

Amauri da Paixão Santos

amaurips-lab@ig.com.br

- Bacharel Químico com Atribuições Tecnológicas (Univ. Mackenzie)
- Pós-Graduação Lato-Sensus Química (Univ. Oswaldo Cruz)
- Mestrando em Química Orgânica (IQ-USP – Lab. Compostos de Enxofre)

- Atuando na Indústria de Borracha desde 1991 (Rubberart Artefatos Técnicos Ltda.)

Tecnologias Revolucionárias do Mundo Moderno

- Microprocessador “Pentium^R”;
- Produtos Transgênicos;
- Sequenciamento Genético;
- Nanotecnologia.

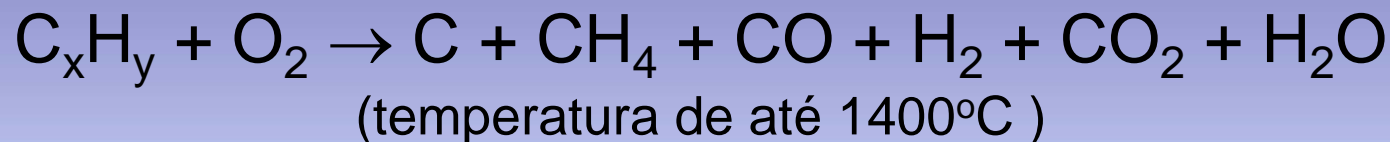
Mecanismo de Reforço de Elastômero: Uma Visão Nanotecnológica

O Negro de Fumo é uma aplicação muito antiga da nanotecnologia!!!

Com partículas agregadas de até 500 nm, revolucionou a Indústria da Borracha a partir de 1872, multiplicando várias vezes o reforço dos elastômeros, feito que até hoje não foi superado apesar do avanço das pesquisas.

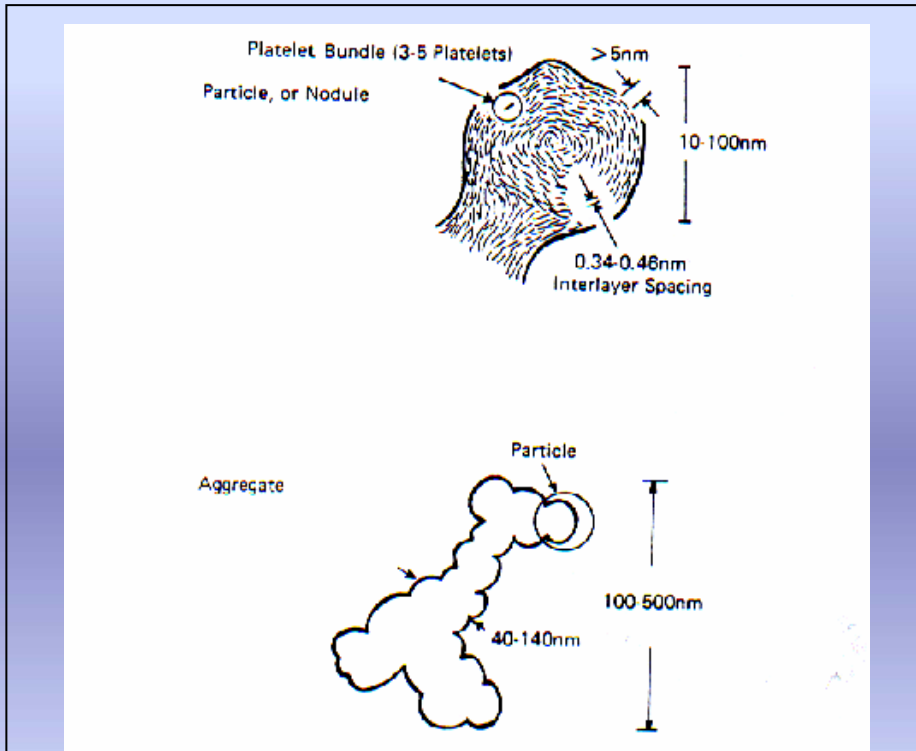
Obtenção do Negro de Fumo

- As reações nas quais matérias primas aromáticas são convertidas em carbono elementar são complexas e não totalmente compreendidas. Alguns fabricantes sugerem a seguinte reação:

