



## Estudo da degradação de artefatos de borracha natural

**Clarissa Cansi Scharnesky<sup>1</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Engenharia de Materiais

Laboratório de Materiais Poliméricos

claracansi@hotmail.com<sup>1</sup>, ruth.santana@ufrgs.br<sup>2</sup>

### Resumo

A borracha natural possui propriedades únicas e, por isso, é amplamente utilizada, porém após ser processada e vulcanizada, possui um longo tempo de decomposição sendo um dos grandes desafios para a ciência de polímeros o desenvolvimento de técnicas e formulações que permitam a degradação mais rápida desses materiais, especialmente de produtos com curto tempo de vida útil. Diante disso, diversas pesquisas da literatura vêm incorporando nanoargilas montmoriloníticas nas suas formulações de polímeros, sendo constatado aumento nas propriedades mecânicas e, por outro lado, modificação do tempo de biodegradabilidade dos produtos obtidos. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi investigar o efeito das nanoargilas Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 20A na degradação de artefatos de borracha natural através da exposição ao intemperismo natural. Os corpos de prova de ensaio de tração, antes e após envelhecimento em 60 dias, foram caracterizados por ensaios físicos e mecânicos. Resultados da análise visual e análises colorimétricas mostraram que houve aumento na degradação das amostras aditivadas e essas mostraram diminuição na resistência à tração, confirmando os resultados dos ensaios físicos. Este resultado mostra que as amostras NR Na<sup>+</sup> e NR 20A apresentaram maior degradação ao intemperismo natural.

**Palavras-chave:** Borracha Natural. Nanoargilas. Degradação.

**Área Temática:** 6 – Tecnologia Ambiental

### Abstract

*Natural rubber has unique properties and therefore it is widely used, but after being processed and vulcanized, it has a long decay time, that's why the major challenge for polymer science is to develop formulations and techniques that enable the faster degradation of these polymers, especially the products of short shelf life. Therefore, it have been seen in several researches on the literature nanoclays incorporated in formulations of polymers and it revealed an increase in mechanical properties, and, otherwise, it also modifying the time of the biodegradability of the products obtained. Thus, the aim of this study was to investigate the effect of nanoclays Cloisite Na<sup>+</sup> and Cloisite 20A in the degradation of natural rubber products through exposure to natural weathering. The specimens for tensile testing, of before and after natural aging at 60 days, were characterized by physical and mechanical tests. Results of visual analysis and colorimetric analysis showed that there was an increase in the degradation of the doped samples and these showed too a decrease in tensile strength, confirming the results of physical tests. These results demonstrated that the samples NR Na<sup>+</sup> and NR 20A showed greater degradation to natural weathering.*

**Key words:** Natural Rubber. Nanoclays. Degradation.

**Theme Area:** 6 - Environmental Technology



## 1 Introdução

A borracha natural é o único elastômero extraído de fonte natural e, mesmo com a concorrência das borrachas sintéticas, o consumo mundial de borracha natural ultrapassou 8 milhões de toneladas no ano de 2010 e a previsão de consumo para os próximos anos é crescente (CARLOS e SPALLETA, 2010). Isso se deve às suas propriedades únicas, tais como flexibilidade, resistência e alongamento de até 900% em relação ao comprimento inicial.

A borracha natural após ser processada e vulcanizada, possui um tempo de decomposição médio de 300 anos, sendo assim um dos grandes desafios para a ciência de polímeros o desenvolvimento de técnicas e formulações que permitam a degradação mais rápida desses polímeros, diminuindo assim o volume de resíduos.

Os autores Zhu e Wool (2006) estudaram a utilização de nanoargilas montmoriloníticas nas suas formulações de elastômeros, sendo constatado aumento nas propriedades mecânicas, tal como diminuição no tempo de biodegradação dos produtos obtidos. Segundo esses autores a perda de peso foi maior nas amostras aditivadas com nanoargilas do que nas amostras puras, mas foi observado que a degradação não foi proporcional com o teor de argila sendo que as amostras carregadas com 3% de argila mostraram resultados bastante satisfatórios e muito semelhantes com as que continham 10% de argila.

