

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

GRAZIELLA FERECINI BUENO AMARAL

UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS À BASE DE SBR  
CARREGADOS COM BARITA EM AVENTAIS ISOLANTES DE RAIOS X

São Paulo

2010

GRAZIELLA FERECINI BUENO AMARAL

UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS À BASE DE SBR  
CARREGADOS COM BARITA EM AVENTAIS ISOLANTES DE RAIOS X

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Profissional de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção de título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF<sup>a</sup>.DR<sup>a</sup>. LEILA FIGUEIREDO DE MIRANDA

São Paulo

2010

A485u Amaral, Graziella Ferecini Bueno.

Utilização de compostos elastoméricos à base de SBR carregados com barita em aventais isolantes de raios X / Graziella Ferecini Bueno Amaral – 2010.

127 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) –  
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2010.

Bibliografia: f. 123-127.

1. Barita. 2. Barreira de raios X. 3. Compósitos elastoméricos. 4. SBR (Estireno-Butadieno). I. Título.

CDD 620.194

GRAZIELLA FERECINI BUENO AMARAL

UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS À BASE DE SBR  
CARREGADOS COM BARITA EM AVENTAIS ISOLANTES DE RAIOS X

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção de título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

Aprovado em \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2010

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Leila Figueiredo de Miranda – Orientadora

Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof. Dr. Antonio Hortêncio Munhoz Júnior

Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

Universidade de São Paulo

Ao meu marido Paulo, por acreditar e compreender. Aos meus pais Luiz e Neide, pela vida e dedicação. Aos meus irmãos Marcelo e Júlio César, pelo carinho e amizade.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela existência e pela proteção eterna e incondicional.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Figueiredo de Miranda, pelo exemplo profissional, apoio, confiança, formação e pelas oportunidades de crescimentos profissional e pessoal, além da orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Antonio Hortêncio Munhoz Júnior, coordenador do Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais, pelas facilidades e recursos oferecidos, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Aos professores que compuseram a banca examinadora (Dr<sup>a</sup>. Leila Figueiredo de Miranda, Dr. Antonio Hortêncio Munhoz Júnior e Dr. Samuel Marcio Toffoli) pelas sugestões apresentadas durante a apresentação de qualificação e que foram tão construtivas para defesa desta dissertação.

Ao mack pesquisa pelo apoio financeiro.

Aos técnicos e estagiários do laboratório de Engenharia de Materiais, pelas valiosas sugestões, pelo apoio e contribuição durante a execução deste trabalho e pela amizade, incentivo e companheirismo em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade Silva do Centro de Tecnologia de Radiação da Universidade de São Paulo que proporcionou o ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

Aos srs. Carlos Antônio de Moraes e José dos Santos Jorge Pereira do laboratório de espectrometria de fluorescência de raios X localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN da Universidade Federal de Minas Gerais que proporcionaram o ensaio de fluorescência de raio X.

Ao sr. Leonardo Severo do Instituto de Eletrotécnica e Energia da Universidade de São Paulo que proporcionou o ensaio de caracterização de materiais atenuadores ao raio X.

A minha família que sempre me apoiou nas horas difíceis e confiou em meu potencial, pela compreensão, estímulo e carinho em todos os momentos.

A todos, que mesmo indiretamente, participaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando, porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.”

Luiz Fernando Veríssimo

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades físico-mecânicas de elastômeros a base de borracha de estireno-butadieno (SBR) com a adição de barita, para aplicação destes compostos na proteção de blindagem contra a radiação X, para a substituição de aventais a base de elastômeros carregados com chumbo em condições ergonômicas e economicamente vantajosas. Foram estudados compostos elastoméricos com diferentes concentrações de barita [50, 75, 100, 125 e 150 phr (partes por cem de borracha)]. Entre as propriedades estudadas destacam-se: resistência à tração, módulo sob tração, resistência ao rasgo, deformação permanente à compressão, dureza, absorção de fluido, resiliência, medida de reologia, análise morfológica e caracterização de materiais atenuadores à radiação X. Os resultados mostraram que todas as composições apresentam uma boa dispersão da carga na matriz. Observou-se que com o aumento da concentração de barita há um aumento na dureza além de não causar alteração significativa na resistência à tração, na elasticidade, bem como na resistência ao rasgamento do material.

Palavras-chave: Barita. Barreira de raios X. Compósitos elastoméricos. SBR.



## **ABSTRACT**

In this study it was studied the physical-mechanical properties of elastomers based on styrene-butadiene rubber (SBR) with the addition of barite, for application of these compounds in protecting in the shielding against radiation X, for the substitution of aprons form based on elastomer filled with lead in ergonomic and economically advantageous conditions. Elastomeric compounds were studied with different barite concentrations [50, 75, 100, 125 and 150 phr (parts for hundred of rubber)]. The studied properties were: tensile strength, tensile modulus, tear strength, permanent deformation in compression, hardness, absorption of fluid, resilience, measure of rheology, morphological analysis and characterization of attenuating materials to radiation X. Results showed that all compositions exhibit good dispersion of the filler in the matrix. It was observed that with the increase barite concentration there is an increase in hardness beyond not causing significant alteration in the tensile strength, in the elasticity, as well as in the resistance to the tearing of the material.

Keywords: Barite. Elastomeric composites. SBR. X-ray shield.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Desenho 1</b>	Representação esquemática de uma única molécula de cadeia de polímero que possui numerosas contorções e espirais aleatórias, produzidas por rotações das ligações entre os átomos que compõe a cadeia.....	24
<b>Desenho 2</b>	Cadeia polimérica linear.....	24
<b>Desenho 3</b>	Cadeia polimérica ramificada.....	25
<b>Desenho 4</b>	Cadeia polimérica reticulada.....	25
<b>Desenho 5</b>	Interação de reticulados e cadeias lineares poliméricas com solventes.....	27
<b>Quadro 1</b>	Elastômeros genéricos (borracha).....	28
<b>Gráfico 1</b>	O comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B), e altamente elásticos (curva C).....	29
<b>Desenho 6</b>	Representação esquemática de moléculas de cadeias com ligações cruzadas (a) em um estado sem tensões e (b) durante a deformação elástica em resposta a aplicação de uma tensão de tração.....	30
<b>Esquema 1</b>	Esquema da molécula elastomérica antes e após ter sido submetida à tensão externa.....	31
<b>Esquema 2</b>	Esquema de um elastômero sem pontos fixos e com a introdução de pontos fixos, antes e após a vulcanização.....	32
<b>Esquema 3</b>	Representação esquemática das ligações cruzadas formadas após a cura da borracha natural, usando o enxofre como agente de cura.....	33
<b>Esquema 4</b>	Tipos de ligações formadas durante a reticulação do elastômero usando enxofre como agente de cura.....	36
<b>Esquema 5</b>	Reticulações e estruturas cíclicas que ocorrem na vulcanização de borrachas insaturadas com enxofre.....	38
<b>Quadro 2</b>	Aceleradores do tipo guanidina.....	39
<b>Quadro 3</b>	Aceleradores do tipo ditiocarbamato e sulfetos de tiuram.....	41
<b>Quadro 4</b>	Aceleradores do tipo tiazol e sulfenamida.....	41
<b>Quadro 5</b>	Resumo da evolução dos aceleradores ao longo do tempo.....	42
<b>Quadro 6</b>	Rota geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre.....	44
<b>Desenho 7</b>	Etapas do processamento da borracha natural.....	45
<b>Esquema 6</b>	Unidade estrutural de repetição da borracha natural.....	46
<b>Esquema 7</b>	Unidade estrutural de repetição da “gutta-percha”.....	46
<b>Gráfico 2</b>	Curvas tensão deformação para a borracha natural vulcanizada e sem vulcanização.....	47
<b>Esquema 8</b>	Obtenção da buna-S (SBR) do estireno e do 1,3-butadieno.....	48

<b>Quadro 7</b>	Características ideais das cargas em função dos requisitos dos compósitos.....	52
<b>Desenho 8</b>	Modelo da estrutura da barita.....	55
<b>Desenho 9</b>	Modelo utilizado para representar o átomo.....	60
<b>Desenho 10</b>	Desenho utilizado para representar o núcleo do átomo.....	61
<b>Desenho 11</b>	Esquema referente às forças nucleares.....	61
<b>Desenho 12</b>	Esquema do efeito fotoelétrico.....	64
<b>Desenho 13</b>	Esquema do espalhamento Compton.....	66
<b>Desenho 14</b>	Esquema da produção de pares.....	67
<b>Fotografia 1</b>	Barita cominuída utilizada no trabalho.....	72
<b>Fotografia 2</b>	Calandra Mecanoplast usada na obtenção das amostras.....	73
<b>Fotografia 3</b>	Prensa térmica JUNDIAÍ.....	74
<b>Fotografia 4</b>	Picnômetro utilizado no ensaio de determinação da densidade da barita.....	76
<b>Desenho 15</b>	Peneiras utilizadas em análise granulométrica.....	80
<b>Fotografia 5</b>	Espectrômetro sistema KeveX utilizado na espectrometria por fluorescência de raios X.....	82
<b>Desenho 16</b>	Esquema da cavidade de testes do reômetro. A) Tipo ODR; b) Tipo MDR.....	83
<b>Gráfico 3</b>	Gráfico do torque em função do tempo.....	84
<b>Fotografia 6</b>	Equipamento de ensaio universal Q-Test 65.....	85
<b>Fotografia 7</b>	Prensa utilizada no ensaio de deformação permanente sob compressão.....	87
<b>Gráfico 4</b>	Ensaio de reometria.....	96
<b>Gráfico 5</b>	Tensão de ruptura sob tração.....	97
<b>Gráfico 6</b>	Alongamento na ruptura sob tração.....	98
<b>Gráfico 7</b>	Tensão média de rasgamento.....	99
<b>Gráfico 8</b>	Deformação permanente à compressão das amostras de elastômeros vulcanizados ( <i>Compression set</i> ).....	101
<b>Gráfico 9</b>	Dureza Shore A das amostras.....	102
<b>Gráfico 10</b>	Resiliência – percentual da energia recuperada.....	103
<b>Gráfico 11</b>	Imersão em fluido – percentual da variação média de massa.....	105
<b>Gráfico 12</b>	Análise dinâmico-mecânico referente à amostra sem barita (composto 1).....	106
<b>Gráfico 13</b>	Análise dinâmico-mecânico referente à amostra com 50phr barita (composto 2).....	106
<b>Gráfico 14</b>	Análise dinâmico-mecânico referente à amostra com 75phr barita (composto 3).....	107

<b>Gráfico 15</b>	Análise dinâmico-mecânico referente à amostra com 100phr barita (composto 4).....	107
<b>Gráfico 16</b>	Análise dinâmico-mecânico referente à amostra com 125phr barita (composto 5).....	108
<b>Gráfico 17</b>	Análise dinâmico-mecânico referente à amostra com 150phr barita (composto 6).....	108
<b>Micrografia 1</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 50x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	110
<b>Micrografia 2</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 100x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	110
<b>Micrografia 3</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 200x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	110
<b>Micrografia 4</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 500x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	111
<b>Micrografia 5</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 1000x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	111
<b>Micrografia 6</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 50x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	111
<b>Micrografia 7</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 100x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	112
<b>Micrografia 8</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 200x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	112
<b>Micrografia 9</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 500x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	112
<b>Micrografia 10</b>	Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 1000x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.....	113
<b>Micrografia 11</b>	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR sem adição de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.....	114
<b>Micrografia 12</b>	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 50phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.....	115
<b>Micrografia 13</b>	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 75phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C)	

		13
	1000x e (D) 4000x.....	116
<b>Micrografia 14</b>	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.....	117
<b>Micrografia 15</b>	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.....	118
<b>Micrografia 16</b>	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 150phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.....	119
<b>Gráfico 18</b>	Ensaio de materiais para radioproteção.....	120

