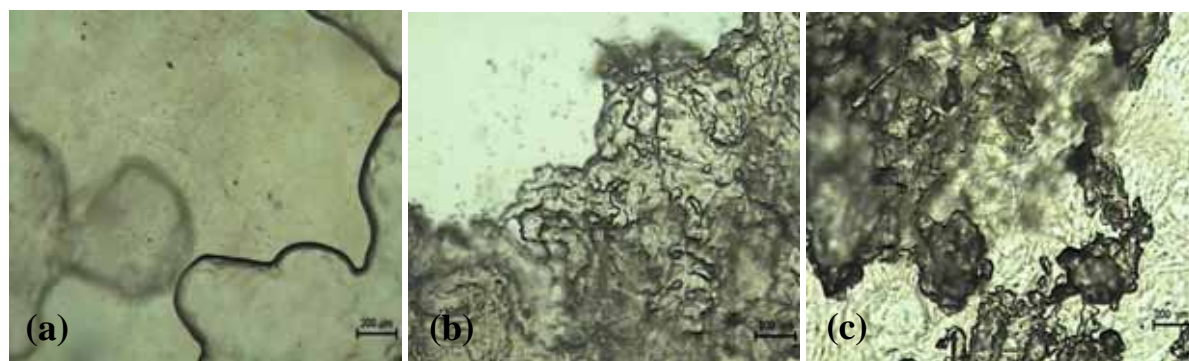


Figura 36: Micrografias do compósito BN/Couro contaminado: sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr apresentaram no campo visual 200 μm uma manutenção das estruturas, inclusive com a integridade do material o que dificulta a passagem da luz, que é visualizada apenas nos locais que ocorreram perfurações no momento do corte no micrótomo. É possível verificar que as estruturas não evidenciam sinais de

degradação por ação de microrganismos. As Figuras 37 e 38 apresentam as imagens microscópicas dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, respectivamente.

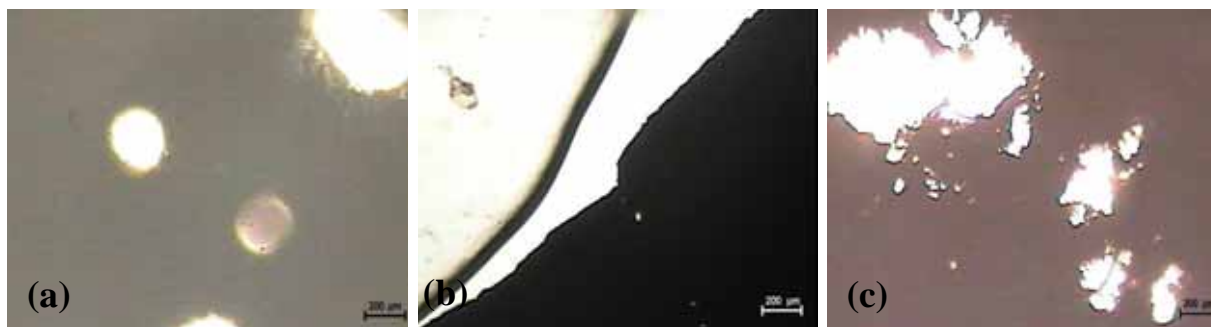


Figura 37: Micrografias do compósito BN/NF/Couro 60 phr contaminado: Sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).

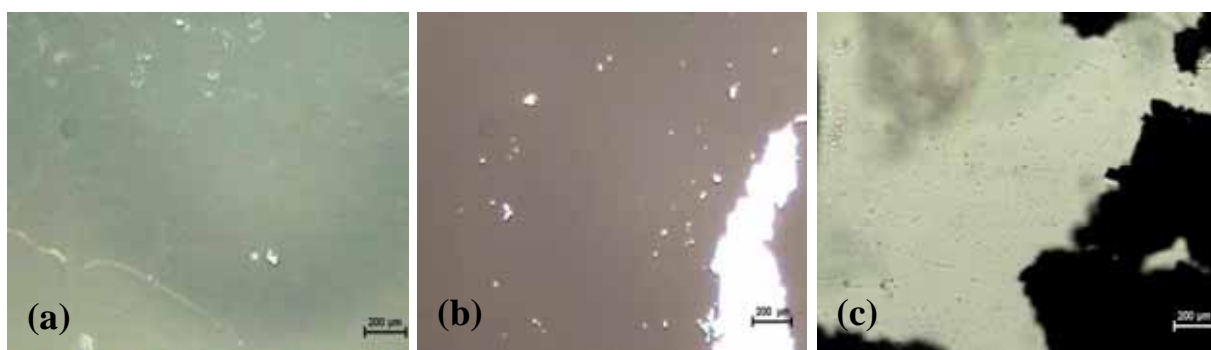


Figura 38: Micrografias do compósito BN/NF/Couro 80 phr contaminado: Sem saneante (a) desinfetante (b) água sanitária (c).

Analisando as micrografias, constata-se que em todas as amostras, as estruturas microbiológicas permaneceram inalteradas, sendo possível concluir que a qualidade do material se conservou, tanto em relação aos agentes químicos utilizados, quanto aos agentes microbiológicos, fato demonstrado pela não modificação ou sujeição à modificação do material exposto a agentes químicos quando submetidos à ação microbiológica, conservando sua natureza e estrutura.

As imagens da Figura 39 são dos compósitos que não foram contaminados com as *enterobactérias* e os *zigomicetos*, comprovando a inexistência de alterações nas estruturas microbiológicas dos materiais.

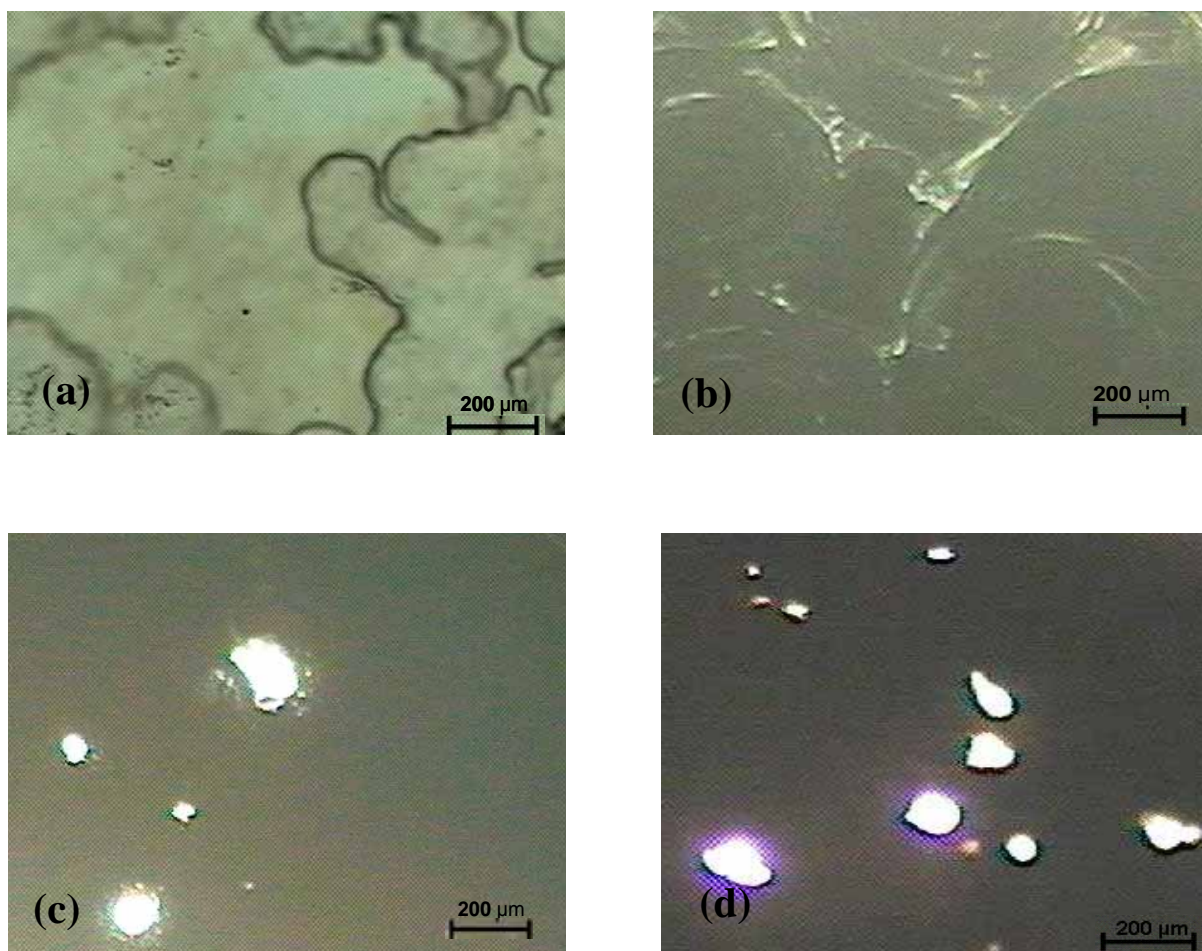


Figura 39: Micrografias dos compósitos sem contaminação: BN/Couro (a), BN/NF (b), BN/NF/Couro 60phr (c) e BN/NF/Couro 80 phr (d).

4.4 Análises Morfológicas

4.4.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica visa à observação da superfície dos compósitos para conhecimento da interação dos componentes na mistura, em especial nesta pesquisa, a análise da superfície antes e após exposição a agentes saneantes.

As imagens dos compósitos BN/NF e BN/Couro estão apresentadas na Figura 40. Quando se adiciona negro de fumo a uma matriz polimérica, a mesma adquire um caráter granular, com isto pode-se afirmar que o estilo apresentado pela morfologia de todas estas amostras é uma tendência presente em materiais com estes constituintes [89]. O caráter

granular possivelmente esta representado nos pontos escuros semelhantes a aglomerados encontrados no compósito BN/NF. As linhas do processo de prensagem também estão presentes, assim como as bolhas de ar e umidade geradas pelo aquecimento.

Na micrografia do compósito BN/Couro, é possível verificar semelhanças com as imagens dos compósitos BN/NF/Couro apresentadas na sequência, observa-se uma diminuição de aglomerados formados pela carga negro de fumo na superfície deste compósito.

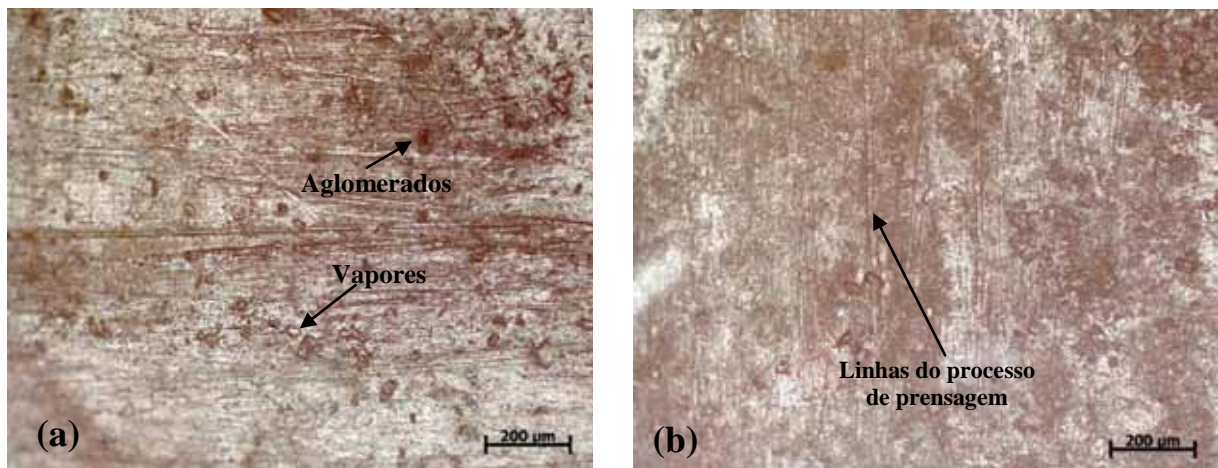


Figura 40: Micrografia com ampliação nominal de 100X dos compósitos BN/NF (a) e BN/Couro (b).

As micrografias dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes e expostos a água sanitária (AS) e desinfetante (D) estão presentes na Figura 41, as superfícies apresentam regiões com homogeneidade e com algumas diferenças de relevo causadas pela dispersão das cargas. As setas indicam locais que provavelmente estão relacionados ao vapor aprisionado durante a prensagem. Algumas irregularidades na superfície não afetam as propriedades mecânicas e são irrelevantes para a aplicação deste compósito. Para materiais opacos à luz visível, como os compósitos contendo negro de fumo, a microscopia óptica revela somente detalhes da superfície [90]. A presença de riscos na micrografia esta relacionada ao processo de prensagem para obtenção da vulcanização.

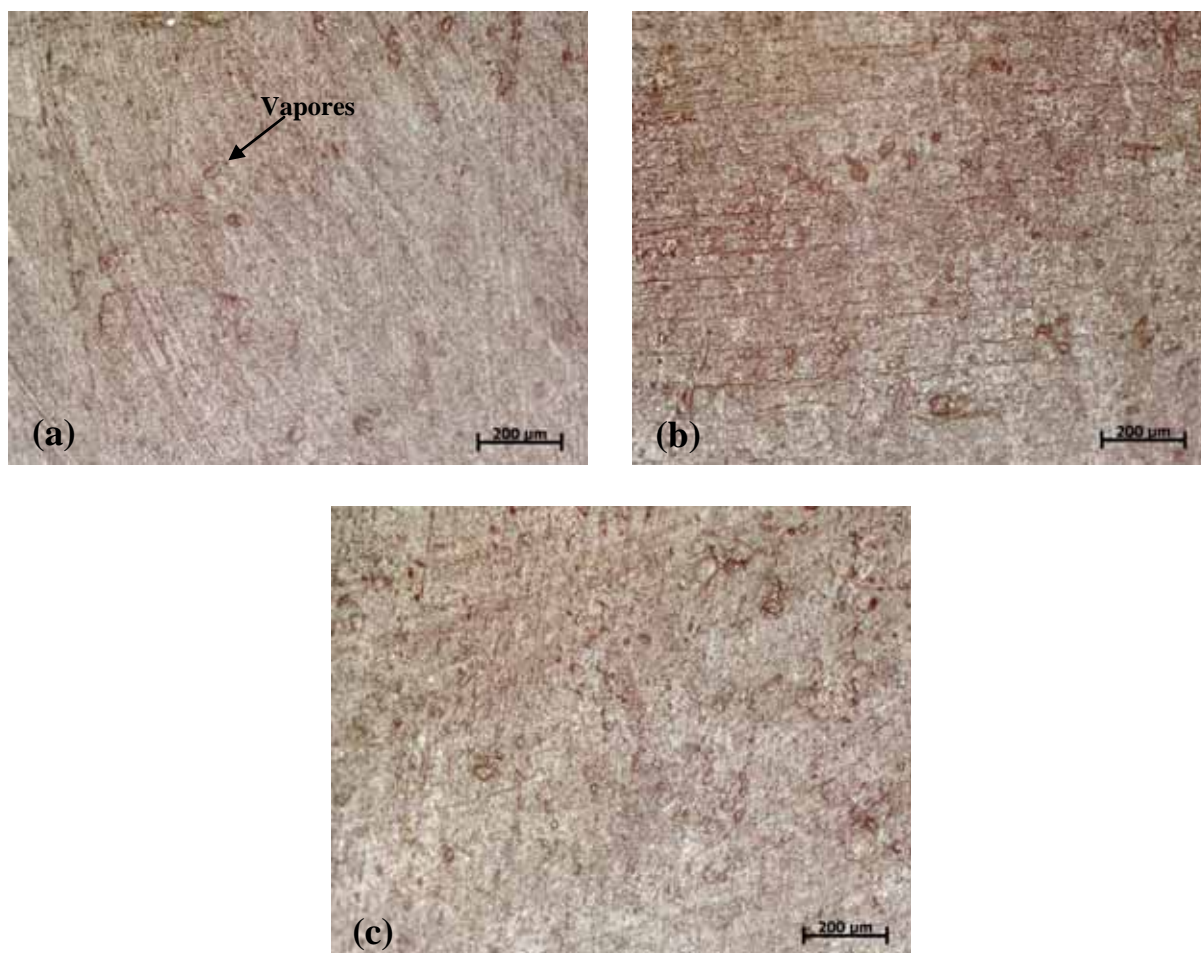


Figura 41: Micrografia com ampliação nominal de 100X dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr (a), BN/NF/Couro 60 phr AS (b) e BN/NF/Couro 60 phr D (c).

As microscopias dos compósitos tratados com os saneantes são muito similares ao material sem saneante, por meio da observação das imagens não é possível detectar degradações relacionadas aos agentes químicos. Todavia, a análise de microscopia eletrônica de varredura realizada indicaram microfissuras nas amostras tratadas com água sanitária.

A Figura 42 apresenta as imagens dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr sem saneante, exposto a água sanitária (AS) e desinfetante (D), observa-se uma grande similaridade com o compósito BN/NF/Couro 60 phr, importante destacar um aumento das regiões relacionadas ao desprendimento de vapor, justificado pela maior quantidade do resíduo de couro, um material que possui água ligada e não ligada em sua estrutura química.

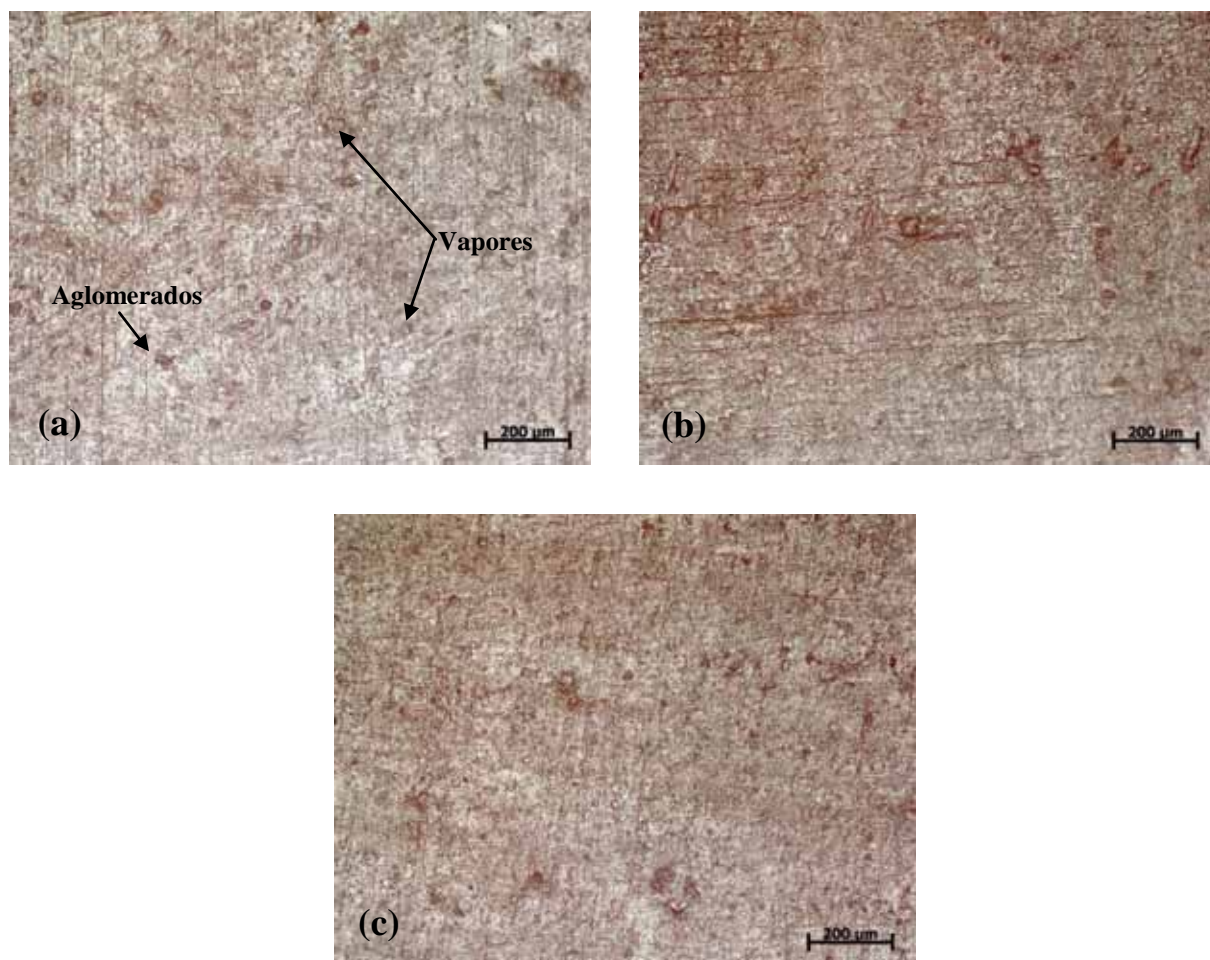


Figura 42: Micrografia com ampliação nominal de 100X dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr (a), BN/NF/Couro 80 phr AS (b) e BN/NF/Couro 80 phr D (c).

Por meio da análise é possível observar a ocorrência de aglomerados, que podem ser atribuídos às fibras e microfibras do resíduo de couro, partículas do negro de fumo ou excesso dos agentes de vulcanização.

A estrutura atômica do negro de fumo apresenta elétrons desemparelhados, estes elétrons não tem habilidade de iniciar a polimerização, pois estão estabilizados pelos anéis aromáticos policondensados [91].

A adição do negro de fumo nas cadeias poliméricas da borracha natural pode ser de duas maneiras: ligação do grupo funcional a partir da superfície, método que foi utilizado na confecção dos compósitos, ou ligação na superfície, a primeira se relaciona com a ligação covalente nas cadeias poliméricas já formadas e a segunda com a inserção do negro de fumo

na polimerização da cadeia da borracha que com certeza causaria uma melhor homogeneidade do material.

As amostras BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr tratadas com os saneantes não apresentaram alterações em suas micrografias que permitem relacionar com ataques químicos em nível estrutural, comprovado pela semelhança com as amostras sem saneantes. E, também, que o aumento do resíduo de couro na formulação e a não polimerização do negro de fumo reduzem a homogeneidade superficial dos compósitos.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura tem sido amplamente utilizada para analisar fatores como tamanho, distribuição e adesão das partículas de carga na matriz polimérica, e ainda relacionar o comportamento mecânico do material com a sua estrutura [92]. As imagens foram geradas inicialmente no aumento de 100X, com o objetivo de verificar a superfície dos compósitos.

A Figura 43 apresenta a imagem do compósito BN/NF no aumento de 100X, a amostra apresenta distribuição de partículas na superfície, irregularidades relacionadas a dispersão física, principalmente do negro de fumo que possui tamanho de partícula reduzido, entretanto, forma agregados e aglomerados.

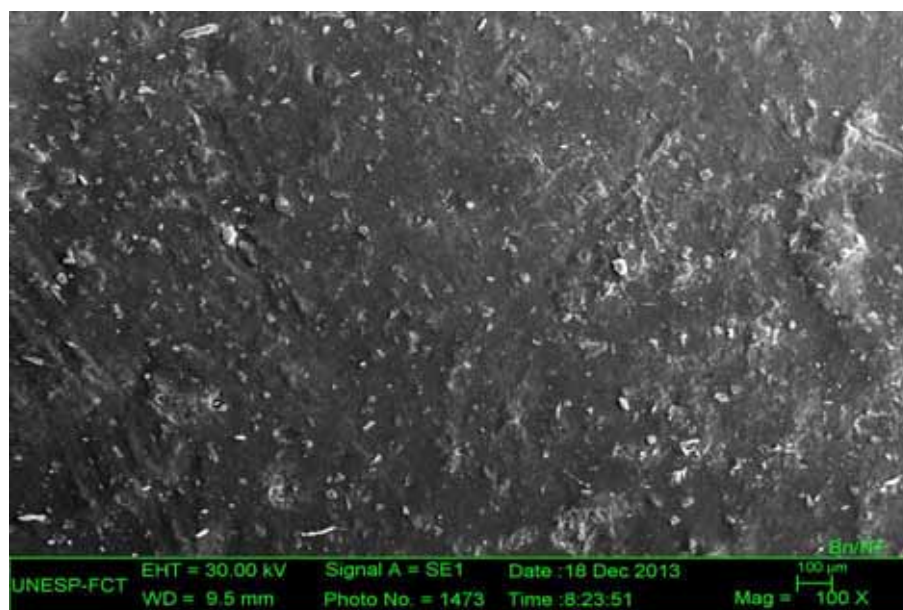


Figura 43: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF.

A Figura 44 apresenta a micrografia da amostra do compósito BN/Couro, a superfície do compósito apresenta um relevo com baixa homogeneidade, com algumas irregularidades causadas pela dificuldade de dispersão física do resíduo de couro na borracha natural.

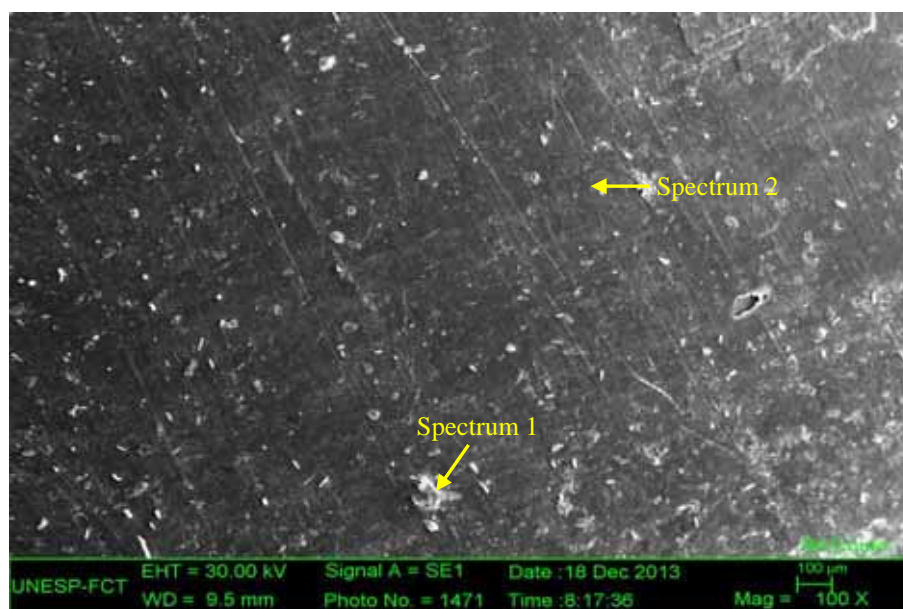


Figura 44: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/Couro.

Observa-se rugosidade e presença de partículas na superfície dos compósitos, estas podem estar relacionadas com excesso de agentes de vulcanização ou com a baixa dispersão física da mistura. Na tentativa de identificar estas partículas foi realizada a análise de EDX, apresentada na Figura 45.

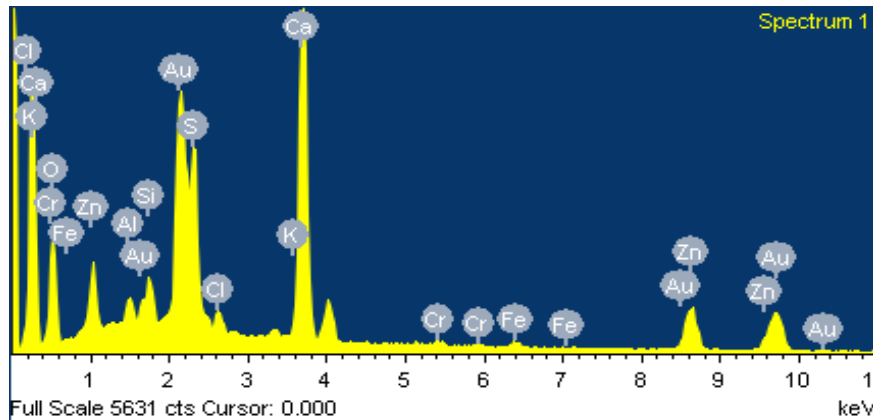


Figura 45: Espectro EDX do compósito BN/Couro.

Analisando o espectro EDX da região identificada como Spectrum 1, (Figura 45) observa-se a presença dos elementos químicos: O, Al, Si, S, Cl, K, Ca Cr, Fe, Zn e Au, comprova-se que estas partículas sobre o compósito são provenientes de excesso de reagentes da vulcanização como S e Zn, mas, também se relaciona com a dispersão física durante a fabricação do compósito, como exemplo, a presença do cromo proveniente do resíduo de couro. O elemento ouro (Au) presente é proveniente do recobrimento metálico da amostra para realização da análise.

Na Figura 46, a região do compósito identificada como Spectrum 2, verifica-se uma diminuição de elementos químicos, pois, trata-se de uma região com maior homogeneidade.

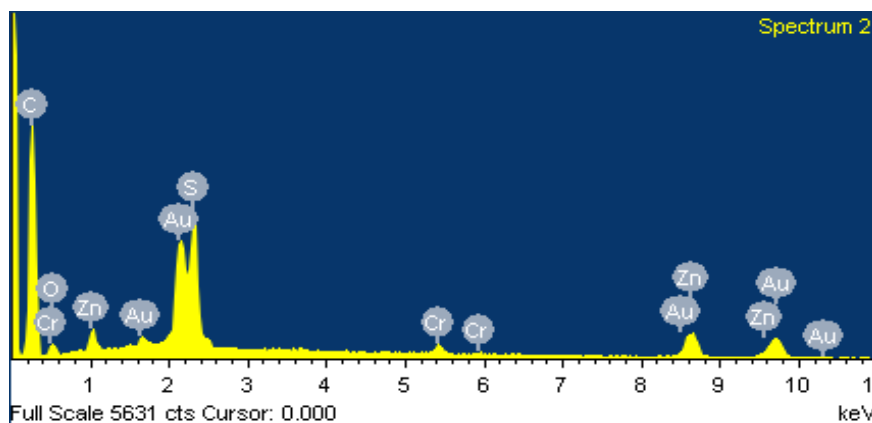


Figura 46: Espectro EDX do compósito BN/Couro.

Importante destacar a presença do carbono, característico dos constituintes do material, no espectro EDX da Figura 46, o pico do carbono foi sobreposto pelo cloro, cálcio e potássio no Spectrum 1, (Figura 45).

A Figura 47 (a) apresenta a micrografia do compósito BN/NF/Couro 60 phr, a superfície do compósito apresenta um relevo irregular, porém com tendência a homogeneidade. As Figuras 47 (b), (c) e (d) apresentam uma região de corte seção reta, visualizada com os aumentos de 500X, 1000X e 5000X, na qual se observam espaços livres, com diâmetro de dimensões de 1 μm até 10 μm .

As fibras e microfibras de couro durante o corte podem sofrer um processo denominado de deslocamento (debonding), seguido de um processo de puxamento (pull out), estes fenômenos provavelmente provocam os espaços livres. Também pode-se comprovar que ocorre apenas uma interação física do resíduo de couro com a borracha, sem reações químicas, como também foi comprovado através da análise de FTIR modo ATR [93].

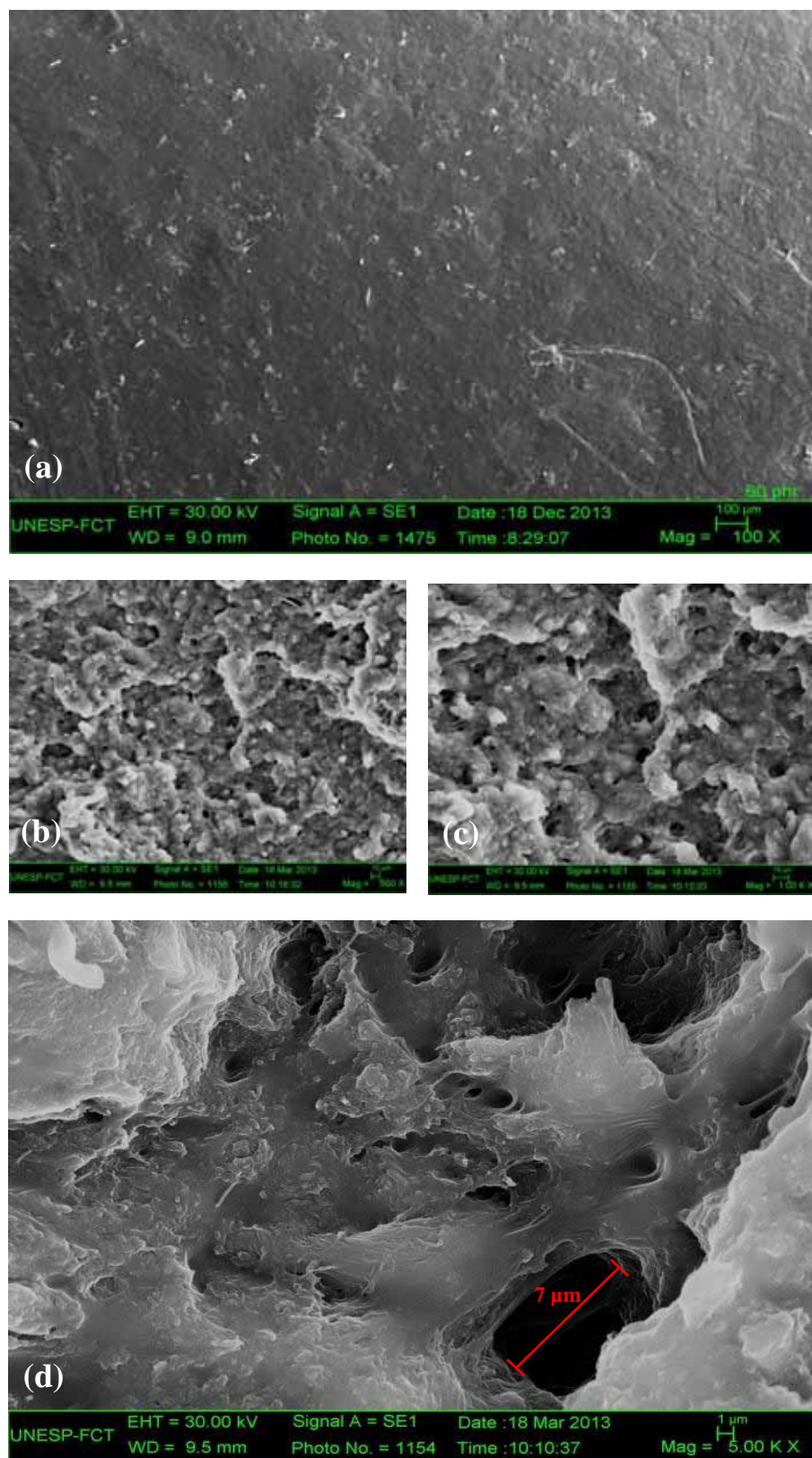


Figura 47: Micrografia da superfície com ampliação de 100X (a) e na região de corte com ampliações de 500X (b), 1000X (c) e 5000X (d) do compósito BN/NF/Couro 60 phr.

Para verificar a ação da água sanitária e do desinfetante na superfície dos compósitos foram realizadas as análises na ampliação de 100X e estão apresentadas nas Figuras 48 e 49.