Há autores que confirmam as conclusões de Zhu e Wool, nas quais as nanoargilas possuem um efeito catalítico na biodegradação de diferentes polímeros (KONWAR et al, 2009). Já outros autores afirmam que essas nanoargilas retardam a degradação, devido ao efeito do aumento das propriedades de barreira desses materiais (ZHOU E XANTHOS, 2008).

Com base nos trabalhos já realizados com o uso de nanoargilas, o objetivo desse trabalho foi investigar o efeito das nanoargilas Cloisite  $\text{Na}^+$  e Cloisite 20A na degradação de artefatos de borracha natural, através do desenvolvimento de formulações com nanoargilas, processamento da matéria-prima, análises colorimétricas e ensaios mecânicos. Para realização da degradação dos corpos de prova fez-se o uso do envelhecimento ao intemperismo, visto que esse pode induzir mudanças significativas nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do material, devido à exposição à luz solar, temperatura, umidade, vento, poeira e poluentes, causando, principalmente degradação foto-oxidativa (TRAN et al. 2004).

## 2 Materiais e Métodos

### - Formulação

A formulação utilizada nesse trabalho para a confecção dos corpos de prova baseou-se em formulações básicas utilizadas pela indústria da borracha (ROCHA et al, 2007; GRISON et al, 2010) e na formulação 1A da norma ASTM D3184-11. A primeira formulação consistiu em borracha natural obtida na forma de crepes, proveniente da Usina Prabor - TSNR - GEB-1 (Granulado Escuro Brasileiro tipo 1), Óxido de Zinco (Votorantim), Enxofre Ventilado, ácido esteárico, óleo parafínico Flexpar 826, MBTS e DPG (Meyors). As outras 2 formulações foram feitas, uma com a adição de 1% m/m da nanoargila Cloisite  $\text{Na}^+$  e outra com 1% m/m de Cloisite 20A e ambas com os demais componentes da formulação, já descritos anteriormente. As nanoargilas foram fornecidas pela Southern Clay Products. Cabe destacar que essas argilas são montmoriloníticas, mas a Cloisite 20A possui modificador orgânico com a função de transformá-la de argila hidrofílica para argila organofílica, aumentando assim a compatibilidade com polímeros e elastômeros. A nanoargila Cloisite 20A é modificada com



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

um sal quaternário de amônia, enquanto que a Cloisite Na<sup>+</sup> é uma argila montmorilonítica natural (ZHU e WOOL, 2006).

#### *- Mistura*

Procedeu-se com a mistura dos componentes em um misturador aberto de 2 rolos com sistema de resfriamento por circulação de água. Procedeu-se com a mastigação da borracha natural, seguida da adição dos demais componentes da formulação. Adicionou-se as nanoargilas e por último adicionou-se o enxofre.

Finalizou-se a homogeneização da mistura e ajustou-se a espessura do lençol para aproximadamente 0,5 cm, pela aproximação dos cilindros. O tempo total de mistura foi de, aproximadamente, 20 minutos.

#### *- Moldagem*

Procedeu-se com a moldagem por compressão do composto, a fim de obter-se os corpos de prova no formato de lençóis com espessura nominal de 2 mm. O molde utilizado foi do tipo simples, com duas partes. Realizou-se a moldagem à temperatura de 170°C, pressão de 1520 psi, com tempo de vulcanização de 5 minutos. A prensa utilizada possuía capacidade de 100 Ton, sistema de fechamento hidráulico e controle de temperatura por termostato. Finalizado o tempo de 5 minutos de vulcanização, desmoldou-se cuidadosamente a peça que pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 – Lençol moldado por compressão térmica.



#### *- Ensaio de envelhecimento ao Intemperismo*

Foi realizado ensaio de envelhecimento ao intemperismo, com corpos de prova já cortados com uma cunha no formato C para ensaio de tração e também com placas. Foi montado um aparato para fixação das amostras, de modo que elas ficassem fixadas apenas pelas suas extremidades e inclinadas com um ângulo de 45° com a horizontal, de acordo com o indicado pela norma ASTM D1171-99 (2007), como pode ser visto na Figura 2. As amostras ficaram expostas na cidade de Porto Alegre, no Bairro Agronomia, em frente ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, com suas faces voltadas para o norte. O período de exposição foi de 2 meses (de 6 de setembro à 6 de novembro de 2011). Durante esse período foram coletados dados observados de temperatura máxima e mínima e pluviosidade do site tempo agora.