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Propriedades dos vulcanizados.....	37
<b>Tabela 2</b>	Participação no mercado europeu de compósitos poliméricos de matriz termoplásticas, conforme o campo de aplicação.....	53
<b>Tabela 3</b>	Distribuição das reservas medidas brasileiras de barita.....	57
<b>Tabela 4</b>	Especificação do SBR 1502.....	69
<b>Tabela 5</b>	Características do ácido esteárico utilizado.....	70
<b>Tabela 6</b>	Características do óxido de zinco (ZnO) utilizado.....	70
<b>Tabela 7</b>	Composições dos compostos obtidos.....	74
<b>Tabela 8</b>	Equipamentos e instrumentos utilizados no ensaio de atenuação de raio X	91
<b>Tabela 9</b>	Condições de medição.....	92
<b>Tabela 10</b>	Equivalência em chumbo referente a alguns procedimentos.....	93
<b>Tabela 11</b>	Resultados obtidos através do ensaio do picnômetro.....	94
<b>Tabela 12</b>	Resultados obtidos através do método de estufa.....	94
<b>Tabela 13</b>	Composição granulométrica de agregado miúdo.....	95
<b>Tabela 14</b>	Resultado obtido através da fluorescência de raio X.....	95
<b>Tabela 15</b>	Resultados obtidos através do ensaio de tração – Tensão máxima de ruptura.....	97
<b>Tabela 16</b>	Resultados obtidos através do ensaio de tração – Alongamento na ruptura.....	97
<b>Tabela 17</b>	Resultados obtidos através do ensaio de rasgamento.....	98
<b>Tabela 18</b>	Resultados obtidos através do ensaio de deformação permanente sob compressão.....	100
<b>Tabela 19</b>	Resultados obtidos através do ensaio de Dureza Shore A.....	102
<b>Tabela 20</b>	Resultados obtidos através do ensaio de resiliência.....	103
<b>Tabela 21</b>	Resultados obtidos através do ensaio de imersão em fluido.....	104
<b>Tabela 22</b>	Resultados obtidos através do ensaio de DMA.....	109
<b>Tabela 23</b>	Resultados obtidos através do ensaio de materiais para radioproteção segundo ABNT NBR/IEC 61331.....	120

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	20
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	20
1.3	JUSTIFICATIVA.....	20
1.4	METODOLOGIA.....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>22</b>
2.1	HISTÓRICO.....	22
2.2	POLÍMEROS.....	23
2.3	ELASTÔMEROS.....	28
<b>2.3.1</b>	<b>Cura ou vulcanização da borracha.....</b>	<b>32</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Mecanismo de vulcanização com enxofre.....</b>	<b>35</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Aceleradores.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Ativadores e retardadores.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.5</b>	<b>Mecanismo da vulcanização com doadores de enxofre.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3.6</b>	<b>Processo de vulcanização.....</b>	<b>43</b>
2.4	BORRACHA NATURAL – NR.....	45
2.5	BORRACHA SINTÉTICA.....	47
<b>2.5.1</b>	<b>Borracha de estireno-butadieno – SBR.....</b>	<b>48</b>
2.6	CARGAS.....	51
<b>2.6.1</b>	<b>Compósitos poliméricos.....</b>	<b>53</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Barita.....</b>	<b>55</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Chumbo.....</b>	<b>58</b>
2.7	RADIAÇÕES X.....	60
<b>2.7.1</b>	<b>Produção de raios X.....</b>	<b>62</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Interação dos raios X com a matéria.....</b>	<b>62</b>
<b>2.7.3</b>	<b>Efeito fotoelétrico.....</b>	<b>64</b>
<b>2.7.4</b>	<b>Espalhamento Compton.....</b>	<b>65</b>
<b>2.7.5</b>	<b>Produção de pares.....</b>	<b>66</b>
<b>2.7.6</b>	<b>Efeitos biológicos da radiação.....</b>	<b>67</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>69</b>
3.1	MATERIAIS.....	69
<b>3.1.1</b>	<b>SBR – Borracha estireno-butadieno.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Ácido esteárico.....</b>	<b>69</b>

3.1.3	<b>Óxido de zinco.....</b>	<b>70</b>
3.1.4	<b>MBTS.....</b>	<b>70</b>
3.1.5	<b>TMTD.....</b>	<b>71</b>
3.1.6	<b>Enxofre.....</b>	<b>71</b>
3.1.7	<b>Barita.....</b>	<b>71</b>
3.1.8	<b>Óleo ASTM #3.....</b>	<b>72</b>
3.2	<b>MÉTODO.....</b>	<b>72</b>
3.2.1	<b>Amostras.....</b>	<b>72</b>
3.2.2	<b>Preparação das amostras.....</b>	<b>72</b>
3.2.3	<b>Caracterização dos materiais utilizados e dos compostos obtidos.....</b>	<b>74</b>
3.2.3.1	Densidade relativa.....	75
3.2.3.2	% umidade.....	77
3.2.3.3	Análise granulométrica.....	78
3.2.3.4	Espectrometria por fluorescência de raios X - XRF.....	81
3.2.3.5	Reometria.....	82
3.2.3.6	Resistência à tração.....	85
3.2.4.7	Resistência ao rasgamento.....	86
3.2.3.8	Deformação permanente sob compressão ( <i>compression set</i> ).....	86
3.2.3.9	Dureza.....	87
3.2.3.10	Resiliência.....	88
3.2.3.11	Imersão em fluido.....	88
3.2.3.12	Análise dinâmico-mecânica – DMA.....	89
3.2.3.13	Microscopia óptica.....	89
3.2.3.14	Microscopia eletrônica de varredura.....	90
3.2.3.15	Caracterização de materiais atenuadores ao raio X.....	91
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>94</b>
4.1	DENSIDADE RELATIVA.....	94
4.2	% UMIDADE.....	94
4.3	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	95
4.4	ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	95
4.5	REOMETRIA.....	96
4.6	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	96
4.7	RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO.....	98
4.8	DEFORMAÇÃO PERMANENTE SOB COMPRESSÃO (COMPRESSION SET).....	99



4.9	DUREZA.....	101
4.10	RESILIÊNCIA.....	102
4,11	IMERSÃOEM FLUIDO.....	103
4,12	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA – DMA.....	105
4.13	MICROSCOPIA ÓTICA.....	109
4,14	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	113
4.15	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ATENUADORES AO RAIOS X.....	120
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>122</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Descoberta há cerca de 115 anos, a radiação X continua a trazer grandes benefícios à humanidade. Entretanto, sabe-se da ação lesiva da radiação X sobre o tecido vivo, sendo conhecido também que baixas doses de radiação levam a um retardo no processo de reparação tecidual (BÓSCOLO et al, 2000).

Atualmente um grande número de equipamentos utilizados na medicina de diagnóstico emite raios X. Tanto os pacientes a serem diagnosticados quanto os profissionais da área médica que operam estes aparelhos necessitam de proteção para que não haja contaminação (MIRANDA et al, 2006). Para tanto, atualmente, esta proteção é obtida por meio de aventais fabricados à base de elastômeros carregados com chumbo, que são muito pesados e caros, os quais não permitem à passagem destes raios. Os aventais contendo chumbo, sobretudo em procedimentos cirúrgicos de longa duração, em virtude do grande peso causam cansaço e desconforto ao usuário. Soma-se a este fato a insalubridade causada pelo chumbo desde a manufatura do composto elastomérico; a degradação do avental que se inicia durante a sua vida útil; bem como a porção proveniente do restante da degradação do avental após o descarte do mesmo.

A borracha, desde o início da sua industrialização, no final do século XIX, tem apresentado uma crescente utilização em produtos que exijam propriedades elastoméricas, pois se torna possível, para cada aplicação, selecionar um elastômero com as propriedades químicas necessárias e, por meio da vulcanização, aditivos e reforços, obter materiais com as propriedades mecânicas adequadas às solicitações do produto final (CALLISTER, 2002).

Desde o início do século passado tem havido um grande avanço tecnológico em relação às propriedades dos elastômeros utilizando aditivos para impedir a sua degradação e melhorar as propriedades das cargas reforçadoras e não reforçadoras, além do desenvolvimento e emprego de novas cargas para estes fins (CALLISTER, 2002).

A crescente utilização de elastômeros carregados com diferentes reforços tornou-se viável, pois para cada aplicação, seleciona-se a resina com propriedades químicas necessárias e, se junta ao tipo de reforço com as propriedades físico-químicas adequadas às solicitações do produto final, compatibilizando o desempenho com o custo. Devido a estes fatos, as investigações no campo de elastômeros reforçados, principalmente do SBR e das borrachas nitrílicas, têm despertado especial interesse e crescem a cada ano. Atualmente tanto as cargas sintéticas como as naturais são comercializadas com diferentes granulometrias, conferindo ao composto obtido as propriedades desejadas (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

A ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação de polímeros já existentes. Neste último caso, tem-se como exemplo de copolímeros, as misturas poliméricas (blendas), os compósitos e, principalmente, os aditivos (RABELLO, 2000).

Pode-se dizer que todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja quando da síntese, durante o processamento ou em etapa anterior (etapa de mistura). Os mais comumente utilizados são: plastificantes, estabilizantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama e modificadores de impacto (RABELLO, 2000).

A função da carga é mudar as propriedades físico-químicas dos materiais elastoméricos ou diminuir o seu custo. As cargas reforçadoras têm a função de melhorar o desempenho mecânico, enquanto as não reforçadoras diminuem o custo.

Um aspecto de fundamental importância é a concepção da carga como componente de um material conjugado e não como um simples aditivo do polímero. Neste caso refere-se a compósito polimérico, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas, reforçantes ou não (RABELLO, 2000).

As cargas naturais têm despertado grande interesse de cientistas e tecnólogos, principalmente, devido à facilidade de obtenção e por serem materiais que não promovem a degradação do meio ambiente após o seu descarte. Entre as cargas naturais, destaca-se a barita que é um mineral composto, principalmente, de sulfato de bário cominuído e selecionado ( $\text{BaSO}_4$ ).

A elevada densidade da barita determina o seu uso em fluidos de perfuração de petróleo e gás e carga para diversos produtos. A barita é relativamente inerte, tem alvura elevada, e apresenta baixa absorção de óleo. Essas propriedades ampliam bastante o seu uso como carga, pigmento e extensor. A considerável capacidade que possui em absorver raios X e gama possibilita também o seu uso na área médica, em exames de raios X do sistema digestivo, na fabricação de cimentos especiais usados em containers para armazenagem de material radioativo e na fabricação de protetores contra radiações de monitores de computador e tubos de televisão. A relação de usos da barita inclui ainda a indústria têxtil, a fabricação de papel, plásticos, borracha, tintas, vidro, cerâmica, asfalto e em sistemas de freio e embreagem de carros e caminhões, entre outros (BALTAR; LUZ, 2003).

Este trabalho se propôs a estudar e caracterizar compostos elastoméricos à base

de SBR com a adição de barita, que é uma carga em forma de pó, abrindo caminho para aplicação destes compostos na proteção e blindagem contra a radiação X, na forma de aventais, vindo substituir aventais à base de elastômeros carregados com chumbo.

A importância deste projeto está no aspecto inovador da pesquisa que engloba o estudo do produto final com a produção do composto com uma aplicação definida. Além do aspecto social do estudo destes produtos para sistemas menos insalubres, mais ergonômicos e mais econômicos a serem utilizados em aventais destinados a pacientes e profissionais da área da saúde pública onde procedimentos com equipamentos emissores de raios X são utilizados e, portanto, exigem proteção e blindagem contra este tipo de emissão.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudo da obtenção e caracterização de compostos elastoméricos para serem empregados na fabricação de aventais isolantes de raios X.

### 1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Estudo da obtenção e caracterização de compostos elastoméricos à base de SBR carregados com barita abrindo caminho para aplicação destes compostos na proteção e blindagem contra radiação X na forma de aventais, vindo substituir aventais à base de elastômeros carregados com chumbo.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

No final do século XIX, com a utilização das radiações X em benefício da humanidade, logo seus efeitos na saúde humana tornaram-se evidentes. Ao longo da história, estes efeitos foram identificados e descritos, principalmente, a partir de situações nas quais o homem encontrava-se exposto de forma aguda (uso médico).