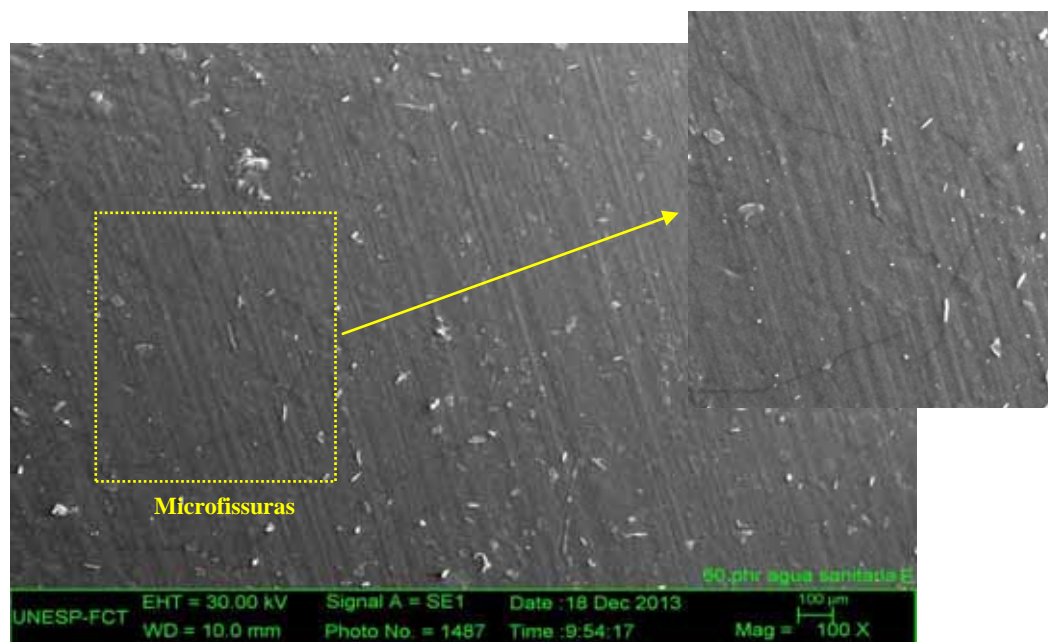


Figura 48: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 60 phr tratado com água sanitária.

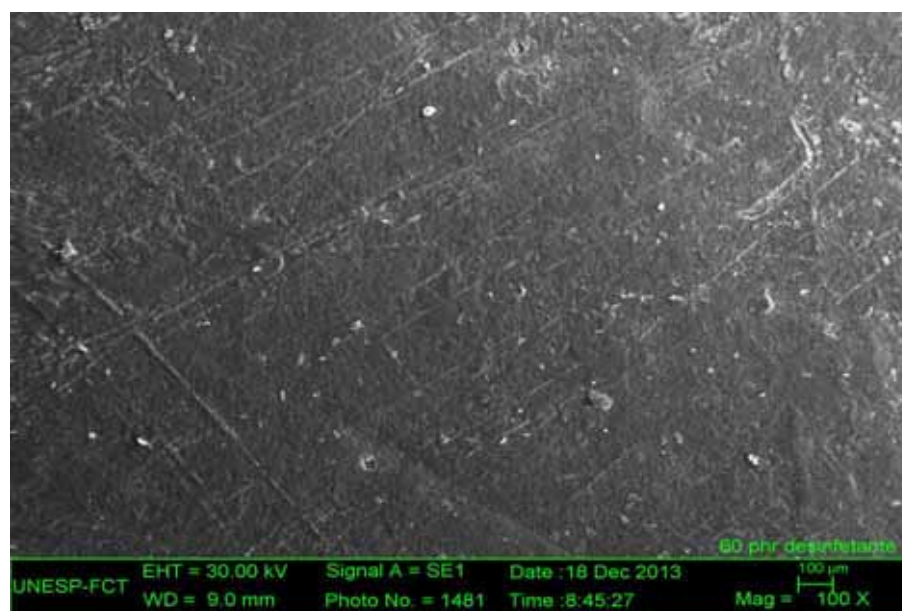


Figura 49: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 60 phr tratado com desinfetante.

Na Figura 48 é possível observar a ocorrência de microfissuras, que podem estar relacionadas à ação da água sanitária. A princípio o uso da água sanitária não influenciou nas propriedades mecânicas do compósito, mas, considerando que pisos e revestimentos são utilizados por muitos anos, torna-se prudente o acompanhamento da utilização deste saneante para processos de limpeza deste piso ou revestimento.

As amostras que foram submetidas à exposição ao desinfetante apresentaram imagens idênticas ao compósito sem saneante, sendo assim não ocorrem reações químicas que comprometem a estrutura do material, os ensaios físicos mecânicos também reforçam este resultado. Na maioria dos compósitos aparecem alguns riscos transversais, que estão relacionados com o processo de prensagem.

As imagens da superfície do compósito BN/NF/Couro 80 phr está apresentada na Figura 50 (a), para esta amostra também foram realizadas as análises nos aumentos de 500X, 1000X e 5000X na região de corte seção reta do material presente nas Figuras 50 (b), (c), (d) e (e), respectivamente.

As amostras apresentaram superfícies com relevos irregulares. Isto se deve ao aumento da quantidade de resíduo de couro, pois a matriz polimérica não consegue recobrir as fibras deste resíduo, comprometendo a dispersão do mesmo. Na Figura 50 (d) região de corte, verifica-se novamente a presença de espaços vazios com diâmetros de 1 μm até 10 μm , devido a fraca adesão interfacial.

A dispersão não homogênea da carga na matriz provoca a formação de aglomerado de fibras de couro que comprometem as propriedades mecânicas do compósito. Tal fato foi verificado no ensaio de resistência a abrasão, este compósito apresentou maior perda de volume. Este aumento da quantidade de resíduo acarretou na maior absorção de água e de vapor de água, conforme constatado no ensaio discutido nos itens 4.2.4 e 4.2.5.

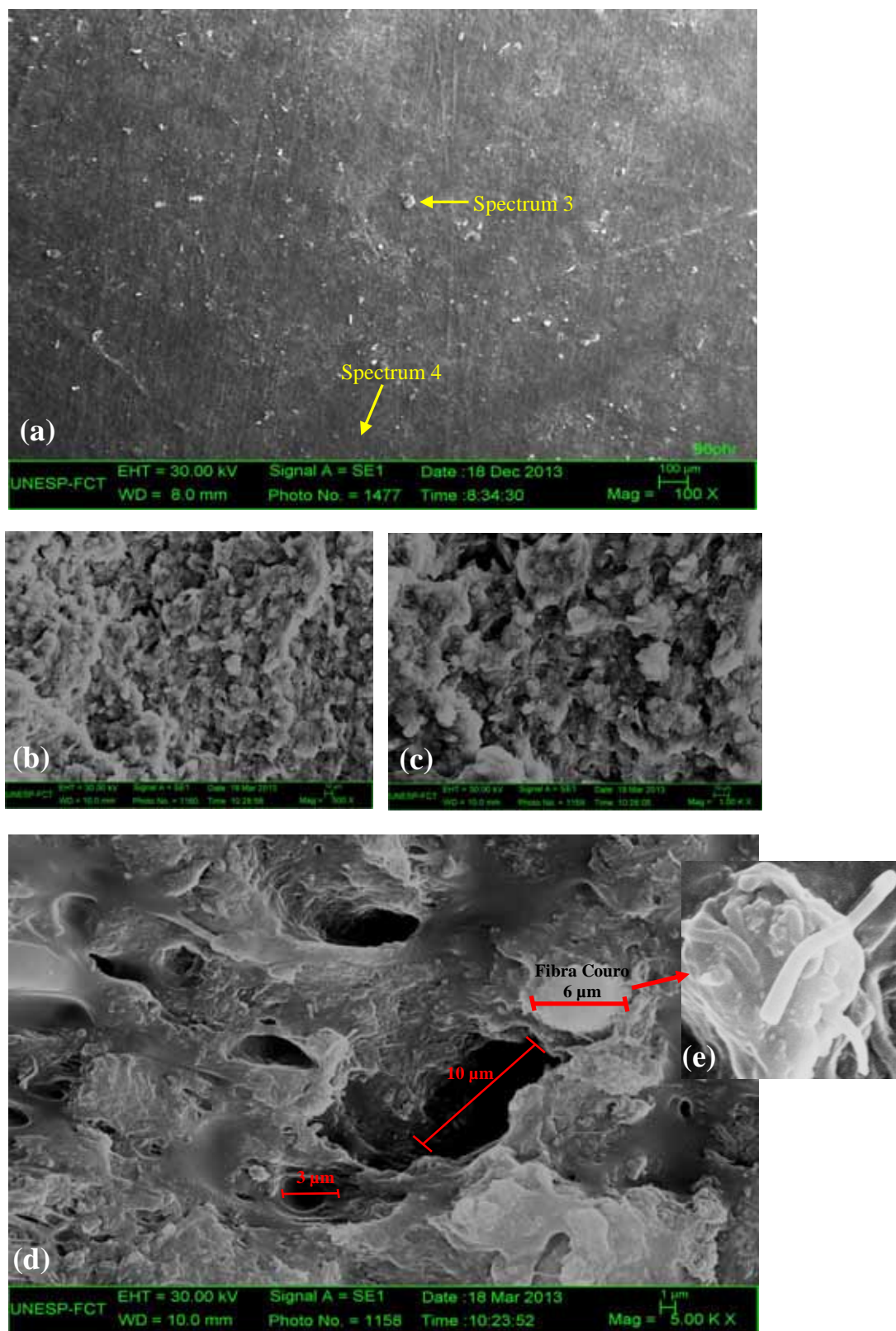


Figura 50: Micrografia da superfície com ampliação de 100X (a) e na região de corte com ampliações de 500X (b), 1000X (c), 5000X (d) e ampliação 10000X de uma fibra de couro (e) do compósito BN/NF/Couro 80 phr.

Para este compósito também foi realizada a análise de EDX, com espectro apresentado na Figura 51, para identificar as partículas sobre o compósito. Os elementos encontrados na região Spectrum 3 (Figura 50 a) são C, O, Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Zn, observa-se novamente na região da partícula uma maior quantidade de elementos químicos, como também uma incidência de elementos inorgânicos, que podem estar relacionados a ativadores e aceleradores de vulcanização.

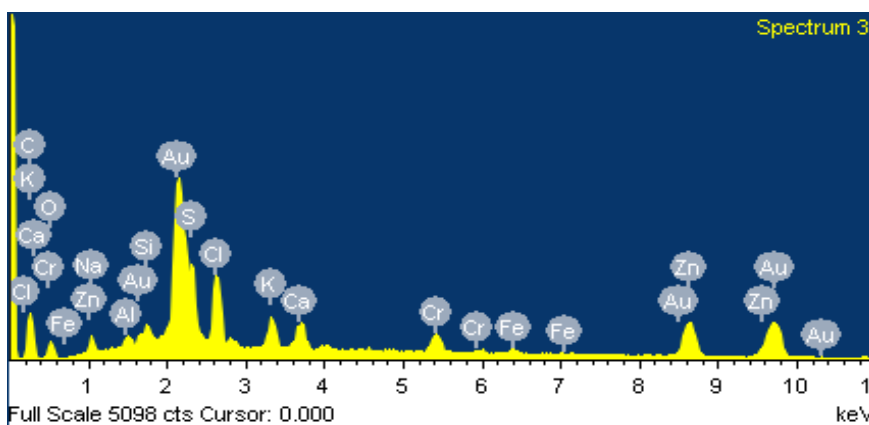


Figura 51: Espectro EDX do compósito BN/NF/Couro 80 phr.

O espectro de EDX, apresentado na Figura 52, trata-se da superfície homogênea Spectrum 4 (Figura 50 a), em que ocorre a mesma situação do compósito BN/Couro, ou seja, a diminuição dos elementos químicos, os elementos presentes foram: K, Cl, O, Cr, Zn, S e Au. O carbono está sobreposto pelos picos do potássio e cloro.

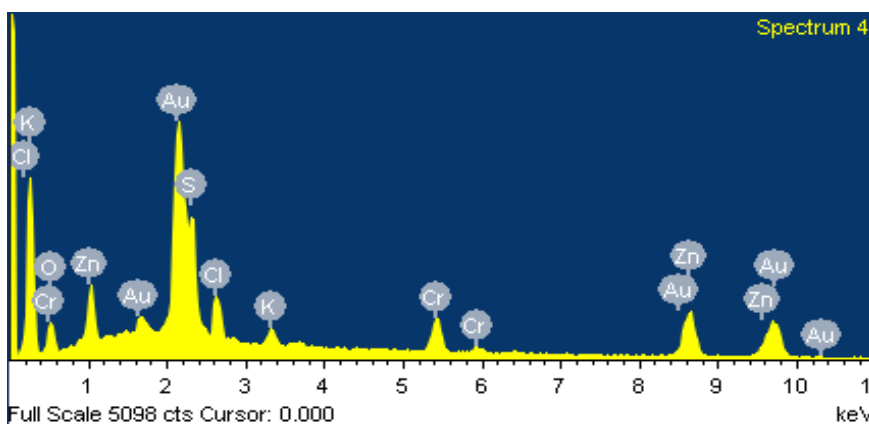


Figura 52: Espectro EDX do compósito BN/NF/Couro 80 phr.

As imagens de superfície dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr tratados com os saneantes estão apresentados nas Figuras 53 e 54.

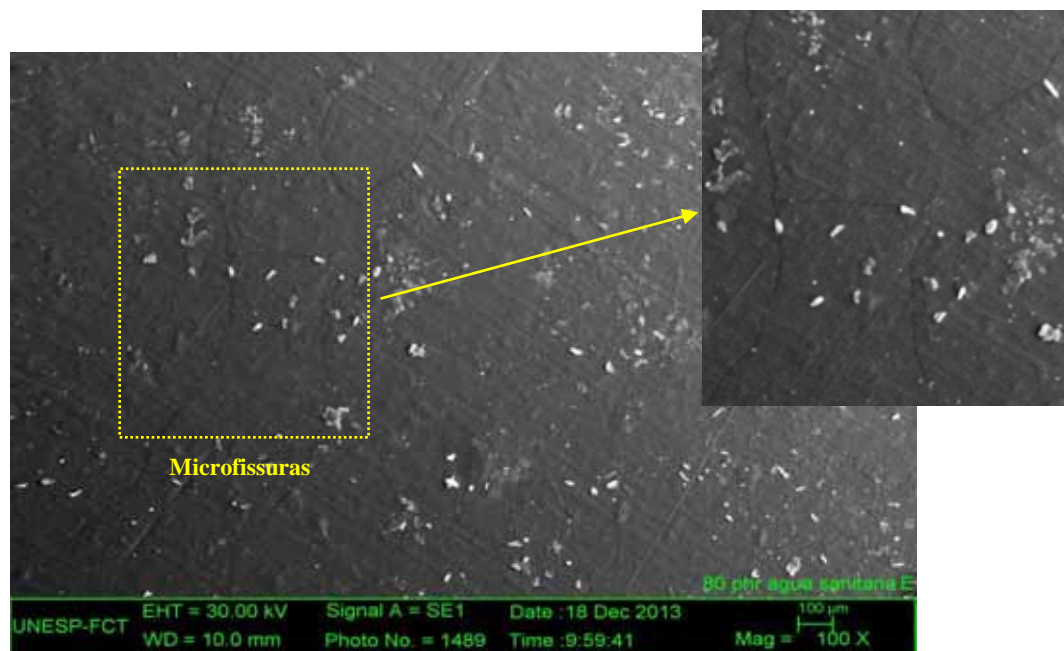


Figura 53: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 80 phr tratado com água sanitária.

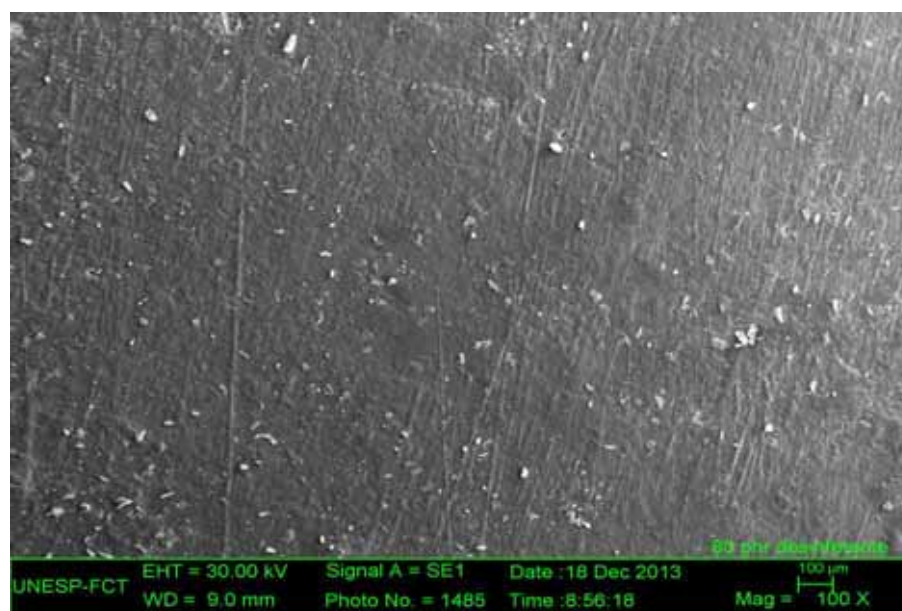


Figura 54: Micrografia com ampliação de 100X do compósito BN/NF/Couro 80 phr tratado com desinfetante.

O mesmo procedimento de investigação sobre a ação da água sanitária com efeito postergado foi realizado para este compósito, Figura 53, o comportamento foi idêntico ao

compósito BN/NF/Couro 60 phr, a imagem apresenta uma região bastante homogênea, mas, também é evidente uma região com microfissuras que de acordo com as condições são atribuídas à exposição ao hipoclorito de sódio.

Diante das imagens recomenda-se um acompanhamento na utilização da água sanitária, para verificar a influência nas propriedades após alguns anos de utilização. Para os compósitos BN/NF/Couro, a utilização do desinfetante não apresentou alteração superficial visível.

4.5 Ensaio Físico-Mecânicos

4.5.1 Tensão versus deformação

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos foi utilizada a técnica de resistência à tração conforme a norma ASTM D 412, com corpos prova cortados no formato de gravata.

Os resultados do ensaio mecânico para os compósitos controles BN/NF estão apresentados na Figura 55. O compósito sem envelhecimento apresentou maior valor de tensão de ruptura, este comportamento está relacionado com a preservação das ligações polissulfídicas e a ação do negro de fumo com carga reforçante. Entretanto, as amostras envelhecidas sofreram redução tanto na deformação como na tensão de ruptura, sendo assim, adquiriram uma característica plástica devido à termocisão das ligações cruzadas presentes na cadeia do matriz [94]. Com relação às amostras que sofreram ataque com produtos químicos água sanitária e desinfetante, estas exibiram redução nos valores da deformação e também na tensão de ruptura, se comparado ao compósito sem envelhecimento. A amostra submetida ao desinfetante apresentou uma característica mais plástica comparada com as demais amostras.

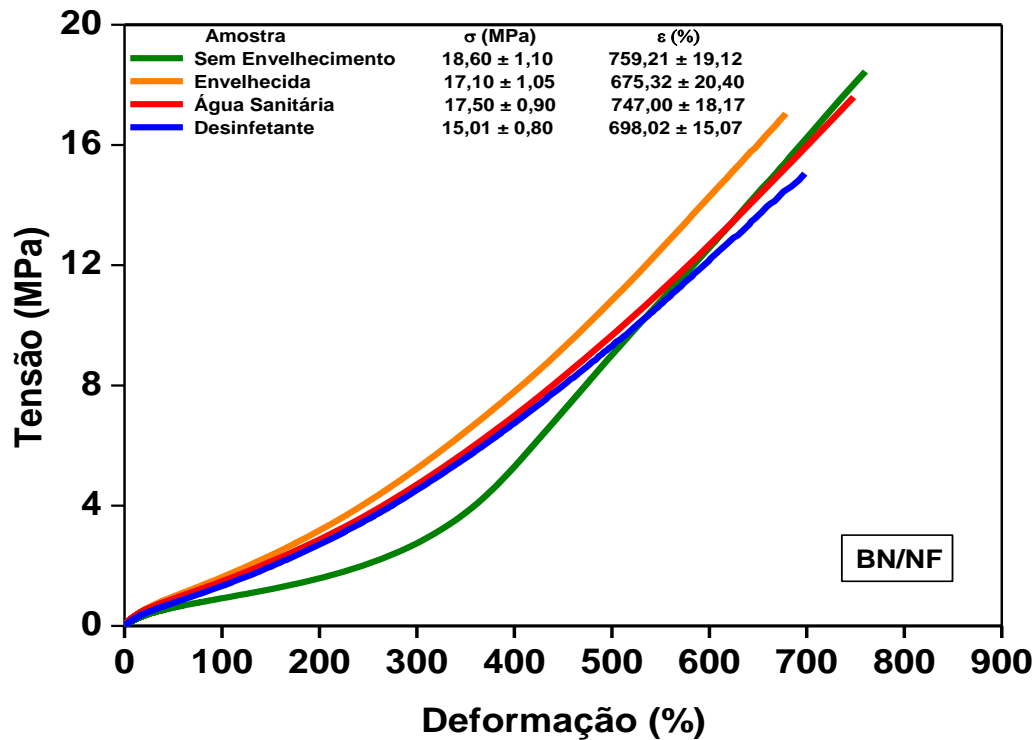


Figura 55: Ensaio mecânico (tensão x deformação) do compósito BN/NF submetido ao tratamento térmico e com saneantes.

Os resultados apresentados pelo compósito BN/NF são característicos para esse tipo de material, pois, de acordo com pesquisa de propriedades mecânicas da borracha natural formulada com negro de fumo, os resultados obtidos variaram de 12 a 25 MPa para tensão de ruptura e deformação entre 796 à 1224 %, resultados que também foram obtidos nesta pesquisa [95]. Sendo estes resultados característicos para compósitos de borracha natural com cargas reforçantes, que representam uma ótima resistência tanto à tensão de ruptura quanto a deformação do material.

Na Figura 56 são apresentadas as curvas de tensão por deformações dos compósitos BN/Couro, envelhecidos, sem envelhecimento e tratados com agentes saneantes.

Para todos compósitos a presença da carga enrijeceu a matriz, exibindo um comportamento plástico. Para as amostras envelhecidas a tensão de ruptura e a deformação foram inferiores, quando comparado com as amostras sem envelhecimento, o processo de envelhecimento degrada as ligações polissulfídicas presentes na matriz. No sistema

convencional de vulcanização utilizado, em que se detecta o maior percentual das ligações polissulfídicas, há redução da resistência ao envelhecimento, promovendo maior desempenho mecânico e podendo aliar um longo tempo de pré-vulcanização com uma alta taxa de velocidade de vulcanização [96,97].

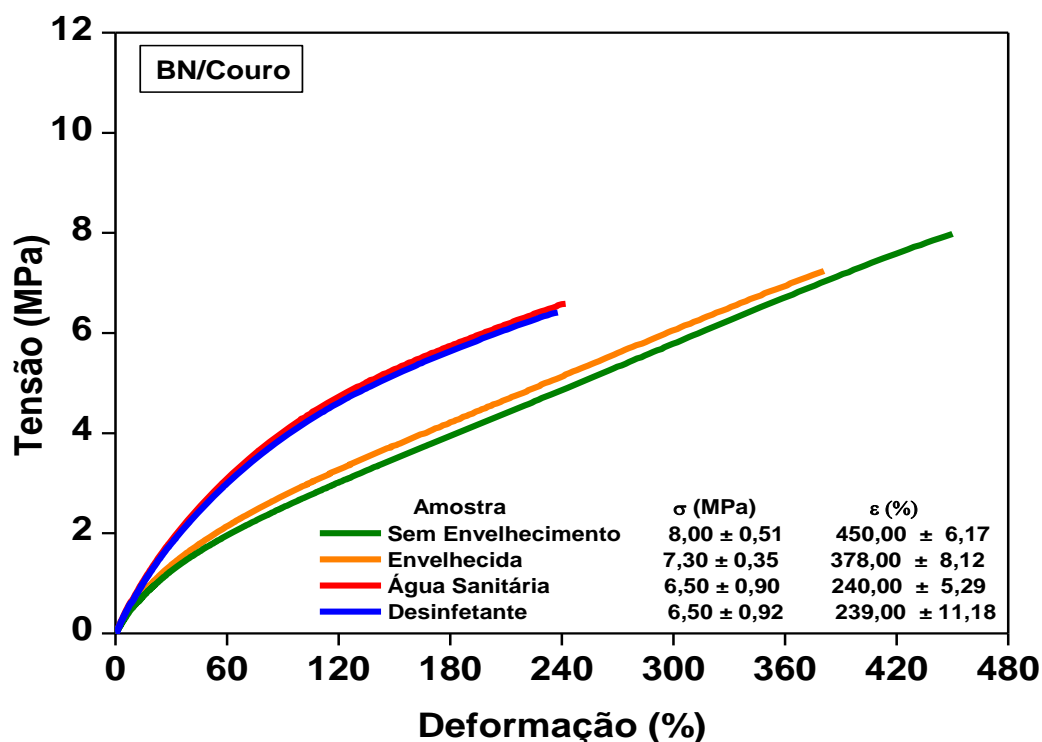


Figura 56: Ensaio mecânico (tensão x deformação) dos compósitos BN/Couro submetido ao tratamento térmico e com saneantes.

As curvas dos compósitos submetidos à exposição aos agentes saneantes indicaram uma diminuição da tensão de ruptura e deformação, dessa forma, o material adquire uma propriedade plástica, provavelmente associada ao hipoclorito de sódio presente na água sanitária e p-cloro fenóis presente no desinfetante, pois compostos que possuem cloro em sua composição podem provocar enrijecimento de materiais poliméricos.

Na Figura 57, estão apresentadas as curvas para o compósito BN/NF/Couro 60 phr, as amostras envelhecidas apresentaram menor percentual de deformação e maior tensão, fato que pode ser explicado pelo tratamento térmico. A oxidação que ocorre no envelhecimento

envolve a reação de radicais livres com o oxigênio molecular e é acelerada pelo aumento de temperatura.

Os radicais livres podem ser formados pela decomposição de pequenas quantidades de hidroperóxidos, presentes na borracha após processamento. Dependendo do tipo de borracha, essas reações levam à cisão de cadeia [98]. É importante considerar que, com a cisão das cadeias, a viscosidade decresce, mas no caso da reticulação, o material torna-se mais rígido [99].

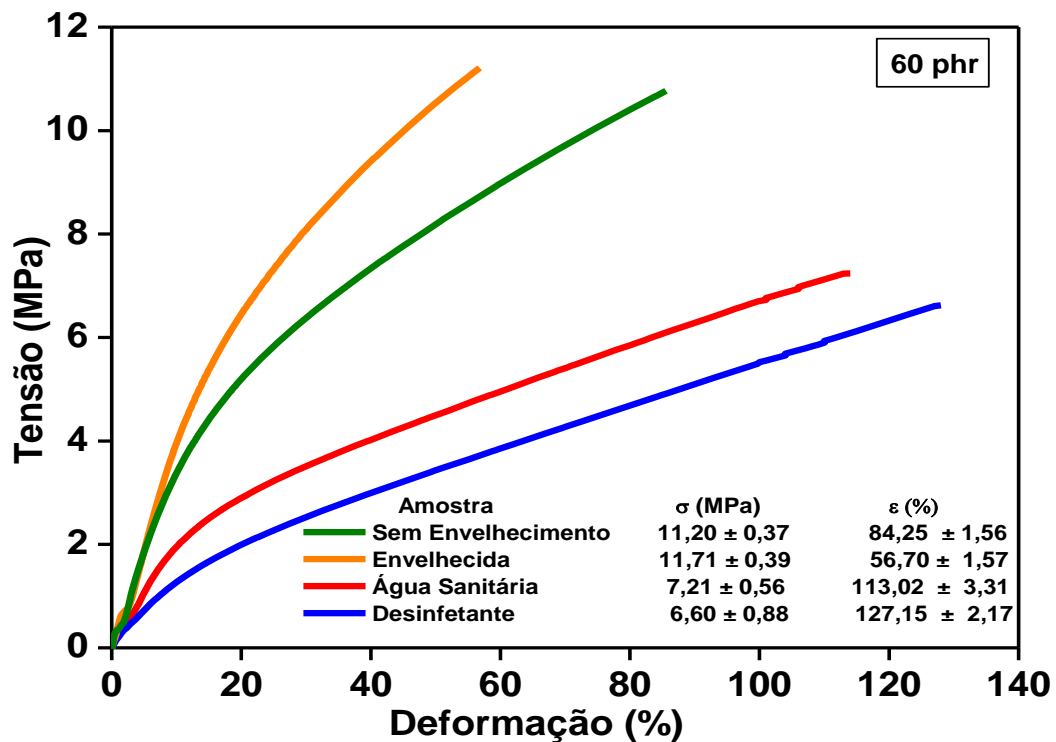


Figura 57: Ensaio mecânico (tensão x deformação) do compósito BN/NF/Couro 60 phr submetido ao tratamento térmico e com saneantes.

O compósito BN/NF/Couro 60 phr apresentou para as amostras submetidas aos agentes saneantes, valores inferiores de tensões de ruptura, este resultado pode estar relacionado com a exposição excessiva dos produtos químicos. Com relação à água sanitária, a presença do hipoclorito de sódio leva ao enrijecimento de materiais poliméricos, e o desinfetante composto de p-clorofenóis também pode causar diminuição da propriedade mecânica dos compósitos, entretanto, esta hipótese não foi confirmada pelo resultado de

deformação, uma explicação para este evento seria o contato dos produtos saneantes apenas na superfície dos compósitos.

Comparando os resultados obtidos com o BN/NF/Couro 60 phr com aqueles obtidos com compósito BN/NF, sem resíduo de couro, verifica-se que a deformação e a tensão de ruptura do primeiro foram muito inferiores, o que é justificado pela acidez do resíduo de couro que interfere no processo de vulcanização, reduzindo a densidade de ligação cruzada na matriz. A presença do couro aumenta a inércia da matriz contribuindo para a compensação da perda de propriedade mecânica devido à termocisão das ligações polissulfídicas [100].

Na Figura 58 estão apresentados os resultados do ensaio mecânico para o compósito BN/NF/Couro 80 phr. Todas as amostras apresentaram valores de tensão de ruptura muito próximos, com exceção da amostra submetida ao desinfetante que apresentou maior valor de tensão de ruptura. Quanto à deformação a amostra envelhecida apresentou uma diferença significativa para as demais amostras.

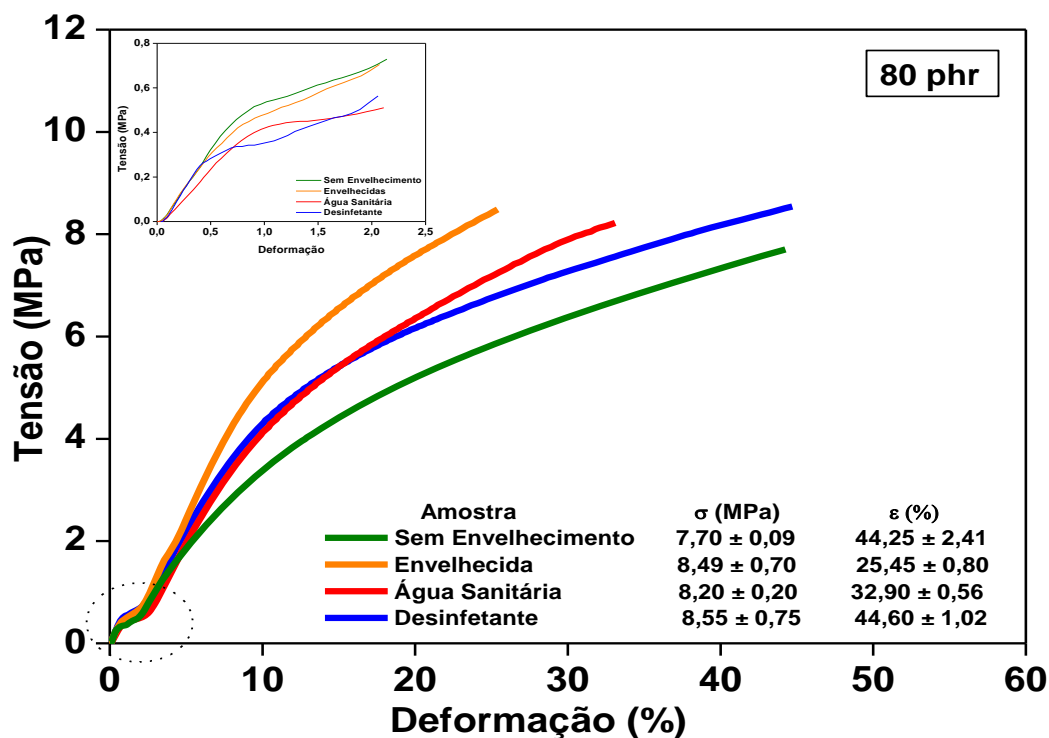


Figura 58: Ensaio mecânico (tensão x deformação) do compósito BN/NF/Couro 80 phr submetido ao tratamento térmico e com saneantes. O gráfico no insert apresenta a região de alinhamento das cadeias da borracha natural.

Assim como para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr, esses resultados estão relacionados à degradação das ligações cruzadas presentes na matriz. Da mesma forma, os resíduos de couro, agora em quantidade maior, contribuíram para um aumento maior da inércia da matriz contribuindo para a compensação da perda de propriedade mecânica que é gerada pela termocisão das ligações polissulfídicas em concordância com a acidez que interfere na vulcanização, reduzindo a densidade de ligação cruzada na matriz.

Com relação à ação dos agentes saneantes no compósito BN/NF/Couro 80 phr, não foi evidenciado uma grande diferença na ação dos componentes, apenas o hipoclorito de sódio na amostra submetida à água sanitária pode ter contribuído para redução na deformação, aumentando a característica plástica do material. Para este compósito, a maior quantidade de resíduo de couro, com redução na ação dos agentes vulcanizantes, provavelmente foi responsável pela diminuição na deformação.

A região pontilhada em destaque, esta relacionada à ação do alinhamento das cadeias da borracha natural, ou seja, a primeira tensão aplicada atua sobre o alinhamento das ligações e após, a tensão exige resistência da cadeia já alinhada, até a ruptura completa.

4.5.2 Dureza Shore A

A dureza de um material polimérico está relacionada à quantidade de ligações formadas durante o processo de vulcanização, sendo também influenciada pela quantidade de enxofre e cargas adicionadas, como exemplo o negro de fumo [101]. No caso do BN/NF/Couro, a dureza está relacionada também com a rigidez causada pela quantidade de resíduo de couro. Verifica-se na Tabela 9 que os compósitos com 80 phr de resíduo de couro apresentaram os maiores valores de dureza Shore A.

Tabela 9: Dureza Shore A dos compósitos.

Compósitos	Dureza Shore A
BN/Couro	66,7 ± 0,94
BN/NF	42,0 ± 1,63
BN/NF/Couro 60 phr	72,7 ± 0,94
BN/NF/Couro 60 phr AS	73,0 ± 0,82
BN/NF/Couro 60 phr D	73,7 ± 0,47
BN/NF/Couro 80 phr	76,0 ± 1,65
BN/NF/Couro 80 phr AS	75,0 ± 0,82
BN/NF/Couro 80 phr D	75,2 ± 1,41

Os resultados encontrados são característicos de compósitos de borracha com reforço de cargas como o negro de fumo. Pesquisa para desenvolvimento de pisos utilizando resíduos industriais de poliuretano apontaram resultados de dureza variando entre 54 a 63 Shore A [102]. De acordo com informações prestadas pela empresa Grupo Pessin[®], para pisos vinílicos, tipo PAVIFLEX[®], a dureza Shore A pode variar entre 60 e 85, dependendo da aplicação. Importante destacar que a dureza é muito específica do local que será instalado, dessa forma, dependendo da exigência é possível alterar a formulação, por exemplo, diminuindo a quantidade de resíduo de couro, obtendo dessa forma um material com dureza inferior. Sendo assim os compósitos BN/NF/Couro apresentaram propriedade de dureza adequada para a aplicação.