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 2 – Sistema de exposição das amostras ao intemperismo natural.



#### - *Medidas colorimétricas*

As medidas colorimétricas das amostras antes e após a exposição ao intemperismo foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro portátil, da marca BYK, modelo Sphere Gloss. As medidas foram realizadas em triplicata, em regiões escolhidas ao acaso da face exposta. Obteve-se os valores de a, b e L. Esses valores compõe as variáveis do espaço cromático CIELAB e quantificam as mudanças de coloração sofridas pelas amostras após a degradação. O valor “a” mostra a variação da coloração da amostra do verde (-a) para o vermelho (+a); o valor “b” está relacionado com as mudanças de coloração de azul (-b) para amarelo (+b) e o valor “L” representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100) (KHAN et AL, 2009). Também foram determinados os valores de  $\Delta E$  e G, sendo que  $\Delta E$  é um valor calculado pela raiz da diferença dos quadrados dos valores L, a e b, mostrando a capacidade de diferenciação da coloração das amostras antes e após a degradação e o valor G refere-se ao brilho.

#### - *Ensaio de tração*

Para realização do ensaio de tração, foi necessário o corte de amostras no formato adequado, através do uso de balancim e cunhas. Optou-se pelo corpo de prova de formato C descrito pela norma ASTM D412-06a e as condições utilizadas para o ensaio foram velocidade de deslocamento de 500 mm/min e célula de carga de 1kN. O ensaio foi realizado em uma máquina de testes universal da marca Emic, modelo DL 2000, com as amostras antes e após exposição às intempéries.

## 3 Resultados e discussões

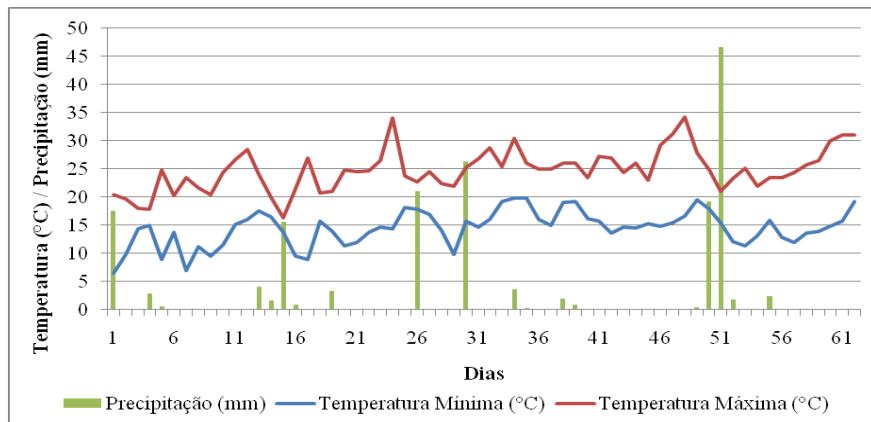
#### - *Ensaio de Envelhecimento ao Intemperismo*

A cidade de Porto Alegre está localizada na região leste do estado do Rio Grande do Sul, possuindo clima classificado com subtropical úmido, segundo a classificação climática de Köppen-Geiger (RUBEL e KOTTEK, 2010). Sabe-se que os processos de degradação do polímero dependem diretamente das condições climáticas da região durante o período do ensaio, (DE PAOLI, 2008), por isso coletou-se dados climáticos disponíveis em sites de meteorologia para melhor definição das condições sofridas pelas amostras.



As condições climáticas diárias podem ser visualizadas na Figura 3, onde observa-se que a temperatura média registrada durante o período do ensaio foi de 19,6°C, sendo a temperatura máxima de 34,3°C e mínima de 6,5°C; e a precipitação acumulada foi de 171 mm, segundo dados observados coletados no site *Tempo Agora*.

Figura 3 – Condições climáticas as quais as amostras foram submetidas durante ensaio de envelhecimento ao intemperismo por um período de dois meses.