Atualmente, a proteção necessária aos pacientes e aos profissionais expostos a estes raios é obtida por meio de aventais fabricados à base de elastômeros carregados com chumbo.

O chumbo é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, considerado como um elemento que possui efeitos tóxicos sobre os homens e animais, e sem nenhuma função fisiológica no organismo.

No meio industrial uma atenção especial vem sendo dada aos impactos gerados pela utilização de metais potencialmente tóxicos. Essas espécies, quando lançadas no meio ambiente sem tratamento adequado, podem contaminar o solo, o subsolo e os lençóis freáticos. A poluição causada por estes elementos afeta diretamente o homem, uma vez que estamos sujeitos a consumir água e alimentos contaminados, o que pode causar sérios problemas à saúde. Atualmente, um dos grandes desafios colocados para a comunidade científica é encontrar uma solução ou um equacionamento minimamente satisfatório para os graves prejuízos ambientais decorrentes do descarte de artefatos em que são utilizados estes materiais potencialmente tóxicos (CHANDRA, 1998).

A barita, atualmente, é utilizada em concreto e/ou argamassa sendo o material de substituição mais eficaz para os lençóis e placas de chumbo, em salas de radiologia, radioterapia, consultórios dentários e médicos, salas de espectrografias, bem como em todos os ambientes onde se exige o isolamento contra radiações. A barita, inclusive é utilizada na construção de depósitos de lixo atômico de origem industrial e/ou hospitalar, ainda que em áreas especiais de armazenamento dos mesmos.

#### 1.4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi realizado um levantamento bibliográfico através de consultas em livros, periódicos, anais de congressos e sites especializados da internet.

No desenvolvimento da parte experimental foram produzidos e caracterizados mecânica e morfológicamente compostos elastoméricos à base de SBR carregados com barita obtidos através da mistura de seus componentes em calandra. Os compostos moldados na forma de mantas e batoques foram curados em prensa térmica e submetidos a ensaios de rasgamento, tração, resiliência, dureza, imersão em fluidos e *compression set*.

Os compósitos obtidos foram caracterizados morfológicamente por meio microscopia óptica e posteriormente por microscopia eletrônica de varredura e blindagem contra raios X. Além dos ensaios de densidade, % umidade, granulometria e espectrometria por fluorescência de raios X que foram realizados na análise da barita utilizada.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Borracha é um termo utilizado de uma forma corrente para designar um vasto conjunto de materiais que abrange desde produtos naturais até produtos manufaturados. Na sua origem o termo designava somente o produto natural, mas com o aparecimento de produtos sintéticos substitutos da borracha natural, esta palavra passou a ser utilizada também na designação destes produtos artificiais. O mais correto é utilizar a designação “elastômero”.

Define-se como elastômero um material com comportamento semelhante à borracha, ou seja, baixa fluência plástica, grande extensibilidade e capacidade de recuperar rapidamente a forma original após estar sujeito a grandes deformações. Os elastômeros são polímeros, isto é, materiais compostos por grandes cadeias moleculares (macro-moléculas).

### 2.1 HISTÓRICO

A borracha é um material de origem vegetal, dotado de propriedades elásticas excepcionais. Sua tecnologia envolve o conhecimento de muitos materiais, processos, equipamentos e exigências de mercado.

A borracha já era conhecida dos índios antes do descobrimento da América. Em 1525, P. d'Anghieria relatou ter visto os índios mexicanos jogarem com bolas elásticas. Charles de La Condamine foi o primeiro a fazer um estudo científico sobre a borracha, que ele conheceu durante viagem ao Peru, em 1735. Um engenheiro francês, Fresnau, que La Condamine havia encontrado na Guiana, estudara a borracha no local e concluiu que esta não era senão "uma espécie de óleo resinoso condensado".

O primeiro emprego da borracha foi como apagador. Foi Magellan, descendente de célebre navegador, quem propôs este uso. Priestley, na Inglaterra, difundiu-o e a borracha recebeu em inglês o nome de "India Rubber", que significa "Raspador da Índia". A palavra borracha teve sua origem numa das primeiras aplicações úteis deste produto, dada pelos portugueses, quando foi utilizada para a fabricação de botijas, em substituição às chamadas borrachas de couro que os portugueses usavam no transporte de vinhos.

Por longo tempo, a borracha foi pouco usada, pois só se sabia dissolvê-la no éter. A evolução da borracha veio com a descoberta da vulcanização em 1841, por Goodyear. Pela vulcanização, a borracha torna-se elástica (adição de enxofre). Em 1851, Morey descobre o endurecimento sob a forma de ebonite (PETRUCCI, 1998).

Em seguida o produto foi melhorado pelos aceleradores de vulcanização. Em

1921, Moureau e Dufoause descobrem os antioxidantes, que irão dar resistência ao envelhecimento. As borrachas artificiais aparecem mais tarde. Em 1931, aparece o Neoprene na América do Norte e em 1936 a Buna na Alemanha. As plantas que fornecem a borracha são numerosas, apesar de que o produto tem sempre a mesma composição. As principais são: moráceas do México, do sul do Amazonas e das Índias Orientais (ficus elástica de origem asiática) e euforbiáceas; a mais importante é a Hévea Brasiliensis, originária do Brasil (PETRUCCI, 1998).

Atualmente utiliza-se o termo elastômero, com as variações próprias de cada idioma, para designar os materiais naturais ou sintéticos que apresentam como característica notável a elasticidade (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

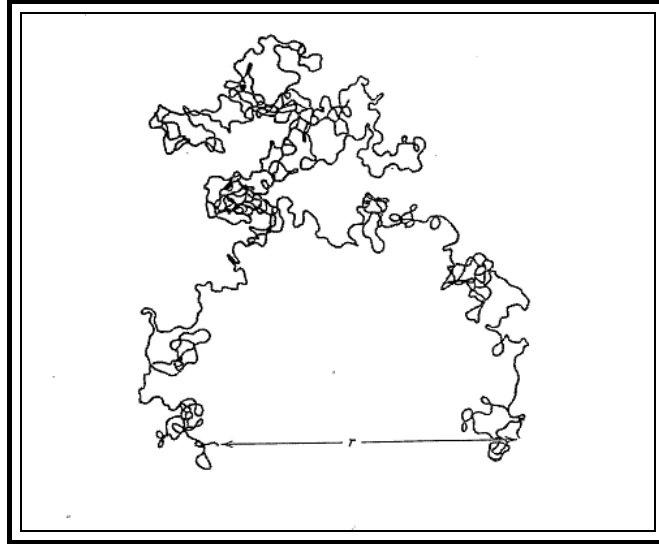
## 2.2 POLÍMEROS

Desde a Revolução Industrial, quando as pessoas passaram a usar metais, a natureza usa polímeros. Quase todos os sistemas biológicos são compósitos de polímeros que não somente desempenham funções mecânicas (como madeira, osso cartilagem, couro), mas também contêm e regulam reações químicas (folhas, veias, células). As pessoas usam esses polímeros naturais, é claro, e os têm usando há milhares de anos. Mais foi somente no último século que se iniciou a sintetização dos polímeros.

Esforços anteriores (baquelite, celulóide, plásticos de aldeído fórmico [formaldeído]) eram flácidos e não muito resistentes; a rigidez (para uma dada seção) é muito menor do que a do metal e, a propósito, também do que a da madeira e a do osso, ainda é uma característica dos polímeros sintéticos mais simples. As pessoas também aprenderam como fazer compósitos: as indústrias que fabricam polímeros de alto desempenho reforçados com fibra de vidro, de carbono ou de Kevlar gozam de uma taxa de crescimento mais alta (mais de 10% ao ano) do que praticamente qualquer outro ramo de produção de materiais. Esses novos materiais são rígidos, resistentes e leves. Embora caros, estão encontrando utilização cada vez maior nos setores aeroespacial, de transporte e de artigos esportivos (ASHBY; JONES, 2007).

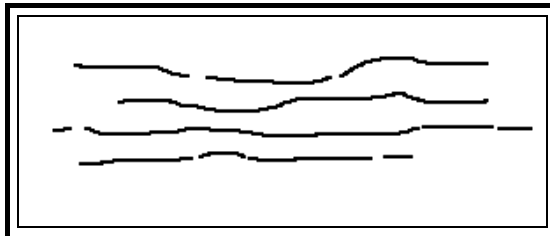
Os polímeros consistem em grande número de cadeias moleculares, onde cada uma dessas cadeias pode se dobrar, espiralar e contorcer da maneira como está mostrado no Desenho 1. Isso leva a um extenso entrelace e emaranhamento das moléculas de cadeias vizinhas, criando uma situação semelhante à de uma linha de pesca que experimentou uma folga entre as engrenagens do carretel de um molinete de pesca. Essas espirais e embaraços moleculares e aleatórios são responsáveis por uma grande quantidade das características que

são importantes para os polímeros, incluindo as grandes extensões elásticas demonstradas pelos materiais como as borrachas (CALLISTER, 2002).



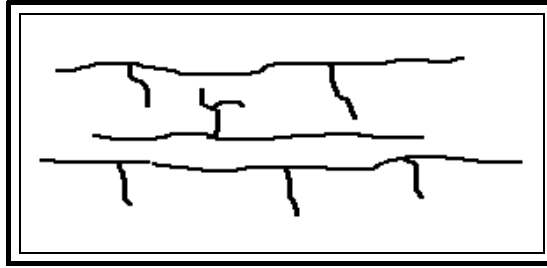
**Desenho 1:** Representação esquemática de uma única molécula de cadeia de polímero que possui numerosas contorções e espirais aleatórias, produzidas por rotações das ligações entre os átomos que compõe a cadeia (CALLISTER, 2002).

As características físicas de um polímero além de depender da sua massa molar e da sua forma, também dependem de diferenças na estrutura das cadeias moleculares. As técnicas modernas de síntese de polímeros permitem um controle considerável sobre várias possibilidades estruturais, incluindo estruturas lineares onde a cadeia do polímero não existe ramificações (Desenho 2), ramificadas ou seja, com pequenas cadeias laterais (Desenho 3), com ligações cruzadas onde as cadeias estão unidas por ligações químicas (Desenho 4), além de várias configurações isoméricas.

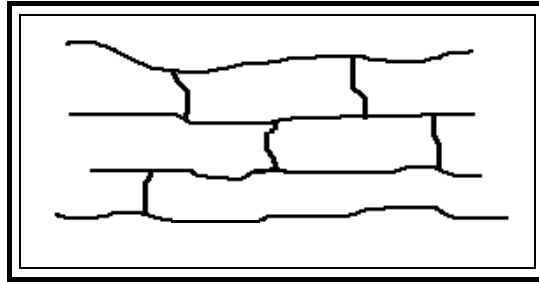


**Desenho 2:** Cadeia polimérica linear.





**Desenho 3:** Cadeia polimérica ramificada.



**Desenho 4:** Cadeia polimérica reticulada.

Dependendo do comportamento, ao serem aquecidos os polímeros podem ser designados em termoplásticos e termorrígidos.

Polímeros termoplásticos são aqueles que podem ser amolecidos, o que permite a deformação desses a partir da aplicação de pressão. Quando resfriados, tais polímeros retomam a sua rigidez inicial. O comportamento desse tipo de polímero viabiliza a produção em larga escala de artefatos através de meios como a extrusão e a moldagem por injeção. Outro importante aspecto desses polímeros é que eles podem ser reciclados a partir de rejeitos e refugos, já que são facilmente remodelados através da aplicação combinada de pressão e temperatura.

São caracterizados por possuir ligações químicas fracas (van der Waals) entre as cadeias que assim podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia. Dessa forma, quando tais materiais são aquecidos, as ligações de van der Waals são quebradas, permitindo que haja uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas umas em relação às outras. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a esses materiais suas características fundamentais de fácil re-processabilidade.