4.5.3 Ensaio de Resistência a Abrasão

A resistência à abrasão é definida como a resistência da composição elastomérica ao desgaste por contato com uma superfície abrasiva móvel, sendo medida sob condições definidas de carga e velocidade [103]. A resistência ao desgaste é importante para aplicações tais como: pneus, correias, mangueiras de jateamento, rolos de borracha, solas de sapatos

[104]. Este fenômeno é muito complexo e acredita-se estar relacionado a uma variedade de outras propriedades do composto de borracha curado; tais como, resistência ao corte, estabilidade térmica, resistência ao rasgo, dureza, resistência à fadiga entre outras.

Os compósitos são processados para oferecer uma boa resistência à abrasão, mediante a inclusão de cargas reforçadoras, como exemplo, o negro de fumo.

O aumento da quantidade de negro de fumo em um composto de borracha geralmente melhora a resistência à abrasão até atingir um nível ótimo, após o qual começa a diminuir. Normalmente, aumentando-se a área superficial (menor tamanho de partícula) do negro de fumo aumenta-se a resistência à abrasão, desde que se garanta a boa dispersão das partículas no composto, pois quanto menores mais difíceis de dispersar [29].

O ensaio de abrasão foi realizado segundo a norma DIN 53516, a Figura 59 apresenta os resultados para os compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr.

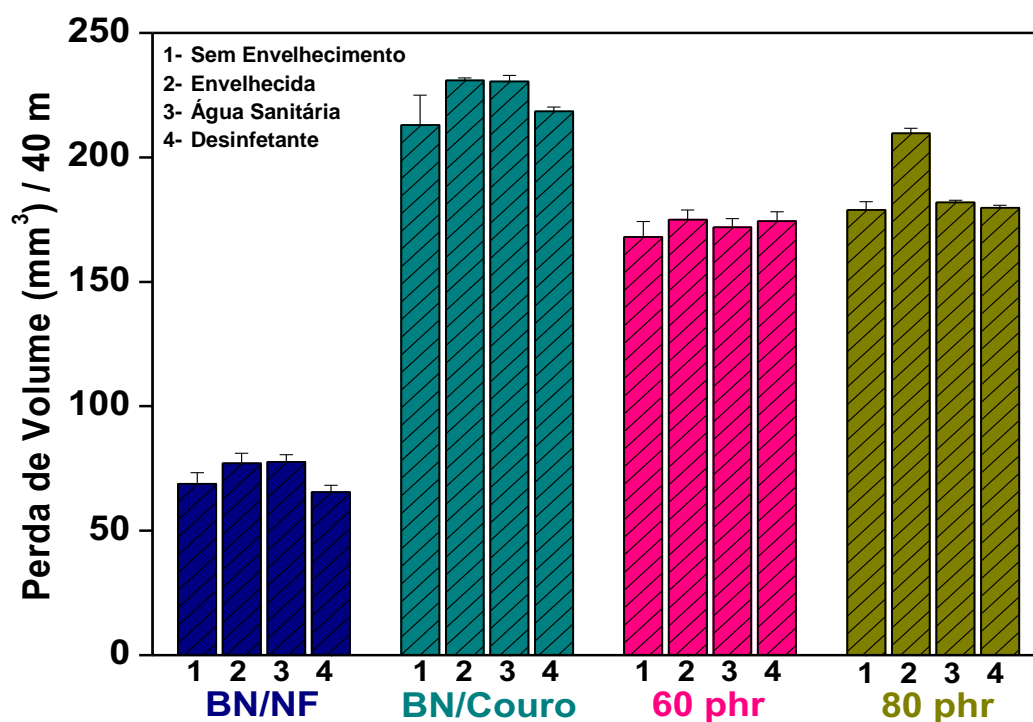


Figura 59: Resistência à abrasão para os compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 e BN/NF/Couro 80 phr, das amostras sem envelhecimento, envelhecida, tratadas com água sanitária e desinfetante.

Analisando a Figura 59, fica evidente que as amostras que contém resíduo de couro na formulação apresentaram um maior percentual de perda de volume, o que é explicado pelo tamanho de partículas que produzem aglomerados causando uma maior interação com a lixa. Também o resíduo de couro possui pH ácido, em média 3,5, que provoca uma redução na ação dos agentes aceleradores de vulcanização, que possuem caráter básico, ocasionando uma redução nas ligações cruzadas e conseqüentemente uma redução na resistência.

Um ensaio de couro sola, por exemplo, atinge perda de volume acima de 250 mm^3 que é considerado uma abrasão limite para os materiais poliméricos. A perda de volume abrasivo tende a aumentar consistentemente com o aumento da quantidade de carga não reforçante, como exemplo o resíduo de couro, que implica em uma redução na resistência ao desgaste [105].

Com relação à carga reforçante negro de fumo, pesquisas revelam que o índice de abrasão apresentou melhor desempenho, estes resultados mostram que a interação borracha/carga é mais efetiva com o negro de fumo. Isto se deve ao fato do negro de fumo possuir baixa polaridade e dessa forma, a interação carga/polímero prevalece sobre a interação carga/carga [106].

Observa-se que o processo de envelhecimento das amostras, não alterou de forma significativa as propriedades de resistência ao desgaste dos compósitos, resultado que contribui para o desenvolvimento do compósito.

Os compósitos, BN/Couro e BN/NF/Couro 80 phr, apresentaram maiores perda de volume após tratamento térmico, fato explicado no primeiro caso pela ausência de uma carga reforçante, e no segundo caso o aumento de resíduo de couro que interfere na resistência ao desgaste, devido à influência na vulcanização e na formação das ligações cruzadas, entretanto, os resultados apresentados ficaram abaixo de 250 mm^3 , limite ideal para materiais poliméricos.

A presença da água sanitária e do desinfetante não alterou as propriedades de resistência ao desgaste.

O controle BN/NF teve praticamente o mesmo comportamento com relação à perda de volume em todas as situações ensaiadas. As partículas do negro de fumo realmente refletem sua interface entre o material de enchimento e a matriz de borracha e proporcionam uma melhor resistência à abrasão e aderência do que partículas de tamanho maior [107].

Já para o compósito BN/Couro, os resultados de perda de volume foram os maiores em todos os tratamentos. A presença apenas da carga inerte com partículas maiores e com pH ácido reduz a formação de ligação cruzada durante a vulcanização.

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr atingiram valores intermediários ao BN/NF e BN/Couro em todos os tratamentos, com resultados inferiores ao limite de desgaste permitido pela normatização. O mesmo ocorreu com o BN/NF/Couro 80 phr, o que garante a sua aplicação como pisos e revestimentos.

4.5.4 Ensaios de Resistência a Compressão

No ensaio de resistência à compressão é determinada a força, a uma velocidade e deformação constante, necessária para comprimir ou romper um corpo de prova colocado entre duas placas paralelas controladas.

A Tabela 10 apresenta os valores de tensão (MPa) suportados pelos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr e também o percentual de deformação causado pela força aplicada.

Tabela 10: Resistência à compressão dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr.

Amostras		Tensão (MPa)		
BN/NF/Couro 60 phr	10,87	14,00	13,02	12,63 ± 1,30
BN/NF/Couro 80 phr	18,73	17,72	17,56	18,00 ± 0,51
Amostras		Deformação (%)		
BN/NF/Couro 60 phr	26,25	28,70	27,62	27,52 ± 1,01
BN/NF/Couro 80 phr	22,25	22,41	22,30	22,32 ± 0,06

Os ensaios de compressão são realizados em uma grande variedade de materiais. Os resultados para materiais formulados com concreto e resíduos de pneus nas proporções 10 e 15%, alcançaram valores entre 17,1 e 20,0 MPa, que são similares aos obtidos para o compósito BN/NF/Couro 80 phr [108].

Ainda comparando com ensaios de compressão realizados para materiais poliméricos, no desenvolvimento de cruzetas de poliuretano reciclado para sistemas de linhas elétricas, em substituição a madeira e concreto, os valores obtidos para a resistência a compressão foram em média 12,9 MPa [109].

O resultado obtido para o material de poliuretano também foi idêntico aos valores encontrados para os compósitos BN/NF/Couro, importante considerar que este material de poliuretano, também necessita de uma alta resistência mecânica devido a sua aplicação.

4.6 Densidade de Ligações Cruzadas

Nas borrachas vulcanizadas, o intumescimento está relacionado com a densidade de ligações cruzadas que efetivamente são formadas na vulcanização. As ligações químicas cruzadas são ligações fortes entre as cadeias e/ou das cadeias com o agente de reticulação, que impedem a completa dispersão das moléculas dos mesmos no solvente, no caso o tolueno, desta forma, restringe a deformação do elastômero [110, 111].

Com o aumento da densidade de ligações cruzadas entre as moléculas, menor será a difusão do solvente no interior da estrutura, diminuindo dessa forma, a porcentagem de intumescimento. A presença de cargas em um compósito também pode reduzir o intumescimento, esse efeito é mais pronunciado quando são utilizadas cargas reforçantes, como o negro de fumo, do que cargas inertes como o resíduo de couro. Devido ao tipo de interação entre a carga e a matriz, essas interações podem ser de natureza química ou física.

Para os compósitos desenvolvidos neste trabalho, há dois tipos de cargas inseridas, o negro de fumo (interação química ou física) e o resíduo de couro (interação física). Os resultados da densidade de ligações cruzadas estão apresentados na Figura 60.

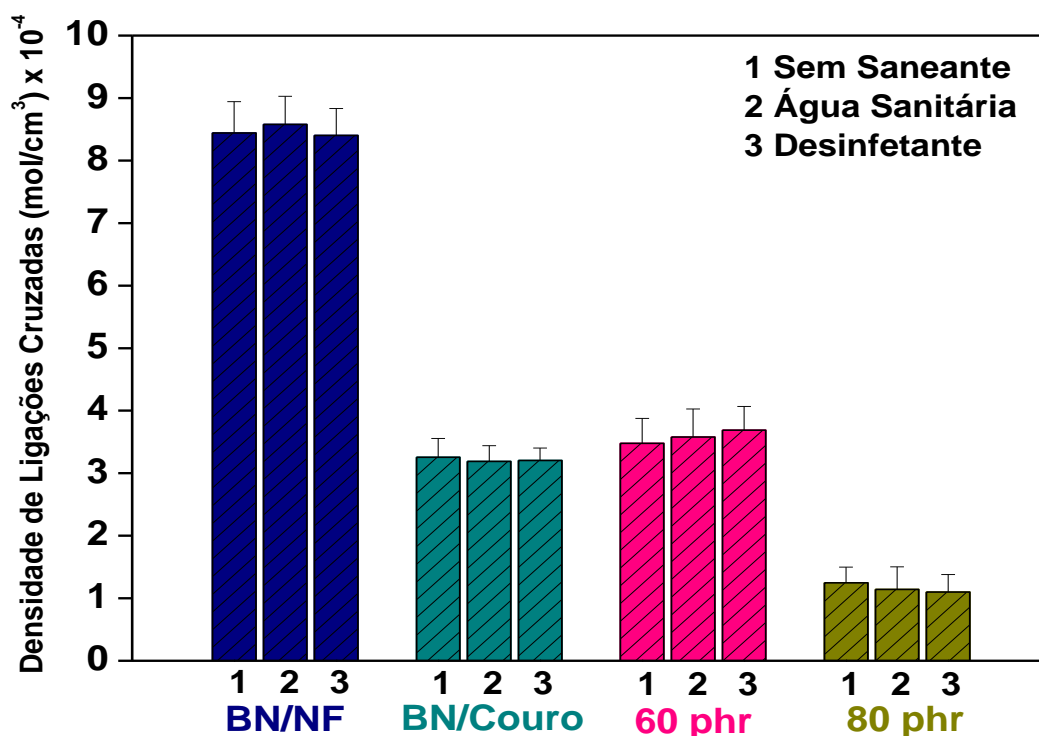


Figura 60: Valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos BN/NF, BN/Couro, BN/NF/Couro 60 e BN/NF/Couro 80 phr

É muito evidente a diferença nos valores para os compósitos que possuem resíduo de couro na formulação, a queda é justificada pelo caráter ácido da carga que consome os ativadores e aceleradores de vulcanização reduzindo dessa forma, a quantidade de ligações cruzadas.

Esses resultados corroboram com resultados obtidos em outros ensaios, por exemplo, no ensaio mecânico de tensão x deformação, os maiores valores de tensão de ruptura foram encontrados para o compósito BN/NF que também apresentou maior valor de densidade de ligações cruzadas.

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr apresentaram redução na tensão de ruptura bem como nos valores de densidade de ligações cruzadas, em relação ao compósito BN/NF.

Outra concordância foi observada no ensaio de abrasão, em que o compósito BN/NF apresentou menor perda de volume ($\text{mm}^3/40\text{m}$), este resultado se relaciona com os maiores valores de densidade de ligações cruzadas obtidas e também com o tipo de ligação.

O compósito BN/NF/Couro 60 phr apresentou menor perda de volume ($\text{mm}^3/40\text{m}$) quando comparado com o compósito BN/NF/Couro 80 phr, e realmente, este compósito apresentou maiores valores de densidade de ligações cruzadas.

Importante destacar que em todos os compósitos os saneantes não influenciaram a densidade de ligação cruzada, os valores obtidos não apresentaram variação significativa entre os tratamentos.

Para aplicações na produção de artefatos de borracha, a densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação após deformação. Entretanto, esta densidade não pode ser muito elevada, pois pode imobilizar as cadeias poliméricas, o que produz artefatos rígidos [112]. Com base nos resultados das propriedades mecânicas e da densidade de ligações cruzadas, verifica-se que os compósitos BN/NF/Couro apresentam propriedade mecânica adequada para a aplicação proposta.

4.7 Análises Estruturais

4.7.1 Espectroscopia FT-IR modo ATR

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi realizada para os compósitos BN/NF, BN/Couro e BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr. Na Figura 61 observa-se o espectro do compósito BN/NF, ficam evidentes as bandas da borracha natural, como também se verifica as bandas características do negro e fumo, com destaque para as bandas 1560 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos $\nu_{(C-C)}$ e $\nu_{(C=C)}$, respectivamente. Na técnica Raman, o compósito apresentou picos na região de 1571 cm^{-1} , confirmando a característica das ligações de carbono presente no negro de fumo. Outra banda identificada que faz de referência à presença do negro de fumo esta presente em 3330 cm^{-1} , indicadas pelos estiramentos ν_{C-H} e $\nu_{(O-H)}$.

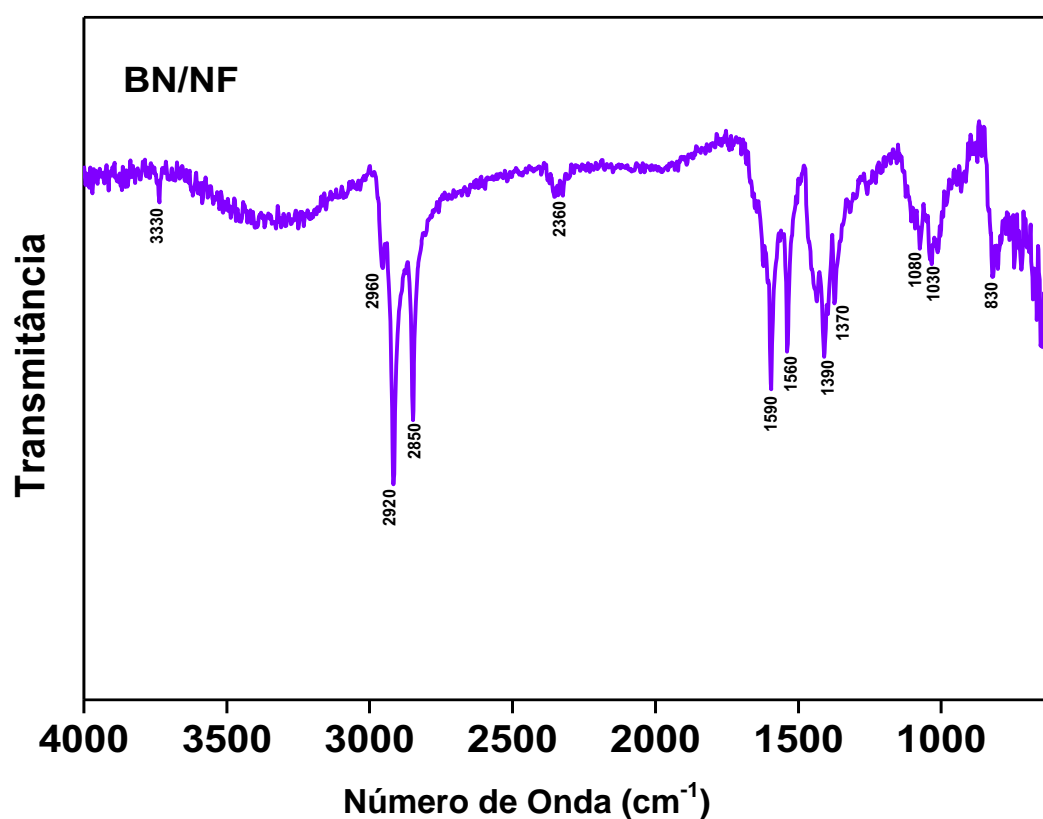


Figura 61: Espectro de FT-IR do compósito BN/NF.

Para o compósito BN/Couro, Figura 62, verifica-se a predominância de bandas relativas à borracha natural, desde 830 cm^{-1} relativa a deformação fora do plano γ (C-H) até 2960 cm^{-1} característica do estiramento ν C-H . Outra banda relevante da borracha é a 1390 cm^{-1} atribuída às deformações angulares δ (CH_3) δ (CH_2) e ao estiramento ν (C=C), a deformação angular δ (CH_2) também ocorre na banda 1450 cm^{-1} .

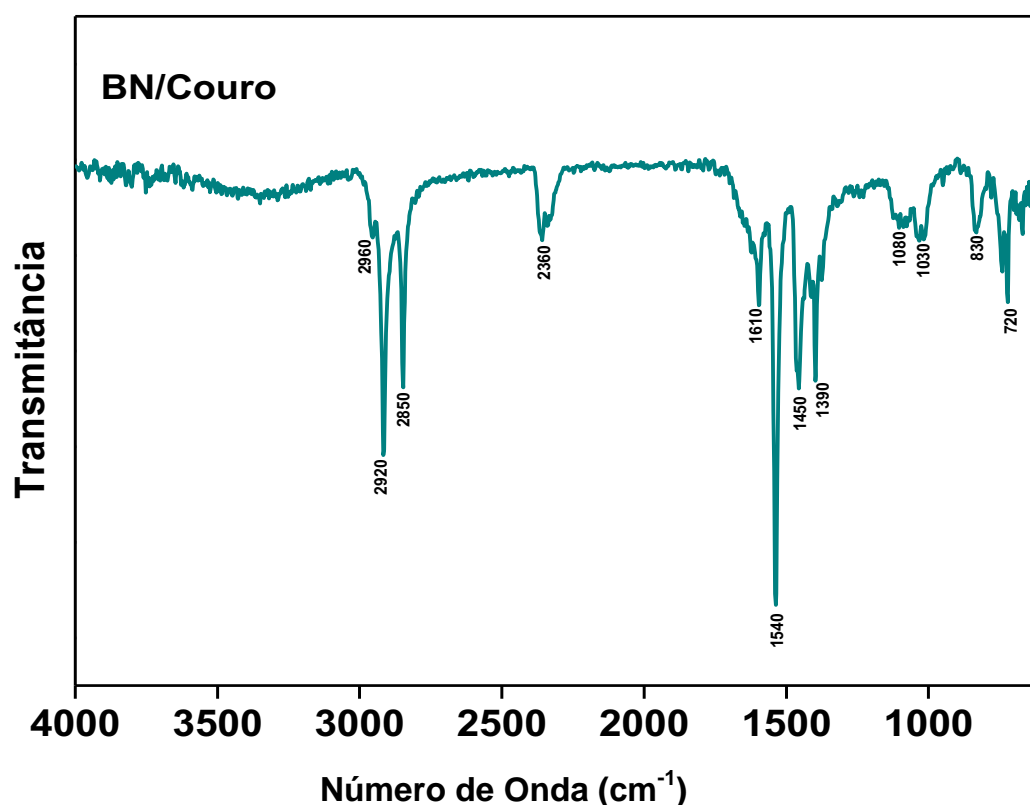


Figura 62: Espectro de FT-IR do compósito BN/Couro.

As bandas 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} ocorrem na borracha natural atribuída aos estiramentos assimétricos ν as (C-H no CH_2) e ν as (C-H no CH_3) respectivamente, mas, o resíduo de couro pode também contribuir com as bandas 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} com as atribuições ν as , ν as (CH_2) e ν as (CH_2) presentes na proteína [85].

Para o couro presente observam-se as bandas 720 cm^{-1} atribuída à deformação angular “abano” ω (N-H), 1540 cm^{-1} ν (C-N) e 1610 cm^{-1} ν (C-N).

No espectro do compósito BN/NF/Couro 60 phr, Figura 63, verifica-se apenas uma banda 1590 cm^{-1} correspondente ao componente negro de fumo, todas as demais são relacionadas à borracha natural e ao resíduo de couro. Esta constatação foi obtida analisando o espectro individual do controle BN/NF, bandas como 1370 e 3330 cm^{-1} , característica das ligações presentes no negro de fumo não foram encontradas no compósito, a predominância do encapsulamento da borracha natural pode ser a explicação [113].

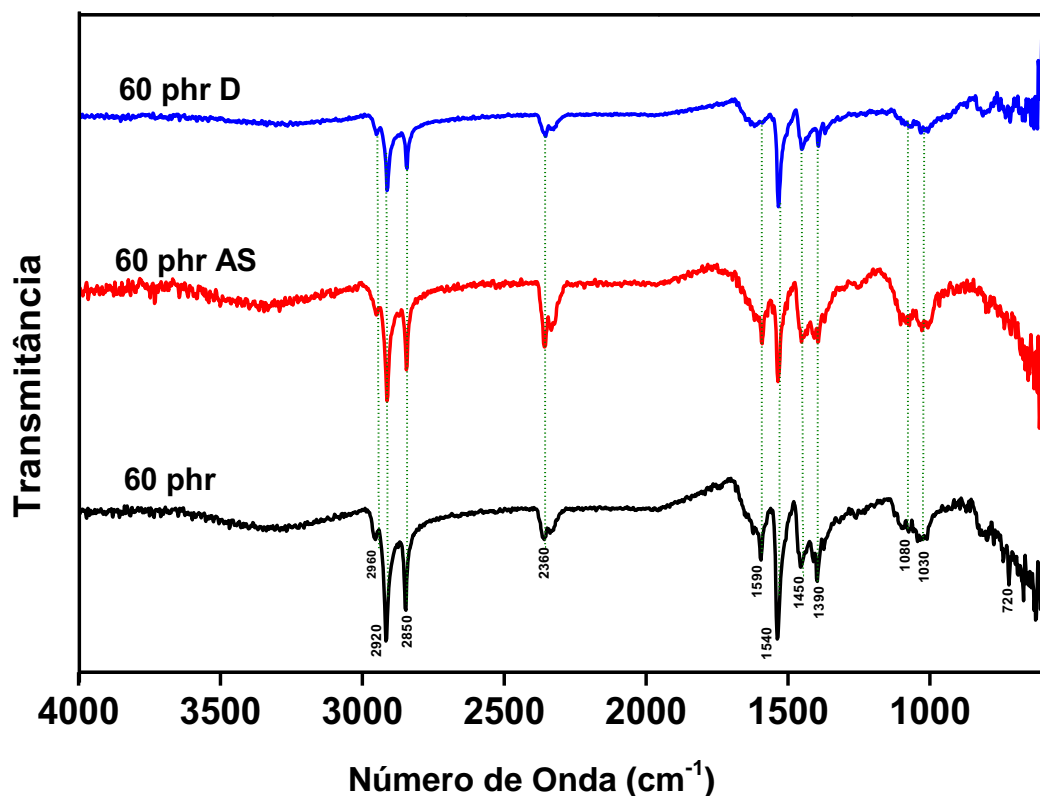


Figura 63: Espectro de FT-IR do compósito BN/NF/Couro 60 phr (AS-água sanitária; D-desinfetante).

A presença das bandas relativas ao resíduo de couro como 1540 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , podem ser justificadas pela exposição de algumas partículas de couro em uma distribuição não suficientemente homogênea [114].

Bandas do resíduo de couro na região de 720 cm^{-1} , relacionadas à deformação angular $\omega_{(N-H)}$ e estiramento $\nu_{(C=O)}$ podem ser atribuídas à queratina, a fração proteica fibrosa, presente na região da pele bovina conhecida como derme, local que recebe os produtos curtentes.

Com relação às principais bandas atribuídas a borracha natural, 1080, 1390, 1450, 2920 e 2960 cm^{-1} , estas se apresentaram na mesma distribuição nos compósitos submetidos ao tratamento com água sanitária, desinfetante e sem tratamento com saneantes. Fica evidente que as bandas para o compósito BN/NF/Couro 60 phr sem tratamento foram mais intensas, mas, não foi possível relacionar com presença de componentes da água sanitária e desinfetante, pois, além da volatilidade os compósitos foram lavados externamente, simulando um processo de limpeza.

O espectro do compósito BN/NF/Couro 80 phr apresentado na Figura 64 comprova que não é possível fazer qualquer tipo de relação com o tratamento com saneantes, uma vez que as intensidades das bandas foram idênticas. No espectro do compósito BN/NF/Couro 80 phr, a maior quantidade de resíduo de couro não apresentou diferença na intensidade dos picos, sendo assim foi verificado uma semelhança completa com o compósito BN/NF/Couro 60 phr.

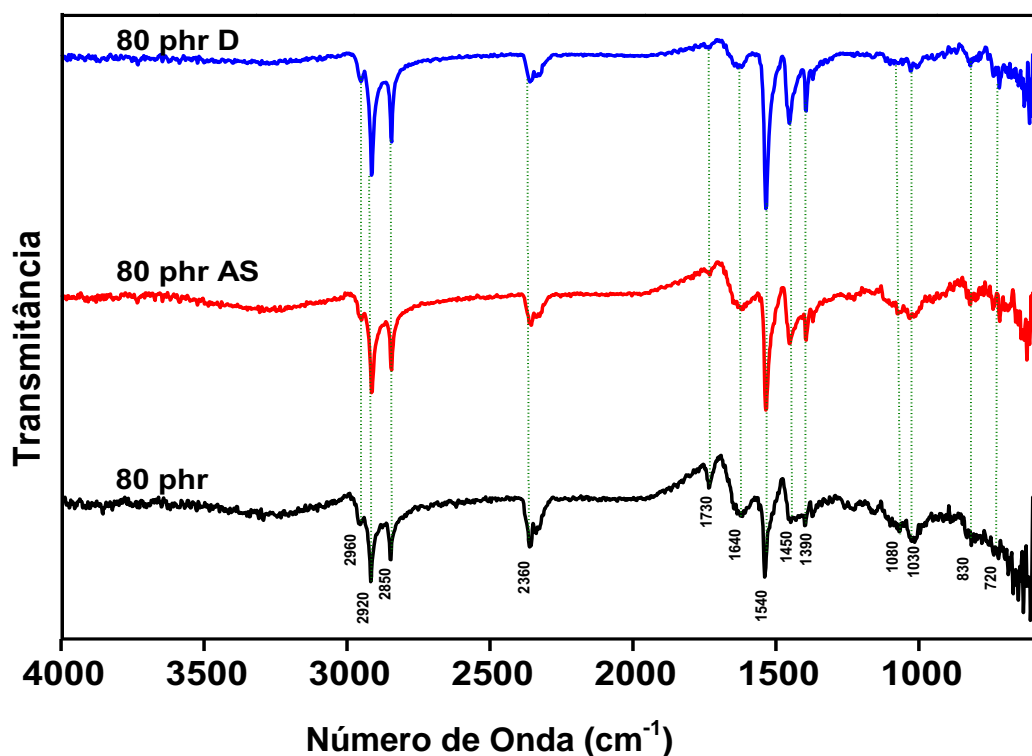


Figura 64: Espectro de FT-IR do compósito BN/NF/Couro 80 phr (AS-água sanitária; D-desinfetante).

A predominância nos espectros da borracha natural, como também a sua semelhança nas bandas em todos os espectros dos compósitos analisados é um indicativo de que não ocorrem reações químicas entre os componentes principais dos compósitos, mas, apenas interação física. A Tabela 11 apresenta todas as bandas encontradas nos compósitos em estudo, indicando os componentes relacionados com suas respectivas atribuições [115, 116].

Tabela 11: Atribuições das principais Bandas FT-IR analisadas em todos os compósitos.

Componentes	Bandas (cm ⁻¹)	Tipos de Atribuições
Borracha Natural	830	γ (C-H)
	1080	ρ (CH ₃)
	1390	$\delta_{(CH_3)}$ $\delta_{(CH_2)}$ ν (C=C)
	1450	δ (CH ₂)
	2850	ν_{as} (C-H no CH ₂)
	2920	ν_{as} (C-H no CH ₃)
	2960	ν (C-H)
Negro de Fumo	1370	ν (C-O)
	1560	ν (C-C)
	1590	ν (C=C)
	1730	ν (C=O)
	3330	ν (C-H) e ν (O-H)
Resíduo de Couro	720	ω (N-H)
	1540	ν (C-N)
	1610	ν (C-N)
	1640	ν (C-O)
	2850	ν_s, ν_{as} (CH ₂)
	2920	ν_{as} (CH ₂)
Enxofre	1030	ν (C=S)
Gás Carbônico (CO ₂)	2360	ν_s (C=O)

Em que: ν - estiramento, ν_s - estiramento simétrico, ν_{as} - estiramento assimétrico, ρ - vibração de balanço, δ - deformação angular, ω - deformação angular (“abano”), γ - deformação fora do plano.

4.7.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método utilizado principalmente para caracterizar os materiais à base de carbono, pois por meio dessa técnica é possível identificar os diferentes tipos de hibridização do carbono e obter informações a respeito do grau de desordem da estrutura cristalina.

No espectro da amostra BN/NF, Figura 65, fica evidente a intensificação da região da banda próxima a 1329 cm^{-1} e 1571 cm^{-1} , considerando a presença da borracha natural e como carga reforçante apenas o negro de fumo, observa-se a predominância das ligações π e σ presentes nas duplas ligações dos anéis policondensados da estrutura do negro de fumo.

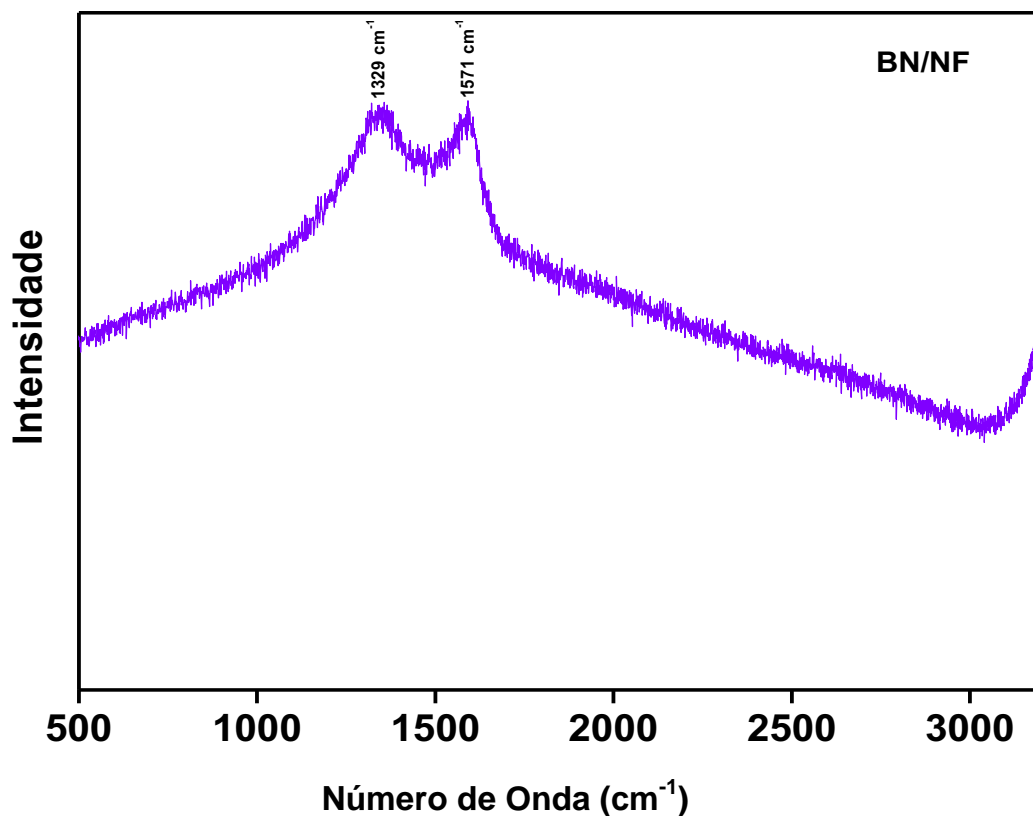


Figura 65: Espectro Raman do compósito BN/NF.

O espectro Raman da amostra controle BN/Couro esta apresentado na Figura 66.

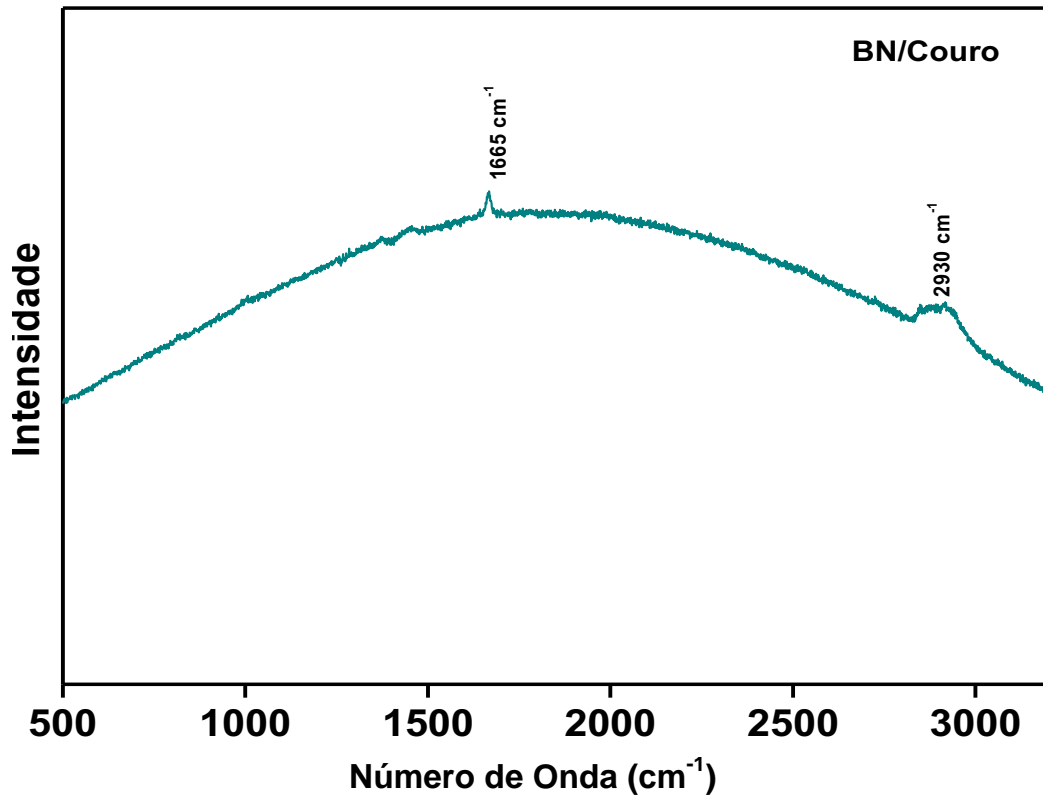


Figura 66: Espectro Raman do compósito BN/Couro.