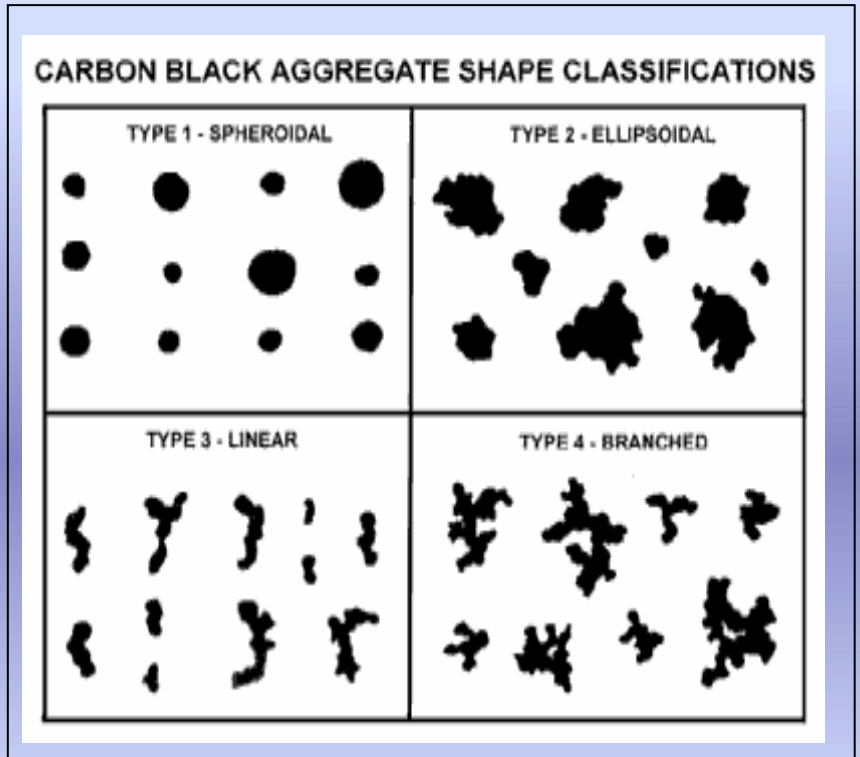


(Web-site www.cabot-corp.com . 17/06/04 . 17h 10 min.)

Partículas Primária e Secundária do Negro de Fumo



Partícula primária (escala nanométrica) e agregado do negro de fumo. (Morton, p. 62)



Tipos de agregados de negro de fumo; Classificação de acordo com o formato (Web-site www.columbianchemicals.com.br)

Os Negros de Fumo e a “Sustentabilidade”

- Os NF's são capazes de reforçar um pneu em mais de 10 vezes;
- São cargas reforçadoras insuperáveis, até os dias atuais;

- *Entretanto, são obtidos da queima de combustíveis fósseis;*
- *Geram gases do 'efeito estufa' em sua produção;*
- *São produtos caros.*
- *Contém "hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's)", substâncias com atividade mutagênica e carcinogênica.* **OBS.**

- *(Os PAH's encontrados nos NF's comerciais não podem ser extraídos por métodos convencionais)*

Para se encontrar um substituto para os negros de fumo,
é preciso entender como eles promovem
o reforço nos elastômeros!