Fonte: <http://www.tempoagora.com.br/previsaoftimeo.html/brasil/observados/PortoAlegre-RS>

#### - *Medidas Colorimétricas*

Após a exposição das amostras às intempéries, as características da aparência física das amostras, tais como coloração, brilho e rugosidade foram modificadas, como pode ser visto na Figura 4. Todas as amostras sofreram alterações, mas não foi possível, a olho nu, quantificar qual das formulações utilizadas apresentou maior degradação. Para isso, realizou-se um ensaio comparativo com amostras degradadas e não-degradadas, no qual foram determinadas as coordenadas  $L^*a^*b^*$  do espaço cromático CIE Lab.

Figura 4 – Imagens comparativas das amostras antes (parte inferior) e o depois (parte superior) da exposição ao intemperismo: a) NR Cloisite 20A, b) NR Cloisite  $Na^+$  e c) NR Pura.



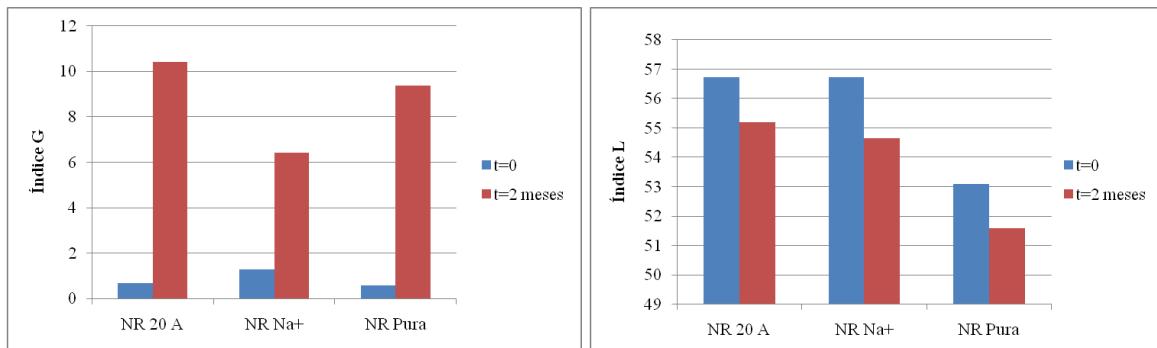
O fator G é um valor numérico que representa o brilho das amostras. Antes de degradadas, ambas as amostras NR 20A e NR Pura possuíam valores de G bastante similares. Já a amostra NR  $Na^+$  possuía maior brilho. Dentre as amostras degradadas, a amostra aditivada com Cloisite 20A foi a que apresentou maior brilho, seguida da amostra de NR Pura. Já a amostra aditivada com a nanoargila Cloisite  $Na^+$  foi a que apresentou menor brilho, sendo mais opaca após a degradação, com isso, pode-se constatar que esta amostra foi a que sofreu menor variação do brilho, comparando-se o antes e depois degradação. O índice L representa a luminosidade, sendo branco no sentido positivo e preto no negativo. Tanto antes quanto depois a degradação, as amostras contendo nanoargilas possuíam maior luminosidade, sendo mais brancas. Após a degradação, a perda de luminosidade foi praticamente a mesma para as amostras NR Pura e NR 20A. Já a amostra NR  $Na^+$  obteve uma perda na luminosidade um pouco maior que as demais.



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

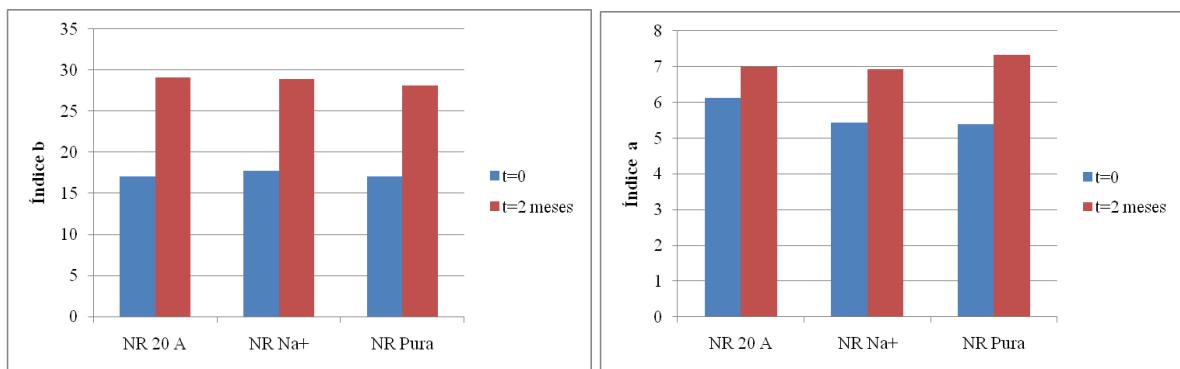
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 5 – Índice G (brilho) e índice L (luminosidade) das amostras antes e após a degradação.