As vibrações da cadeia tipo *cis*, do C=C, podem ser vistas em 1665 cm⁻¹. As vibrações entre 2750 e 3030 cm⁻¹ correspondem ao estiramento CH, sendo pertencente ao grupo CH₂ e CH₃. Para a carga resíduo de couro presente no compósito a banda centrada em 2930 cm⁻¹, pode ser atribuída aos modos de vibração C – H [117].

O espectro Raman para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes e tratados com água sanitária e desinfetante esta apresentado na Figura 67.

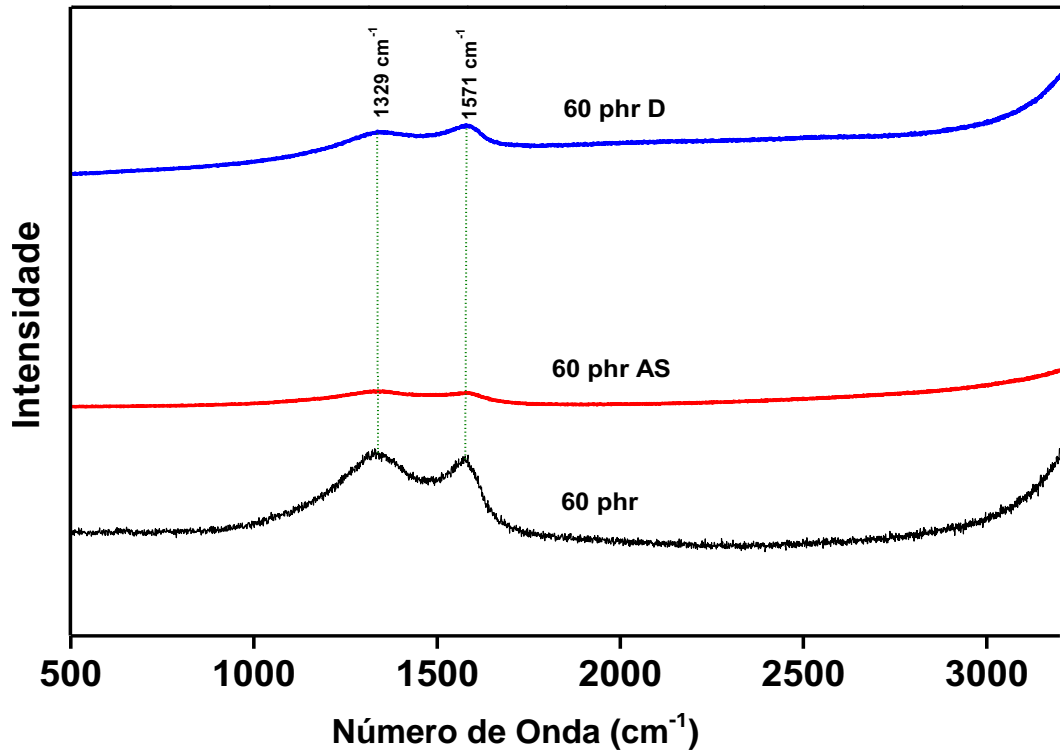


Figura 67: Espectro Raman dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).

Na região de altas frequências (1000 e 1800 cm^{-1}) podem ser observadas duas bandas de absorção características dos materiais à base de carbono. Para os materiais gráfiticos esta região é referente à banda de 1500 a 1600 cm^{-1} ou como alguns autores sugerem banda do grafite, atribuída às vibrações de estiramento das ligações de carbono nas camadas do grafeno, e a banda de 1200 a 1400 cm^{-1} atribuída a carbonos sp^3 [118, 119, 120].

O espectro mostra a predominância das ligações de carbono referente ao negro de fumo apresentando banda em 1329 cm^{-1} e banda em 1571 cm^{-1} , que se encontram de acordo com os valores encontrados na literatura para a estrutura do negro de fumo [118, 119].

A Figura 68 apresenta o espectro Raman para o compósito BN/NF/Couro 80 phr submetido aos mesmos tratamentos.

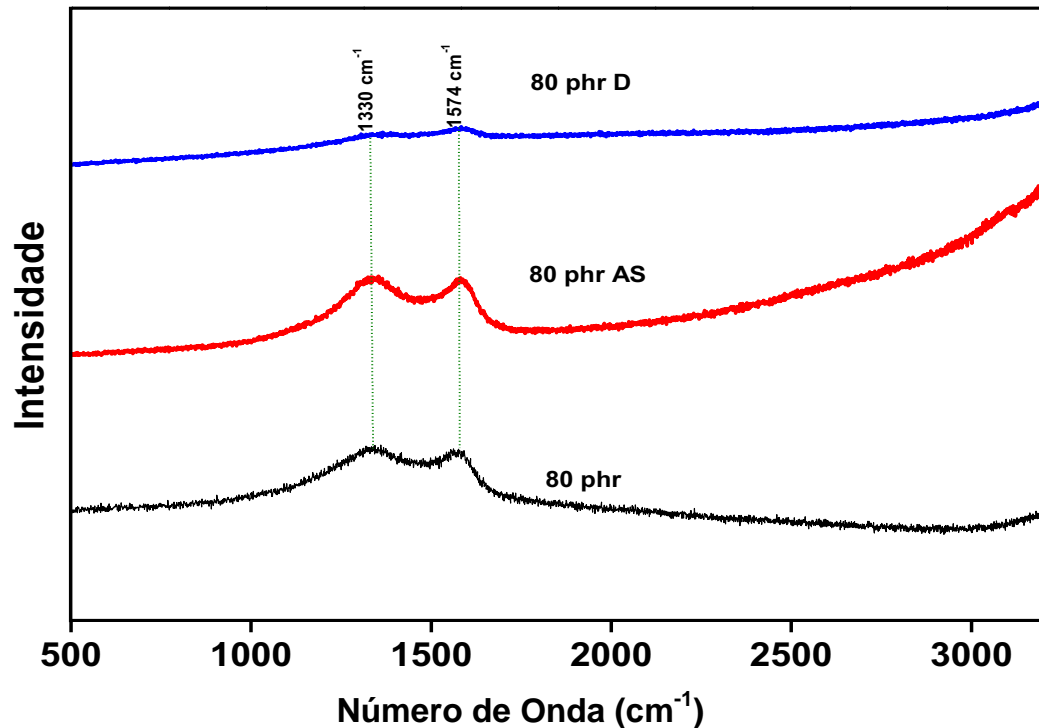


Figura 68: Espectro Raman dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).

Observa-se uma similaridade completa com relação à amostra BN/NF/Couro 60 phr, demonstrando novamente a presença das ligações de carbono proveniente da carga negro de fumo, com uma pequena variação no número de onda.

Com relação às amostras tratadas com saneantes observar-se uma diminuição da intensidade, em especial no BN/NF/Couro 60 phr AS e BN/NF/Couro 80 phr D, uma hipótese seria os resíduos dos saneantes na superfície, que podem influenciar na dispersão do laser, que refletiram em uma diminuição da intensidade das ligações de carbono.

4.8 Análises Térmicas

4.8.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com objetivo de verificar as transições de fases dos compósitos e a estabilidade térmica dos compósitos. Na Figura 69, estão apresentadas as

curvas DSC dos compósitos controle BN/Couro e BN/NF. Com relação à transição vítrea (T_g), foi constatado que o valor é praticamente idêntico ao da borracha natural, para o compósito BN/Couro o valor da transição vítrea foi -66°C e para BN/NF foi -62°C , desta forma o processo de vulcanização não influenciou na mobilidade das cadeias da matriz.

O compósito BN/Couro apresentou vários estágios de decomposição, o primeiro próximo a 102°C é decorrente da desnaturação do colágeno do couro com liberação de água e reconformação da estrutura do colágeno [121]. Próximo a 303°C , foi observada a degradação do colágeno presente no resíduo de couro e na temperatura de 370°C , um pico exotérmico da degradação da estrutura polimérica da borracha, constituída pelas moléculas poli-cis-isopreno.

O compósito BN/NF se comportou muito diferente, de forma nítida foi possível distinguir um pico exotérmico de degradação na temperatura de $372,5^\circ\text{C}$ relativo à borracha natural na mesma região do BN/Couro apenas um pouco deslocado o que pode ser explicado pela presença do negro de fumo que aumenta a resistência térmica do material.

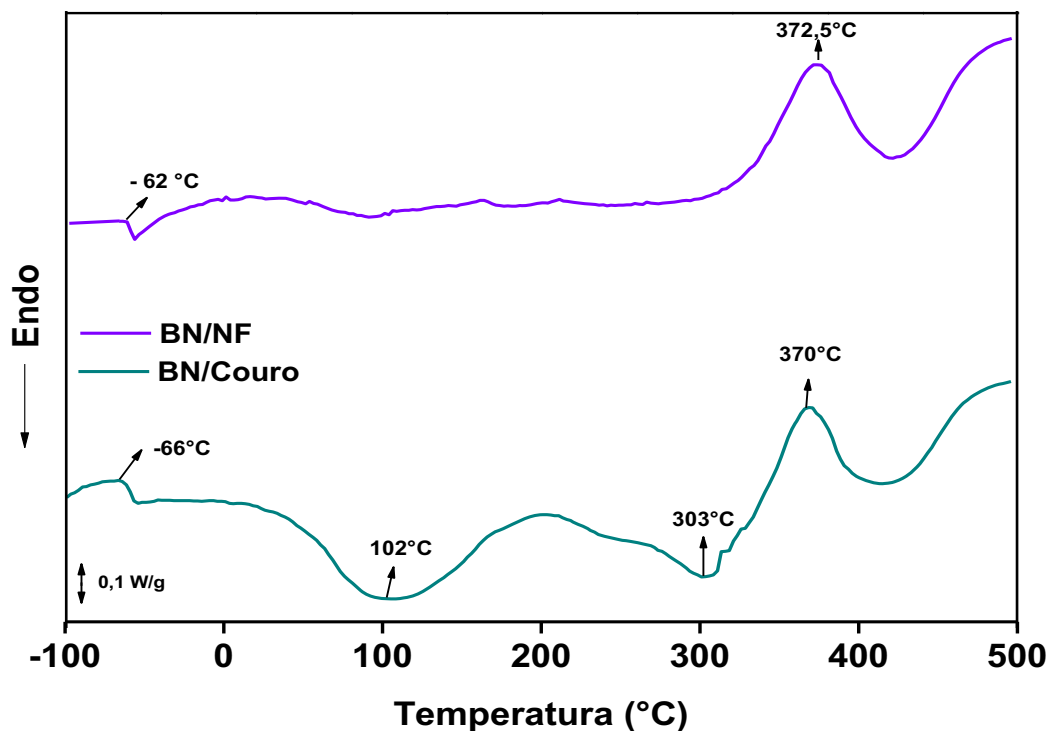


Figura 69: Curvas de DSC para os compósitos BN/NF e BN/Couro.

A curva DSC dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr apresentada na Figura 70, indica uma similaridade com os compósitos controles discutidos anteriormente, a começar pela temperatura de transição vítrea identificada a -64°C , resultado intermediário entre a transição vítrea dos compósitos BN/Couro e BN/NF. A carga resíduo de couro apresentou os picos característicos de sua degradação, desnaturação do colágeno com liberação de água do couro em 106°C , este aumento na temperatura de saída da água pode ser explicado pela carga negro de fumo, pois o resíduo de couro tem evaporação de água iniciando em 85°C , já para o negro de fumo o processo de evaporação pode ocorrer até em 690°C [122], explicado pela dificuldade de degradação da estrutura liberando a água ligada.

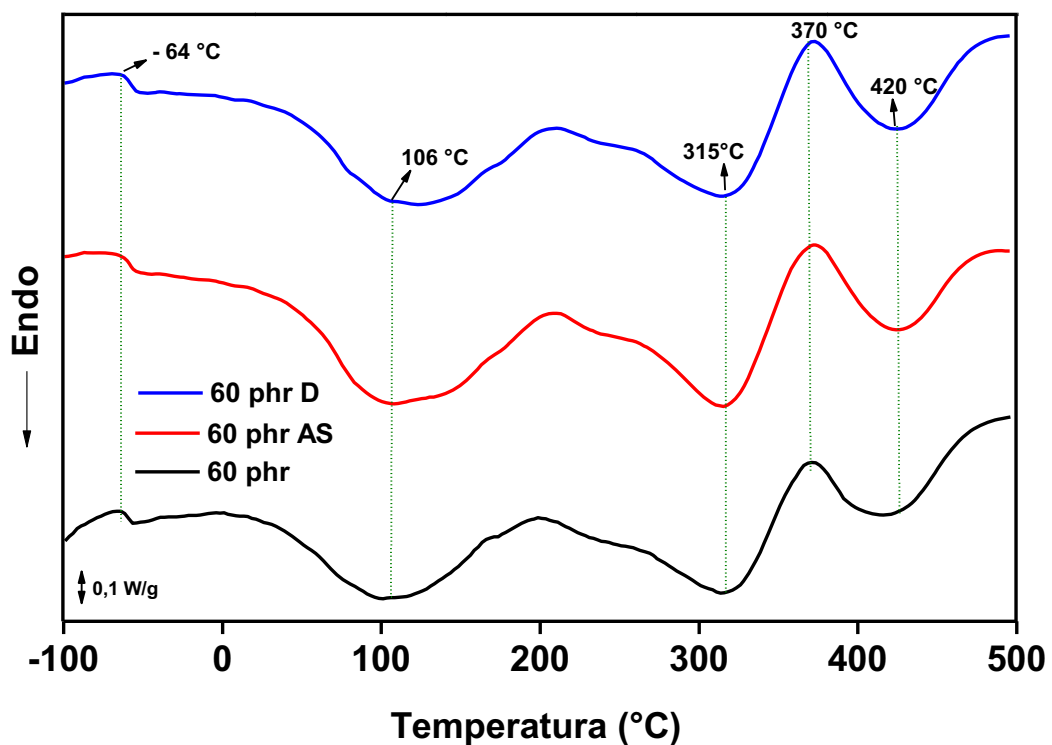


Figura 70: Curvas de DSC para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).

Na temperatura de 315°C observa-se a degradação do colágeno presente no resíduo de couro, e de forma muito similar, o pico exotérmico a 370°C está relacionado à degradação das moléculas poli-cis-isopreno [100].

Outra constatação importante é que os produtos saneantes não influenciaram na avaliação térmica, visto que as curvas de DSC apresentaram-se praticamente idênticas nos tratamentos e no controle.

As curvas DSC para o compósito BN/NF/Couro 80 phr sem tratamento, tratados com água sanitária e desinfetante apresentam-se na Figura 71. As regiões de decomposição térmica apresentadas são bastante comuns para compósitos de borracha com cargas reforçantes, como também muito similares aos compostos BN/NF/Couro 60 phr. Verifica-se um aumento na temperatura de desnaturação do colágeno com liberação de água, mas, como já foi ressaltado, as cargas principalmente o negro de fumo, aumentam os valores de temperatura de saída das moléculas de água.

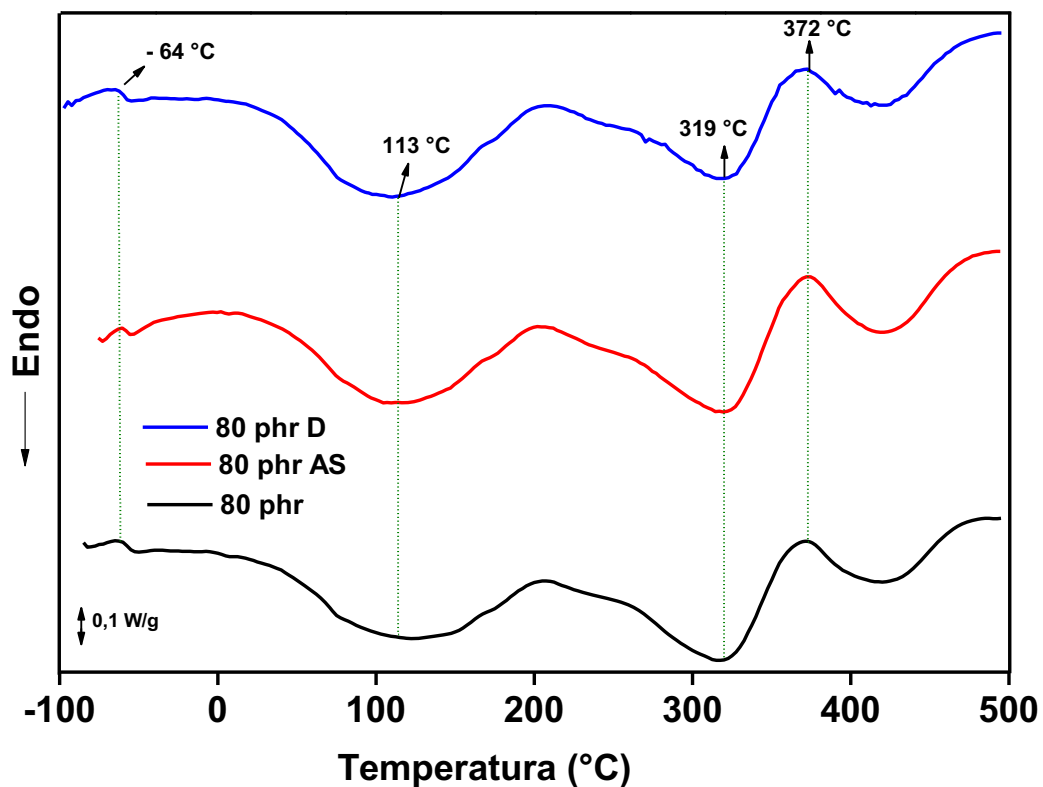


Figura 71: Curvas de DSC para os compósitos BN/NF/Couro 80 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).

Um aumento na temperatura de decomposição oxidativa do colágeno e das moléculas poli-cis-isopreno da borracha provavelmente esta relacionado com a maior quantidade de

resíduo de couro. Também se observa a similaridade das três curvas, indicando que a água sanitária e o desinfetante não interferiram nas propriedades térmicas do compósito.

4.8.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os materiais com características poliméricas apresentam componentes elásticas e plásticas. O módulo de armazenamento é o módulo relativo à componente elástica identificado pela nomenclatura E linha (E').

Também por meio da análise dinâmico-mecânica, é possível obter parâmetros como tan delta ($\tan \delta$), que é definido como uma razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'), cujo valor máximo é atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) [123].

Na Figura 72, observam-se as curvas de E' e de $\tan \delta$ para o compósito BN/NF. O compósito BN/NF apresentou um comportamento característico de materiais que possuem carga reforçante (negro de fumo) na sua composição.

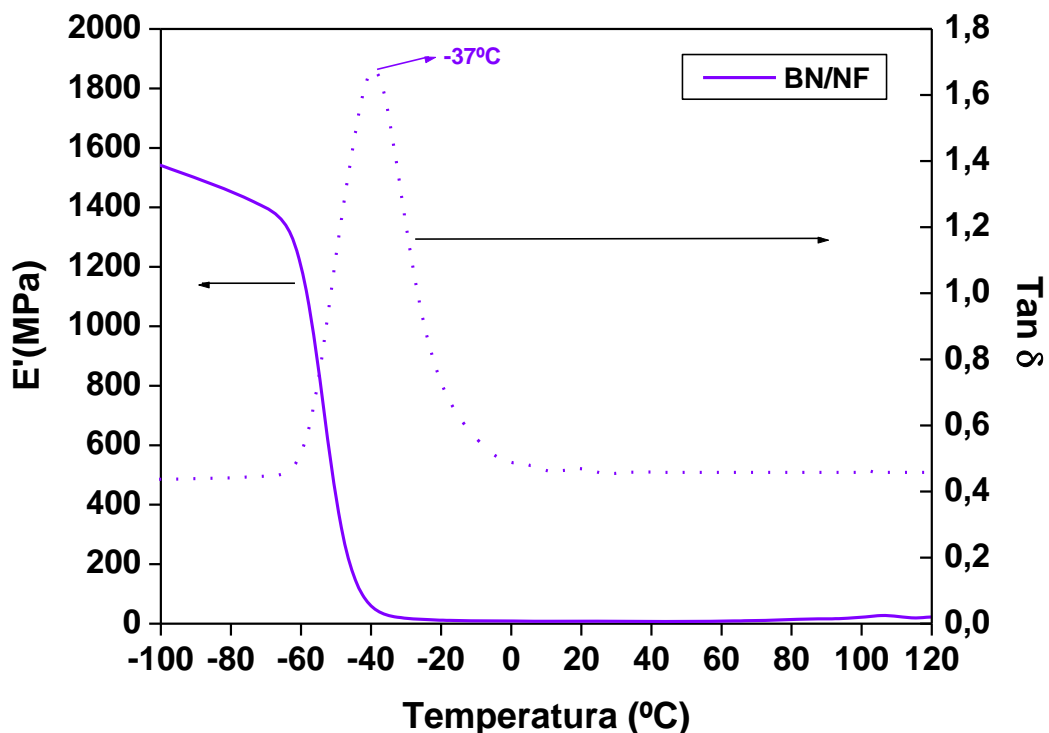


Figura 72: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura (°C) do compósito BN/NF.

O negro de fumo proporciona um aumento no módulo de elasticidade $E' = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon \cos \delta} \right)$

nos compósitos que possuem borracha natural como um de seus componentes e o efeito reforçante é diretamente proporcional ao aumento de seu conteúdo [124].

O fenômeno está relacionado com as interações físicas que ocorrem entre as cadeias da borracha natural e as partículas de negro fumo [125]. O compósito BN/NF atingiu valor de módulo de armazenamento próximo a 1600 MPa, na temperatura de -100°C.

A curva de $\tan \delta$ para o compósito BN/NF apontou um deslocamento nas temperaturas, quando comparado com o compósito BN/Couro, este resultado pode ser explicado pela adição de cargas rígidas à matriz polimérica, que reduz sua mobilidade molecular e provoca um ligeiro aumento entre suas temperaturas de transição vítrea.

Na Figura 73 observa-se o comportamento da análise de DMA do compósito BN/Couro.

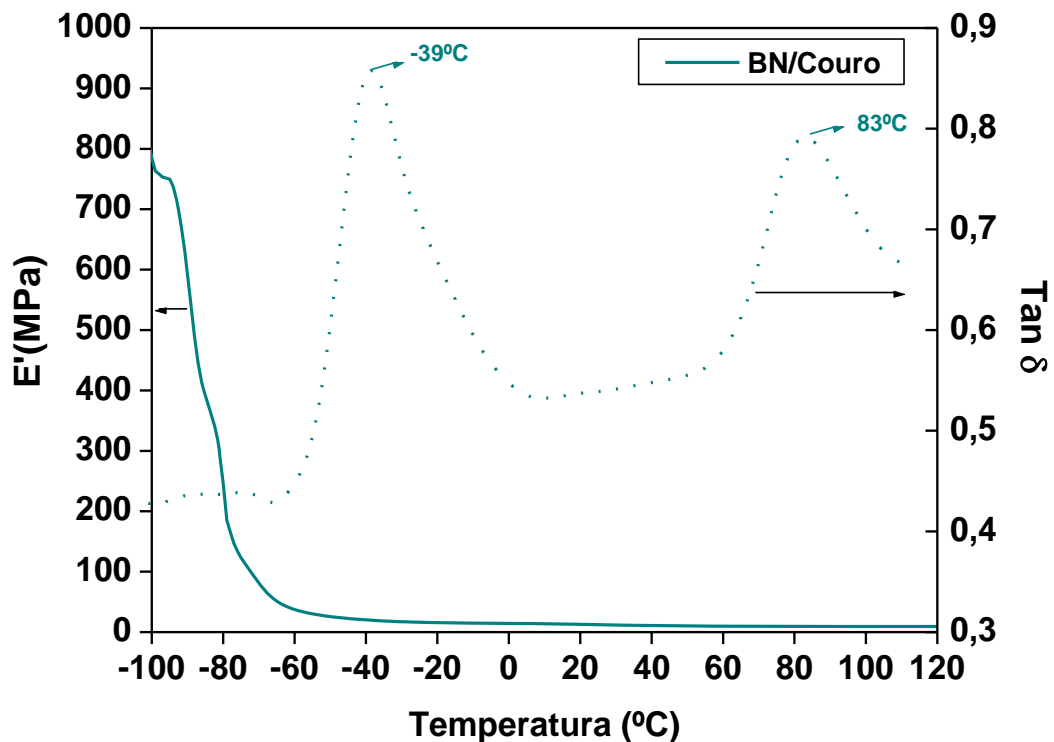


Figura 73: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura (°C) para o compósito BN/Couro.

O módulo de armazenamento do compósito BN/Couro atingiu o valor de 800 MPa na temperatura de -100°C , com uma redução até 10 MPa na temperatura de -60°C , este valor permaneceu constante até a temperatura de 120°C . Valores de módulo de armazenamento para couro e borracha natural tem sido descrito com valores 155 MPa e 2315 MPa na temperatura de -100°C , respectivamente [85]. Sendo assim, é possível comprovar que os compósitos apresentam propriedades originais que se distinguem das propriedades dos materiais que as compõem. Também é possível atribuir ao resíduo de couro, com característica de carga pouco reforçante, a diminuição das propriedades elastoméricas da borracha natural, dessa forma, conduzindo a valores de E' menores no compósito.

Os resultados de $\tan \delta$ para o compósito BN/Couro apresentados na curva pontilhada indicam na temperatura de -39°C a transição vítrea. Comparando com a técnica DSC, onde o valor obtido para a transição vítrea foi de -66°C observa-se uma diferença significativa, pois a técnica de DSC é realizada com alteração na capacidade calorífica, mas não ocorre mudança de entalpia, a transição é obtida com alterações na linha base. No caso da técnica de DMA as medidas são realizadas no ponto máximo das curvas do fator de amortecimento em função da temperatura [126]. A segunda região a 83°C , muito comum em compósitos que possuem resíduo de couro, provavelmente está relacionada com o rompimento das ligações de hidrogênio que são responsáveis pelas ligações das cadeias proteicas, esta transição também ocorreu nos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr, o que comprova a relação com o resíduo de couro.

A largura do pico $\tan \delta$ está relacionada com a heterogeneidade do compósito, ou seja, quanto mais largo, maior a quantidade de componentes presentes no material, ou menor a dispersão das partículas de couro é o caso das partículas de couro que possuem baixa dispersão na fase polimérica. Entretanto, verifica-se maior diferença na largura entre os compósitos BN/NF e BN/Couro. Para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr (Figuras 74 e 75), a carga negro de fumo contribui para a homogeneização do material, devido ao

tamanho reduzido das partículas, desta forma, o pico $\tan \delta$ assemelha-se ao compósito BN/NF.

Na Figura 74, observam-se as curvas de E' e de $\tan \delta$ para o compósito BN/NF/Couro 60 phr e também para as amostras submetidas à água sanitária (AS) e desinfetante (D). O módulo de armazenamento apresentou um comportamento com maior similaridade com a borracha natural, e as partículas de negro de fumo contribuíram para o aumento nos valores de E' .

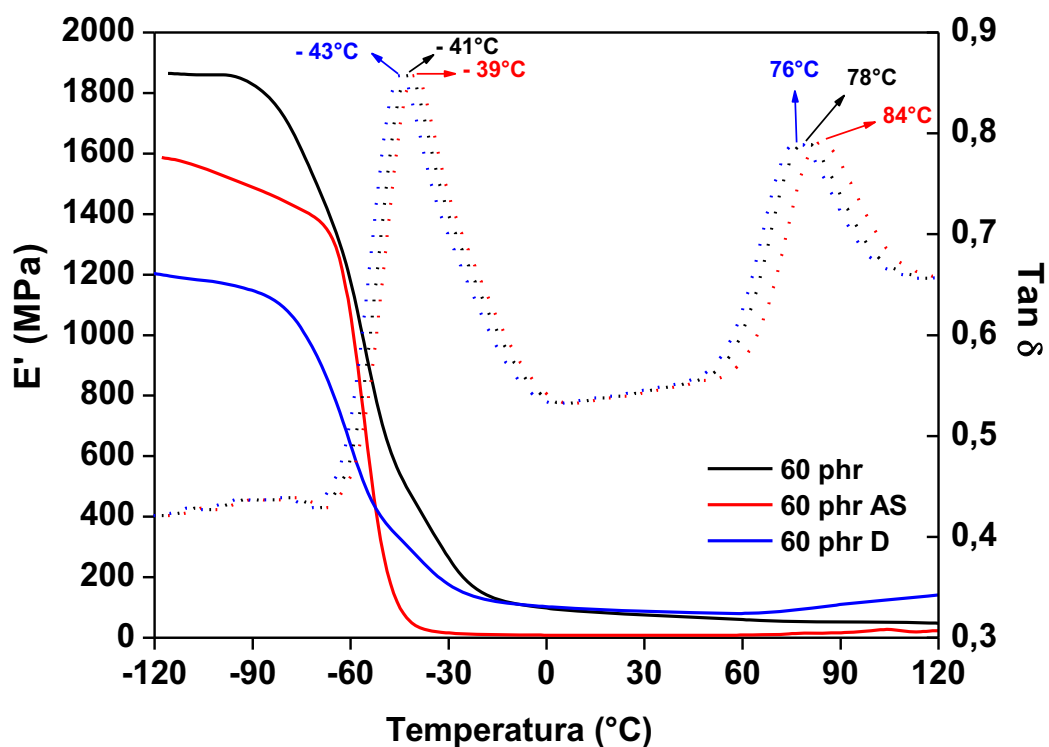


Figura 74: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o compósito BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).

O compósito sem saneante apresentou na temperatura de -120°C , o valor aproximado de 1880 MPa com redução até 144 MPa na temperatura -15°C , apresentando um comportamento muito próximo ao compósito BN/NF, confirmando a influência da carga.

O compósito BN/NF/Couro 60 AS apresentou na temperatura de -120°C , o valor aproximado de 1600 MPa com uma redução significativa até 21 MPa na temperatura de -35°C . Por sua vez, o compósito BN/NF/Couro 60 D apresentou na temperatura de -120°C , o

valor aproximado de 1200 MPa com uma redução significativa até 120 MPa na temperatura de -25°C .

Os resultados do módulo de armazenamento do compósito BN/NF/Couro 60 phr estão em concordância com os resultados obtidos no ensaio mecânico, onde o compósito sem saneante apresentou um maior módulo de tensão devido à rigidez do material, provocando também um maior armazenamento de energia.

Nas curvas de $\tan \delta$ identificam-se duas regiões distintas, a primeira esta relacionada com a temperatura de transição vítrea entre -39°C e -43°C , este resultado indica que a carga negro de fumo possui grande interação com a matriz elastomérica, sendo assim, desloca a temperatura de transição vítrea da borracha que se encontra na faixa de -74°C e -57°C para temperaturas mais elevadas [95,127].

A segunda região entre 76°C e 84°C , provavelmente relacionada com o resíduo de couro, pode ser explicada pela desidratação do colágeno que gera uma retração da estrutura do couro, onde ocorre quebra das ligações secundárias, produzindo uma nova conformação estrutural com moléculas de menor extensão [41].

A Figura 75 apresenta as curvas do módulo de armazenamento e tan delta para os compósitos BN/NF/Couro 80 phr e também para as amostras submetidas à água sanitária (AS) e desinfetante (D).

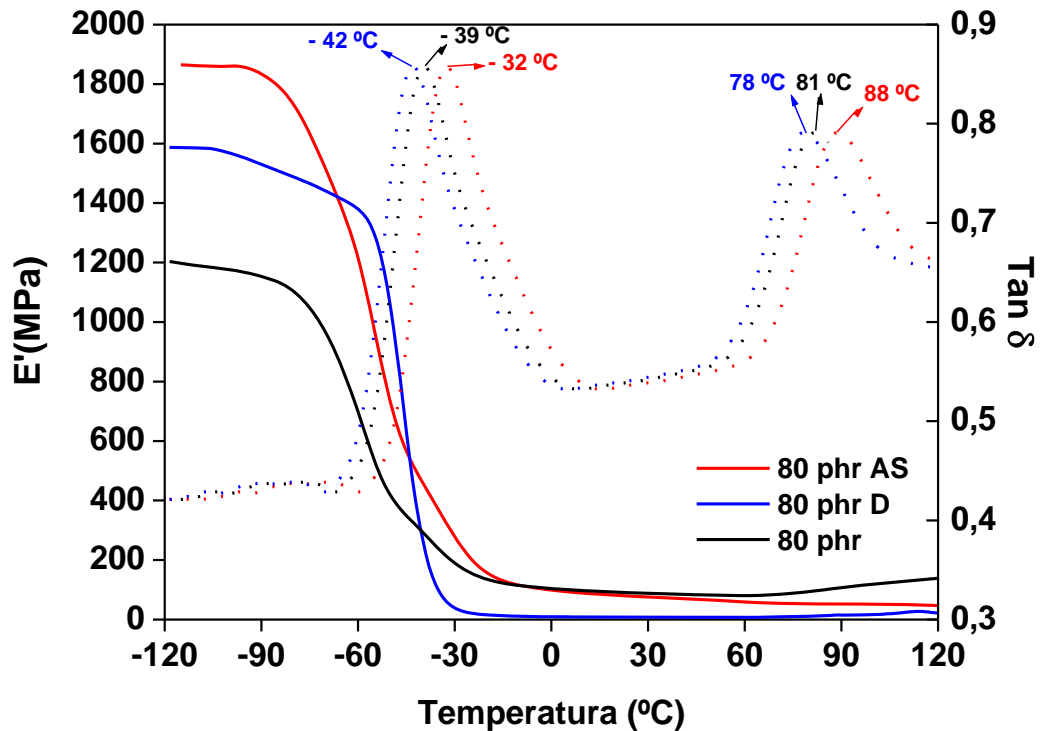


Figura 75: Curvas do módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ versus a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para o compósito BN/NF/Couro 80 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).

O compósito sem saneante apresentou na temperatura de -120°C , o valor aproximado de 1200 MPa com uma redução significativa até 131 MPa na temperatura -18°C .

O compósito BN/NF/Couro 80 phr AS apresentou na temperatura de -120°C , o valor aproximado de 1880 MPa com uma redução até 113 MPa na temperatura de -10°C . Este resultado pode estar relacionado com a característica de enrijecimento causado pelo hipoclorito de sódio, ou ainda pelo reforço da carga negro de fumo. Os resultados dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr não seguem a tendência dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr.

O compósito BN/NF/Couro 80 phr D apresentou na temperatura de -120°C , o valor aproximado de 1580 MPa com uma redução significativa até 18 MPa na temperatura de -23°C .

As curvas de $\tan \delta$ para este compósito, assim como no compósito BN/NF/Couro 60 phr, apresentou duas regiões, a primeira entre -32°C e -42°C relativa à transição vítrea,

também muito diferenciada da transição vítrea da borracha natural. Da mesma forma, a explicação para este aumento na temperatura esta relacionada à carga negro de fumo, uma carga rígida que diminui a mobilidade molecular das cadeias poliméricas.

Para ambos os compósitos, os valores encontrados para o módulo de armazenamento foram correspondentes com a propriedade mecânica apresentada.

As tensões de ruptura são características para materiais com borracha e cargas, principalmente cargas reforçantes, desta forma, as variações no módulo de armazenamento e de $\tan \delta$ apresentadas não podem ser atribuídas à ação dos saneantes, considerando a volatilidade dos mesmos, com ressalva a água sanitária que pode ter causado um enrijecimento durante as 24 horas de exposição, diminuindo a mobilidade da fração polimérica.