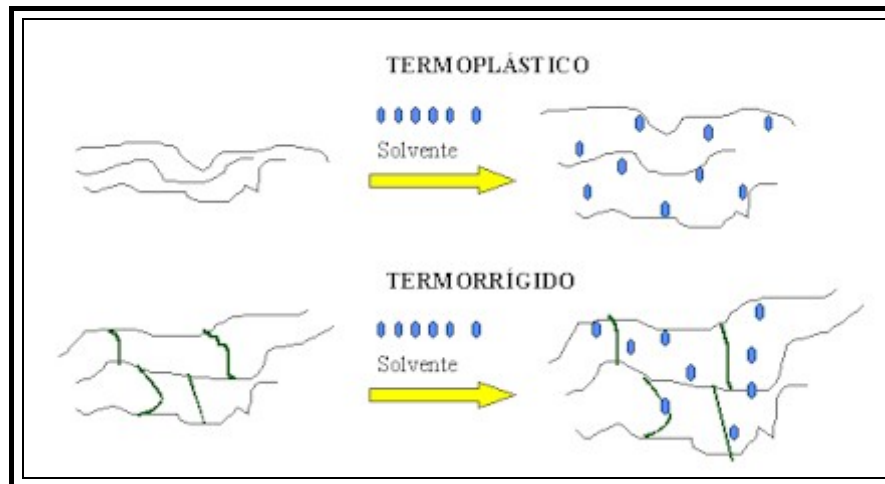
Já os polímeros termorrígidos são aqueles que não amolecem com o aumento da temperatura e por isso, uma vez produzidos, não podem ser re-deformados ou re-processados. Para esse tipo de polímero, uma elevação contínua da temperatura leva à degradação do material (queima) antes que ocorra qualquer alteração mais dramática nas propriedades mecânicas. Sendo assim, tais materiais são de difícil reciclagem e após terem

adquirido sua forma final, apenas etapas de processamento via usinagem são possíveis. As borrachas vulcanizadas são um bom exemplo desse tipo de material.

Apresentam cadeias conectadas entre si por ramificações ou braços compartilhados. Assim, ligações químicas primárias (covalentes) são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que normalmente levam também ao rompimento das ligações constituidoras das cadeias poliméricas (com a conseqüente degradação - queima - do polímero). Assim sendo, percebe-se que o tipo de ligação entre cadeias, nesse caso, é responsável pelo comportamento característico dos termorrígidos de não serem facilmente conformados e reprocessados através apenas da ação conjunta de pressão e temperatura.

O comportamento dos polímeros frente à ação de solventes também pode ser explicado pelo tipo de interação entre cadeias existente. Assim, para polímeros termoplásticos, a solubilização do polímero por um determinado solvente é possível quando as interações entre as moléculas do solvente e as cadeias poliméricas apresentam uma magnitude superior à magnitude de interações entre as cadeias poliméricas. Nesse caso, as moléculas de solvente são capazes de romper as ligações fracas (van der Waals) que unem as cadeias poliméricas e substituí-las por ligações um pouco mais fortes (mas ainda do tipo van der Waals) solvente-polímero. Com a redução do grau de interação entre cadeias do polímero submetido à ação de um solvente efetivo, essas ganham maior liberdade de se moverem umas em relação às outras levando à desintegração e solubilização do material (Desenho 5) (ORÉFICE, 1993).

Já no caso de polímeros termorrígidos, as ligações entre cadeias são primárias, de alta energia e que não são passíveis de rompimento pela ação de solventes. Assim, polímeros termorrígidos são normalmente insolúveis. A introdução de fluidos quimicamente compatíveis com polímeros termorrígidos levam ao chamado “inchamento” desses, já que o fluido se insere entre as cadeias poliméricas sem, no entanto, romper qualquer ligação cruzada. O grau de inchamento do polímero termorrígido é conseqüência do nível de afinidade química entre reticulado e fluido e também da densidade de ligações cruzadas no polímero. Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas apresentam inchamento em menor intensidade (Desenho 5) (ORÉFICE, 1993).



**Desenho 5:** Interação de reticulados e cadeias lineares poliméricas com solventes (ORÉFICE, 1993).

Quanto ao comportamento mecânico os polímeros podem ser classificados em plásticos, fibras e borrachas ou elastômeros.

Os plásticos são materiais adequados à moldagem, contendo como componente principal um polímero orgânico sintético (resina sintética), e se caracterizam porque embora sólidos a temperatura ambiente em seu estado final, em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados, por ação conjunta ou isolada de calor, pressão ou catalisador (MANO, 2001).

Os polímeros em fibra são capazes de ser estirados na forma de longos filamentos que possuem uma relação comprimento-diâmetro de pelo menos 100:1. A maioria dos polímeros em fibra comerciais é utilizada na indústria têxtil, sendo tecidos ou costurados para formar panos ou tecidos. Quando em uso, as fibras podem estar sujeitas a uma variedade de deformações mecânicas, como por exemplo, ao estiramento, a torções, a cisalhamento e à abrasão. Consequentemente, elas devem possuir um limite de resistência à tração elevado (ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente ampla) e um módulo de elasticidade também elevado, além de serem resistentes à abrasão. Essas propriedades são controladas pela química das cadeias dos polímeros e também pelo processo de estiramento das fibras (CALLISTER, 2002).

Os elastômeros ou borrachas são materiais poliméricos de origem natural ou sintética que, após sofrerem deformação sob a ação de uma força, retornam a sua forma original quando essa força é removida.

Os novos polímeros são tão interessantes quanto os novos compósitos. Por cristalização, ou por ligações cruzadas, ou por orientação de cadeias, estão sendo feitos novos polímeros tão rígidos quanto o alumínio e que rapidamente entrarão em franca produção. Os novos métodos de processamento podem conferir resistência ao calor, bem como à

deformação mecânica, abrindo novas áreas de aplicação para polímeros que já penetraram com força em um mercado que costumava ser dominado por metais (ASHBY; JONES, 2007).

Mas é um erro achar que componentes de metal podem ser simplesmente substituídos por materiais mais novos sem repensar o projeto. Polímeros são menos rígidos, menos fortes e menos tenazes do que a maioria dos metais; portanto, o novo comportamento requer a elaboração cuidadosa de um novo projeto. É verdade que os compósitos são rígidos e fortes. Mas costumam ser muito anisotrópicos e, como são ligados por polímeros, suas propriedades podem ser radicalmente alteradas com uma pequena mudança na temperatura. Para elaborar um projeto adequado com polímeros, é preciso entender bem suas propriedades e saber de onde eles vêm (ASHBY; JONES, 2007).

### 2.3 ELASTÔMEROS

Elastômeros ou borrachas são polímeros quase lineares com ligações cruzadas ocasionais nas quais, em temperatura ambiente, as ligações já se fundiram. As ligações cruzadas proporcionam a “memória” do material, de modo que ele volta à sua forma original ao ser descarregado. As borrachas comuns são todas baseadas em uma única estrutura com a posição R ocupada por H, CH<sub>3</sub> ou Cl. Elas estão relacionadas no Quadro 1 (ASHBY; JONES, 2007).

<i>ELASTÔMERO</i>	<i>COMPOSIÇÃO</i>	<i>UTILIZAÇÕES</i>
Poliisopreno	$n \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} - \text{CH}=\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{isopreno}} \left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ -\text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{C}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorfo, exceto sob altas tensões</p>	Borracha natural.
Polibutadieno	$n \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{CH} - \text{CH}=\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{1,4\text{-butadieno}} \left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad   \\ -\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}- \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorfo, exceto sob altas tensões</p>	Borracha sintética, pneus para automóveis.
Policloropreno	$n \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{cloropreno}} \left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ -\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorfo, exceto sob altas tensões</p>	Neoprene. Uma borracha resistente a óleo, usada para vedações.

**Quadro 1:** Elastômeros genéricos (borracha) (ASHBY; JONES, 2007).

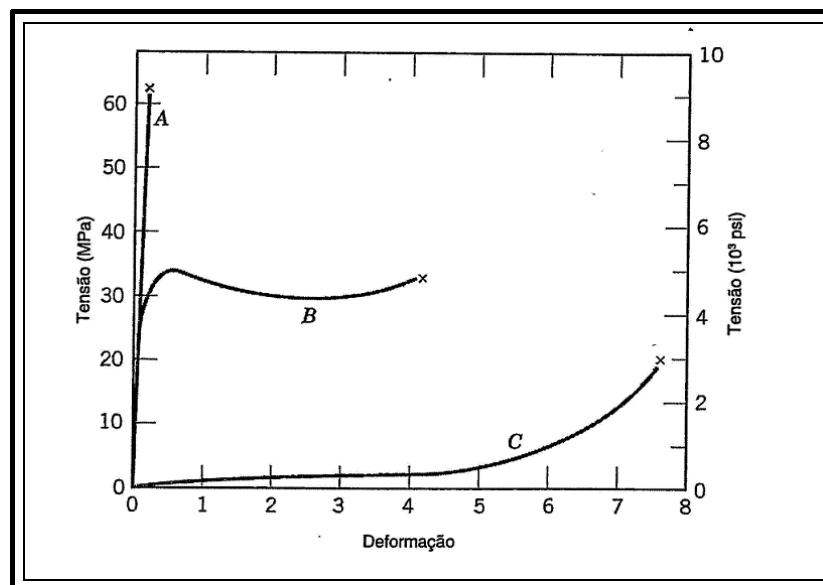
As propriedades dos elastômeros dependem do grau de vulcanização e do fato

de se utilizar ou não qualquer reforço. Por possuir uma combinação excepcional de propriedades desejáveis a borracha natural ainda é utilizada em grande escala.

Para muitas aplicações (por exemplo, em pneus de automóveis), as propriedades mecânicas mesmo das borrachas vulcanizadas não são satisfatórias em termos do limite de resistência à tração, das resistências à abrasão e à ruptura, e da rigidez. Essas características podem ser melhoradas com o uso de aditivos (CALLISTER, 2002).

Uma das propriedades características dos materiais elastoméricos é a sua elasticidade, que se assemelha à de uma borracha. Isto é, eles possuem a habilidade de serem deformados segundo níveis de deformação muito elevados e a seguir retornarem elasticamente, tais como molas, às suas formas originais. Provavelmente, esse comportamento foi primeiro observado na borracha natural; entretanto, os últimos anos trouxeram a síntese de um grande número de elastômeros com uma ampla variedade de propriedades (CALLISTER, 2002).

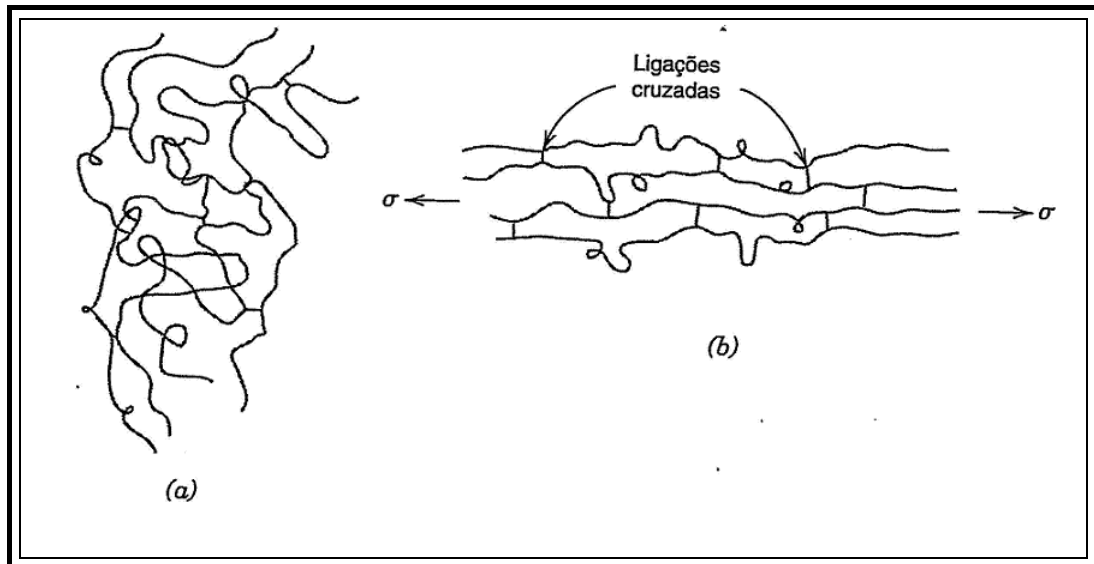
As características de tensão-deformação típicas para os materiais elastoméricos estão mostradas no Gráfico 1, curva C. Seus módulos de elasticidade são muito pequenos e, além do mais, variam em função da deformação, uma vez que a curva tensão-deformação para esses materiais não é linear (CALLISTER, 2002).