O fator “b” e o fator “a” referem-se ao índice de amarelo e índice de vermelho, respectivamente, sendo ambos na direção positiva do eixo. O fator b é um valor numérico que indica o grau de amarelecimento partindo do azul (-b) em direção ao amarelo (+b). Este índice é freqüentemente utilizado pelas indústrias de polímeros porque o amarelecimento ocorre com o envelhecimento dos polímeros (SANCHEZ e FELISBERTI, 1999). Já o fator “a” representa o grau de avermelhamento da amostra, partindo do verde (-a) para o vermelho (+a). Na Figura 6 pode ser visto o resultado do ensaio para amostra antes e após a degradação. Inicialmente, todas as formulações apresentavam um teor de amarelo similar. Após a degradação, a amostra de NR Pura mostrou uma maior estabilidade de cor, possuindo o menor índice b entre as formulações analisadas, o que mostra que as formulações aditivadas com as nanoargilas Cloisite 20A e Cloisite Na<sup>+</sup> sofreram um maior amarelecimento. Já para o teor de vermelho não houve variação tão discrepante quanto houve para o amarelo após a degradação. No tempo t=0, a amostra NR 20A era a mais avermelhada, sendo que as outras duas formulações possuíam valores inferiores e similares. Após a degradação, os valores de avermelhamento ficaram similares. Comparando-se a variação do teor de vermelho, a amostra NR 20A foi a que apresentou menor variação.

Figura 6 - Índice b (amarelecimento) e índice a (avermelhamento) das amostras antes e após degradação.



A fim de verificar a diferença de coloração entre as amostras antes e após a degradação, calculou-se  $\Delta E$ . Quando se cita a diferença de cor pode referir-se a um eixo específico, sendo  $\Delta L = L_1 - L_2$ ;  $\Delta a = a_1 - a_2$ ; e  $\Delta b = b_1 - b_2$ ; ou na raiz da soma dessas diferenças, sendo esse o  $\Delta E$ . Assim, pode-se calcular matematicamente a diferença de cor pela magnitude da distância entre dois pontos, sendo que cada ponto representa uma cor. Dessa maneira define-se:  $\Delta E = [ (L^*1 - L^*2)^2 + (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 ]^{1/2}$ , considerando  $(L^*1, a^*1, b^*1)$  e  $(L^*2, a^*2, b^*2)$  as coordenadas das duas cores. Uma diferença de coloração possuindo valor de  $\Delta E$  inferior a 1 não é perceptível pelo olho humano e quando se obtêm valores iguais ou inferiores a 10, pode-se afirmar que as cores são similares (MACEVOY, 2005). Nas amostras



analisadas, como pode ser visto na Tabela 3, observou-se variação significativa na coloração, porém todas as formulações ficaram com valores similares de  $\Delta E$ .

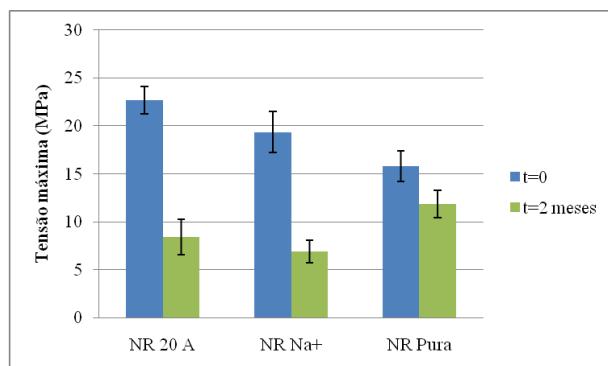
Tabela 3 – Valores calculados de  $\Delta E$ .

| Amostra | $\Delta E$ |
|---------|------------|
| NR Na+  | 11,36      |
| NR 20 A | 12,12      |
| NR Pura | 11,32      |

#### - Ensaio de tração

Os resultados do ensaio mecânico de tração (Figura 7) mostraram que houve uma mudança significativa nas propriedades mecânicas da borracha natural. Nas amostras no  $t=0$  (não degradadas), percebe-se que a tensão máxima nas duas formulações contendo nanoargilas aumentou em média 3 MPa e 6 MPa para as formulações contendo Cloisite  $\text{Na}^+$  e Cloisite 20A, respectivamente, em relação à tensão da borracha natural pura. Já com a borracha degradada, o resultado foi o inverso, sendo que a tensão máxima na ruptura das amostras contendo nanoargilas foi inferior à da formulação pura, o que indica uma maior deterioração das amostras aditivadas.