Com relação aos valores de E' apresentados, a diferença pode estar relacionada a uma pequena variação de massa nas amostras, apesar de mantida a espessura.

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr apresentaram uma pequena largura dos picos $\tan \delta$, que representa a homogeneidade dos compósitos, provavelmente relacionada à ótima dispersão das partículas do negro de fumo.

4.8.3 Análise Termogravimétrica (TG e TG/FT-IR Acoplado)

A análise termogravimétrica determina a estabilidade térmica do material, a partir da relação entre a taxa de aquecimento e perda de massa. A curva de DTG permite identificar as temperaturas em que ocorrem as perdas de massa mais significantes. A análise de TG-FTIR acoplado é realizada com os gases liberados pela amostra da análise de TG, que são canalizados para uma câmara, onde é gerado o espectro FT-IR, obtendo uma imagem 3D composta pelo número de onda, temperatura e absorbância.

As curvas de TG, DTG e o TG-acoplado para o compósito BN/NF estão apresentadas nas Figuras 76 e 77, respectivamente.

Foi obtido 3,14% relativo a saída de moléculas de água, este resultado foi inferior aos compósitos com resíduo de couro, a diferença também foi na temperatura como indica a DTG, por volta de 220°C.

Ocorre à perda de 69,81% em um único estágio, observa-se um aumento na temperatura no pico DTG, característico do negro de fumo que aumenta a estabilidade térmica da borracha protegendo da degradação.

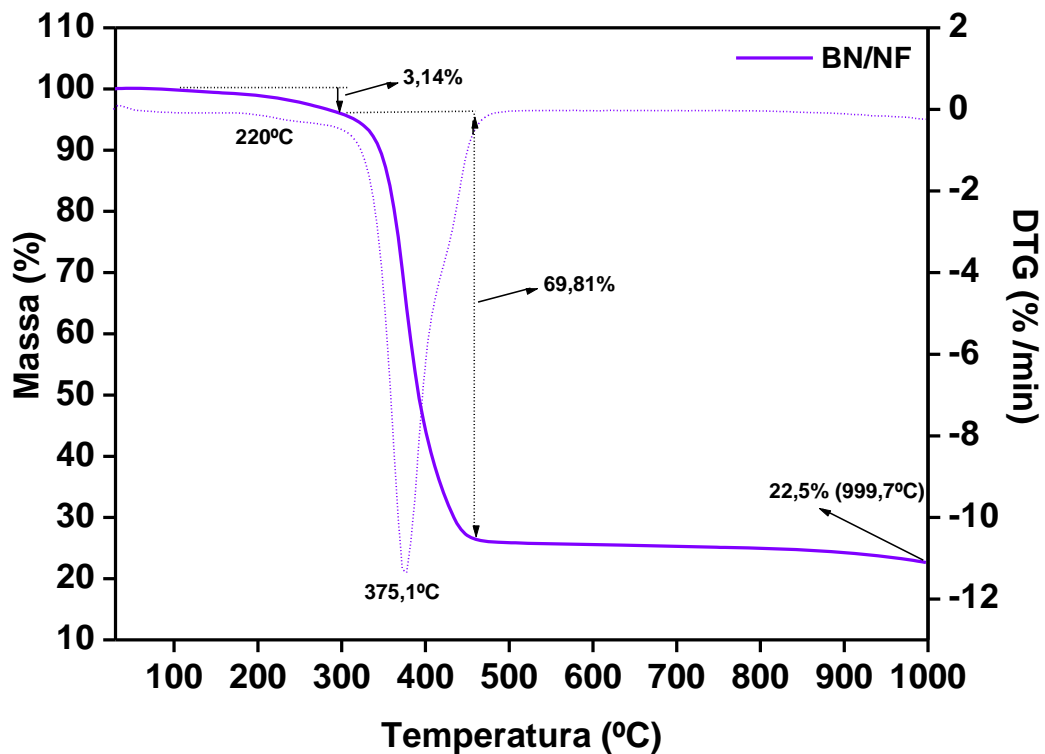


Figura 76: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/NF.

Nos espectros do compósito BN/NF, Figura 77, observa-se o pico em 690 cm^{-1} na temperatura de 220°C, que esta relacionado à deformação fora do plano das ligações C-H em grupamentos aromáticos, em 1520 cm^{-1} observa-se a deformação da ligação C=C também presente em anéis aromáticos, todos os picos característicos da presença de negro de fumo no produto. Com relação ao gás carbônico, em 2360 cm^{-1} , verifica-se que em temperaturas mais altas (999°C), o pico foi mais intenso, fato justificado devido à resistência proporcionada pelo

negro de fumo, nas cadeias da borracha natural, ou seja, a decomposição em reações de combustão gerando gás carbônico necessita de maior energia para ocorrer.

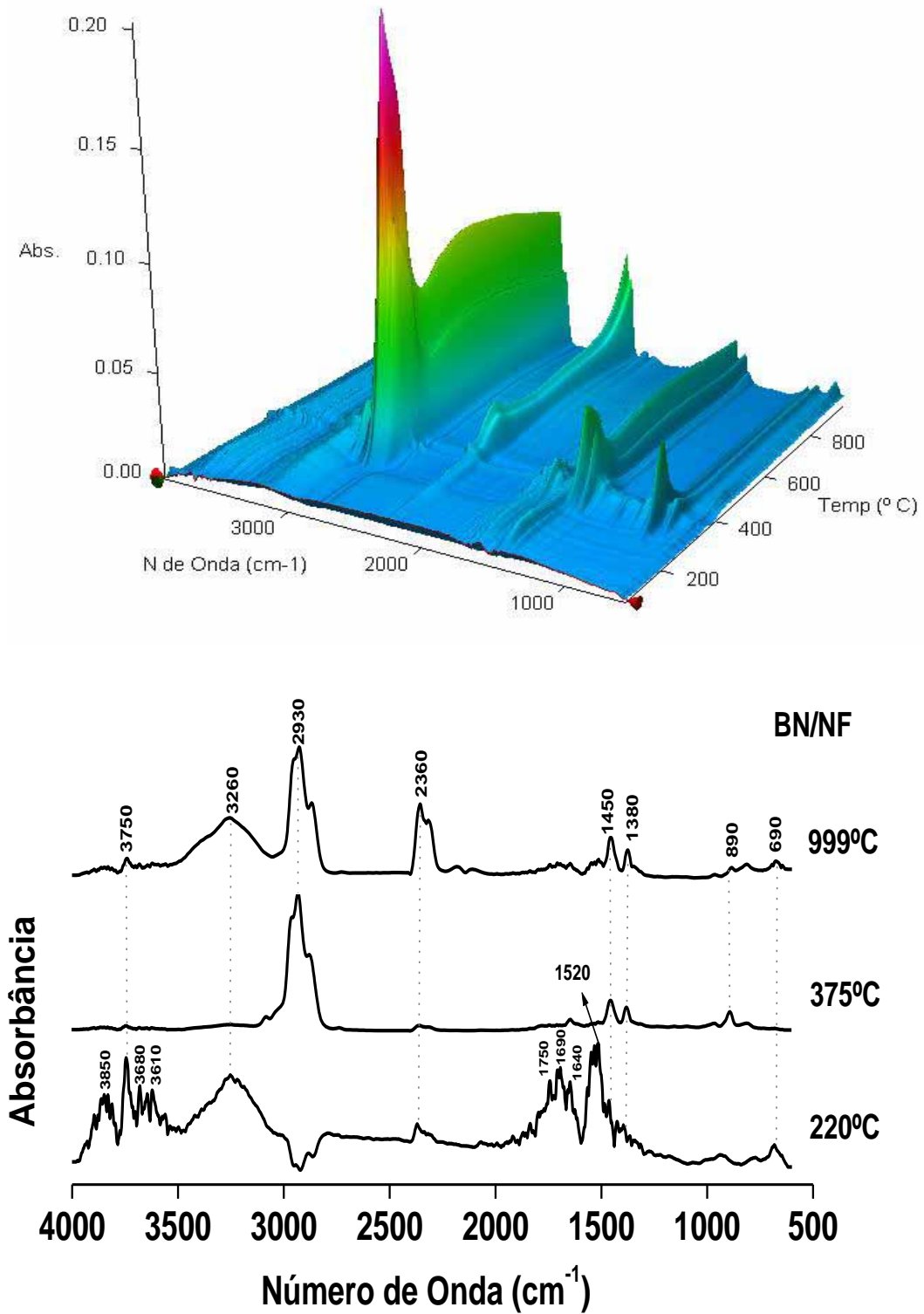


Figura 77: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

Na Figura 77, também foi observado um diferencial em relação ao compósito BN/Couro, a definição dos picos entre 3610 cm^{-1} e 3850 cm^{-1} na temperatura de 220°C , provavelmente a saída de moléculas de água não ligadas pois, em compostos contendo negro de fumo a degradação com eliminação de água ligada ocorre em temperatura muito elevada, como pode ser verificado na análise termogravimétrica.

As curvas e análises de TG-acoplado para o compósito BN/Couro estão apresentadas nas Figuras 78 e 79.

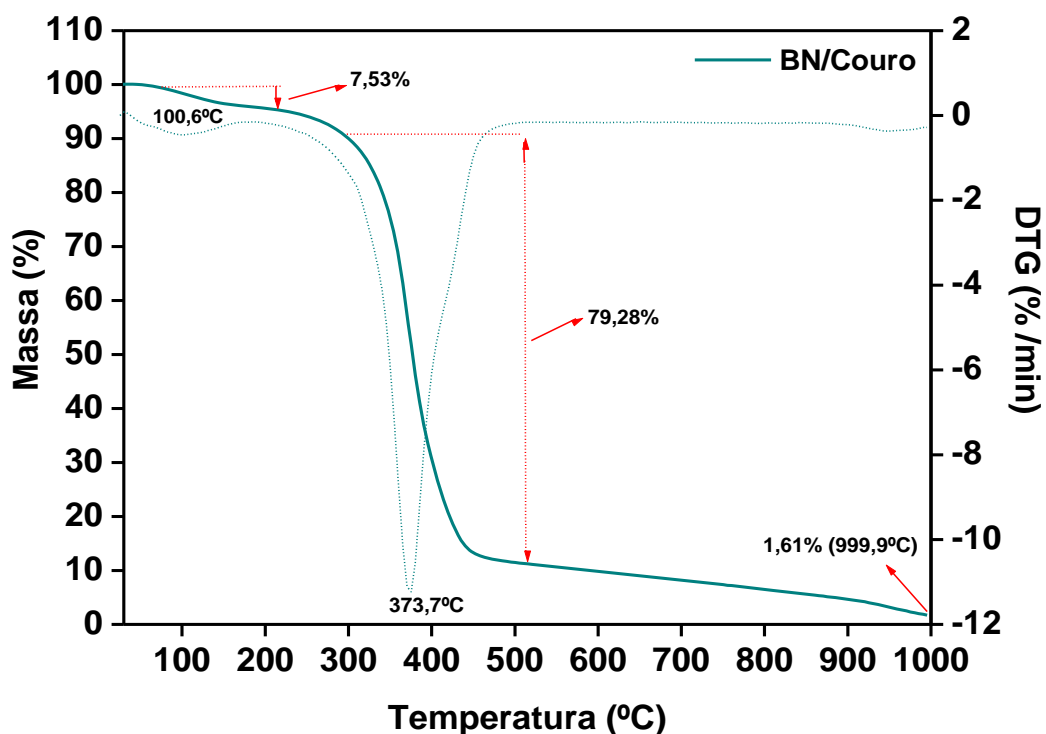


Figura 78: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/Couro.

Na região de $100,6^\circ\text{C}$ observa-se a perda de água de 7,53% que pode ser proveniente da borracha ou do resíduo de couro.

Interessante destacar que o percentual de água evaporado, esta mais relacionado com a borracha próximo a 7% [128]. O percentual de água presente no couro em média é 13% [84]. Partindo do compósito que durante sua preparação foi aquecido em prensa, foi observada a

perda de água não ligada provavelmente do resíduo de couro o que justifica um percentual inferior no compósito.

Na temperatura 373,7°C foi identificado maior intensidade de perda de massa, 79,28%, de forma única.

A degradação da poli-cis-1,4-isopreno ocorre entre 335 à 380°C e o resíduo de couro sofre decomposição termo-oxidativa de 300°C à 450°C, normalmente 90% do resíduo de couro é decomposto nesta faixa de temperatura [129]. O resíduo de couro tem perda de massas em alguns estágios, que não foram observados, desta forma, a borracha com seu efeito de encapsulamento com as partículas de couro estariam encobrindo estes estágios de perda de massa do resíduo de couro, apresentando uma perda de massa em um único estágio.

O percentual restante próximo a 1,61% a 999,9°C esta relacionado às frações inorgânicas presentes no compósito, como cromo do couro, metais do processo de aceleração e vulcanização do compósito entre outros.

Nos espectros extraídos para o compósito BN/Couro, Figura 79, verifica-se uma considerável diminuição de picos que estão relacionados com a ausência do negro de fumo, sendo que sua estrutura química com anéis aromáticos, carbonilas, entre outras ligações, proporciona um grande número de picos e bandas nos espectros. Alguns picos do compósito BN/Couro mantiveram o mesmo comportamento, como exemplo, em 2360 cm^{-1} referente ao gás carbônico, que também teve maior intensidade em temperaturas mais elevadas, justificada pelas reações de combustão das cadeias carbônicas que em 373°C ainda não estavam completas.

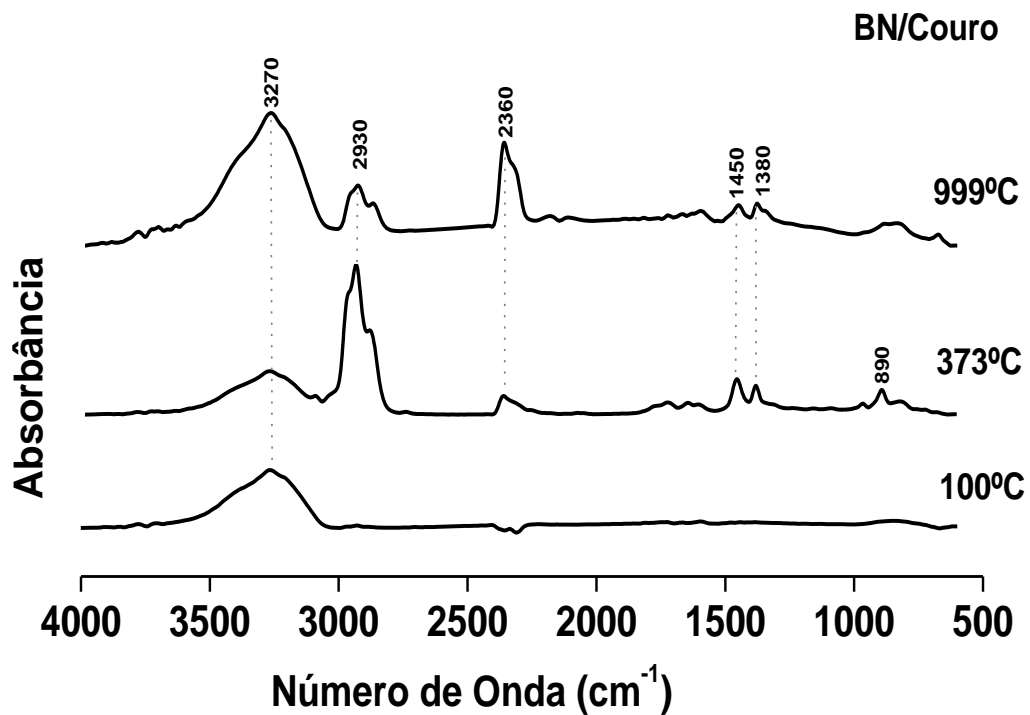
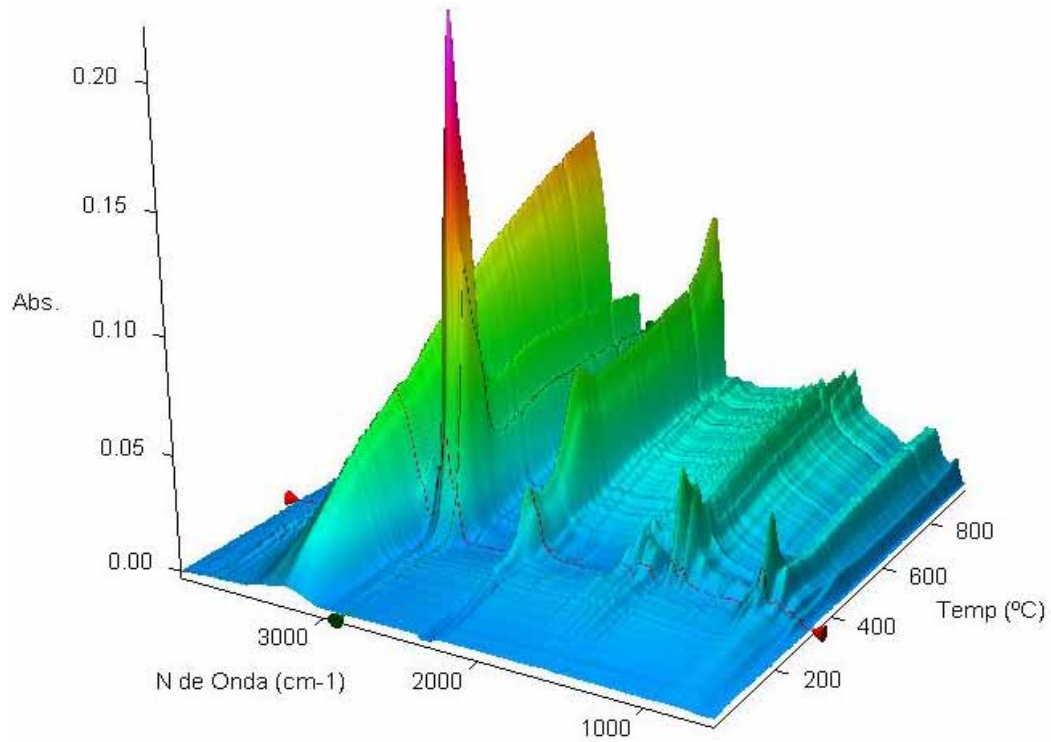


Figura 79: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/Couro com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

O pico em 2930 cm^{-1} também apresentou maior intensidade na temperatura próxima a 373°C , este fato é justificado pela presença da borracha natural. Nesta temperatura de acordo

com a análise termogravimétrica, ocorre a decomposição da cadeia poli-cis-1,4-isopreno [95]. A banda em 3270 cm^{-1} está relacionada ao estiramento das ligações O-H na molécula de água a 100°C , como também pode ser atribuída às ligações N-H presente nas fibras do resíduo de couro a 373°C . Todavia, a 999°C , pode estar relacionado com agentes químicos de basificação, fase final do processo de curtimento wet blue, são óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de metais de transição presentes nos produtos, como exemplo o Neutran[®] e Basikron[®].

Analisando o comportamento térmico do compósito BN/NF/Couro 60 phr presente nas Figuras 80 e 81, verifica-se a perda de água em $122,6^\circ\text{C}$ como indicado na curva de DTG.

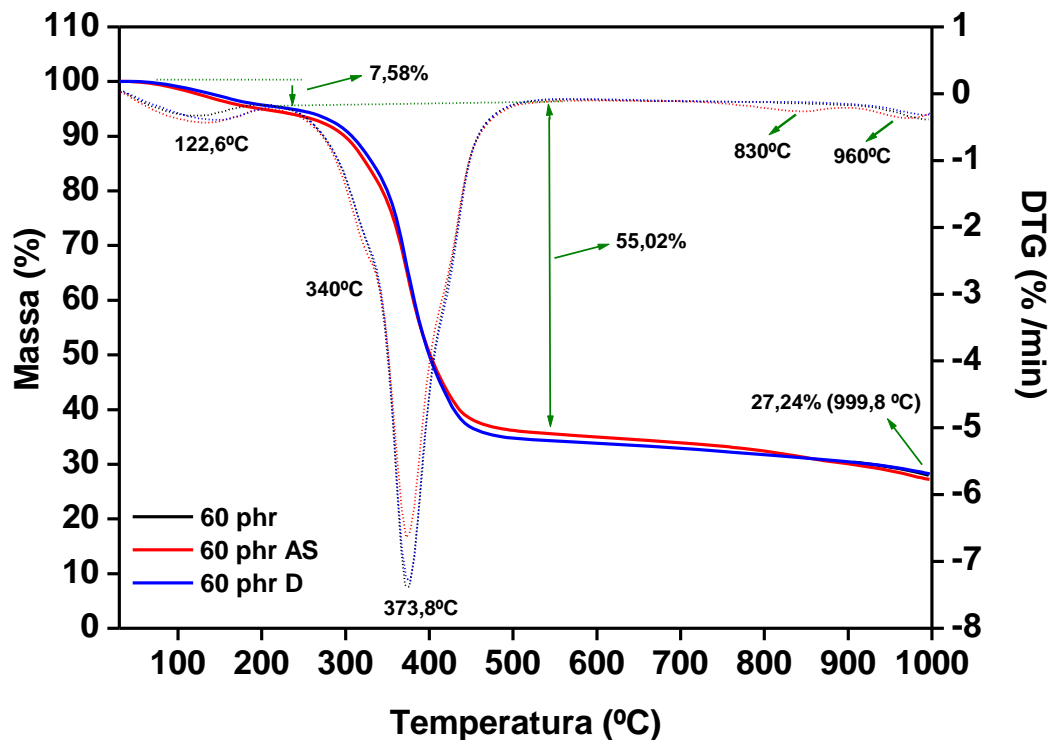


Figura 80: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/NF/Couro 60 phr sem saneantes, tratados com água sanitária (60 phr AS) e com desinfetante (60 phr D).

A estabilidade térmica do compósito BN/NF/Couro 60 phr foi comprovada, incluindo as amostras que passaram pelo tratamento com os saneantes, com apenas uma pequena diferença na intensidade do pico DTG para a amostra tratada com água sanitária. O compósito 60 phr apresentou um estágio de degradação em 340°C , atribuído à combustão do couro

[130]. Na sequência o compósito apresentou o pico mais intenso característico da degradação da borracha natural. Os demais estágios observados de perda de massa, mais evidente para amostra com água sanitária, apresentaram picos em 830°C e 960°C relativos à degradação parcial do negro de fumo. Como o material é um compósito são possíveis outras interações que justificam o resíduo gerado a 999,8°C.

Na imagem 3D, Figura 81, é possível identificar duas regiões com a evolução da temperatura, uma abaixo de 200°C e outra acima de 200°C. A primeira região, abaixo de 200°C, é fortemente influenciada pela presença de vapor d'água, podendo estar associada à água presente na amostra na forma livre ou interagindo com compostos presentes, como exemplo, o resíduo de couro que possui quantidade considerável de água ligada. Acima de 200°C, observa-se um aumento considerável devido a degradação dos componentes do compósito, sendo característica a região acima de 900°C, devido à presença do negro de fumo que possui degradação total acima desta temperatura.

Os espectros extraídos da imagem TG/FT-IR, Figura 81, nas temperaturas 122°C e 375°C apresentaram intensidades de bandas e picos inferiores, comparado com as temperaturas 830°C e 960°C. Esta característica foi observada experimentalmente, e pode esta relacionada com a decomposição parcial do negro de fumo.

De forma geral, os compósitos BN/NF/Couro apresentaram os seguintes picos, em 890 cm^{-1} atribuída à deformação angular dos grupos (-CH=CH₂), presente principalmente nas cadeias da borracha natural.

A região entre 1380 e 1450 cm^{-1} é caracterizada pela deformação axial do grupamento metil (CH₃-) e também dos grupamentos (-CH₂-), pertencentes provavelmente às cadeias da borracha natural, entretanto, em temperaturas elevadas como 830°C e 960°C a atribuição pode estar relacionada ao negro de fumo ou resíduo de couro.

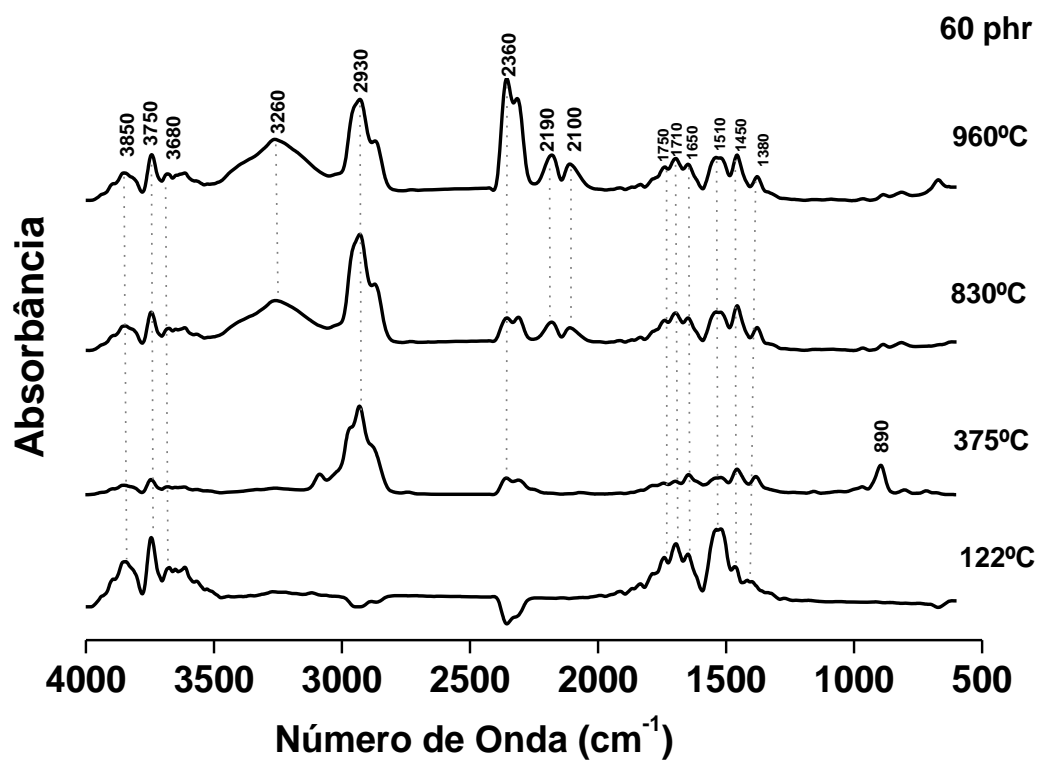
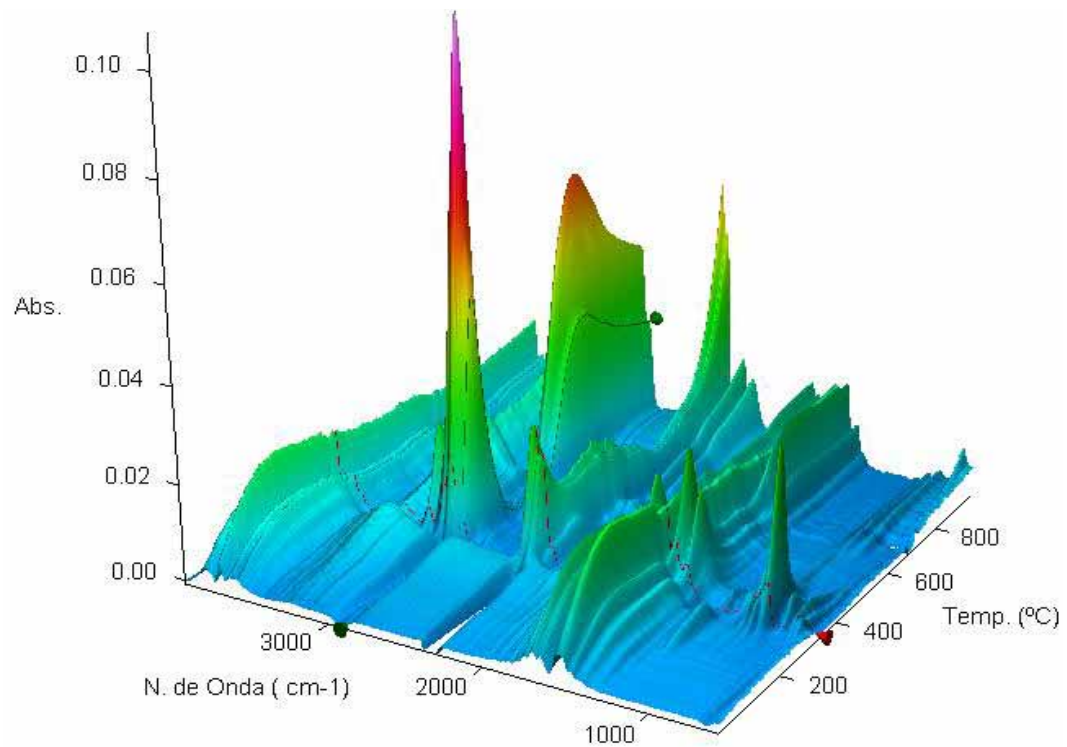


Figura 81: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 60 phr com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

Próximo a 1510 cm^{-1} observa-se uma região característica de deformação angular da ligação de grupos aminos (N-H), relacionadas a grupamentos aminos presente em proteínas,

atribuídas ao resíduo de couro. Na sequência toda a região entre 1650 e 1750 cm^{-1} está relacionada ao modo de estiramento da ligação entre carbono e oxigênio (C=O), ligação química presente tanto no resíduo de couro, quanto no negro de fumo. Este tipo de ligação presente nesta região do espectro é característica de compostos orgânicos [1326].

Os dois picos em 2100 cm^{-1} e 2190 cm^{-1} , possuem uma particularidade muito interessante, eles estão presentes apenas nos espectros extraídos da imagem 3D nas temperaturas 830°C, 960°C e 999°C. Estes picos são caracterizados pela presença de hidrocarbonetos alcinos, que por sua vez não são originais de nenhum dos componentes dos compósitos, entretanto, a síntese de alcinos ocorre pela ação das altas temperaturas que promovem a reação de desidrogenação de cadeias carbônicas de alcanos, presentes nos componentes do compósito [131].

Outro pico bem característico e presente em todos os espectros dos compósitos BN/NF/Couro, esta presente em 2360 cm^{-1} relacionada ao estiramento simétrico da ligação (C=O) presente nos gás carbônico (CO_2). A intensidade deste pico foi influenciada diretamente pela temperatura, pois, nas temperaturas mais elevadas ocorre maior produção de gás carbônico, resultado da reação de pirólise dos compostos orgânicos presente nos compósitos. Para alguns compósitos na temperatura 122°C foi identificado intensidades negativas, isto ocorre durante a realização da medida quando a quantidade de gás carbônico liberada pela amostra é menor que o presente no momento em que o equipamento realizou a linha base.

Nos espectros foi evidenciada a presença do pico em 2930 cm^{-1} , relativo ao estiramento assimétrico da ligação saturada C-H no grupamento (- CH_2 -), que pode ser atribuído à borracha natural na temperatura de 375°C, mas, a 830°C e 960°C podem estar relacionados ao negro de fumo, ou a frações inorgânicas do curtimento do couro ou agentes de vulcanização, pois, nesta temperatura já ocorreu a degradação completa da borracha natural.

As bandas entre 3200 cm^{-1} e 3850 cm^{-1} , presentes no TG/FT-IR, são características do estiramento das ligações O-H relacionadas à perda de água [132]. Ou pode ser atribuída aos aminoácidos, mais específico às ligações N-H presente nas fibras do resíduo de couro. Toda a região de 3200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} é caracterizada pela presença de heteroátomo nas cadeias carbônicas [133]. Entretanto a banda observada a 960°C , em 3260 cm^{-1} , pode estar relacionada com os agentes de basificação, como foi mencionado na análise de compósito BN/Couro.

As imagens 3D e os espectros extraídos das amostras BN/NF/Couro 60 phr tratadas com água sanitária e desinfetante estão apresentadas nas Figuras 82 e 83, respectivamente. Observa-se que as amostras submetidas ao tratamento com os saneantes apresentaram os mesmos picos e bandas, apenas a banda em 2930 cm^{-1} para o BN/NF/Couro 60 phr D praticamente não apresentou intensidade a 960°C , pode estar relacionado a algum agente oxidante que contribuiu para degradação em temperatura inferior.