**Gráfico 1:** O comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B), e altamente elásticos (curva C) (CALLISTER, 2002).

Em um estado sem tensões, um elastômero será amorfo e composto por cadeias moleculares que se encontram altamente torcidas, dobradas e espiraladas. A deformação elástica, mediante a aplicação de uma carga de tração consiste simplesmente em se desenrolar, destorcer e retificar parcialmente a cadeia, tendo como resultado o alongamento das cadeias

na direção da tensão, um fenômeno que está representado no Desenho 6. Com a liberação da tensão, as cadeias se enrolam novamente, voltando às suas conformações antes da aplicação da tensão, e o objeto macroscópico retorna a sua forma original (CALLISTER, 2002).



**Desenho 6:** Representação esquemática de moléculas de cadeias com ligações cruzadas (a) em um estado sem tensões e (b) durante a deformação elástica em resposta à aplicação de uma tensão de tração (CALLISTER, 2002).

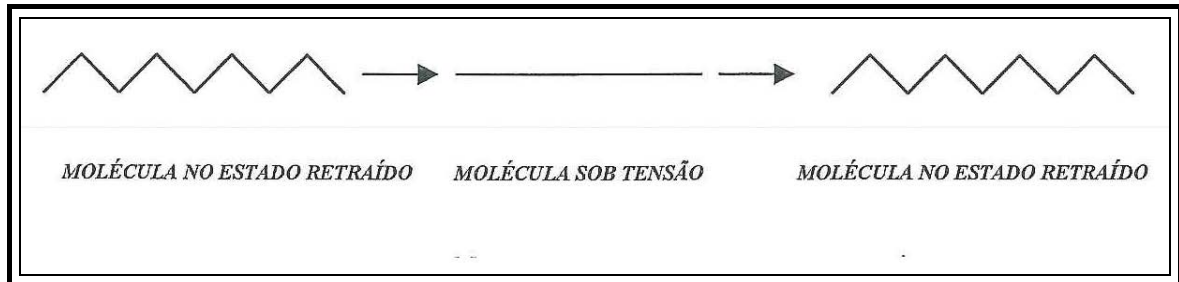
Vários critérios devem ser atendidos para que um polímero seja elastomérico:

- (1) Ele não deve cristalizar com facilidade; os materiais elastoméricos são amorfos, possuindo cadeias moleculares naturalmente espiraladas e dobradas em seu estado sem a aplicação de tensões.
- (2) As rotações das ligações da cadeia devem estar relativamente livres, de modo que as cadeias retorcidas possam responder de imediato à aplicação de uma força.
- (3) Para que os elastômeros experimentem deformações elásticas relativamente grandes, o surgimento de uma deformação plástica deve ser retardado. As ligações cruzadas atuam como pontos de ancoragem entre as cadeias e impedem a ocorrência de deslizamentos entre as cadeias; o papel das ligações cruzadas no processo de deformação está ilustrado no Desenho 6. Em muitos elastômeros, a formação das ligações cruzadas é realizada através de um processo conhecido por vulcanização.
- (4) Finalmente, o elastômero deve estar acima da sua temperatura de transição vítrea. A temperatura mais baixa na qual esse comportamento típico de borracha persiste para muitos dos elastômeros mais comuns encontra-se entre  $-50$  e  $90^{\circ}\text{C}$  ( $-60$  e  $-130^{\circ}\text{F}$ ). Abaixo da sua temperatura de transição vítrea, um elastômero se torna frágil, e o seu comportamento tensão-deformação lembra a curva A no Gráfico 1 (CALLISTER, 2002).

O material elastomérico deforma sob baixas tensões, módulo inicial baixo 15 a 150 psi (0,11 – 1,1 Pa). É necessária uma mobilidade interna grande, o que proporciona a

possibilidade de retrair rapidamente quando cessada a tensão externa, caso contrário as cadeias não voltariam a posição de origem (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

O Esquema 1 apresenta um esquema da molécula elastomérica antes e após ter sido submetida a tensão externa.



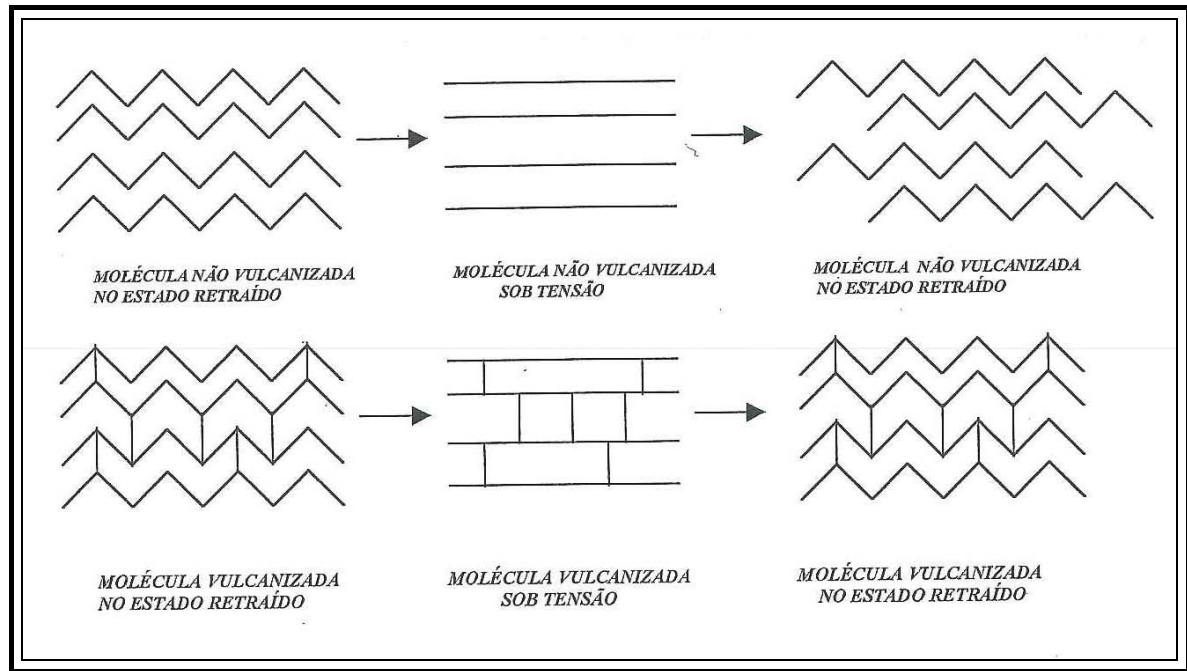
**Esquema 1:** Esquema da molécula elastomérica antes e após ter sido submetida a tensão externa (MACRUM, 1988).

Quando a molécula possui ausência de forças intermoleculares, flexibilidade alta e simetria baixa os elastômeros possuem uma mobilidade interna grande, ou seja, um movimento Browniano rápido.

Os elastômeros sofrem tensão permanente quando a molécula possui somente movimento Browniano interno. Quando esse movimento é rápido e forte o elastômero relaxa e fica na forma estendida mais do que na retraída, é o que ocorre na borracha não vulcanizada.

Para se ter um movimento Browniano externo lento e fraco deve-se introduzir na cadeia ligações suficientemente fortes. As cadeias se movimentam uma ao lado da outra para que não haja fluência apreciável e deformação permanente após ter cessada a tensão. Há necessidade de introduzir pontos fixos bem afastados um do outro (vulcanização), desta forma o material se torna um retículo com pontos fixos ocasionais, altamente deformável sob tensão, mas que volta a forma original uma vez retirada a tensão (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

O Esquema 2 representa esquematicamente um elastômero sem pontos fixos e com a introdução de pontos fixos, antes e após a vulcanização.



**Esquema 2:** Esquema de um elastômero sem pontos fixos e com a introdução de pontos fixos, antes e após a vulcanização (MACRUM, 1988).

A borracha tem por fórmula  $(C_5H_8)_n$ , como produto da polimerização do isopreno. A borracha bruta é elástica e resistente à abrasão (crepe-sola). O material original altera-se rapidamente com a luz e o calor. Ele é mais extensivo que a borracha vulcanizada, mas sua resistência é menor. A borracha bruta é solúvel em numerosos hidrocarbonetos líquidos e solventes clorados. A vulcanização consiste em tratar a borracha por enxofre a quente. Torna-a elástica tanto a frio como a quente (a borracha bruta a frio perde a elasticidade) e também praticamente insolúvel (PETRUCCI, 1998).

Os compostos de borracha são obtidos pela combinação de materiais em proporções adequadas as propriedades desejadas ao produto final, os quais para serem obtidos passam por um processo de mistura, vulcanização e ensaios (BANHART, 1982).

Os compostos de materiais elastoméricos são obtidos adicionando materiais conhecidos para modificar e melhorar as características e propriedades exigidas no produto final. Os estudos nesse campo visam desenvolver diferentes tipos de vulcanização com ou sem enxofre, controlar a velocidade de vulcanização com os ativadores, além da adição de antioxidantes e outros materiais que melhoram o tempo de envelhecimento e aumentam o tempo de vida útil do composto (WINSPEAR, 1968).

Os elastômeros termoplásticos (ETPs) são um tipo de material polimérico que, nas condições ambientes, exibe comportamento elastomérico (ou de borracha), mas que no entanto possui natureza termoplástica. Ao contrário, a maioria dos elastômeros é de natureza

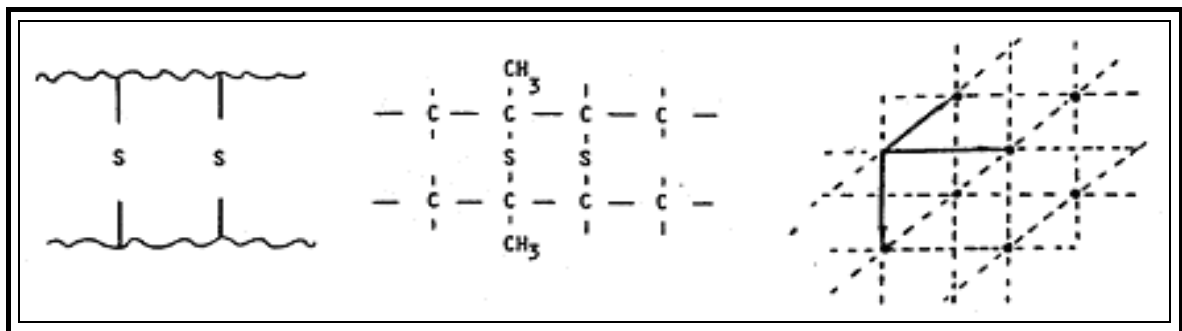


termofixa, uma vez que eles adquirem ligações cruzadas durante o processo de vulcanização (CALLISTER, 2002).

### 2.3.1 Cura ou vulcanização da borracha

Nos compostos com termofixos o processo de formação de uma rede tridimensional por reações químicas é chamado de cura. De um modo geral os compostos são curados por métodos térmicos ou por radiação de alta energia. Um elastômero vulcanizado também seria um exemplo de composto. Um composto elastomérico contém: o elastômero, o agente de vulcanização, o acelerador de vulcanização, a carga de reforço, os estabilizantes, etc. Esta massa é curada ou vulcanizada depois de passar por um processo de mistura (PAOLI, 2008).

O Esquema 3 apresenta, esquematicamente, as ligações cruzadas formadas após a cura da borracha natural, usando o enxofre como agente de cura.



**Esquema 3:** Representação esquemática das ligações cruzadas formadas após a cura da borracha natural, usando o enxofre como agente de cura (CALVI, 1987).