Controvérsia

- Existem pesquisadores que atribuem o alto grau de reforço dos NF's às interações químicas entre a carga e a cadeia do elastômero:

“Alguns pesquisadores reportam a existência de grupos funcionais na superfície dos negros de fumo”

“Entretanto, muitos esforços de funcionalização dos NF's e/ou de aumento do acoplamento NF/borracha não obtiveram resultados melhores aos já alcançados com os NF's convencionais”

Controvérsia

- Outros pesquisadores atribuem o reforço essencialmente às interações físicas entre a carga e a cadeia do elastômero:

“O modelo de reforço mais consistente é postulado por Gary R. Hamed (v. ref. 4)”

O Modelo de Reforço de Hamed

- A dissipação de energia desempenha um papel fundamental nesse mecanismo de reforço;
- Para facilitar os cálculos, a partícula do NF é considerada esférica, desprezando-se sua ‘estrutura’;
- Demonstra-se a importância do tamanho de partícula na geração de reforço;

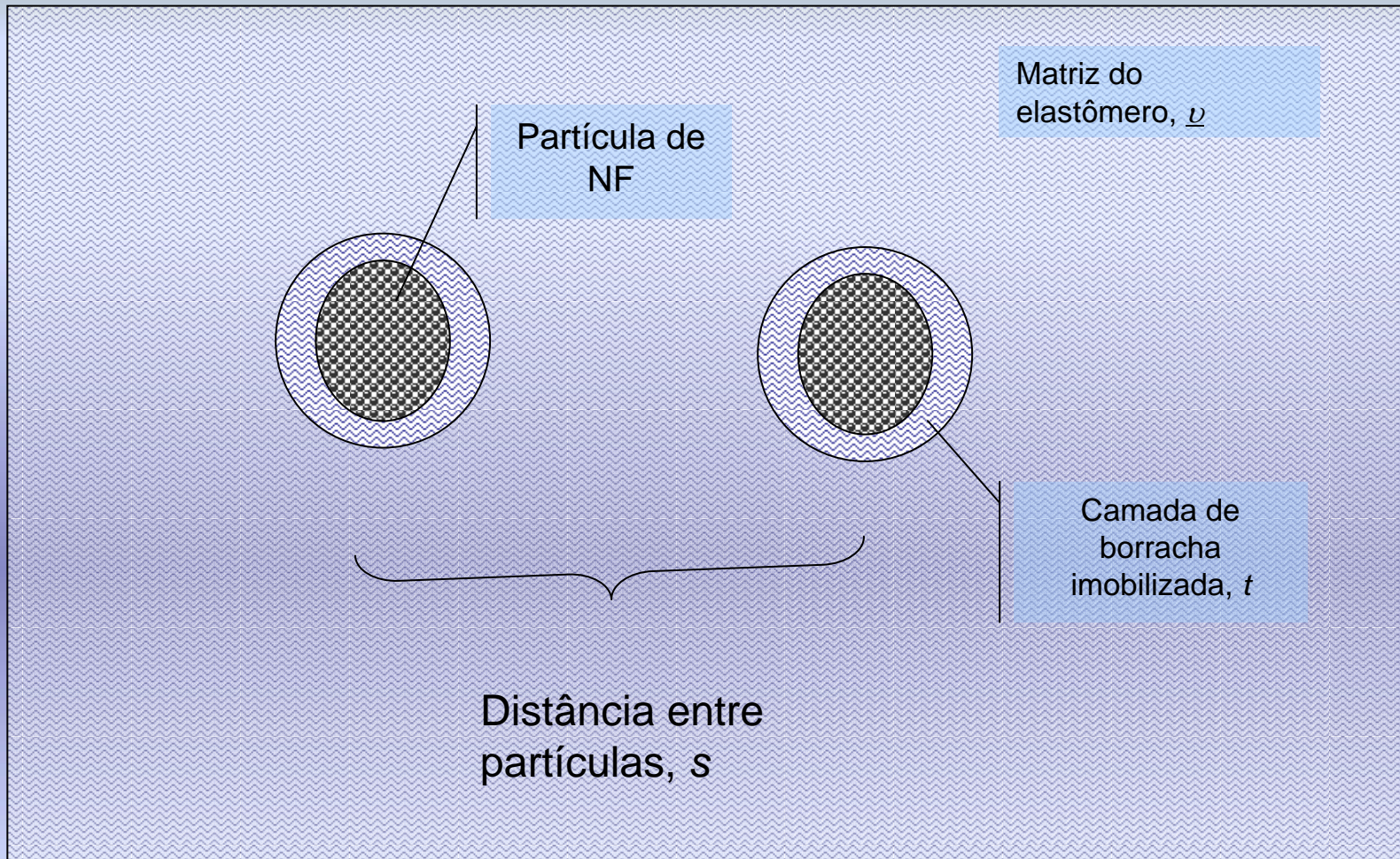
- A carga é considerada como partículas esféricas de diâmetro d , distribuídas num quadrado entrelaçado tridimensional.
- O espaçamento da partícula vizinha mais próxima s para uma fração volumétrica \underline{v} de carga é dado por:

$$s = d \left[\frac{0.806}{v^{1/3}} - 1 \right]$$

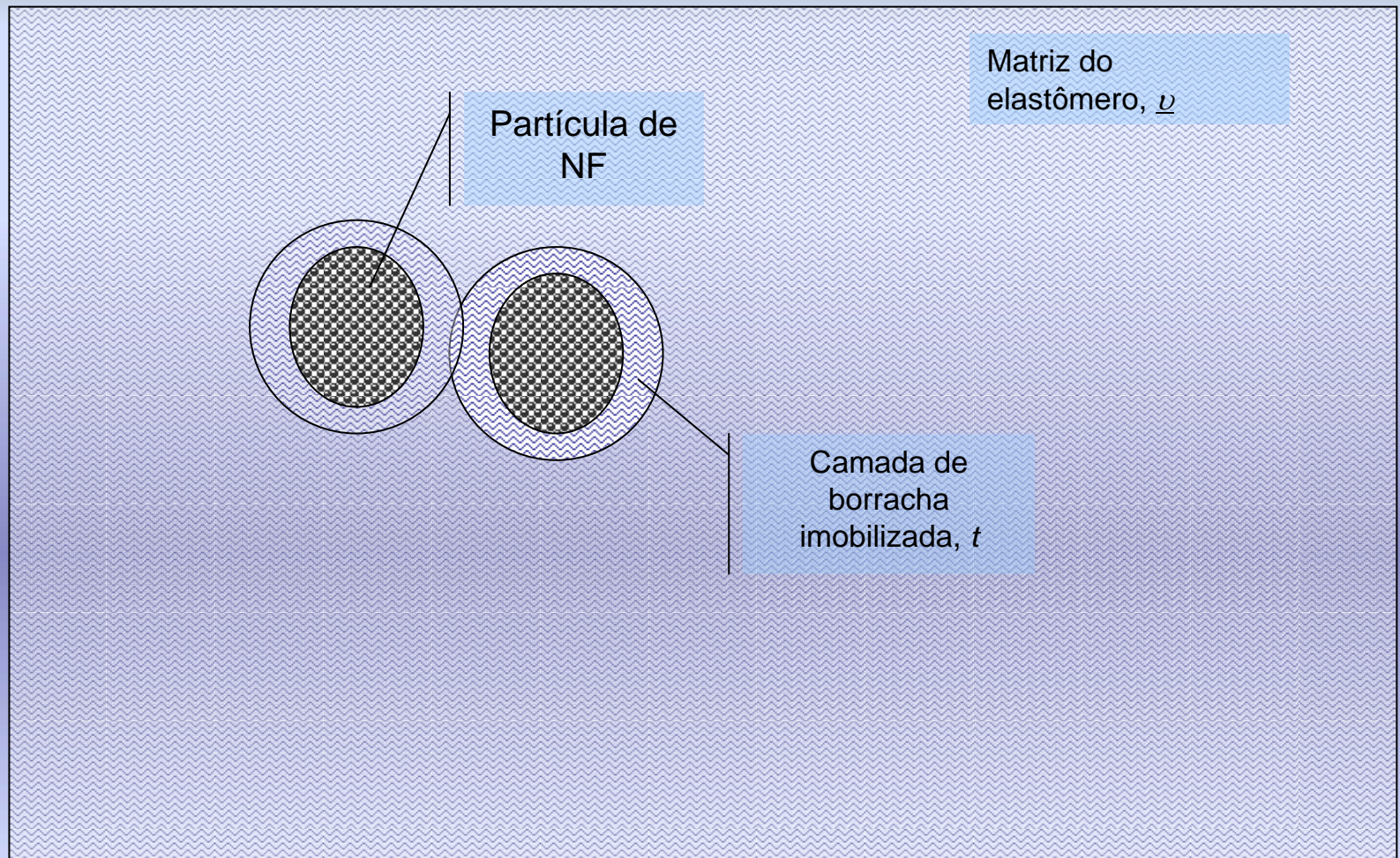
- Se for assumido que há uma casca de espessura \underline{t} em torno das partículas dentro da qual a mobilidade da cadeia é impedida como um resultado de interação com as partículas, então a fração volumétrica \underline{v}_t da fase de borracha dentro de \underline{t} é dada por:

$$v_t = \frac{v \left[\left(1 + \frac{2t}{d} \right)^3 - 1 \right]}{1-v} \quad 2t < s$$

A desigualdade restringe o uso da equação acima a casos onde a borracha limitada em torno de uma partícula não sobrepõe aquelas partículas adjacentes que estão em volta. Assim, a espessura crítica \underline{t}_c para sobreposição é $s/2$

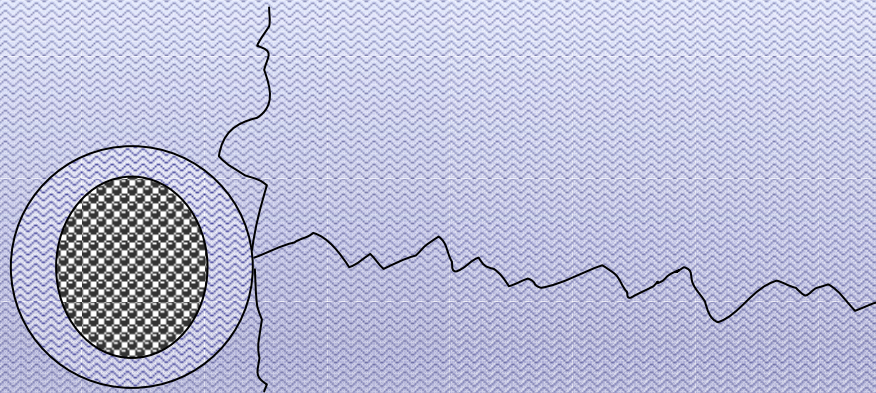


Cadeias limitadas têm aumentada a resistência à separação molecular, que é uma precursora da iniciação e crescimento de fenda.