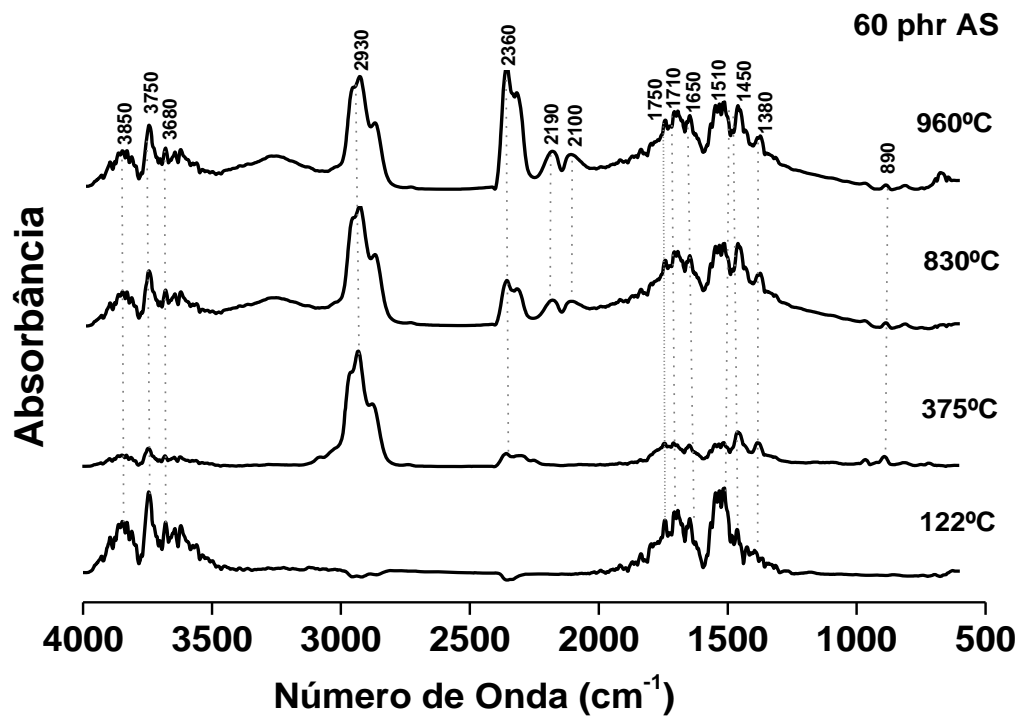
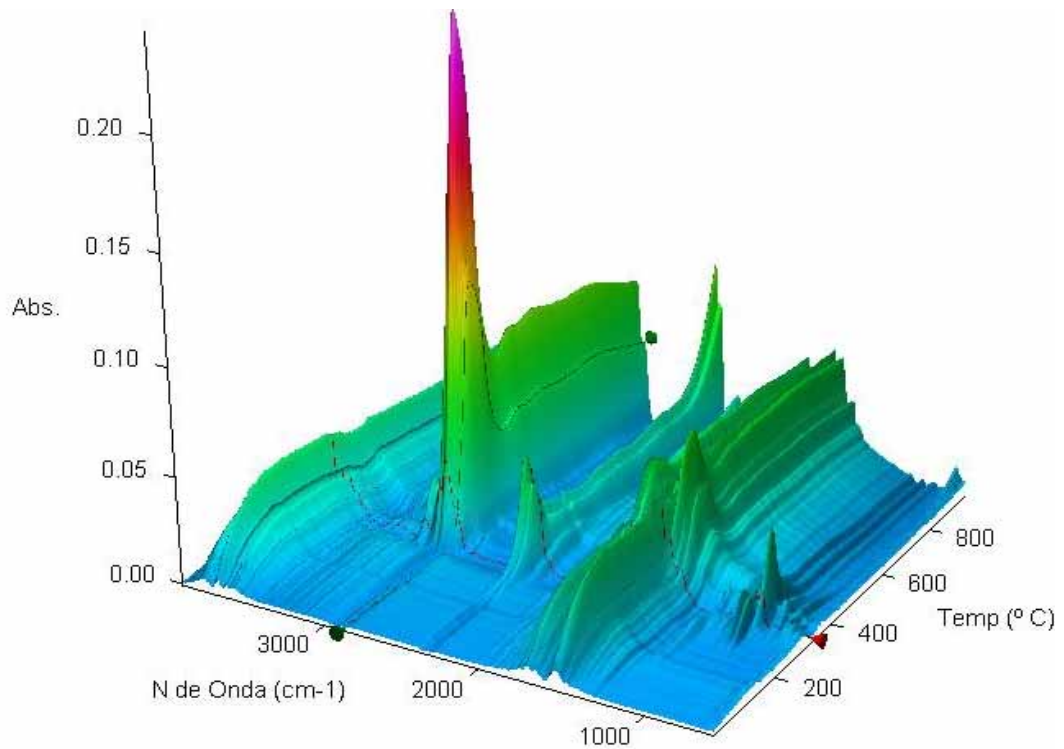


Figura 82: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 60 phr AS com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

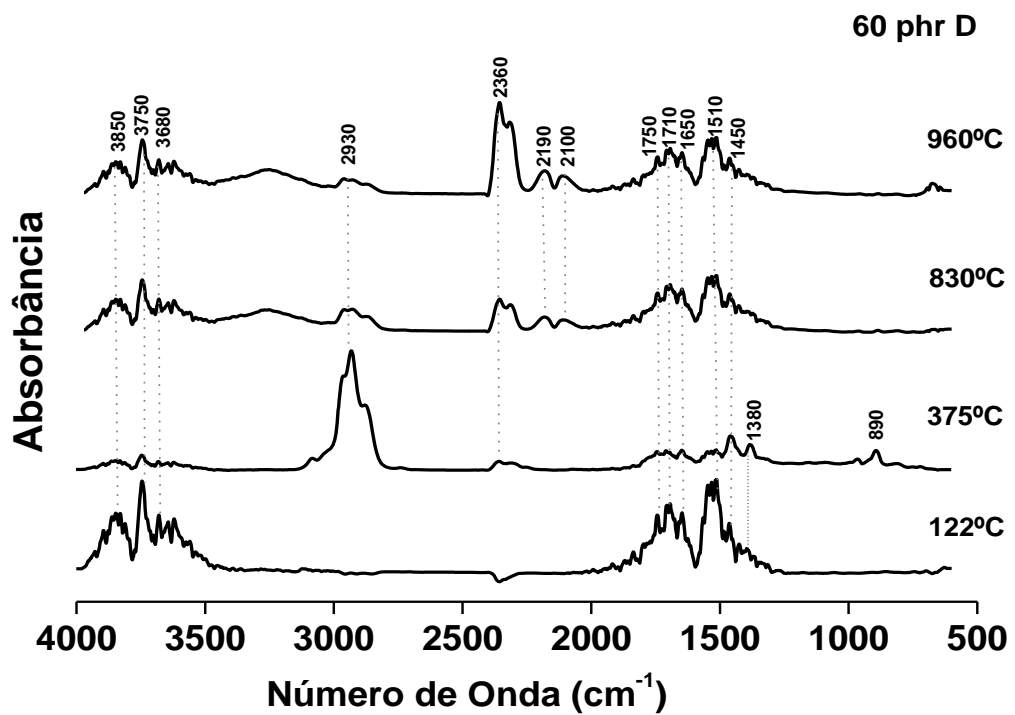
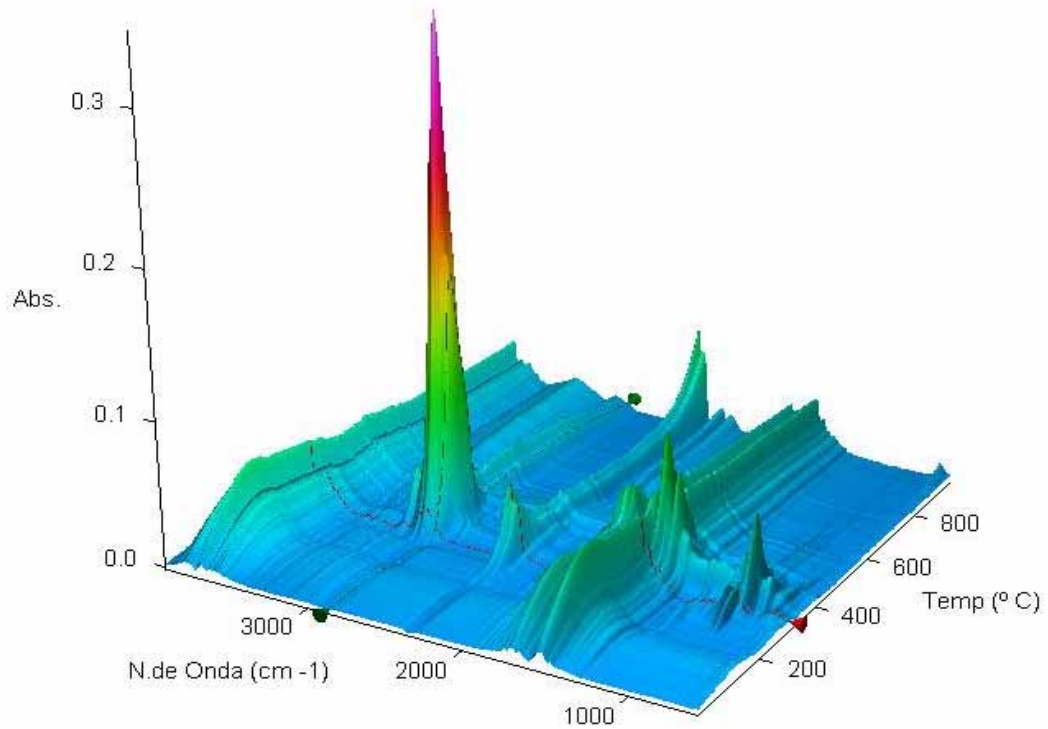


Figura 83: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 60 phr D com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

Os ensaios da degradação térmica do compósito BN/NF/Couro 80 phr estão apresentados nas Figuras 84 e 85.

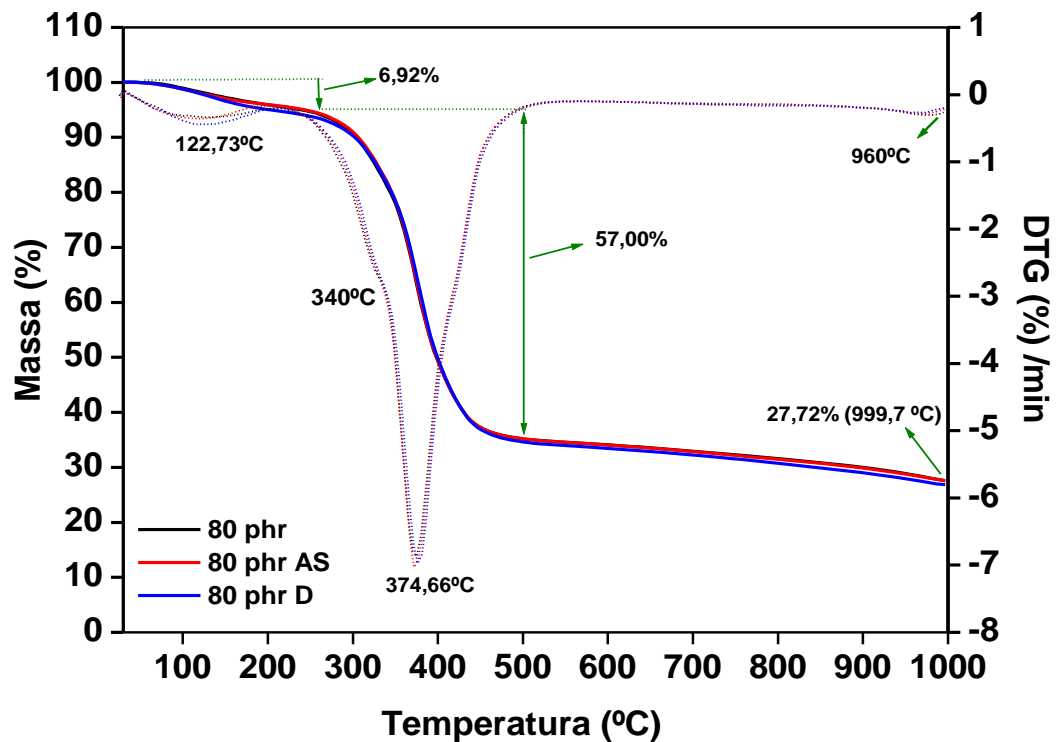


Figura 84: Curvas de TG (linha sólida) e DTG (linha pontilhada) do compósito BN/NF/Couro 80phr sem saneantes, tratados com água sanitária (80 phr AS) e com desinfetante (80 phr D).

Foi observada uma similaridade com as curvas do compósito BN/NF/Couro 60 phr, novamente é possível comprovar que não existe interferência na estabilidade térmica causada pelos agentes saneantes. O compósito BN/NF/Couro 80 phr apresentou uma perda de água na mesma região de temperatura e um percentual minimamente inferior, talvez por conter mais resíduo de couro, este por sua vez teria eliminado mais água no processo de prensagem durante sua fabricação. Também apresentou um estágio de degradação na temperatura de 340°C, relativo à combustão do resíduo de couro, o pico mais intenso de degradação da borracha praticamente na mesma temperatura e com a mesma intensidade para as amostras com saneantes. O diferencial foi a degradação parcial do negro de fumo, que foi evidente apenas a 960°C, com resíduo idêntico a 999,7°C, para o BN/NF/Couro 80 phr. As razões para o aumento da estabilidade térmica pode ser explicado pela interação múltipla π - π , entre as ligações insaturadas dos polímeros e os anéis aromáticos do negro de fumo [134, 135].

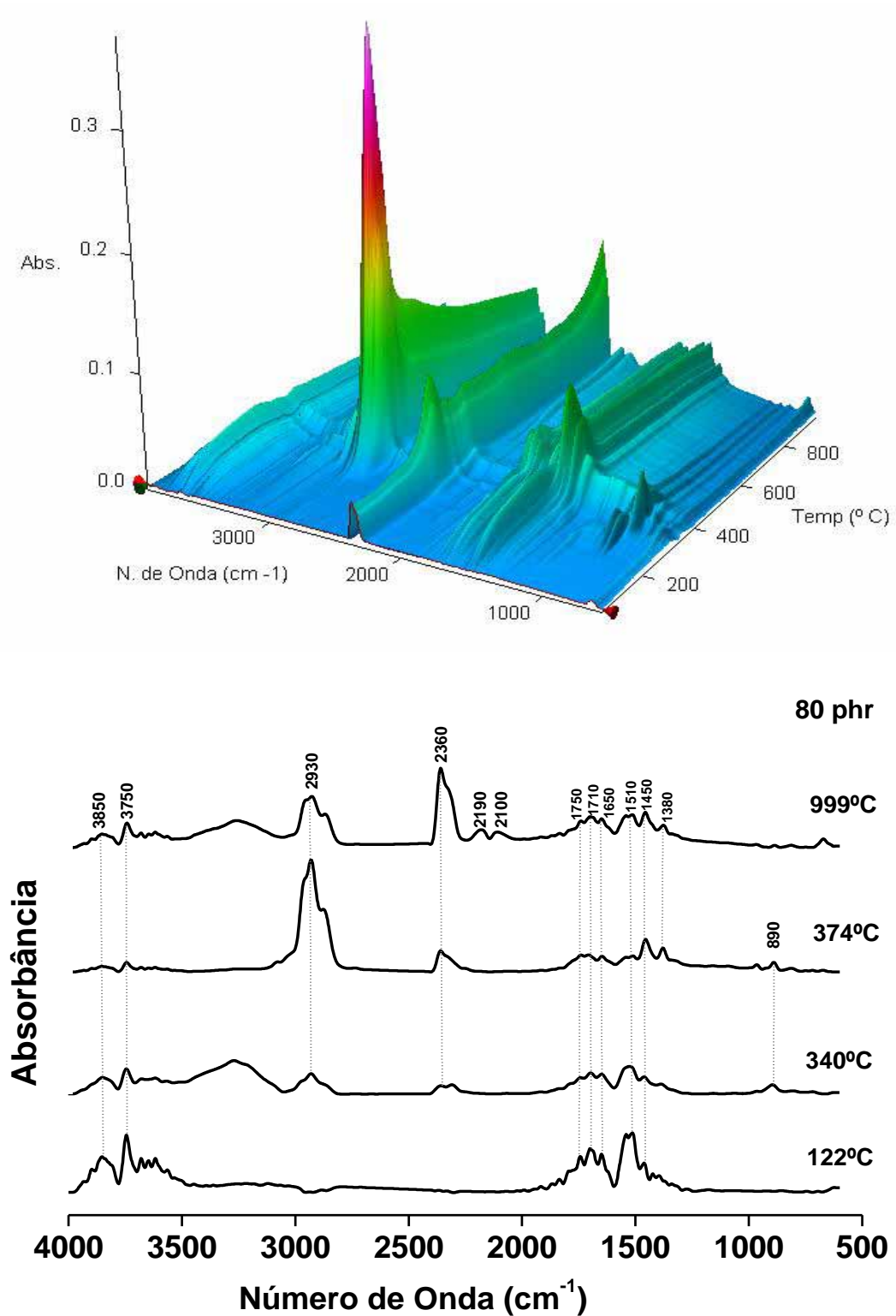


Figura 85: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 80 phr com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

As imagens 3D dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr, expostas aos agentes saneantes, e os espectros para diferentes temperaturas estão apresentados nas Figuras 86 e 87.

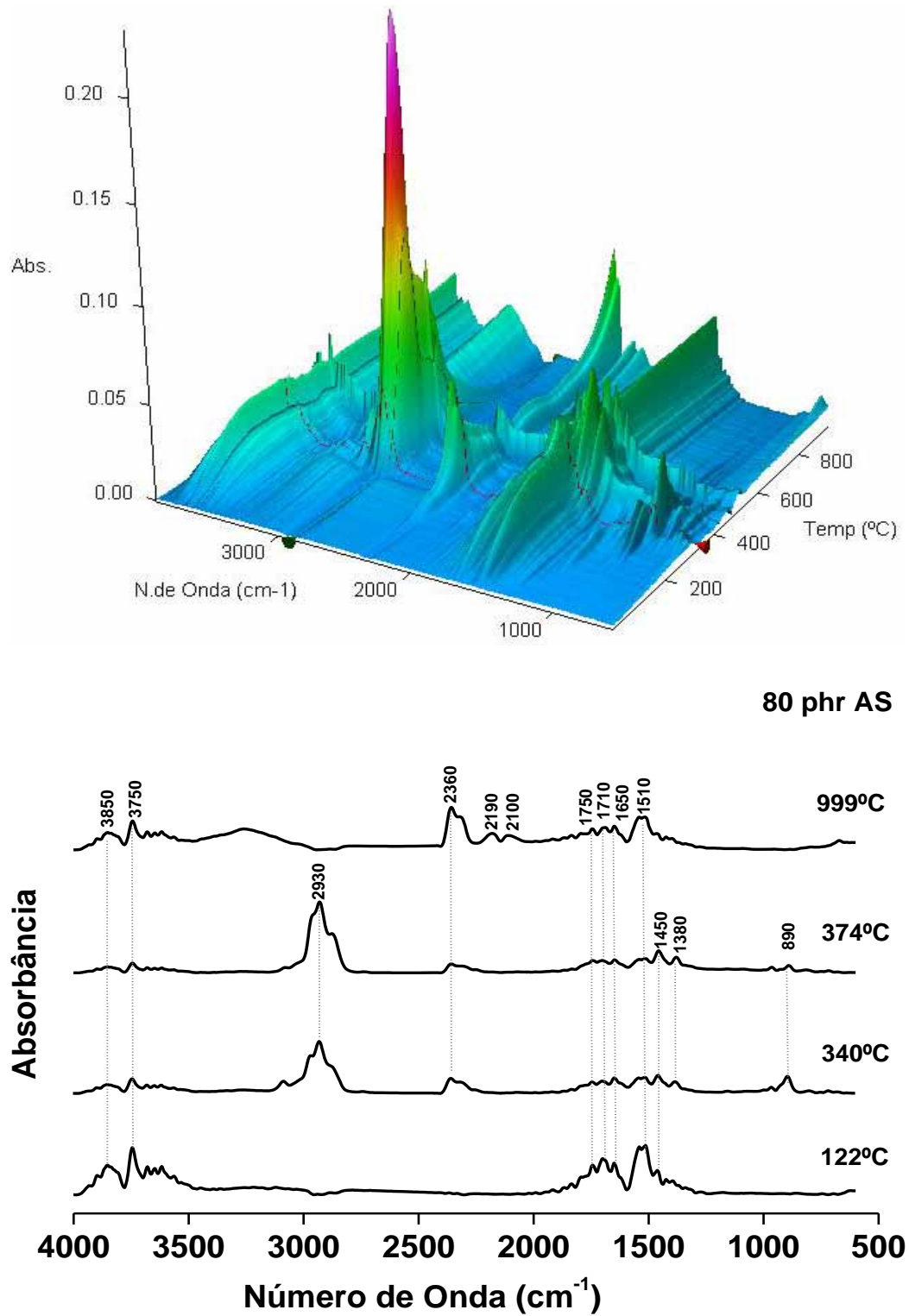


Figura 86: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 80 phr AS com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

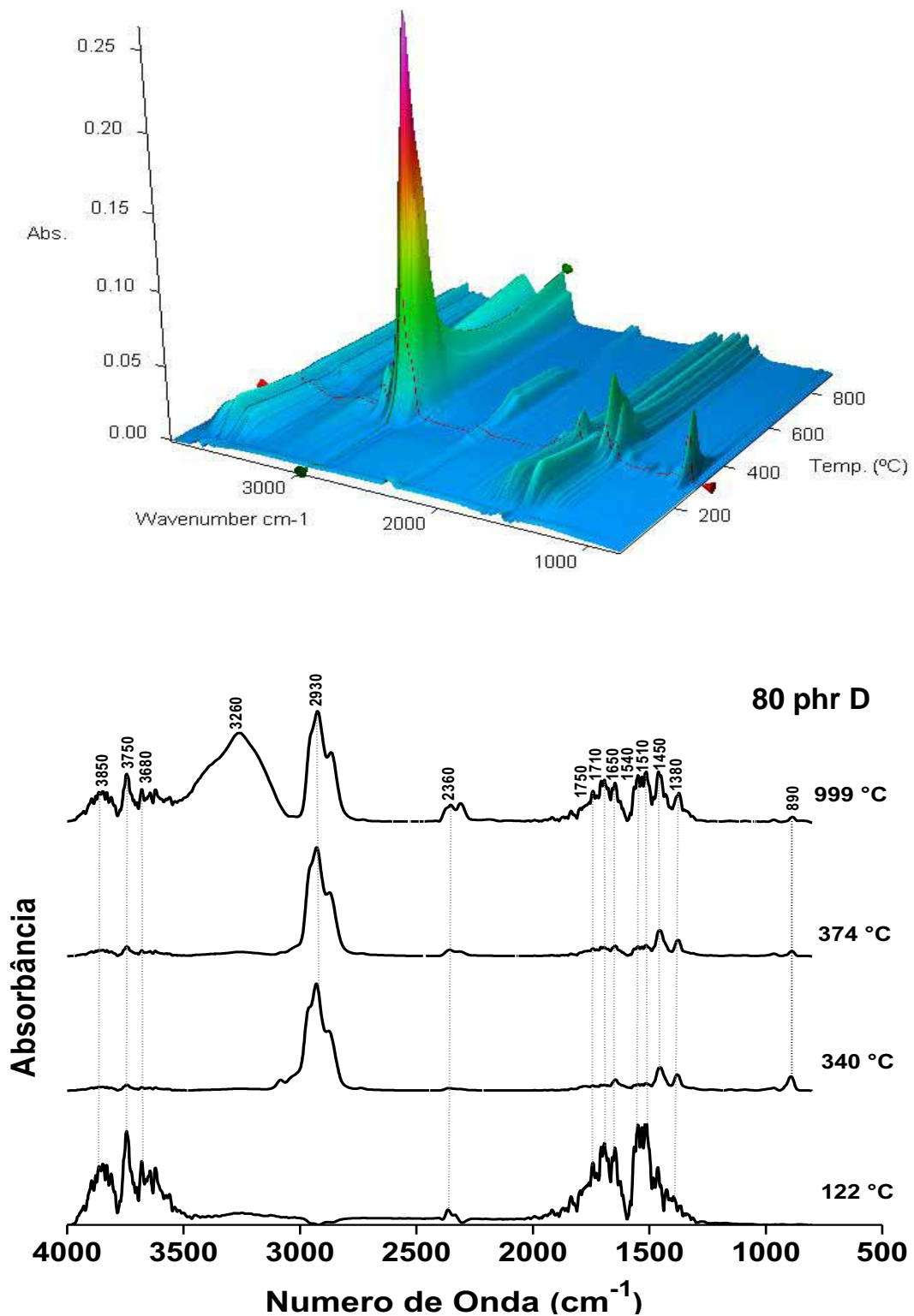


Figura 87: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito BN/NF/Couro 80 phr D com os espectros extraídos em diferentes temperaturas.

Para o compósito BN/NF/Couro 80 phr submetido à água sanitária, alguns picos como 1450 e 2930 cm⁻¹, relativos ao resíduo de couro e borracha natural respectivamente, não

foram detectados a 999°C, uma possível explicação está relacionada ao hipoclorito de sódio, que pode ter diminuído a resistência térmica proporcionada pelo negro de fumo.

Este comportamento não foi evidenciado para as amostras tratadas com desinfetante, onde os picos identificados foram completamente idênticos ao compósito BN/NF/Couro sem saneante, com exceção da banda em 3260 cm⁻¹, que foi observada apenas neste compósito e no BN/Couro, provavelmente está relacionada a agentes químicos de basificação do curtimento.

4.9 Propriedades Elétricas

4.9.1 Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica não invasiva para a investigação de processos complexos do ponto de vista elétrico e dielétrico, sendo possível investigar os fenômenos em frequência de campo zero ou em frequências muito altas. Para expressar o comportamento do material com relação às medidas de impedância, estão apresentados os gráficos da componente real e imaginária em função da frequência e os diagramas de Nyquist (Cole-cole). Nas Figuras 88 a 90 estão apresentados os espectros da componente real [Re (Z*)] obtida a 273 K, dos compósitos BN/NF, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, respectivamente. A amostra BN/Couro teve um comportamento muito resistivo, com sua resistência elétrica estimada em $1 \times 10^{11} \Omega$, desta forma, não foi possível a realização das análises de impedância e condutividade.

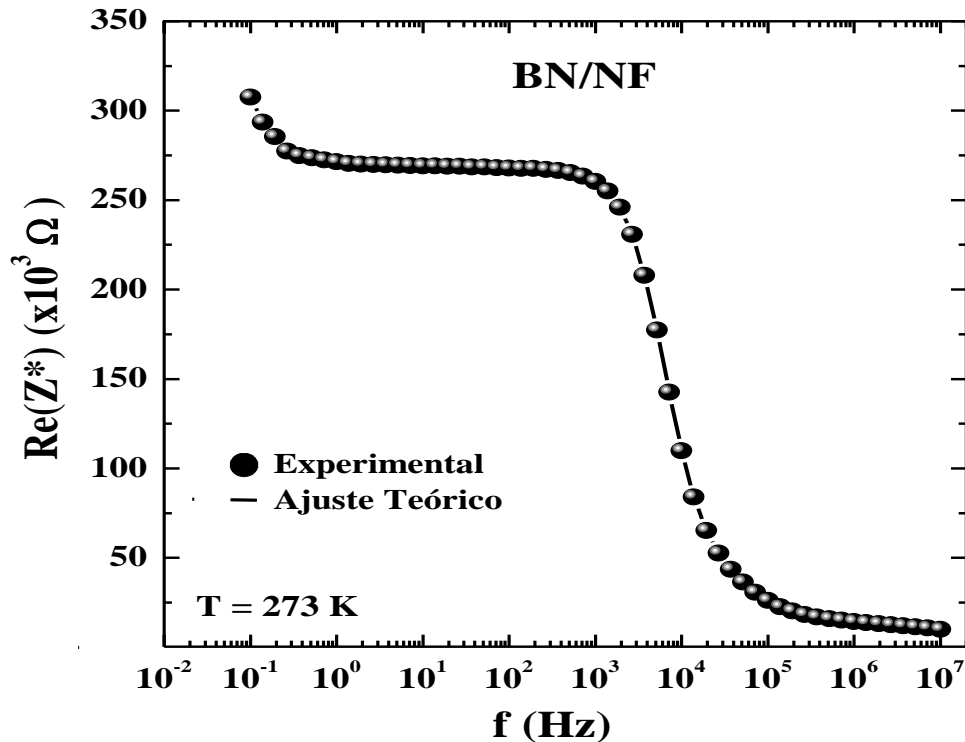


Figura 88: Componente real da impedância [$\text{Re}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF. Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

A parte real da impedância [$\text{Re}(Z^*)$] representa a resistência de um elemento elétrico e é um importante parâmetro utilizado para caracterizar circuitos eletrônicos e componentes, bem como caracterizar a estrutura eletrônica interna do material. Como esperado, a magnitude deste parâmetro está entre 10^2 e $10^5 \Omega$, que são os valores típicos de materiais semicondutores utilizados para a dissipação de carga elétrica.

Na Figura 89, foram identificados três regiões distintas de evolução para a componente real [$\text{Re}(Z^*)$] em função da frequência. No primeiro intervalo de frequência, entre 10^{-1} e 10^3 Hz, foi identificado o alto valor da resistividade elétrica para os compósitos mas, com a adição de resíduos de couro e a exposição a agentes saneantes, a resistividade elétrica dos compósitos diminuiu em até 300 vezes em comparação ao compósito BN/NF (Figura 88). Quando a frequência se aproxima de zero, os valores de resistividade variam de 10^2 a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. O segundo intervalo de frequência, entre 10^5 e 10^6 Hz, é uma fase de transição

onde o mecanismo dipolar começa sofrer influência da frequência de campo. A frequência exata nessa região é a frequência de relaxamento, que coincide com a frequência de pico no $[\text{Im}(Z^*)]$ versus frequência.

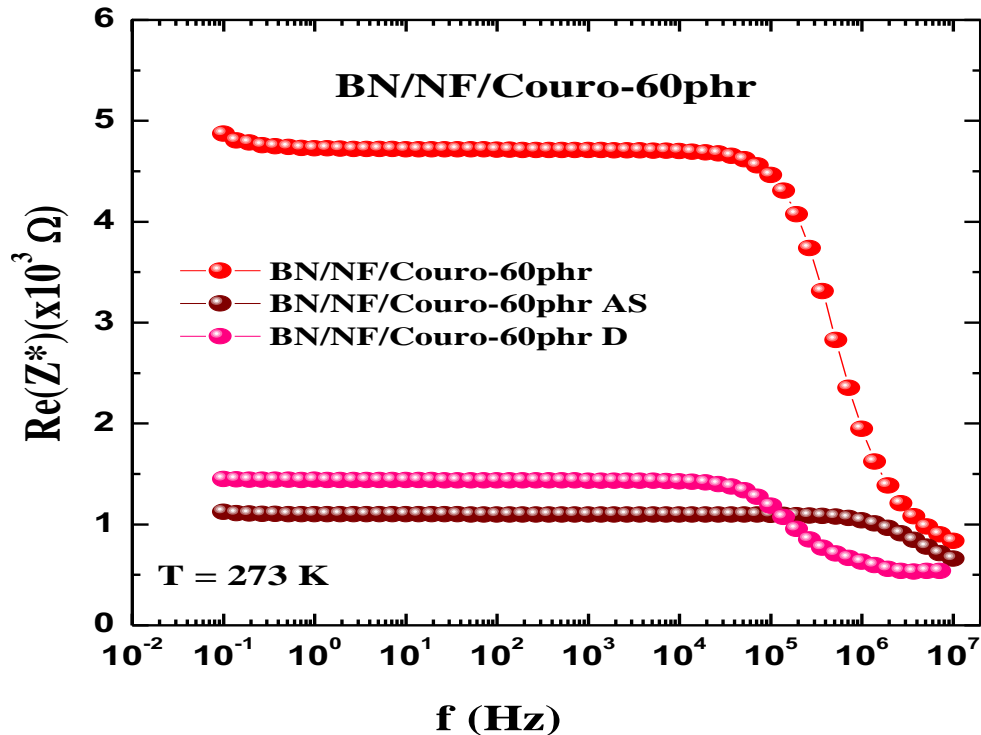


Figura 89: Componente real da impedância $[\text{Re}(Z^*)]$ obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 60 phr, água sanitária (60 phr AS) e desinfetante (60 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

Na última faixa, para frequências superiores a 1 MHz, é possível observar uma redução da resistividade e a predominância de apenas mecanismos dipolares.

Ensaio semelhante foram realizados por Odlyha et al (2000) [136], em amostras de couro expostos à água durante 24 horas, mas usando uma espectroscopia dielétrica. A diferença entre o couro seco e o exposto a hidratação foi de aproximadamente 2,5 vezes, resultado similar ao obtido na presente pesquisa. A Figura 90 apresenta a componente real do compósito BN/NF/Couro 80 phr, o comportamento foi praticamente idêntico ao compósito BN/NF/Couro 60 phr. A diferença apresentada foi na fase de transição, onde o mecanismo

dipolar começa a sofrer influência da frequência de campo, com o intervalo entre 10^4 e 10^5 Hz, que pode estar relacionado ao maior percentual de resíduo de couro.

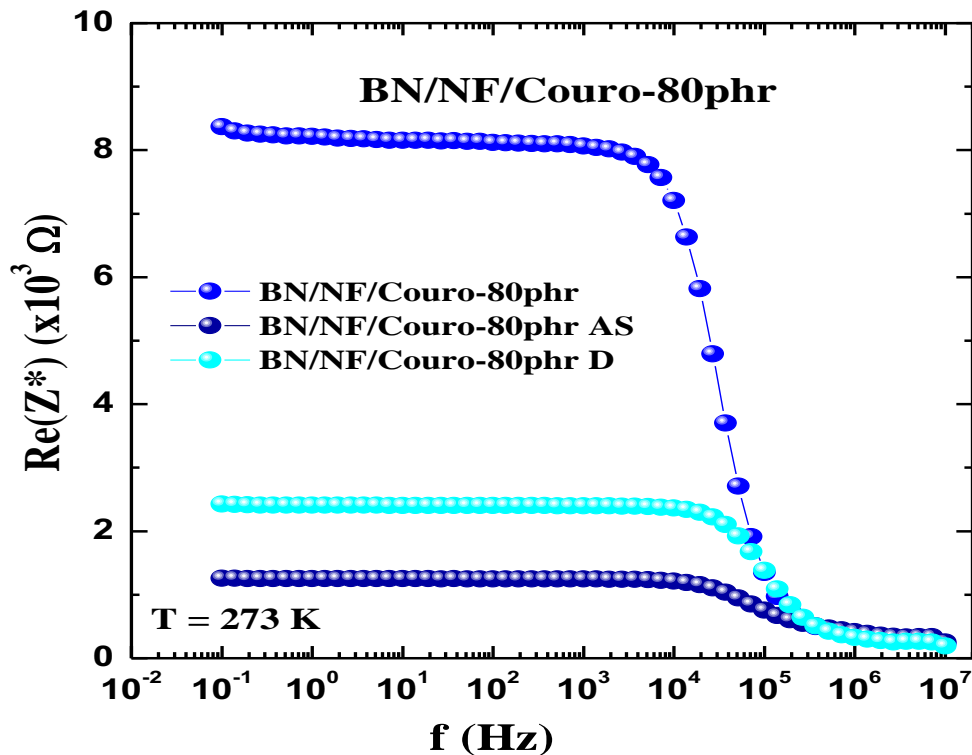


Figura 90: Componente real da impedância [$Re(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 80 phr, água sanitária (80 phr AS) e desinfetante (80 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

Os gráficos da componente imaginária da impedância [$Im(Z^*)$], que representa a reatância do sistema, está relacionada com as perdas elétricas e dielétricas quando um campo elétrico AC é aplicada. A frequência em que a perda é máxima é chamada de frequência de relaxamento. A representação gráfica pode apresentar três zonas de frequência. Em baixas frequências a impedância é dominada pelo efeito de camadas bloqueadoras de eletrodos.

Em frequência intermediária dominam efeitos dissipativos devido às cargas migracionais, ou seja, a condutividade. Já em frequências mais altas a impedância é controlada pelas relaxações dipolares. Portanto, na região central existe a contribuição dissipativa identificada por um pico no gráfico. Nesta frequência o circuito reverte para uma forma mais simples. É possível verificar a presença bem definida deste pico em todos os

compósitos. A região dissipativa de todas as amostras está no intervalo entre as frequências 10^3 a 10^6 Hz.

As Figuras 91 a 93 apresentam os componentes imaginários da impedância para os compósitos BN/NF, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr.

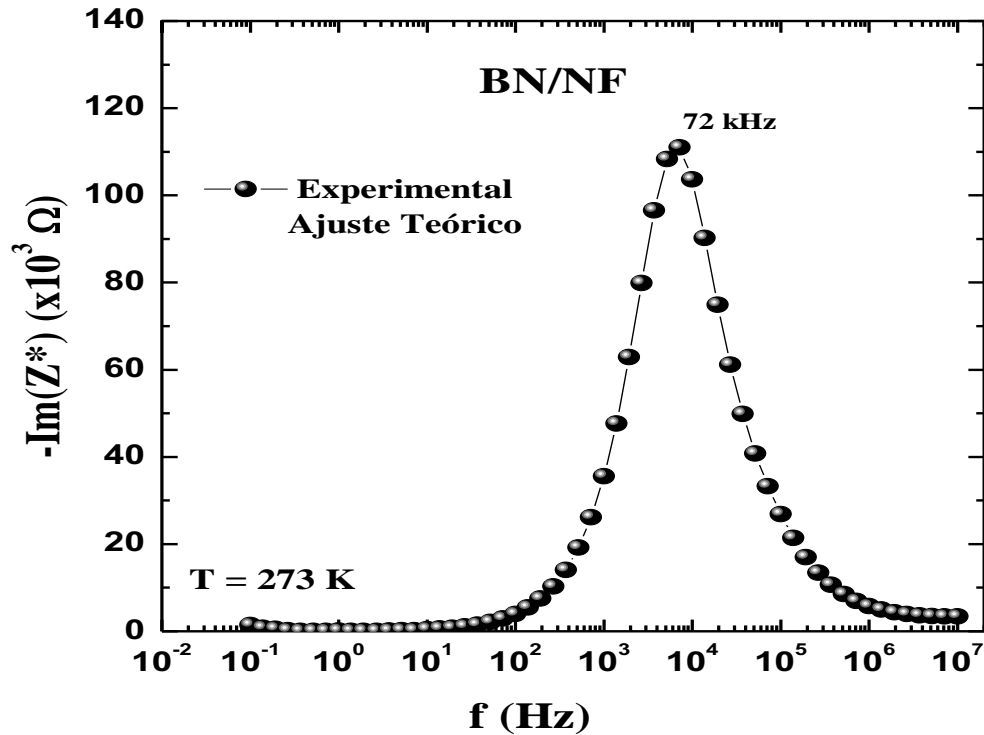


Figura 91: Componente imaginária da impedância [$\text{Im}(Z^*)$] obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF. Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

Aparentemente, todos os compostos apresentam apenas uma frequência de relaxamento. No entanto, quando a faixa de alta frequência foi ampliada, de acordo com a discussão do diagrama de Nyquist, foi possível identificar o predomínio de dois processos de perda elétrica. Neste tipo de sistema, sugere-se que o atrito entre as cadeias principais, apontamentos superficiais, movimento de portadores de carga e pequenas moléculas são essencialmente responsáveis pelos processos de perda elétrica observada. Quando expostos aos agentes saneantes, a intensidade de processos de perda diminui devido à redução da resistência elétrica do material.