A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento do material em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-lo mais resistente quimicamente. Embora os artefatos de borracha desenvolvidos a partir das formulações de Goodyear e Hancock fossem superiores em muitos aspectos, quando comparados com a borracha não vulcanizada, eles ainda estavam longe do ideal. Grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários (STERN, 1975). Além disso, a reversão, processo pelo qual se produz uma marcante deterioração das propriedades físicas, era um problema sério na época. Os vulcanizados apresentavam coloração intensa, indesejada migração do enxofre para a superfície (afloramento) e exibiam muito pouca resistência ao envelhecimento.

Hoje sabe-se que a rede de ligações cruzadas formada pela vulcanização sem aceleradores ou em presença de aceleradores inorgânicos (em geral óxidos metálicos tais como de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa. Além dos diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação. A vulcanização com enxofre em ausência de aceleradores é, portanto, um processo ineficaz (SHEREVE, 1977).

O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1900. Além de aumentarem a velocidade de vulcanização, esses aditivos trouxeram muitas outras vantagens. O uso de aceleradores permitiu o emprego de temperaturas mais baixas e tempo de cura menores. Conseqüentemente, não houve mais a necessidade de submeter à borracha a condições drásticas e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foi minimizada. Além disso, o nível de enxofre pode ser reduzido e, ainda assim, sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado. O resultado foi a redução do afloramento de enxofre e a maior resistência ao envelhecimento. A possibilidade de reversão também foi reduzida. Vulcanizados transparentes ou coloridos puderam ser preparados. Negro de fumo e outras cargas foram incorporados na mistura para melhorar as propriedades físicas do produto final, sem afetar drasticamente a velocidade da reação de cura. Por fim, a rede de ligações cruzadas derivada da vulcanização em presença de aceleradores orgânicos mostrou ser mais simples e com menos modificações do que a rede produzida somente com o enxofre, daí o processo ser chamado de eficiente (SUBRAMANIAM, 1987).

Para elastômeros insaturados, um sistema típico de vulcanização com enxofre é composto pelo enxofre, um óxido metálico (geralmente óxido de zinco), um ácido graxo (geralmente ácido esteárico), e um ou mais promotores orgânicos. A reação ocorre em uma faixa de temperatura de  $150 \pm 30$  °C. Para elastômeros saturados, a vulcanização é conduzida através de radicais livres gerados por peróxidos, compostos halogenados ou radiação de alta energia (BRABIN, 1994).

Os fatores a serem considerados na seleção dos sistemas de vulcanização devem incluir o tipo de elastômero, o tipo e a quantidade de óxido de zinco e ácido graxo (a eficiência do ácido esteárico como co-ativador na vulcanização deve-se à sua solubilidade no elastômero, peso molecular e ponto de fusão), a velocidade de vulcanização, a resistência requerida à fadiga e às condições de serviço. Frequentemente, misturas de aceleradores são usadas. Tipicamente, um acelerador do tipo benzotiazol é usado juntamente com pequenas

quantidades de um do tipo ditiocarbamato (tiuram) ou amina. O efeito da combinação de dois tipos diferentes de aceleradores é sinérgico, ou seja, um acelerador ativa o outro, e melhores velocidades de formação de ligações cruzadas são obtidas. Misturas de aceleradores do mesmo tipo geram resultados intermediários (CORAN, 1983).

Aumento nas concentrações de enxofre e acelerador gera altas densidades de ligações cruzadas e, portanto, alto módulo de elasticidade, rigidez, dureza, etc. Contudo, com o aumento da razão entre as concentrações acelerador/enxofre, a proporção de ligações monossulfídicas aumenta em composições de borracha. Grandes quantidades de acelerador (com relação ao enxofre) também levam a abundantes grupos pendentes do tipo – Sx – Ac, o qual está ligado nas cadeias de borracha. Por outro lado, altas razões entre as concentrações de enxofre/acelerador geram mais ligações polissulfídicas e mais enxofre combinado com a borracha, na forma de anéis heterocíclicos de seis membros, distribuídos ao longo das cadeias. Além disso, ligações olefínicas duplas conjugadas ao longo da cadeia polimérica também aparecem (MORELL, 1975).

### **2.3.2 Mecanismo da vulcanização com enxofre**

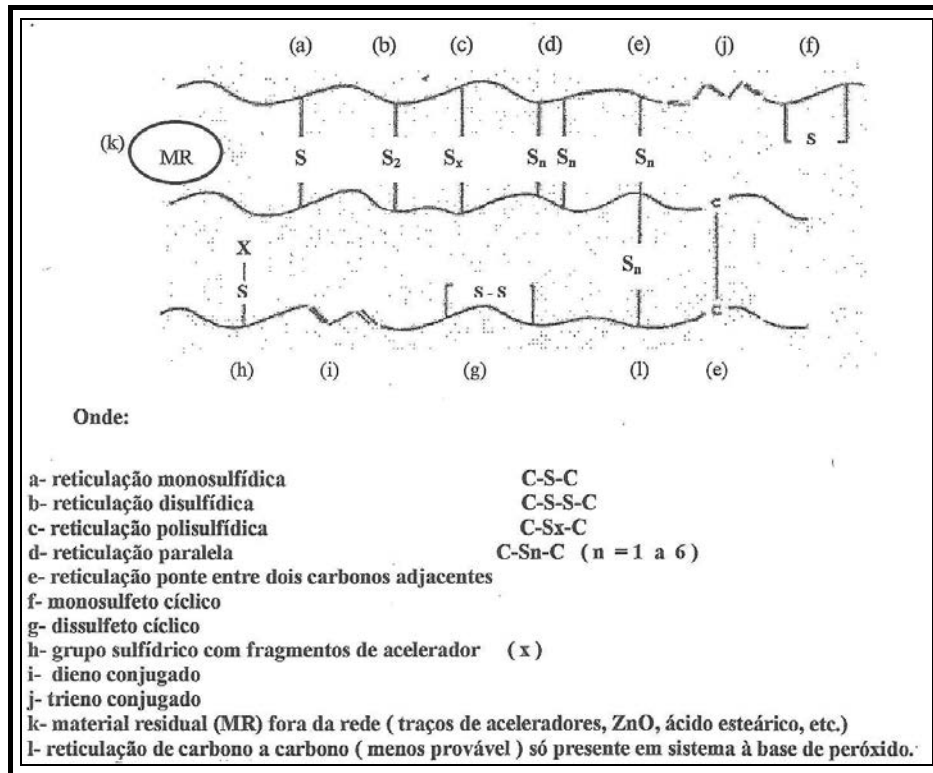
As borrachas insaturadas, com ligações duplas, são geralmente vulcanizadas com enxofre. A vulcanização com enxofre é preferida por permitir um ajuste mais simples entre o início da vulcanização e o patamar de vulcanização, proporcionar maior flexibilidade na composição, possibilidade de vulcanização por ar quente, melhores propriedades mecânicas e maior economia.

Todavia, os produtos vulcanizados com peróxidos orgânicos apresentam vantagens tais como: melhor estabilidade ao calor, maior resistência à reversão, menor deformação residual e não corrosão de metais (HOFMANN, 1989).

A reação de vulcanização é determinada pelo sistema de vulcanização, pela temperatura e tempo de vulcanização. Quanto maior for o número de reticulações formadas maior será o módulo da borracha (KRAMBEER, 1991). O número de reticulações formadas depende da quantidade de agente de vulcanização, da sua atividade e do tempo de reação. Chamamos-lhe o grau de vulcanização ou densidade de reticulação (HOFMANN, 1989).

No caso da vulcanização com enxofre, a mais frequente, podem formar-se vários tipos de reticulações, estruturas mono, di e polissulfídicas, dependendo da quantidade e atividade de outros aditivos adicionados na composição, particularmente dos aceleradores, conforme indica o Esquema 4. As propriedades resultantes da borracha vulcanizada

dependem, em grande parte, do número e do tipo das reticulações formadas. O tipo e quantidade de cargas e plastificantes utilizados, podem ter um forte efeito nas propriedades do vulcanizado, mais forte que a densidade de reticulação (HOFMANN, 1989).



**Esquema 4:** Tipos de ligações formadas durante a reticulação do elastômero usando enxofre como agente de cura (CALVI, 1987).

Obtêm-se diferentes estruturas de reticulação conforme o sistema de vulcanização usado, por exemplo com diferentes quantidades de enxofre.

Para sistemas de aceleração convencionais (baseados em enxofre) é habitual usar-se, por exemplo, 1,5 a 3,5 phr (partes por cem de borracha) de enxofre e 0,3 a 1,0 de um ou mais aceleradores. Formam-se ligações de polissulfureto (C-S<sub>x</sub>-C, x>2). Quando a dosagem do acelerador é aumentada, a do enxofre deve diminuir para se obter a mesma densidade de reticulação. Como consequência formam-se reticulações com menos átomos de enxofre. O sistema convencional (CV) origina melhores propriedades dinâmicas e de flexão, mas pior resistência térmica e à reversão (DATTA, 1983). Os sistemas de aceleração, para além do convencional (CV), são designados por eficientes (EV), semi-eficientes (SEV) ou sistemas sem enxofre elementar.

Os sistemas EV são caracterizados por usarem 0,25 a 0,7 phr de enxofre e 5 a 2,5 phr de aceleradores. Neles, mesmo na presença de doadores de enxofre, predominam as

reticulações, estruturas, monossulfídicas (C-S-C) e dissulfídicas (C-S-S-C). Como consequência obtêm-se vulcanizados caracterizados por apresentarem uma excelente resistência ao calor e à reversão, mas pior resistência à fadiga (WHELAN, 1987).

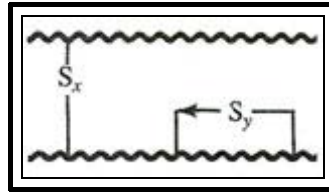
Nos sistemas semi-eficientes (SEV), assim chamados se usarem 0,8 a 2 phr de enxofre e 2,5 a 1 phr de aceleradores, formam-se ligações dissulfídicas (C-S-S-C). Estes sistemas conferem aos vulcanizados boas propriedades mecânicas e dinâmicas e propriedades intermédias de resistência ao calor e reversão (Tabela 1) (DATTA, 1983).

**Tabela 1:** Propriedades dos vulcanizados (DATTA, 1983).

<i>PROPRIEDADES</i>	<i>SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO</i>		
	<i>CV</i>	<i>SEV</i>	<i>EV</i>
Reticulações poli e dissulfídicas (% em massa)	95	50	20
Reticulações monossulfídicas (% em massa)	5	50	80
Resistência à reversão	Pequena	Média	Elevada
Resistência ao envelhecimento por calor	Pequena	Média	Elevada
Resistência à fadiga	Elevada	Média	Pequena
Aquecimento interno (heat build up)	Elevado	Médio	Pequeno
Resistência ao rasgamento	Elevada	Média	Pequena
Resistência à compressão	Elevada	Média	Pequena

Um dos problemas na vulcanização convencional é o fato do enxofre, em quantidade excessiva, tender a migrar para a superfície, o que dificulta uma posterior adesão. A migração caracteriza-se pela formação de uma fina camada na superfície do artefato de borracha, de um dos agentes químicos anteriormente adicionados ou produzidos durante a vulcanização. A migração do enxofre depende da sua solubilidade nos diferentes elastômeros (KRAMBEER, 1991). A vulcanização livre de enxofre, com peróxidos, por exemplo, praticamente só produz ligações carbono-carbono, (C-C) (HOFMANN, 1989).

Nas borrachas insaturadas a vulcanização com o enxofre é a mais frequente. Com o enxofre formam-se reticulações e estruturas cíclicas do tipo apresentado no Esquema 5 (MORTON, 1989).



**Esquema 5:** Reticulações e estruturas cíclicas que ocorrem na vulcanização de borrachas insaturadas com enxofre (MORTON, 1989).

Geralmente, o valor de  $x$  é, num sistema de vulcanização eficiente, EV, de cerca de 1 ou 2, com poucos ou nenhum grupos cíclicos formados. Em sistemas ineficientes,  $x$  é igual ou maior do que 8 e formam-se muitas estruturas cíclicas. São as quantidades de enxofre cíclico ( $y$ ) e o excesso de enxofre nas reticulações ( $x$ ) que contribuem para as fracas propriedades de envelhecimento dos vulcanizados (MORTON, 1989).