Figura 7 – Tensão máxima obtida no ensaio de tração das amostras de borracha natural pura e aditivada com as nanoargilas Cloisite 20A e Cloisite  $\text{Na}^+$ .



## 4 Conclusões

Durante o processo de mistura da matéria-prima, a incorporação das argilas se deu da maneira esperada, sendo a dificuldade da incorporação semelhante à de uma carga de enchimento, resultando em uma mistura de aparência uniforme. Não foi necessário a alteração da temperatura de processamento, devido à presença da argila, tão pouco foi possível distinguir visualmente grandes diferenças entre as amostras aditivadas das amostras puras, o que foi confirmado com as medidas colorimétricas realizadas nas amostras não degradadas.

Concluiu-se que as nanoargilas além de aumentarem as propriedades mecânicas no produto não degradado, agiram como um pró-degradante, acelerando o envelhecimento que foi percebido pela queda das propriedades mecânicas e maior variação na coloração se comparado com a formulação de borracha pura. As nanoargilas possuem a vantagem de não serem mais um componente químico tóxico adicionado à formulação da borracha, mostrando assim que a formulação com nanoargilas é uma boa opção para produtos descartáveis, acelerando a degradação dos produtos pós-consumo.



## 5 Referências

- CARLOS, Antônio., SPALLETTA, Adriana. **Consumo x Produção Mundial de NR 1960-2020.** Anuário Brasileiro da Borracha 2010-2011. 14ª Ed. São Paulo – SP. Editora Aspa, 2010.
- DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros. 2ª versão on-line (revisada).** Chemkeys, 2008. 228 p. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>
- GRISON, Élyo C., BÉCKER, Emilton., SARTORI, André. **Borrachas e seus aditivos: Componentes, influências e segredos.** 1ª Ed. Porto Alegre, 2010.
- KHAN, Mohammad Ashik Iqbal., UENO, Kinachi., HORIMOTO, Sakae., KOMAI, Fuminori., SOMEYA, Takashi., INOUE, Koichi., TANAKA, Kinji., ONO, Yoshitaka. **CIELAB color variables as indicators of compost stability.** Waste Management 29 (2009) 2969-2975.
- KONWAR, Uday., KARAK, Niranjan., MANDAL, Manabendra. **Mesua ferrea L. seed oil based highly thermostable and biodegradable polyester/clay nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 2221–2230
- MACEVOY, Bruce. **Modern Color Models.** Última revisão em 08.01.2005. Disponível em: <http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html#CIELAB>.
- ROCHA, Edmundo Cidade da., LOVISON, Viviane M.H., PIEROZAN, Nilso José. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** 2.ed. rev. e ampl. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2007. 325p.
- RUBEL, Franz., KOTTEK, Markus. **Observed and projected climate shifts 1901-2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification.** Meteorologische Zeitschrift, 19 (2010) 135-141.
- SANCHEZ, Elisabete Maria Saraiva., FELISBERTI, Maria Isabel. **Degradação Fotooxidativa do ASA.** IN: V Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, São Paulo. Anais do V Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo : Associação Brasileira de Polímeros, 1999. v. 1. p. 465-469.
- TRAN, N.H., SCARBECZ, M., GARY, J.J. **In vitro evaluation of color change in maxillofacial elastomer through the use of an ultraviolet light absorber and a hindered amine light stabilizer.** Journal of Prosthetic Dentistry, 91 (5) (2004), pp. 483–490
- ZHOU, Q., XANTHOS, M. **Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides.** Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1450–1459.
- ZHU, Lin., WOOL, Richard P. **Nanoclay reinforced bio-based elastomers: Synthesis and characterization.** Polymer 47 (2006) 8106-8115.