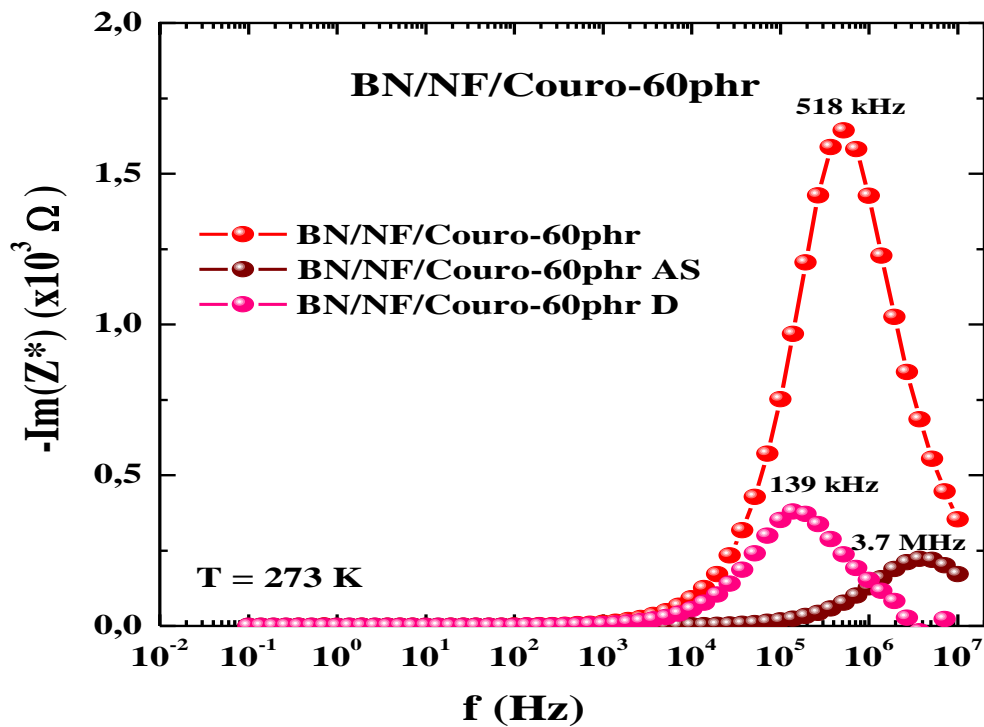


Figura 92: Componente imaginária da impedância $[\text{Im}(Z^*)]$ obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 60 phr, água sanitária (60 phr AS) e desinfetante (60 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

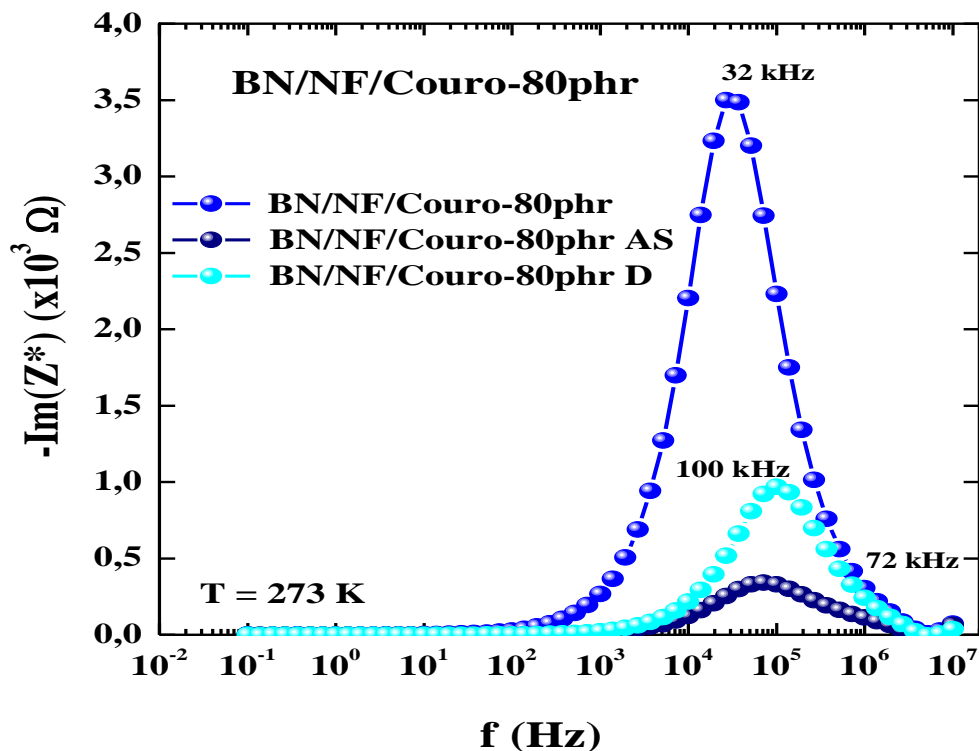


Figura 93: Componente imaginária da impedância $[\text{Im}(Z^*)]$ obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o BN/NF/Couro 80 phr, água sanitária (80 phr AS) e desinfetante (80 phr D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

A representação gráfica dos resultados pela curva de Nyquist (Cole-Cole) permite a melhor visualização e análise dos resultados. Nele são plotados, para cada frequência de excitação, os valores das componentes real e imaginária da impedância. A impedância é representada na forma de um semicírculo de raio $0,5 R_p$ (resistência de polarização) e centro Re (resistência do eletrodo) $+ 0,5 R_p$. Os pontos referentes aos menores valores de frequência (f) estão à direita da curva, sendo que o ponto para $f = 0$ está sobre a curva $Re Z^*$ e é igual a $Re + R_p$. À medida que os valores de frequência aumentam os pontos caminham em direção contrária atingindo valor máximo para frequência [137].

As Figuras 94 a 96 apresentam os dados experimentais (pontos) e o ajuste teórico (linhas) nos diagramas de impedância à temperatura ambiente para os compósitos BN/NF, BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, com o circuito elétrico equivalente correspondente (CEE).

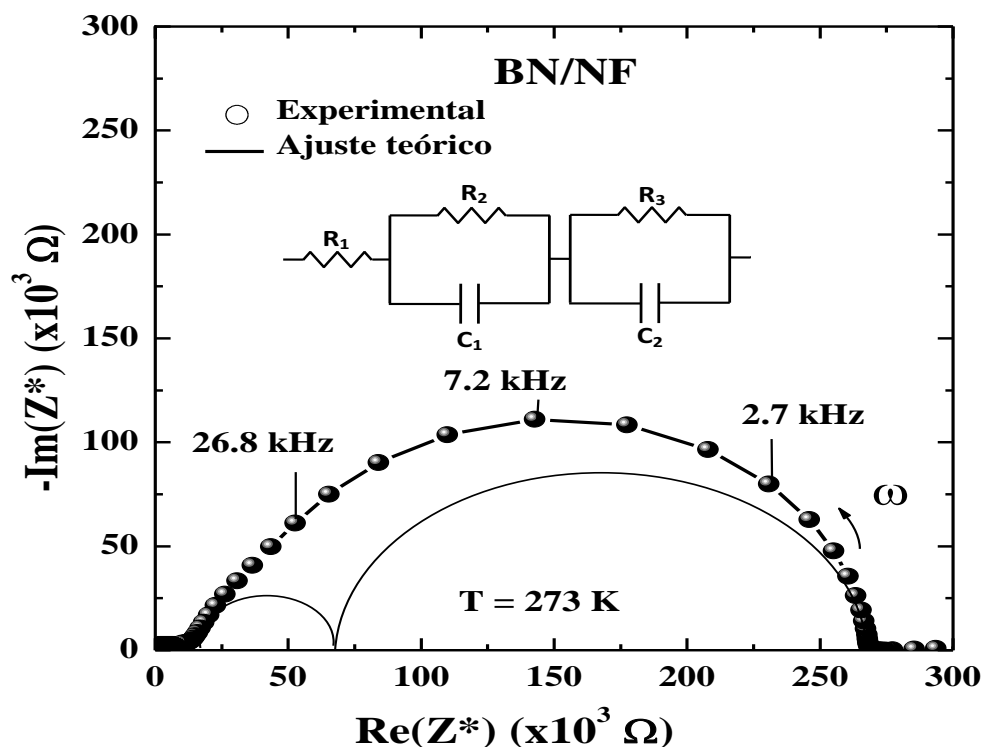


Figura 94: Dados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas) dos diagramas de impedância para o BN/NF com o circuito equivalente correspondente obtida a 273 K. Em alguns pontos experimentais, estão apresentadas frequências correspondentes. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

De acordo com a Figura 94, todos os diagramas apresentaram algum grau de descentralização e suas formas indicam que a resposta elétrica é composta por, pelo menos, dois semicírculos ou fenômenos de relaxamento e cada um deles tem uma frequência específica de relaxamento formando um semicírculo.

Os modelos de comportamento dielétrico são baseados em combinações de resistência (R) e capacitâncias (C) em série ou em paralelo, de forma que possam representar todos os mecanismos que contribuem para a resposta dielétrica de materiais poliméricos. O melhor ajuste teórico para o compósito em estudo foi obtido com uma resistência (R_1) e dois circuitos paralelos equivalentes RC em série (R_2C_1 e R_3C_2), como mostrado no detalhe na Figura 94.

Uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica foi obtida com este circuito, a Tabela 12 lista os valores elétricos (R_1 , R_2 , C_1 , f_{01} , R_3 , C_2 e f_{02}) obtidos a partir de ajuste teórico usando CEE, este procedimento foi uma abordagem convencional para obter os parâmetros elétricos da amostra. Para todos os compósitos, dois fenômenos de relaxamento foram identificados em $f_0 \approx 10^5$ Hz e ambos foram associados à orientação de dipolo e relaxação iônica devido às partículas nanométricas do negro de fumo, os íons das cadeias laterais do poli-cis-isopreno e o resíduo de couro.

Tabela 12: Valores dos componentes elétricos R_1 , R_2 , C_1 , f_{01} , R_3 , C_2 e f_{02} obtidos a partir do ajuste teórico usando um circuito elétrico equivalente (CEE).

Compósitos	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	C_1 (F)	n_1	f_{01} (kHz)	R_3 (Ω)	C_2 (F)	n_2	f_{02} (kHz)
BN/NF	1.3×10^4	2.3×10^4	4.9×10^{-11}	1.0	1.4×10^5	2.3×10^5	9.6×10^{-11}	1.0	7.2×10^3
BN/NF/Couro 60 phr	6.9×10^2	2.3×10^2	1.1×10^{-10}	0.9	6.2×10^6	3.8×10^3	8.1×10^{-11}	1.0	5.2×10^5
BN/NF/Couro 60 phr AS	5.3×10^2	7.0×10^2	1.6×10^{-11}	1.0	1.4×10^7	5.0×10^2	8.6×10^{-11}	1.0	3.7×10^6
BN/NF/Couro 60 phr D	5.4×10^2	1.1×10^2	1.0×10^{-9}	1.0	1.4×10^6	9.3×10^2	1.2×10^{-9}	1.0	1.4×10^5
BN/NF/Couro 80 phr	3.1×10^2	8.8×10^1	1.3×10^{-9}	0.9	1.4×10^6	7.7×10^3	6.5×10^{-10}	1.0	3.2×10^4
BN/NF/Couro 80 phr AS	3.4×10^2	1.2×10^2	1.3×10^{-9}	1.0	1.0×10^6	7.9×10^2	2.8×10^{-9}	1.0	7.2×10^4
BN/NF/Couro 80 phr D	2.5×10^2	1.2×10^2	7.0×10^{-10}	1.0	1.9×10^6	2.0×10^3	8.0×10^{-10}	1.0	1.0×10^5

Os fenômenos de dispersão observados em baixas e altas frequências podem ser atribuídos a diversos efeitos, por exemplo, para os efeitos do eletrodo, indutância e polarização interfacial. A utilização de agentes de higienização água sanitária (AS) e desinfetante (D) não alterou a forma das curvas de forma significativa, mas, ocorreu diminuição da resistência elétrica das amostras que fornecem portadores de carga mais livres para a condução. Nos compósitos de borracha com negro de fumo, as partículas de negro de fumo tendem a formar, na matriz isolante, trilhas condutoras que dependem da quantidade de carga utilizada. Ainda com o aumento do teor da carga resíduo de couro, a resistividade começa a decrescer rapidamente, chamado de composição de percolação, devido à formação de um caminho condutor dentro da matriz [138].

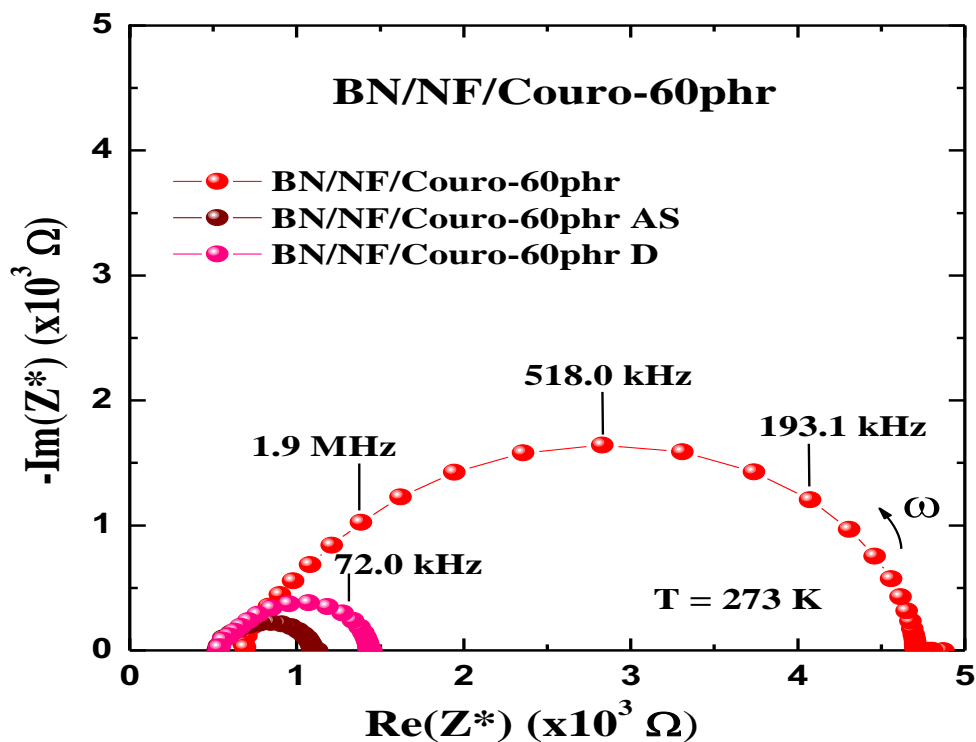


Figura 95: Dados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas) dos diagramas de impedância para o BN/NF/Couro 60 phr, água sanitária (60 phr AS) e desinfetante (60 phr D), com o circuito equivalente correspondente obtida a 273 K. Em alguns pontos experimentais, estão apresentadas frequências correspondentes. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

A adição do resíduo de couro no compósito contribuiu para uma diminuição no valor da impedância real na região de baixa frequência, sendo assim, observa-se uma diminuição na

resistência do material e como consequência uma maior condutividade, o resíduo de couro promove um aumento de espaço na estrutura interna do compósito, o que pode causar uma maior movimentação dos portadores de carga e tornar o material mais condutivo.

As amostras tratadas com saneantes apresentaram uma maior redução na impedância real na região de baixa frequência e conseqüentemente possuem uma menor resistência elétrica, fato que pode ser explicado pelo caráter iônico da composição do hipoclorito de sódio (água sanitária), cuja condutividade é da ordem de 75,2 mS, observa-se também a condutividade do desinfetante por volta de 3,1 mS, um valor também elevado pela presença de compostos iônicos em sua composição, ambos os saneantes produziram este aumento de condutividade muito provavelmente pelo efeito de superfície.

Os compósitos BN/NF/Couro 80 phr apresentaram um comportamento praticamente idêntico aos compósitos BN/NF/Couro 60 phr, todavia, observa-se uma redução nas amostras tratadas com água sanitária para a impedância real, na região de baixa frequência, fato que resultou em uma condutividade na ordem de 10^{-3} S/cm, enquanto os demais compósitos apresentaram condutividade na ordem de 10^{-4} S/cm.

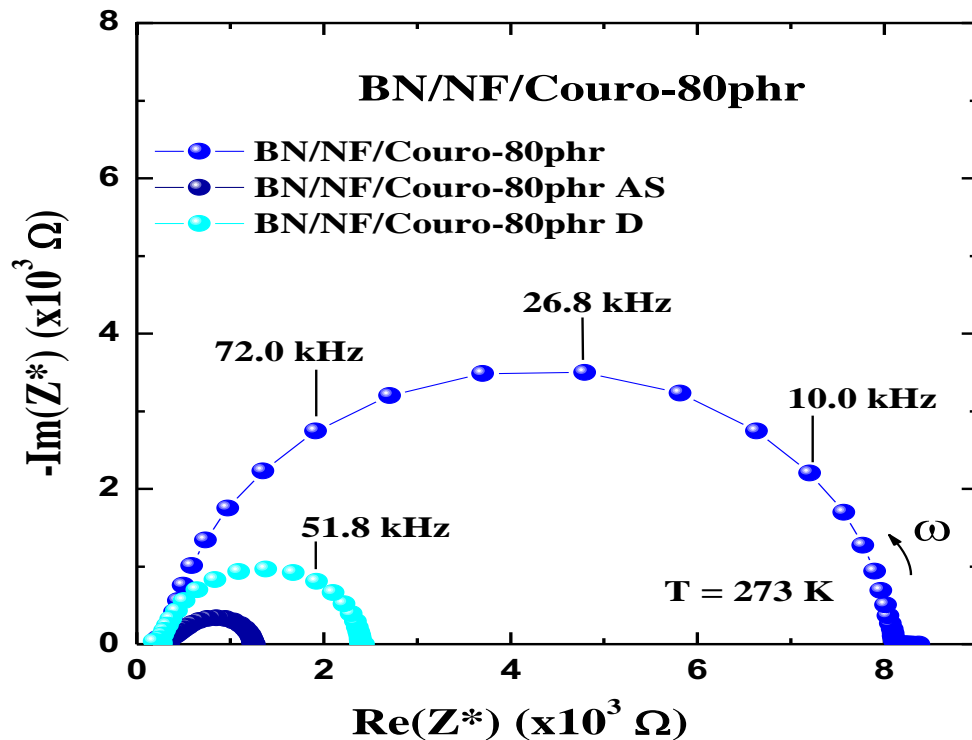


Figura 96: Dados experimentais (pontos) e ajuste teórico (linhas) dos diagramas de impedância para o BN/NF/Couro 80 phr, água sanitária (80 phr AS) e desinfetante (80 phr D), com o circuito equivalente correspondente obtida a 273 K. Em alguns pontos experimentais, estão apresentadas frequências correspondentes. Não foi possível traçar todos os dados experimentais na mesma escala.

4.9.2 Condutividade

Uma possibilidade de tornar um polímero convencional, em princípio isolante, em condutor é incorporando nele cargas condutoras. Para baixas quantidades de cargas condutoras na matriz, a condutividade sofre um pequeno aumento em relação à matriz pura, pois há grandes barreiras isolantes, causadas pela borracha natural entre as partículas portadoras de carga. Nas Figuras 97 e 98, observa-se a correlação da corrente elétrica (mA) e da voltagem (V) dos compósitos que apresentaram um comportamento ôhmico. Sendo assim, a razão entre o potencial e a corrente elétrica segue a Equação 12.

$$R = \left(\frac{V}{I} \right) \quad (12)$$

Em que R é a resistência, V é o potencial e I a corrente elétrica.

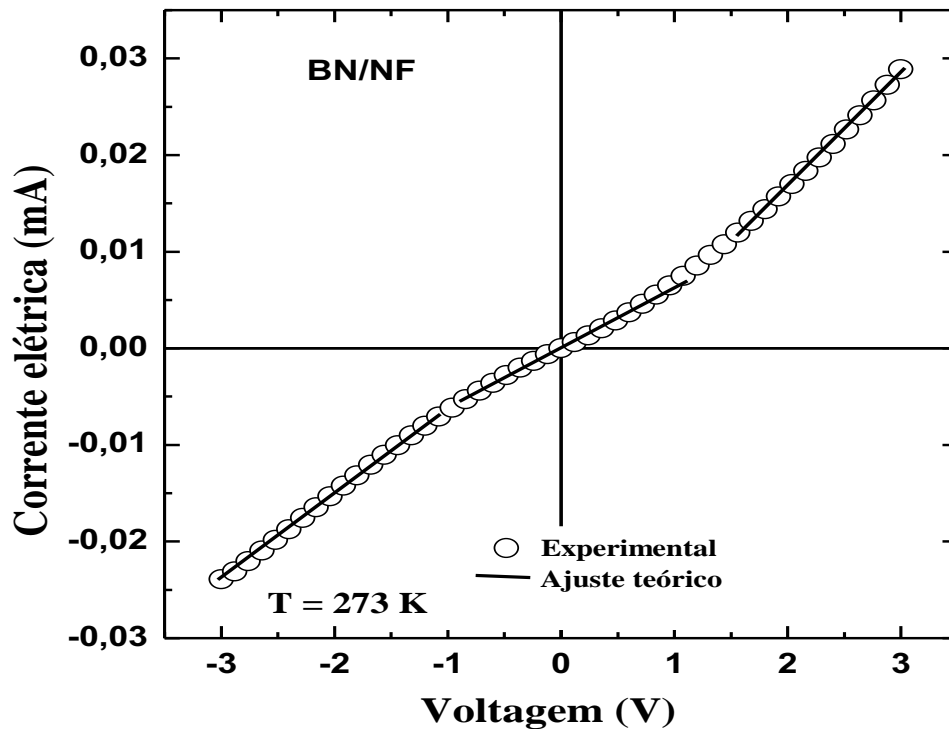


Figura 97: Corrente elétrica versus curvas de tensão obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para o compósito BN/NF. Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico.

O compósito BN/NF apresentou valores de resistividade elétrica na região $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, e conseqüentemente uma menor condutividade elétrica comparada com os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr de resíduo de couro. Todavia, é comprovado que a presença da carga negro de fumo favorece a formação de uma rede condutora que viabiliza a condutividade elétrica [139].

O compósito apresentou condutividade igual a $5,70 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$. Verifica-se um aumento muito significativo na capacidade condutiva do compósito quando comparado com a condutividade da borracha natural próxima a $1 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$ [140].

Observa-se em todos os compósitos um comportamento ôhmico, a resistência elétrica foi calculada pela inclinação da reta na curva corrente versus potencial e os valores da resistividade elétrica apresentados pelos compósitos foram calculados através da Equação 13 e estão apresentados na Tabela 13.

$$R = \rho \cdot \left(\frac{L}{A} \right) \quad (13)$$

Em que, L = espessura da amostra e A = área da metalização.

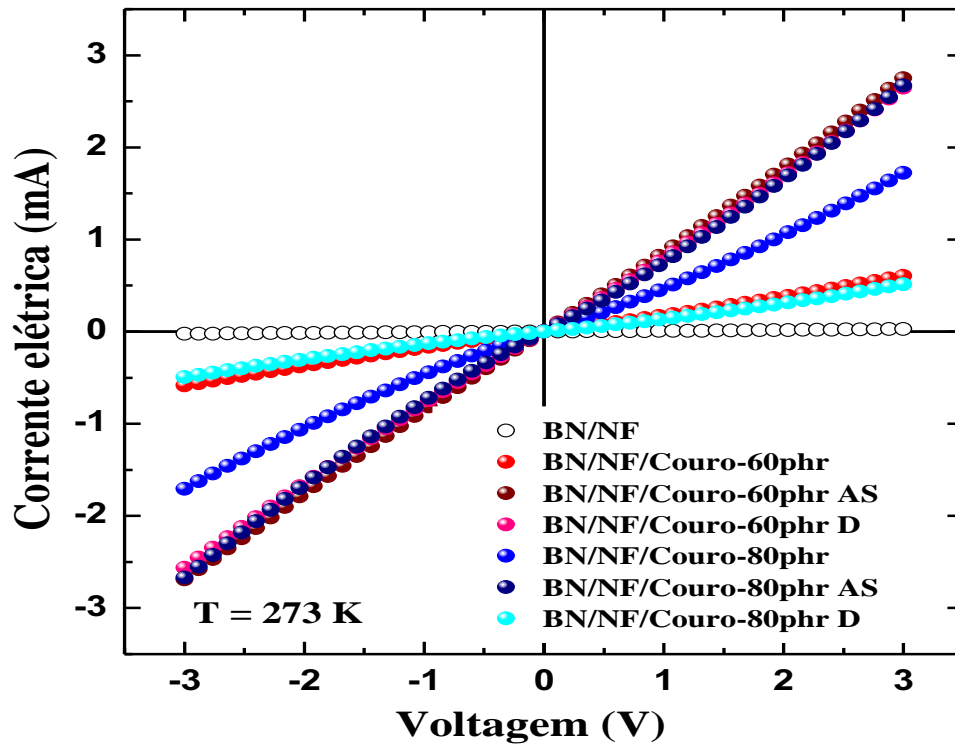


Figura 98: Corrente elétrica versus curvas tensão obtida a 273 K e normalizada pelo fator geométrico para os compósitos BN/NF/Couro 60 phr, BN/NF/Couro 80 phr e tratados com saneantes água sanitária (AS) e desinfetante (D). Os pontos do gráfico representam os dados experimentais, enquanto que as linhas contínuas representam o ajustamento teórico.

Tabela 13: Resistividade elétrica apresentada pelos compósitos.

Compósitos	Resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)
BN/NF	$1,75 \times 10^5$
BN/NF/COURO 60PHR	$6,64 \times 10^3$
BN/NF/COURO 60PHR AS	$1,25 \times 10^3$
BN/NF/COURO 60PHR D	$1,33 \times 10^3$
BN/NF/COURO 80PHR	$1,53 \times 10^3$
BN/NF/COURO 80PHR AS	$9,25 \times 10^2$
BN/NF/COURO 80PHR D	$5,20 \times 10^3$

A partir dos resultados da resistividade elétrica, determina-se a condutividade (σ) em S/cm utilizando a Equação 14.

$$\sigma = (R.\Lambda)^{-1} \quad (14)$$

Em que R representa uma resistência elétrica e Λ é a representação o fator geométrico do suporte da amostra. Neste caso, o suporte da amostra foi semelhante a um capacitor de placas paralelas e Λ é igual a A/L , onde A é a área metalizada e L a espessura da amostra.

A Tabela 14 apresenta os valores da condutividade elétrica dos compósitos.

Tabela 14: Condutividade elétrica apresentada pelos compósitos.

Compósitos	Condutividade elétrica (S/cm)
BN/NF	$5,70 \times 10^{-6}$
BN/NF/COURO 60PHR	$1,77 \times 10^{-4}$
BN/NF/COURO 60PHR AS	$7,97 \times 10^{-4}$
BN/NF/COURO 60PHR D	$7,50 \times 10^{-4}$
BN/NF/COURO 80PHR	$6,52 \times 10^{-4}$
BN/NF/COURO 80PHR AS	$1,08 \times 10^{-3}$
BN/NF/COURO 80PHR D	$1,92 \times 10^{-4}$

O potencial de condutividade apresentado pelos compósitos é equivalente a materiais semicondutores, com importante aplicação na dissipação de carga estática [141]. Esta propriedade apresentada pelo compósito BN/NF/Couro na produção de pisos e revestimentos é muito importante, pois, este material pode ser aplicado nas indústrias que apresentam dificuldades de eliminar a carga estática originada na fabricação de produtos, como por exemplo, indústria de eletrônicos e indústrias químicas de produção de gases inflamáveis e explosivos.

4.10 Ensaio de Adesão do Compósito à Superfície.

O ensaio de adesão à superfície, dos compósitos BN/NF/Couro 60 e 80 phr, foi realizado seguindo procedimentos utilizados para adesivo de contato de secagem rápida, com composição a base de borrachas, resinas sintéticas, solventes aromáticos e alifáticos. As Figuras 99 a 101 apresentam o processo de colagem realizado.

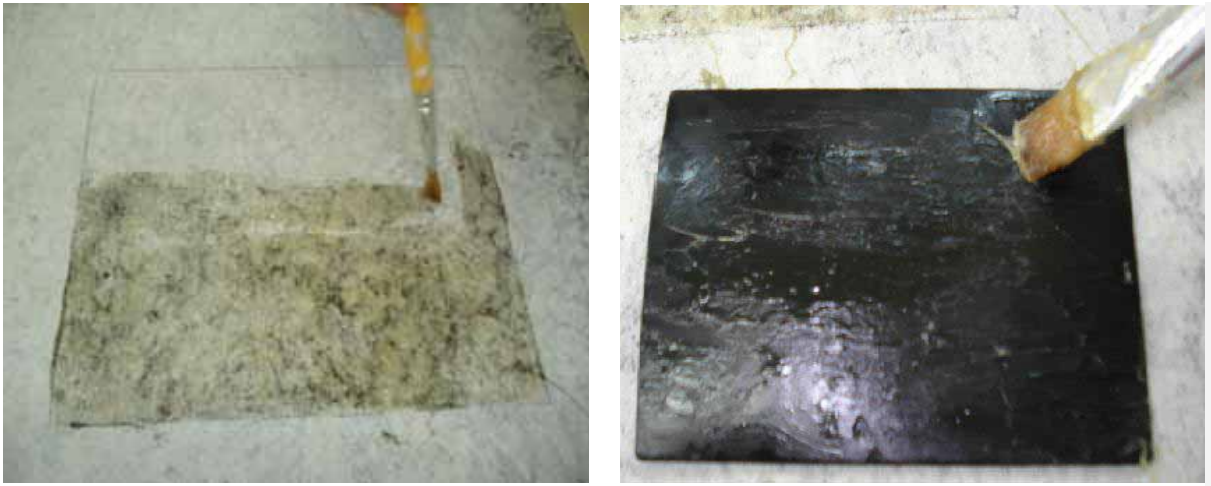


Figura 99: Aplicação do adesivo de contato na superfície e no material.



Figura 100: Adesão do material a superfície.

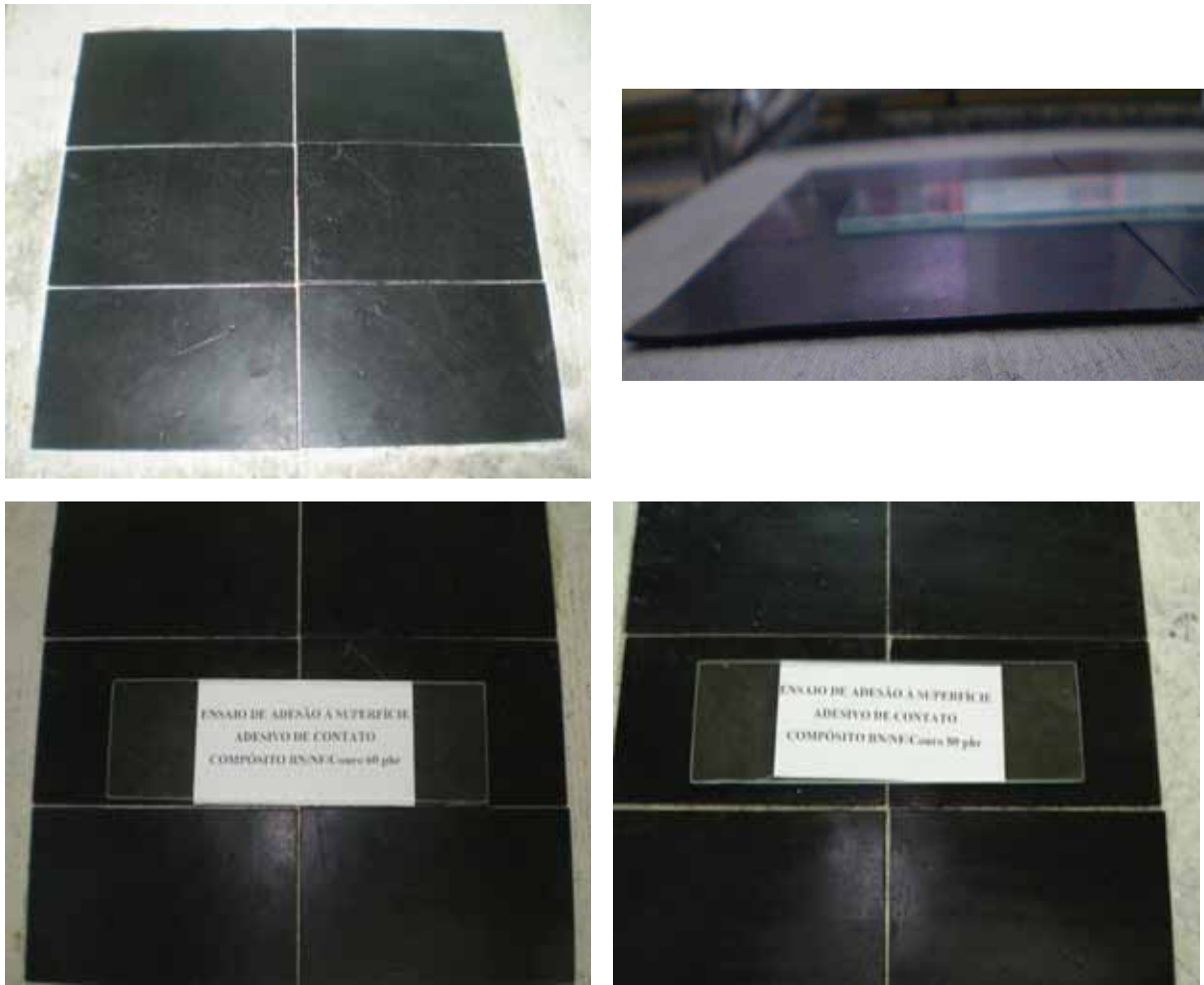


Figura 101: Compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr após adesão na superfície.

Na Figura 102, observa-se o processo de remoção manual das placas dos compósitos, para verificar a resistência de adesão do material. Foi registrado um horário de início para cada compósito, como controle para as remoções nos intervalos de 30, 60 e 90 minutos.

Para o compósito BN/NF/Couro 60 phr foi registrado 14h15min e para o compósito BN/NF/Couro 80 phr 15h05min. Após 30 minutos foi realizada a primeira remoção manual do compósito BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr. Em um segundo ensaio para o BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr. Em um segundo ensaio para o BN/NF/Couro 80 phr a primeira remoção manual foi realizada 25 minutos após o tempo inicial, pois, foi constatada uma melhor adesão deste compósito.



Figura 102: Remoção dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr.