O formulador de compostos de borracha tem à sua disposição dois tipos de enxofre, normal e insolúvel. De uma forma geral o enxofre é cristalino e rômboico. Este tipo é um pouco solúvel nos polímeros, desde cerca de 1 parte por 100 de borracha natural à temperatura ambiente até 5 partes a 75°C. Se, um composto de borracha natural (NR) possuir, por exemplo, 3 partes de enxofre, este dissolver-se-á durante o processo de misturação mas, após o arrefecimento, o enxofre que migrou para a superfície cristalizará, mudando a aparência da superfície. Este comportamento é chamado “sulphur bloom” e também pode ocorrer nos vulcanizados. No entanto nem todos os “blooms” são causados pelo enxofre já que, nas borrachas vulcanizadas, eles são muitas vezes originados pelos sistemas de aceleradores da vulcanização (BARLOW, 1988).

### 2.3.3 Aceleradores

A reação das borrachas com o calor usando somente o enxofre como agente de vulcanização é lenta, mesmo a elevadas temperaturas, necessitando de grandes períodos de vulcanização. Nas condições acabadas de referir obtém-se uma ineficiência de reticulação com valores de resistência e propriedades de envelhecimento igualmente insatisfatórios (HOFMANN, 1989). A duração de uma vulcanização usando somente 8 partes de enxofre por cem partes de borracha (phr) era de cerca de 5 horas a uma temperatura de 140 °C, tempo que foi reduzido inicialmente para 3 horas com a utilização de óxido de zinco e posteriormente para cerca de 1 a 3 minutos com o uso adicional dos aceleradores (DATTA, 1983).

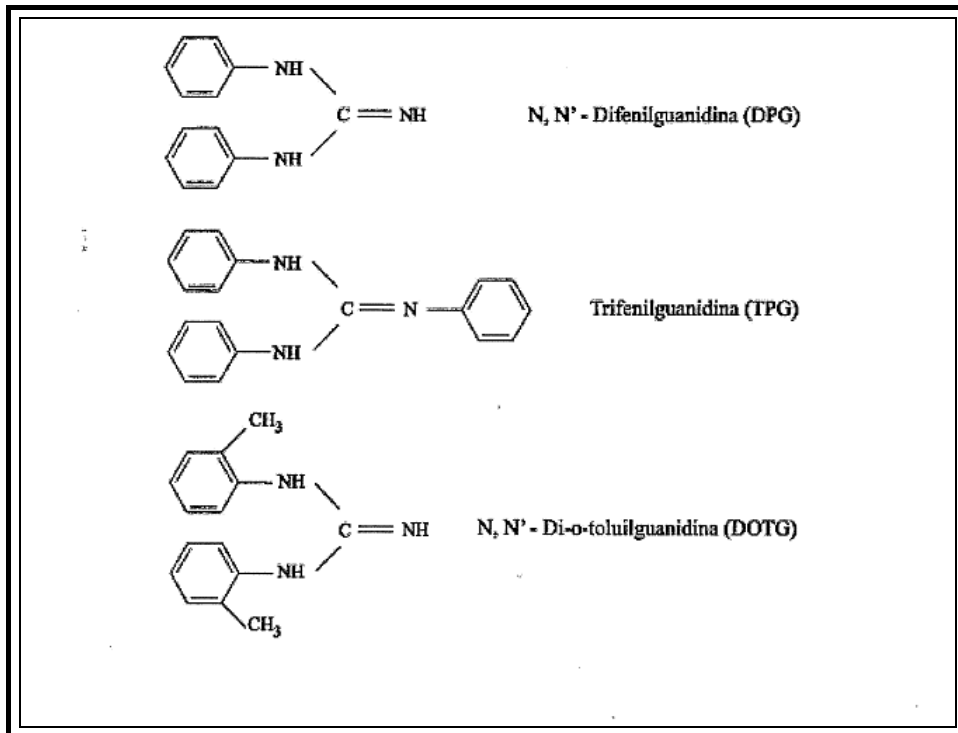
Os aceleradores permitem controlar o tempo e/ou temperatura requerida para a vulcanização e, deste modo, não só realizar a vulcanização em muito menos tempo como melhorar as propriedades do vulcanizado (HOFMANN, 1989). A multiplicidade de

propriedades que se procuram obter com a vulcanização não pode ser atingida com uma substância universal, pelo que a variedade de aceleradores ou combinações de aceleradores de que o formulador de compostos de borracha dispõe é enorme.

O tipo de aceleradores usados contribui, significativamente, para a maior ou menor resistência ao envelhecimento e para o valor da resistência à compressão obtido.

Três classes principais de aceleradores foram desenvolvidas e ainda hoje são largamente usadas. Estas classes são: (1) aceleradores baseados em guanidinas; (2) aceleradores baseados em sais metálicos e de amônio do ácido ditiocarbâmico; e (3) aceleradores baseados no 2-mercaptobenzotiazol (COLEMAN, 1974).

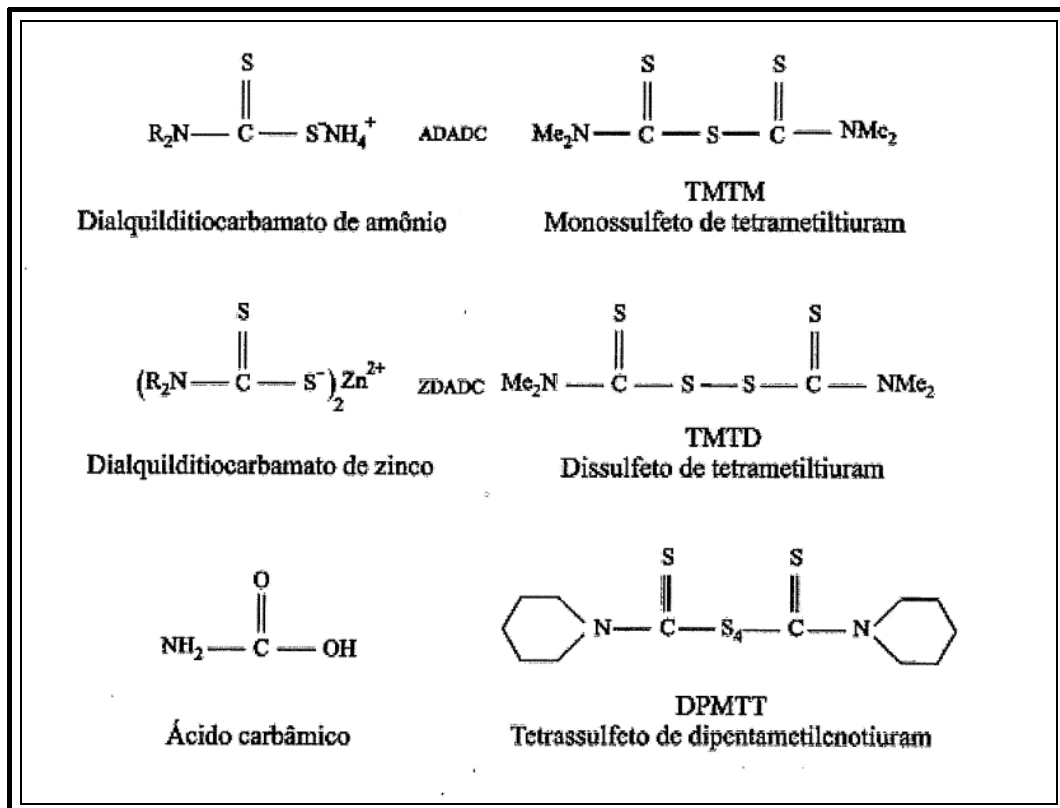
Somente três tipos de aceleradores do tipo guanidina estão disponíveis comercialmente (Quadro 2), dos quais o mais importante é a N,N'-difenilguanidina (DPG). Embora por algum tempo estes tipos de aceleradores tenham sido muito populares, eles são agora usados principalmente como aceleradores secundários, em conjunto com aceleradores primários tais como 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e seus derivados (COLEMAN, 1974).



**Quadro 2:** Aceleradores do tipo guanidina (CORAN, 1983).

Os ditiocarbamatos (Quadro 3), os quais são classificados como ultra-aceleradores, tornaram-se proeminentes em torno de 1918. De fato, a vulcanização com enxofre acelerada por dialquilditiocarbamato de amônio (ADADC) é tão rápida que ocasiona

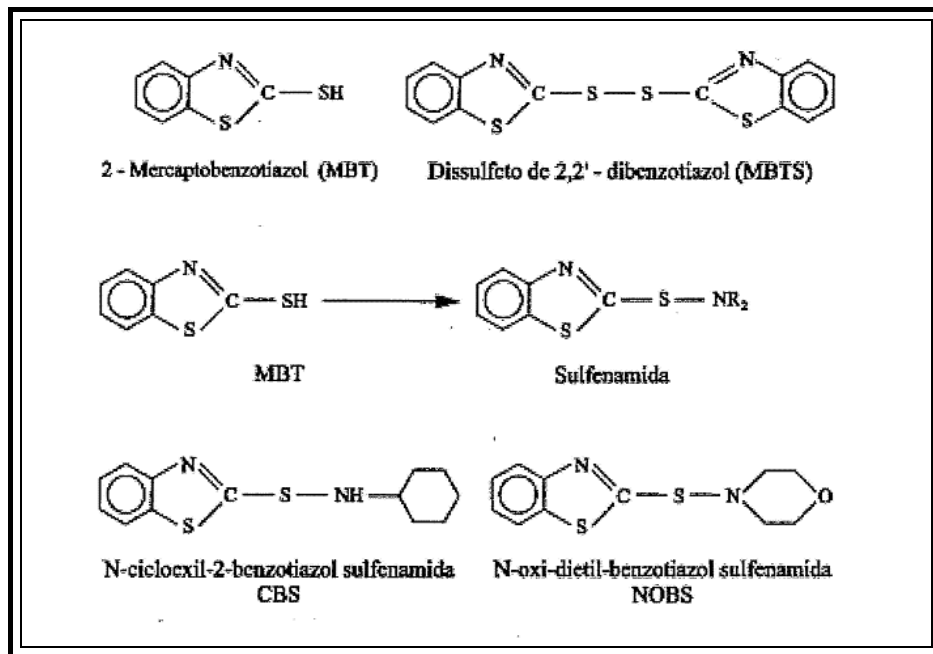
problemas sérios de "scorch" (vulcanização prematura durante a composição). Tentativas de moderar a extraordinária rapidez do ADADC resultaram na descoberta dos sais metálicos, especialmente o sal de zinco (ZDADC), o qual promovia a cura em velocidade muito mais lenta. Contudo, a vulcanização com ZDADC é ainda muito rápida e não resolve totalmente os problemas de controle do "scorch". Já os sulfetos de tiuram como, por exemplo, dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM), e tetrassulfeto de dipentametilenotiuram (DPMTT), foram resultado de posterior pesquisa para substituir o enxofre do grupo mercaptan do ácido ditiocarbâmico a fim de obter-se uma velocidade de cura mais satisfatória. Sulfetos de tiuram tornaram-se uma classe muito importante de aceleradores (Quadro 3). No mesmo período (1920) foi descoberto que o óxido de zinco aumentava a ação dos aceleradores orgânicos e, desde então, este tem sido considerado como imprescindível em composições elastoméricas, exercendo o papel de ativador. Junto com o óxido de zinco, o ácido esteárico tem sido usado em muitas composições como co-ativador, embora seu mecanismo de atuação ainda não tenha sido elucidado. O fato é que o uso de estearato de zinco no lugar do óxido de zinco e do ácido esteárico não produz o mesmo efeito ativador (MOREL, 1975).