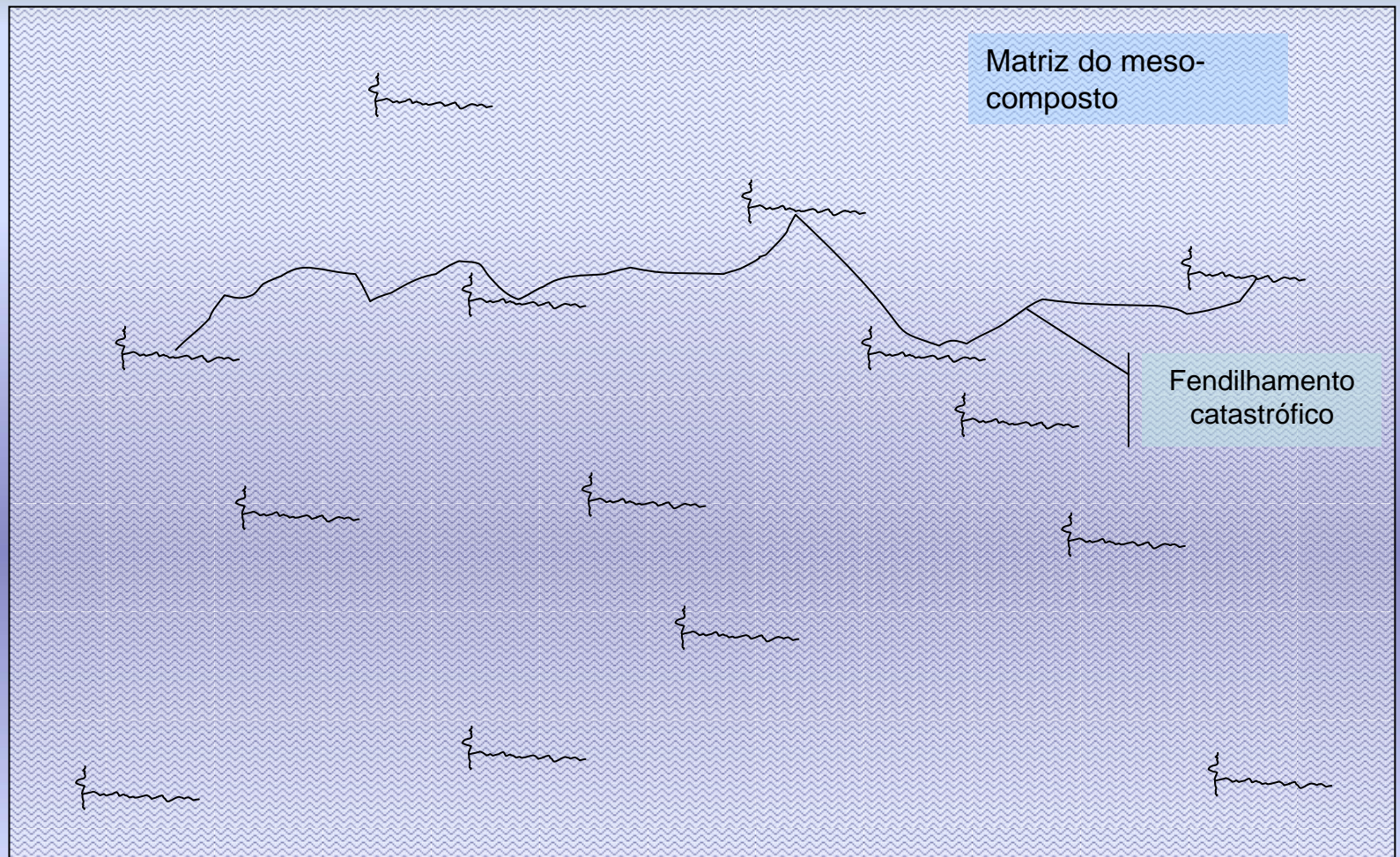
Quando as partículas estão muito próximas, a imobilização da cadeia de elastômero é prejudicada, facilitando a 'separação molecular' ou início da fratura.

Matriz do
elastômero, ν



Quando uma fissura iniciada encontra uma partícula com borracha imobilizada, ela muda de direção ou divide-se, dissipando a energia de propagação da fenda.

Logo, um meso-composto de borracha (com partículas de até 100 nm dispersas uniformemente) sob esforço mecânico, sofre uma meso-avaria global, ou seja, muitas pequenas fissuras se formam ao longo de todo o material, antes que uma grande fenda seja iniciada.



Formam-se pequenas fissuras ao longo de todo o material, antes da formação do 'fendilhamento catastrófico' que o levará à ruptura.

O modelo de Hamed é capaz de explicar, dentre outras coisas:

- *Por que a introdução de produtos ‘duros’ (como as cargas) numa matriz macia do elastômero não diminui a resistência do material;*
- *Por que a incorporação de cargas não tira completamente a mobilidade das cadeias do polímero;*
- *Por que a adição gradativa de NF às borrachas leva a um “nível-limite” de reforço e depois as propriedades caem drasticamente.*

Conclusão:

- entendimento de como o NF reforça as borrachas é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias.
 - ideal seria conciliar as interações físicas e químicas entre carga/elastômero;
 - cenário atual e o nível de conhecido atingido leva a crer que muito em breve novos métodos de reforço surgirão;
- A indústria de borracha brasileira (especialmente as pequenas e médias) devem investir em pesquisas para não serem 'engolidas' pelas novas tecnologias.