O parâmetro menor quantidade de adesivo que fica retido na placa do compósito após a descolagem, está relacionado com o melhor desempenho na adesão do material. Durante a descolagem do compósito BN/NF/Couro 60 phr, ficou evidente que no tempo 90 minutos a quantidade de resíduo de adesivo foi inferior, como apresentado na Figura 103, este resultado indica a evolução da adesão do material em função do tempo. É importante ressaltar que o ensaio foi conduzido unindo as partes sem utilização de uma pressão exercida sobre o compósito por equipamento, portanto, o resultado do ensaio de adesão foi muito positivo, comprovando que o material adere às superfícies com facilidade.

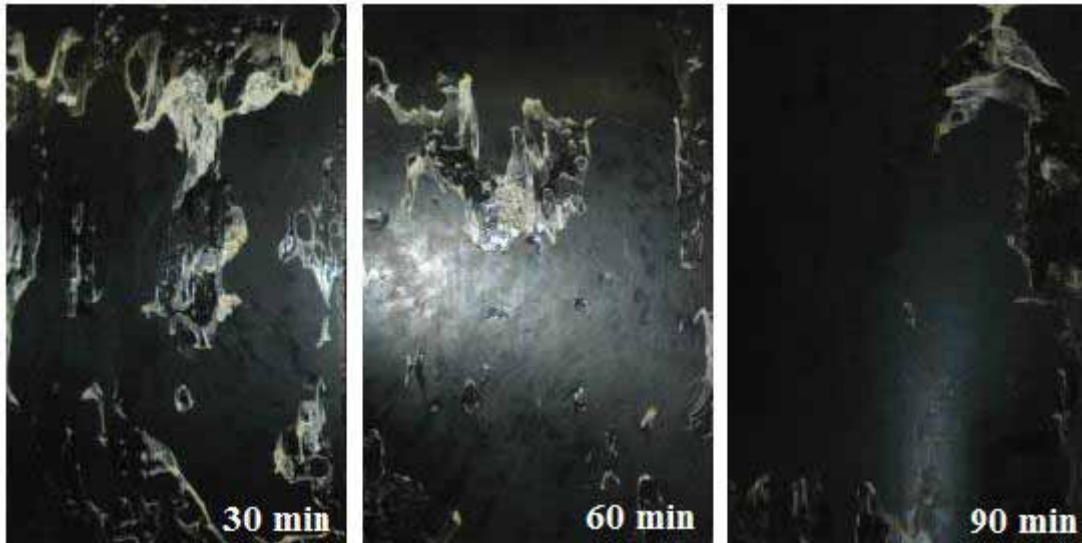


Figura 103: Resíduo de adesivo no compósito BN/NF/Couro 60 phr após o processo de descolagem.

Na Figura 104, observa-se o processo manual de descolagem dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr.



Figura 104: Remoção dos compósitos BN/NF/Couro 80 phr.

O compósito BN/NF/Couro 80 phr apresentou uma qualidade superior, pois, em todas as remoções as quantidades de resíduos de adesivo foram inferiores na placa do compósito, indicando uma melhor adesão à superfície.

A qualidade da adesão dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e BN/NF/Couro 80 phr, também foi verificada através da medida da força necessária para descolagem. Para realização desta medida foi utilizado um dinamômetro.

A Figura 105 apresenta as etapas de remoção dos compósitos BN/NF/Couro, o software acoplado ao dinamômetro foi registrando a força aplicada, até a descolagem do material. A Tabela 15 apresenta os valores da força máxima, determinados por meio do dinamômetro, para remoção do compósito aderido ao suporte com o adesivo de contato.

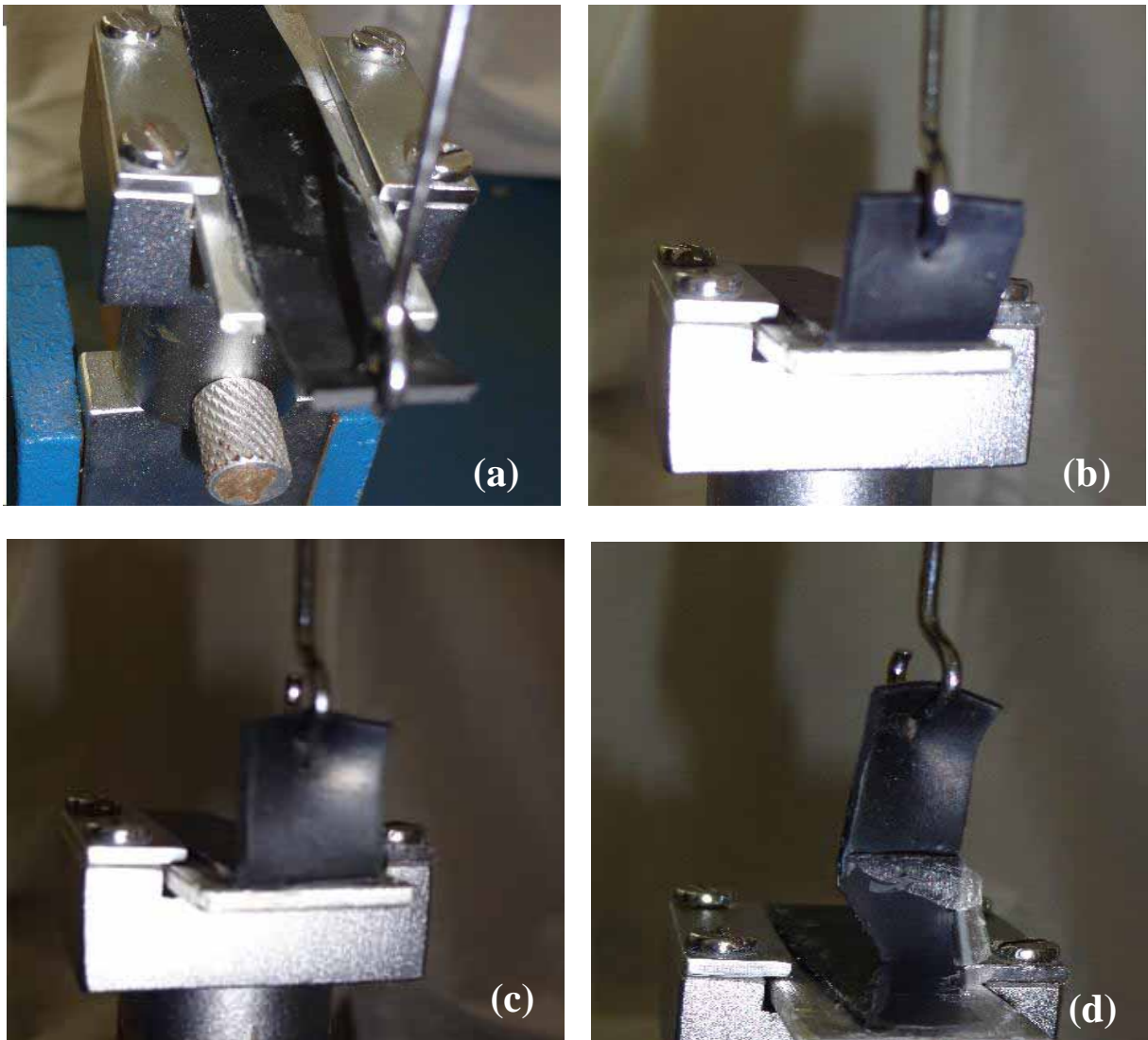


Figura 105: Remoção dos compósitos BN/NF/Couro utilizando o dinamômetro, corpo de prova aderido no suporte (a), pinça na posição de início do ensaio (b), início do ensaio (c) e término do ensaio (d).

Tabela 15: Força (N) empregada para remoção dos compósitos BN/NF/Couro.

Compósitos	Força (N)			
	BN/NF/COURO 60 phr	380,00	360,70	370,20
BN/NF/COURO 80 phr	400,80	420,05	410,30	$410,39 \pm 7,85$

Os compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr apresentaram ótima adesão à superfície, comprovada pela força (N) necessária para a remoção, sendo assim, a resistência apresentada pelos compósitos é suficiente para aplicação como pisos e revestimentos.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Os compósitos desenvolvidos para a aplicação como pisos e revestimentos apresentaram estabilidade química comprovada pelas análises de pH. Foram obtidos produtos com pH entre 6,6 a 8,0 considerados dentro da faixa de neutralidade, mesmo os expostos à agente saneantes. A cifra diferencial mostrou variações de pH abaixo do limite estabelecido pelo norma NBR 11057, o que comprova a estabilidade frente às condições de uso limpeza do piso.

Com relação à quantidade do cromo na forma trivalente, o percentual médio 1% foi condizente com a quantidade de resíduo de couro empregada na formulação. A absorção de água e vapor de água obtida pelos compósitos indicou grande impermeabilidade, que é uma propriedade ideal para pisos e revestimentos, os maiores valores de absorção foram verificados nas amostras com resíduo de couro, resultante de sua característica higroscópica.

As análises de lixiviação dos resíduos dos compósitos BN/NF/Couro 60 phr e 80 phr comprovaram que o material não contamina o meio ambiente, pois, todos os metais analisados lixiviaram abaixo do limite máximo estabelecido pela norma NBR 10004. Através do ensaio de lixiviação foi possível classificar os compósitos como classe II, ou seja, resíduos não perigosos. No ensaio de solubilização os metais não solubilizaram acima do limite permitido. Os resíduos dos compósitos BN/NF/Couro foram classificados como classe II – A, ou seja, não perigosos e não inerte, a classificação como não inerte refere-se à combustibilidade do material.

Quanto à análise microbiológica, o material foi muito resistente à contaminação por fungos e bactérias, este resultado garante a aplicação, por exemplo, como revestimentos de bancadas em que o contato direto com o usuário é maior.

A análise de microscopia óptica (MO) realizada para estudo da superfície dos compósitos revelou uma superfície com presença de agregados e aglomerados, relacionados

às cargas de negro de fumo e resíduo de couro. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram constatados com melhor definição os aglomerados na superfície, nas imagens de corte do compósito foram identificados espaços vazios, deixados pelas fibras do couro quando as mesmas foram removidas num fenômeno conhecido como “pull out”. O EDX combinado com o MEV analisou as partículas na superfície e foram identificados os elementos químicos que são característicos das substâncias do processo de síntese e vulcanização, como também os elementos presentes nas cargas resíduo de couro e negro de fumo.

No ensaio mecânico tensão vs deformação foi evidente a redução na tensão de ruptura e deformação para os compósitos com resíduo de couro na formulação, a acidez da carga reduziu a eficiência da vulcanização, entretanto, os valores de tensão e deformação obtidos para os compósitos BN/NF/Couro superaram os valores necessários para a aplicação como pisos e revestimentos. Os valores de dureza Shore A obtidos para os compósitos são compatíveis com a necessidade da aplicação como pisos e/ou revestimentos e condizentes com a rigidez causada pelas cargas negro de fumo e resíduo de couro.

O ensaio de resistência à abrasão comprovou que a presença do resíduo de couro aumenta o desgaste do material, fato justificado pela baixa interação das partículas de couro na borracha, entretanto, todos os valores de perda de volume dos compósitos ficaram abaixo do limite estabelecido por normatização, sendo assim, conclui-se que o material é resistente ao desgaste após tempo de utilização. O ensaio de compressão mostrou valores característicos de compósitos poliméricos reforçados com cargas, com grande demanda de resistência para aplicação como piso.

Os resultados da densidade de ligações cruzadas foram coerentes com a ação das cargas adicionadas no compósito, em especial o resíduo de couro, que ficou muito evidente a redução nos valores da densidade de ligações cruzadas, os resultados dessa técnica também corroboraram com os resultados das propriedades mecânicas.

A análise de FT-IR modo ATR comprovou por meio das bandas e picos que ocorrem apenas interações físicas entre carga e matriz. Na análise de Raman foi possível identificar apenas a predominância das ligações de carbono, devido à presença do negro de fumo.

A estabilidade térmica dos compósitos BN/NF/Couro foi caracterizada por meio das técnicas DSC, DMA e TG-Acoplado. A análise de DSC mostrou as temperaturas de transições características dos componentes e não foram constatadas alterações nas amostras submetidas aos saneantes. Na análise de DMA, o módulo de armazenamento E' foi condizente com a propriedade mecânica e o aumento nos valores é atribuído à propriedade reforçante da carga negro de fumo. As temperaturas de perda de massa no TG coincidiram com a temperatura de degradação dos componentes nos compósitos, os resíduos gerados a 999°C são atribuídos ao negro de fumo que sofre decomposição total acima desta temperatura. Diante dos resultados obtidos, conclui-se que os compósitos BN/NF/Couro apresentam estabilidade térmica para aplicação como pisos e revestimentos.

As medidas elétricas de impedância e condutividade foram realizadas para ampliar a aplicação do material como antiestático. Observou-se uma queda acentuada na impedância dos compósitos BN/NF/Couro, quando comparada com o BN/NF, essa diferença foi confirmada no ensaio de condutividade, onde os compósitos BN/NF/Couro apresentaram valores na ordem 10^{-3} a 10^{-4} S/cm, portanto, maiores que o BN/NF com 10^{-6} S/cm, o resíduo de couro aumentou a condutividade, classificando o material como semicondutor.

No ensaio de fixação do material ao contrapiso, utilizando adesivo de contato, o resultado foi muito positivo, confirmado pela força medida no dinamômetro para descolagem, com ótima adesão à superfície apresentada pelo compósito BN/NF/Couro.

Desta forma, a utilização do resíduo de couro na produção do BN/NF/Couro, contribuirá para redução do passivo ambiental, e também implementará o setor econômico das indústrias coureiras, destinando este resíduo sem ônus e com perspectiva de valorização, fechando o círculo da cadeia produtiva do couro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] SAREENA, C.; RAMESAN, M.T.; PURUSHOTHAMAN, E. Utilization of peanut shell ponder as novel filler in natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p. 2322 -2334, 2012.
- [2] AYSWARYA, E. P.; FRANCIS, K. F. V.; RENJU, V.S.; EBY, T. T. Rice husk ash - A valuable reinforcement for high density polyethylene. *Materials & Design*, v.41, p.1-7, 2012.
- [3] CHOU, L.H.; LIN, C.N.; LU CK, LEE CH, LEE MT. Improving rubber concrete by waste organic sulfur compounds. *Waste Management & Research*, v. 28, p. 29-35, 2010.
- [4] CACHACO, ANDRE GUILHERME; AFONSO, MARIA DINA; PINTO, MOISES LUZIA. New applications for foam composites of polyurethane and recycled rubber. *Journal of Applied Polymer*, v.129, p. 2873-2881, 2013.
- [5] ABQTIC. *Fazendo das Tripas Couro. Estância Velha: ABQTIC*, 1996.
- [6] MIRANDA FILHO, A. L.; MOTA, A. K. M.; CRUZ, C. C.; MATIAS, C. A. R; FERREIRA, A. P. Cromo hexavalente em peixes oriundos da Baía de Sepetiba no Rio de Janeiro, Brasil: uma avaliação de risco à saúde humana. *Ambi-Agua, Taubaté*, v. 6, n. 3, p. 200-209, 2011.
- [7] SANTOS, M. A. - “Desenvolvimento de compósitos condutores elétricos de borracha natural com composto condutivo”, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil*, 1999.
- [8] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. Y.; NUNES, R. C. R. & FURTADO, C. R. G. - *Polímeros*, 12, p.125, 2003.
- [9] VISCONTE, L. Y.; MARTINS, A. F.; NUNES, R. C. R. & SUAREZ, J. C. M. - *Polímeros*, v.11, p.76, 2001.
- [10] PINHEIRO, E. G. - “Modelos Numéricos Aplicados à Vulcanização de Pneus”, *Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil*, 2001.
- [11] SMITH, W. F. - “Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais”, Ed. McGraw Hill, Portugal, 1998.
- [12] WISNIEWSKI, A. - “Extrativismo Vegetal”, v.1. Belém, 1978.
- [13] INTERNATIONAL STANDARD ISO 1382:1996 - *Rubber Vocabulary*, 1996.
- [14] KIRSCHBAUM, J. e JONES. F. E., *Profile of Cabot Carbon Blacks in Natural Rubber*, Technical Report RG-133, Carbon Black Division, Cabot Corporation, 2006.
- [15] JOB, A. E. ; OLIVEIRA, F. A. ; ALVES, N. ; GIACOMETTI, J. A. ; MATTOSO, L. H. C. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-Shanghai-2002). *Synthetic Metals*, Elsevier Science, v. 135, p. 99, 2003.
- [16] VAN BEILEN, J. B.; POIRIER, Y.; *Trends Biotechnology.*, v. 25, p. 522, 2007
- [17] GREVE, H-H. EM ULLMANN'S *Encyclopedia*; VCH Publishers: Deerfield Beec, vol. 23A, 1993.
- [18] CYR, D. R. EM KIRK-OTHMER *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience: New York, vol. 20, p. 468, 1991.

-
- [19] GONÇALVES, P. de S; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A., Origem, Variabilidade e Domesticação de Hevea; Uma Revisão. *Pesq. Agropec. Bras. Brasília*, 25(2): 135-156, 1990.
- [20] MORTON, M. AND FETTERS, L. J. *Rubber Chem. Technol.* v. 48, 1975.
- [21] HERTZ JR, D. L. *Theory & Practice of Vulcanization*. Elastomeric, November, 1984.
- [22] BROWN, J. R. AND HAUSER, E. A. *Chemical Structure of Vulcanized Rubber*. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.30, n.11, 1938.
- [23] BUDEMBERG, E.R. *Processos de mistura de composto de borracha*. Apostila para consulta de curso. Budemberg Tecnologia de elastômeros pg 45, 2011.
- [24] BASEGIO, T. M. *Estudo da utilização da cinza da serragem de couro curtido ao cromo para obtenção de materiais refratários*. 1997. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1997.
- [25] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J.; MACÍAS-GARCÍA, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; GÓMEZ-SERRANO, V. *Electrical conductivity of carbon blacks under compression*. *Carbon*, v. 43, p. 741-747, 2005.
- [26] WANG, M.; GRAY, C. A.; REZNEK, S. A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. *Carbon Black*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, v.4, p. 761-803, 2003.
- [27] SARON, C.; FELISBERTI, M. I. *Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros*. *Química Nova*, v. 29, 2006.
- [28] HUANG, J. *Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends*. *Advances in Polymer Technology*, v. 21, p. 299-313, 2002.
- [29] AL-SALEH, M. H.; UTTANDARAMAN, S. *An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black immiscible polymer blends*. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, p. 284-293, 2008.
- [30] YANG, Q. Q.; LIANG, J. Z. *A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites*. *Applied Physics Letters*, New York, v. 93, p. 1319 18.1–1319 18.3, 2008.
- [31] LIANG, J.; YANG, Q. *Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon Black conductive composites*. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 102, p. 083508.1–083508.5, 2007.
- [32] FERREIRA, A. A. *Comportamento percolativo do transporte elétrico em Negro de Fumo*. 2007. 62 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [33] MOSTAFA, A.A.; BAYOUMI, M.R.; EL-SEBAIE, M.G. *Insight into the effect of CB loading on tension, compression, hardness and abrasion properties of SBR and NBR filled compounds*. *Materials & Design*, v. 30, p. 1785-1791. may 2009.
- [34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 1765-96. *Classification system for carbon blacks used in rubber products*, 1996.
- [35] HOINACKI, Eugênio. *Peles e couros; origens, defeitos, industrialização*. 2. ed. Porto Alegre: SENAI/RS, 1989.
- [36] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 10004: *Resíduos sólidos classificação*. Rio de Janeiro, 2004.

-
- [37] MURALIDHARAN, C.; SUNDAR, V. J.; RAO, J. Raghava. Cleaner chrome tanning - emerging options: emerging options. *Journal of Cleaner Production*, v.10, p.69-74, 2002.
- [38] BAYER. Curtir, teñir, acabar. 6. ed. Leverkusen: BAYER, 1987.
- [39] BAYER. Compostos de cromo: manual sobre fabricação, propriedades e aplicações dos produtos de cromo mais usados. Leverkusen: BAYER, 1954.
- [40] CTC-LYON. Os resíduos da pele, sua eliminação e sua valorização. *Revista do Couro, Estância Velha*, n.4, p.19, mar./abr. 1975.
- [41] RUIZ, M.R.; CABREIRA, P.L.S.; CANO, A. L. Escola SENAI “Santo Paschoal Crepaldi”. *Tecnologia do Curtimento, a partir dos conteúdos extraídos das referências citadas para o Curso Técnico em Análises Químicas Industriais-Curtimento e Couro do SENAI-SP*, 2006.
- [42] CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.
- [43] CALLISTER, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª Ed. Editora LTC, São Paulo, p. 359, 2002.
- [44] SMITH, F. *Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3ª Ed. Editora Mcyraw-Hill, Lisboa, p.767-768, 1998.
- [45] HTTP:// <http://www.pisoerevestimento.com>. Acesso em 21/05/2013.
- [46] RUTALA, W.A.; WERBER, D.J. The benefits of surface disinfection. *American Journal Infection Control*, v.32, p. 226-231, 2004.
- [47] ARESTRUP, F.M.; HASMAN, H. Susceptibility of different bacterial species isolated from food animals to copper sulphate, zinc, chloride and antimicrobial substances used for disinfection. *Veterinary Microbiology, Amsterdam*, V.100, p. 83-89, 2004.
- [48] BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 14, de 28 de fevereiro de 2007. Aprova o Regulamento Técnico para Produtos Saneantes com Ação Antimicrobiana harmonizado no âmbito do MERCOSUL através da Resolução GMC nº 50/06. *Diário Oficial da União [da União da República Federativa do Brasil]*, Brasília, 05 mar. 2007.
- [49] BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Segurança do paciente em serviços de saúde: limpeza e desinfecção de superfícies/Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Brasília: Anvisa, 2010.
- [50] AUGUST, M.J., HINDLER, J.A., HUBER, T.W., SEWEL, D.L. E CUMITECH A. *Quality control and quality assurance practices in clinical microbiology*. Coord. Ed. A.S. Wessfeld, American Society for Microbiology, Washington, D.C., 1990.
- [51] ESD STM 97.1: Floor materials and footwear—Resistance in combination with a person, 1999.
- [52] JIS A 1455: Anti-static effect of floor coverings and installed floors—Methods of measurement and evaluation, 2002.
- [53] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D3182 Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets, 2012.

-
- [54] BUDEMBERG, E.R. Processos de mistura de composto de borracha. Apostila para consulta de curso. Budemberg Tecnologia de elastômeros v.2 p. 36 (2011).
- [55] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D5289-12 Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, 2012.
- [56] COSTA, H.M. ET AL. Aspectos históricos da vulcanização. Polímeros, ciência e tecnologia. v. 13, nº2. p 125-129. 2003.
- [57] BRASIL. Portaria nº 15 de 23 de agosto de 1988. Determinar que o registro de produtos saneantes domissanitários com finalidade antimicrobiana seja procedido de acordo com as normas regulamentares anexas à presente. D.O.U. - Union Official Diary, 05 of September of 1988.
- [58] BRASIL. Portaria n.º 89, de 25 de agosto de 1994. Determina que o registro dos produtos saneantes domissanitários "Água sanitária" e "Alvejante" categoria Congênera a Detergente Alvejante e Desinfetante para uso geral seja procedido de acordo com as normas regulamentares anexas a presente. D.O.U. - Union Official Diary, 26 of August of 1994.
- [59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D573-04 a "Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven", 2010.
- [60] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE Normas TÉCNICAS. NBR. 11057: Couro - determinação do pH e da cifra diferencial. Rio de Janeiro, 2006.
- [61] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 11054: Couro - determinação de óxido crômico. Rio de Janeiro, 2007.
- [62] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 11031: Couro- determinação de cinza total sulfatada. Rio de Janeiro, 2013.
- [63] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 11130: Determinação da passagem e absorção de água - Permeômetro. Rio de Janeiro, 2006.
- [64] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 12834: Determinação da permeabilidade ao vapor de água. Rio de Janeiro, 2005.
- [65] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- [66] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 10004: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- [67] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos Rio de Janeiro, 2004.
- [68] BIER, OTTO. Bacteriologia e imunologia, em suas aplicações à medicina e à higiene. 16ª edição e ampliação. São Paulo, Melhoramentos, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.
- [69] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D412-97a "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension". 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol. 09.01, Philadelphia, 1995.

-
- [70] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 2240 a Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, 2010.
- [71] NORMA ALEMÃ DIN 53516: Teste de borracha e elastômeros – determinação da abrasão, 1987.
- [72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D695-02a: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, 2002.
- [73] FLORY, P. J. & REHNER, J. JR. - J. Chem. Phys., 11, p.521, 1942.
- [74] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 7374: Placa vinílica semiflexível para revestimento de pisos e paredes - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.
- [75] BRITISH STANDARDS INSTITUTION (BSI). Code of practice for installation of resilient floor coverings – BS 8203. London, 2001.
- [76] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 110644: Adesão ao acabamento em couros. Rio de Janeiro, 2013.
- [77] MARCHESAN, M. A. et al. Análise de algumas propriedades físico-químicas das águas sanitárias encontradas no mercado brasileiro. Revista Brasileira de odontologia, Rio de Janeiro. v. 55, n. 5, p. 301-3, set./out, 1998.
- [78] CAMARGO, S. E. A. et al. Avaliação do pH das soluções de hipoclorito de sódio 1% e 2,5% e digluconato de clorexidina 2% em função do tempo. Revista Odonto, São Bernardo do Campo. v. 16, n. 31, p. 85-91, jan./jun. 2008.
- [79] CASTELLAN, G. W. Fundamentos de Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 1991.
- [80] RUIZ, M.R.; CABREIRA, P.L.S.; CANO, A. L. Escola SENAI “Santo Paschoal Crepaldi”. Processos de Curtimento, a partir dos conteúdos extraídos das referências citadas para o Curso Técnico em Análises Químicas Industriais-Curtimento e Couro do SENAI-SP, 2008.
- [81] OLIVEIRA, N. M. Caracterização de serragem de couro ao cromo antes e após a queima com ênfase nas concentrações de cromo III, VI e total. Dissertação de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, 1997.
- [82] GODOLPHIM, R.R. Incineração em leito fixo de resíduos de couro wet-blue. Dissertação de Mestrado. PPGEQ, UFRGS, 2000.
- [83] CAROLINE PIGATTO. Polipropileno e Blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM em Engenharia, 2009.
- [84] HOINACKI, Eugênio. Peles e couros: origens, defeitos e industrialização. 2. ed. rev. E ampl. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.
- [85] REIS, E.A.P. Preparação e caracterização de compósitos obtidos a partir de borracha natural com raspa de couro visando aplicações industriais. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia e Materiais, 2010.
- [86] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

- [87] GOMES, Angela Cristina; MORAES, Leila Cristina Konradt; SILVA, Marcos José. Caracterização de resíduo de curtume para determinação de disposição final. *Omnia Exatas*, v.3, n.1, p.33-40, 2010.
- [88] OPLUSTIL, C.P., ZOCOLLI, C.M., TOBOUTI, N.R., SINTO, S.I. Procedimentos básicos em Microbiologia Clínica. Sarvier, SP, 2004.
- [89] PICCOLI, R. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu-PR. Nov, p. 289-300, 2006.
- [90] PIZA, M. A. Blendas condutoras de colágeno e poli (o-etoxianilina) preparação e caracterização. 2001. 152f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo-Instituto de Física de São Carlos – São Carlos – SP, 2001.
- [91] KRAUS, G., COLLINS, R.L.; *Rubber World*, v. 139, p.219, 1958.
- [92] ZINE, C.L.G. Borracha natural (NR) e elastômero de butadieno-estireno (SBR) em misturas elastoméricas: modos de preparação e propriedades. Dissertação de Mestrado. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [93] W.J.CANTWELL, J MORTON. "The impact resistance of composite materials - a review". *Composites* v. 22 (5), p. 347–62, 1991.
- [94] PAOLI, MARCO AURÉLIO. Degradação e Estabilização de Polímeros. 1ª Edição, Antenna Edições Técnicas. Rio de Janeiro, 2008.
- [95] DALL'ANTONIA, ANA C.; MARTINS, MARIA A.; MORENO, ROGÉRIO M. B. ; MATTOSO, LUIZ H. C. ; GONÇALVES, PAULO S. ; JOB, ALDO E. . Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros (São Carlos. Impresso)*, v. 19, p. 63, 2009.
- [96] GAZELEY, K.F.; GORTON, A.D.T. & PENDLE, T.D. - "Technological Processing of Natural Rubber Latex", in: *Natural Rubber Science and Technology*, cap.4, A.D. Roberts (ed.), Oxford University Press, Suffolk, 1990.
- [97] CHOUGH, S.H. & CHANG, D.H. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, p.449, 1996.
- [98] SOMERS, A. E.; BASTOW, T. J.; BURGAR, M. I.; FORSYTH, M. & HILL, A. J. - *Polym. Degr. Stab.*, v.70, p.31, 2000.
- [99] LUCAS, P.; BABA, M.; LACOSTE, J. & GARDETTE, J. L. - *Polym. Degr. Stab.*, 76, p.449, 2002.
- [100] SANTOS, R.J. Couro Ecológico obtido a partir borracha natural com resíduo de couro e lignina. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia e Materiais, 2010.
- [101] BRUCK , D & DORMAGEN, S.D. *Kutschuk Gummi Kunstsffe*, v.47, p.744, 1994.
- [102] DERVAL S. ROSA; CRISTINA G. F. GUEDES. Desenvolvimento de processo de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano e caracterização dos produtos obtidos. *Polímeros* vol.13 no.1 São Carlos Jan./ Mar. 2003
- [103] ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N.J. Tecnologia de transformação dos elastômeros. São Leopoldo, RS: SENAI-RS, 2003.
- [104] DICK, J., S. How to improve Rubber Compounds. Munich Hanser Publisher, 2004.

-
- [105] SAREENA.C, RAMESAN. MT AND PURUSHOTHAMAN. E. Utilization of coconut shell powder as a novel filler in natural rubber. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 31, march 2012.
- [106] VENTER, SANDRO AURÉLIO DE SOUZA. Estudo da interação de blenda elastomérica SBR-BR com cargas particuladas na formação de compósitos. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2003.
- [107] SAE-OUI P, RAKDEE C AND THANMATHORN P. Use of rice ash as filler in natural rubber vulcanizates: in comparison with other commercial fillers. *J Appl Polym Sci*; v. 83 p. 2485–2493, 2002.
- [108] BOAVENTURA, M.C. Avaliação da resistência à compressão de concretos produzidos com resíduos e pneus. Monografia apresentada ao Colegiado do curso Engenharia Civil – Universidade Estadual de Feira de Santana-BA, 2011.
- [109] DALFRE, G. M. Cruzetas de polímeros reciclados: caracterização dos materiais, análise numérica e ensaios de modelos reduzidos. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP, v.1. p.166, 2007.
- [110] HARWOOD, J. A. C. - R. *Techn. Manuf.*, Newnes-Butterworths, London, cap. 3, p.56-76, 1982.
- [111] LEE, S. - R. *Chem. Tech.*, 67, p.854, 1994.
- [112] AKCELROD, L.; "*Fundamentos da ciência dos polímeros*", In: *Ligações Cruzadas*, cap.1, Leni Akcelrud, Manole, São Paulo, 2007.
- [113] NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectra of cis-1,4-polyisoprene. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 29, p. 17–26, Jan. 2004.
- [114] PUICĂ, N. M.; PUI, A.; FLORESCU, M. FT-IR-Spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather. *European Journal of Science and Theology*, v. 2, n. 4, p. 49-53, Dec. 2006.
- [115] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1991.
- [116] NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H.; *Infrared Absortion Spectroscopy*, 2nd ed., Holden-Day Inc: Oakland, 1977.
- [117] JASTRZEBSKA, M. Hydration of glutaraldehyde-fixed pericardium tissue: Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.34, p.424-431, June 2003.
- [118] OSÓRIO, A. G.; SILVEIRA, I. C. L.; BUENO, V. L.; BERGMANN, C. P. H₂SO₄/HNO₃/HCl - Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 2483-2489, 2008.
- [119] BOKOBZA, L. Mechanical electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotubes-reinforced elastomers. *Vibrational Spectroscopy*, v. 51, p. 52-59, 2009.
- [120] JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, v. 33, p. 1561-1565, 1995.
- [121] CLAIRE CHAHINE. Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study. *Thermochimica Acta*, v.365, p. 101-110, 2000.

-
- [122] SPERLING-ISCHINSKY, K.; VEEMAN, W.S. ¹²⁹Xe-NMR of Carbon Black Filled Elastomers. *J.Braz.Chemical Society*, v. 10, n. 4, p. 299-306, July/Aug. 1999.
- [123] SIRCAR, A. K.; GALASKA, M. L. & CHARTOF, F. R. P. – *Rubber Chem. Technol*, v.72, p.513, 1998.
- [124] MARTINS, A. F. et al. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. *Polímeros*, v. 12, n. 3, p. 147-152, 2002.
- [125] SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. J. Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 5717–5724, nov. 1997.
- [126] DALL'ANTONIA A.C.; MARTINS, M.A. ; MORENO, R. M. B. ; MATTOSO, L. H. C. ; JOB, ALDO ELOIZO ; FERREIRA, F. C. ; GONCALVES, P. S. . Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaio padrão e análise dinâmico-mecânica. *Polímeros*, v. 16, p. 239-245, 2006.
- [127] SILVA, G.S. Preparação e Caracterização de Mantas de Tecido Tratadas com Polianilina Condutora Recobertas com Borracha Natural. 2007. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Presidente Prudente - SP, 2007.
- [128] AGOSTINI, D.L.S.; CONSTANTINO, C.J.L.; JOB, A.E. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes: combined TG/FT-IR investigation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 703-707, Mar. 2008.
- [129] BUDRUGEAC, P. et al. Thermal degradation of Collagen-based materials that are supports of cultural and historical objects. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 72, n. 3, p. 1057-1064, June, 2003.
- [130] KOZLOWSKI, R. et al. Flammability and Flame retardancy of leather. *Wojska Polskiego. Poznan, Poland*, p. 01-09, 1989.
- [131] ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C; JOHNSON, C. R.; LAABEL, N. A.; STEVENS, C. L. *Química Orgânica*, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 961p, 1978.
- [132] FEDERATION OF SOCIETIES FOR COATINGS TECHNOLOGY. An infrared spectroscopy atlas for coatings industry, v.1 and 2, Fourth edition, Pennsylvania, USA, 1991.
- [133] SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, p.870, 1996.
- [134] AVLYANOV, J. K. - *SYNTH. MET.* v.102, p.1272, 1999.
- [135] VIKKI, T.; PIETILA, L. O.; OSTERHOLM, H.; AHJOPALO, L.; TAKALA, A.; TOIVO, A.; LEVON, K.; PASSINIEMI P. & IKKALA, O. - *Macromolecules*, 29, p.2945, 1996.
- [136] ODLYHA, M., et al., Characterization of leather samples by non-invasive dielectric and thermomechanical techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 59(1-2): p. 587-600, 2000.

-
- [137] BARD, A. J.; FLAUKNER, L. R. *Electrochemistry methods: fundamentals and applications*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p. 368-388, 2001.
- [138] SANTOS M. A.; MATTOSO, L. H. C.; DEFÁCIO, R.; AVLYANOV, J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.
- [139] RODRIGUES, C. R. Síntese, caracterização e correlações Estrutura/Propriedades de redes mistas de Polianilina/Poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada. 2004. 117f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná – Curitiba– PR, 2004.
- [140] OLIVEIRA, F. A. et al. Study of the Thermomechanical and Electrical Properties of Conducting Composites Containing Natural Rubber and Carbon Black. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, p. 1001-1006, July 2007.
- [141] JOB, A. E. et al. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. *Synthetic Metals*, v. 135, p. 99–100, Apr. 2003.