- Nanocompostos com potencial para uso na Indústria da Borracha:

- ↳ Nanotubos;

- ↳ Fulerenos (C_{60}).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DENG, Qin; et al. Reinforcement of Silicone Elastomer with Treated Silica Xerogels: Silica-Silicone IPNs. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 73. No. 4. P. 647-665, Set/Out. 2000.
2. WU, Jihuai.; et al. Study on Bound Rubber in Silicone Rubber Filled with Modified Ultrafine Mineral Powder. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 73. No. 1. P. 19-24, Mar/Abr. 2000.
3. GENT, Alan N.; et al. Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components. 1 ed. New York: Hanser. 1992. p.334
4. HAMED, G.R.; Reinforcement of Rubber. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 73. No. 3. P. 524-533, Jul/Ago. 2000.
5. HIRSCH, Andreas; The Chemistry of the Fullerenes. 1 ed. New York. Thieme Chem. Monog. Series. 1994.
6. HOFMANN, Werner. Rubber Technology Handbook. 1 ed. New York: Hanser. 1989. p 277-291.
7. JOHNSON, M. Pontier; et al. Carbon Black and Fullerenes: New Discoveries in Early Formation Mechanisms and Nucleation. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 73. No. 5. P. 875-888, Nov/Dez. 2000.
8. KOENIG, Jack L.; et al. Spectroscopic Characterization of the Molecular Structure of Elastomeric Networks. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 73. No. 3. P. 385-404, Jul/Ago. 2000.
9. LEISEN, J.; et al. H NMR Relaxation Studies of Cured Natural Rubbers with Different Carbon Black Fillers. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 72. No. 1. P. 1-14, 91-108, Mar/Abr. 1999.
10. MARK, James E.; et al. Science and Technology of Rubber. 2 ed. San Diego: Academic Press. 1994. p 387-415.
11. MORTON, Maurice; Rubber Technology. 3rd ed. Van Nostrand Reinhold. New York. 1987. P . 59-85.
12. MURPHY, Lawrence J.; et al. Carbon-Silica Dual Phase Filler: Part v. Nano-Morphology. Rubber Chemistry and Technology. Rubber Division (American Chemical Society). Vol. 73. No. 1. P. 25-38, Mar/Abr. 2000.
13. RUSSEL, John B.; Química Geral. 1 ed. São Paulo. McGraw-Hill. 1982. p. 667-672.
14. VILCAKOVA, J.; et al. Concentração de Cargas Determina Condutividade Elétrica em Compostos de PU e Silicone.
15. Plástico Industrial. Aranda Editora. São Paulo. No. 62. Ano VI. P. 66-71, Out/2003.
16. Web-site www.cabot-corp.com . 17/06/04 . 17h 10 min.
17. Web-site www.columbianchemicals.com.br . 17/06/04 . 16h 46 min.
18. Web-site www.degussa.com.br . 17/06/04 . 16h 56 min.

Fim



Tabela: Comparação da Tensão e Resistência ao Rasgamento de EPDM Curado com Peróxido e um EPDM Irrradiado com UV (UV 365 nm, 30 min, ~5,5 mW/cm²) Contendo 2,0 phr de C₆₀:

Ingrediente, phr	Tensão (módulo) a 25%, MPa	Tensão de ruptura, MPa	Alongamento de ruptura, %	Resistência ao rasgamento, kN/m
Peróxido				
0.5	0.40	1.75	384	1.15
1.0	0.46	2.50	292	0.66
2.0	0.53	2.28	195	0.45
5.0	0.73	1.68	60	0.18
C₆₀				
2.0	0.92	6.88	200	1.53

Fulerenos, C₆₀

- O "fulereno" (C₆₀) é uma forma policíclica de carbono, consistindo de 60 átomos de carbono arranjados como um icosaedro truncado composto de 32 faces das quais 12 são pentagonais e 20 são hexagonais ("bola de futebol"). O diâmetro do C₆₀ é cerca de 1 nm e tem apreciável solubilidade em solventes orgânicos.