**Quadro 3.** Aceleradores do tipo ditiocarbamato e sulfetos de tiuram (CORAN, 1983).

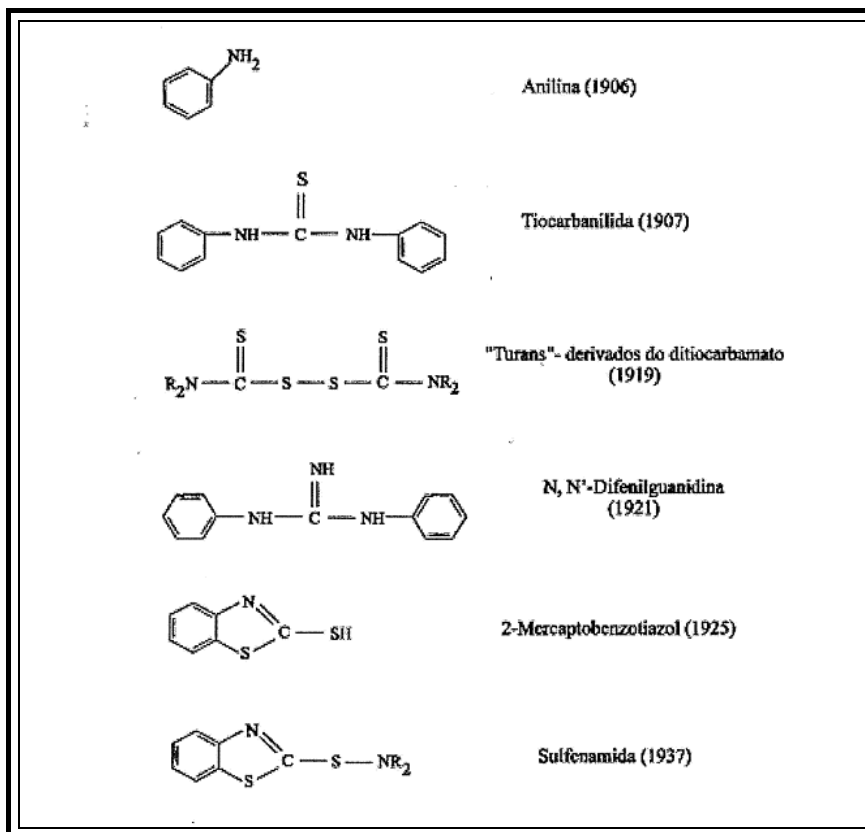


Aceleradores baseados no 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e seus derivados (Quadro 4) são, sem dúvida, a mais importante classe de aceleradores usados industrialmente. O desenvolvimento dos aceleradores baseados no MBT foi atribuído simultaneamente a C. W. Bedford e L. B. Sebrell, nos Estados Unidos, e a G. Bruni e E. Romani na Itália, em 1920. Estes químicos descobriram que o MBT, o derivado dissulfeto (MBTS), e os sais metálicos (sal de zinco, ZMBT), eram aceleradores muito efetivos e com importantes vantagens sobre os derivados do ácido ditiocarbâmico. A maior vantagem que os aceleradores do tipo MBT oferecem diz respeito ao maior tempo para a pré-cura, o que é um fator de excepcional importância na manufatura de artefatos de borracha (MOREL, 1975).



**Quadro 4:** Aceleradores do tipo tiazol e sulfenamida (CORAN, 1983).

Esforços para otimizar o aumento do tempo de pré-cura dos aceleradores do tipo MBT levaram ao desenvolvimento, em 1932, de um importante subgrupo de aceleradores – as sulfenamidas (Quadro 4). O enxofre do grupo mercaptan presente no MBT foi substituído por uma amina e essa substituição resultou em um retardo da vulcanização. Esses materiais provaram ser muito valiosos e são, nos dias de hoje, provavelmente, os aceleradores mais largamente usados. Um resumo dos avanços na química dos aceleradores pode ser encontrado no Quadro 5 (CORAN, 1983).



**Quadro 5:** Resumo da evolução dos aceleradores ao longo do tempo (CORAN, 1983).

O avanço seguinte na química da vulcanização somente ocorreu em 1968 com a introdução da N-cicloexiltioftalimida (CTP, Santogard PVI), com a finalidade de promover a inibição da vulcanização prematura. Esse produto proporcionou, pela primeira vez, o controle do tempo de pré-cura, sem interferir na velocidade de cura – o problema de "scorch" estava resolvido. Com os avanços tecnológicos que ocorriam desde 1937, a disponibilidade de antidegradantes do tipo amina e novas variedades de negro de fumo, menos onerosas e igualmente reforçantes, a formulação para a manufatura de uma borracha estava completa (BRABIN, 1994).

### 2.3.4 Ativadores e retardadores

O óxido de zinco e o ácido esteárico são os ativadores mais antigos usados na indústria da borracha, sendo os íons de zinco tornados solúveis pela formação do sal proveniente da reação química entre o ácido e o óxido.

Embora praticamente todos os compostos de borracha tenham ativadores, o uso de retardadores é mais ocasional (BARLOW, 1988). Os ativadores são substâncias que

umentam o efeito dos aceleradores. Os retardadores são ingredientes que são adicionados para prevenir a pré vulcanização sob as condições de processamento (BARLOW, 1988), pois originam que o início da vulcanização se dê mais tarde. O efeito retardante pode também ser obtido com um acelerador rápido e um lento, desde que não tenham efeito sinérgico.

Os ativadores podem ser agrupados em compostos inorgânicos, ácidos orgânicos e substâncias alcalinas. O mais famoso sistema de ativadores é, conforme já referido, constituído por óxido de zinco e ácido esteárico. Embora o mecanismo pelo qual o par referido é tão efetivo ainda não esteja exaustivamente estudado, tudo indica que ocorre a reação do óxido de zinco com o ácido esteárico para formar estearato de zinco que é solúvel na borracha e desta forma facilita o processo de reticulação. É essencial existirem íons de zinco na forma solúvel (BARLOW, 1988).

### **2.3.5 Mecanismo da vulcanização com doadores de enxofre**

Quando se pretende melhorar as propriedades físicas finais de um artefato, particularmente, a resistência à degradação pelo calor e a quebra por flexão, é conveniente substituir o enxofre, parcialmente (sistema semi-eficiente) ou totalmente (sistema eficiente), por doadores de enxofre (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

Os doadores de enxofre são compostos que libertam enxofre à temperatura de vulcanização e, por este fato, podem ser usados como agentes de vulcanização. Podemos referir o DTDM (4,4'-ditiodimorfolina), o MBSS (2-morfolinoditiobenzotiazol) e o DPTT (tetrassulfureto de dipentametileno thiurame) que podem substituir diretamente o enxofre, e outros, como o TMTD (dissulfureto de tetrametiltiurame) que atua simultaneamente como acelerador.

Os doadores de enxofre são muitas vezes utilizados quando a formulação não tolera uma grande quantidade de enxofre. São também usados frequentemente nos sistemas EV e SEV já que os doadores de enxofre convertem os polissulfuretos inicialmente formados em monossulfuretos e esta é uma característica necessária para aqueles sistemas de vulcanização (DATTA, 1983).

### **2.3.6 Processo de vulcanização**

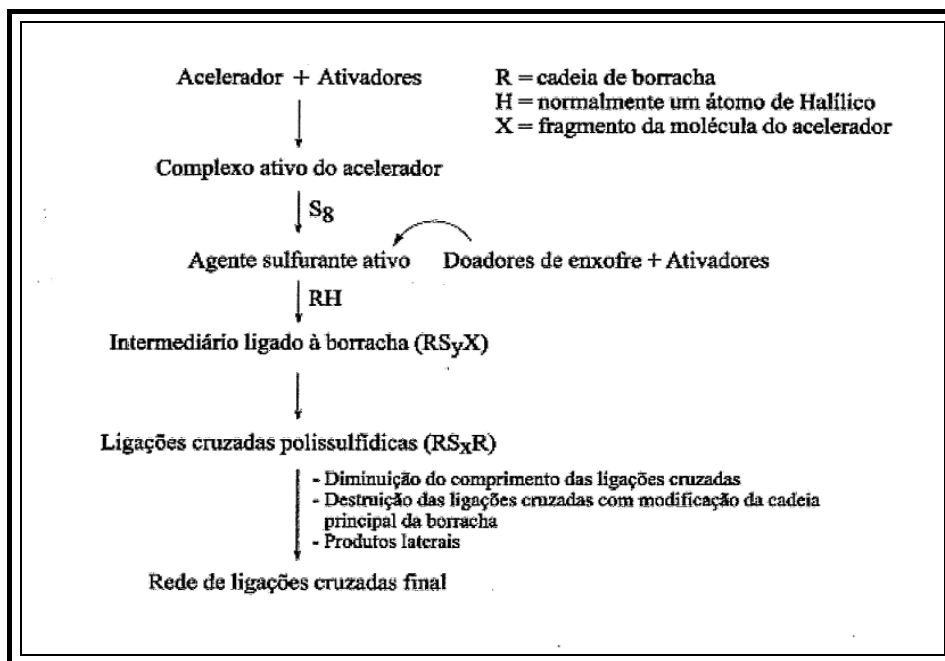
A rota geral do processo de vulcanização é descrita pelo Quadro 6. Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o

acelerador e o ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S<sub>8</sub>, para formar um agente sulfurante (BATEMAN, 1963).

Posteriormente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor foi detectado por evidências experimentais na forma de um polissulfeto, ligado a um fragmento da molécula do acelerador, e está presente como grupo pendente na cadeia principal da borracha. O precursor, subsequentemente, leva à formação de ligações cruzadas polissulfídicas (PARKS, 1972).

Neste meio tempo, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais como decomposição ou dessulfurização dos precursores. Por causa destas reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS, e grupos monossulfídicos pendentes pode ser observada. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas. Foi observado que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas (PARKS, 1972).

Finalmente, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante esse processo, a dessulfurização (aumento da densidade das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas ocorrem (LOO, 1974).



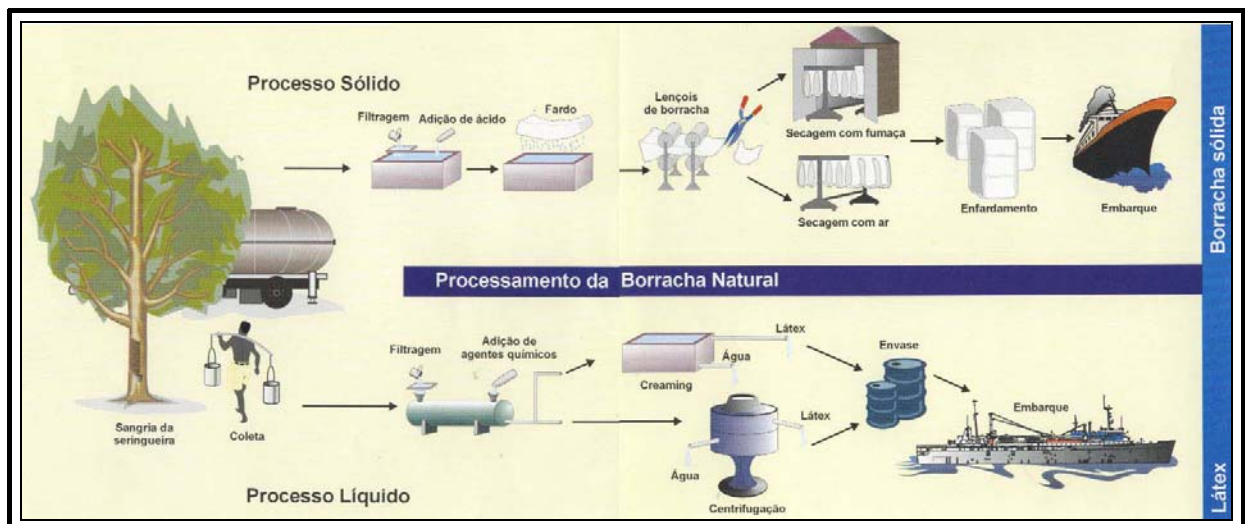
**Quadro 6:** Rota geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre (BATEMAN, 1963).

## 2.4 BORRACHA NATURAL – NR

A Borracha Natural é o produto sólido obtido pela coagulação de látices de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis*. Essa matéria-prima vegetal, proveniente da planta conhecida vulgarmente como seringueira, é nativa da Amazônia. Embora seja grande o número de espécies que por uma incisão na casca exsudam secreção de aspecto semelhante ao látex, somente algumas produzem quantidade e qualidade suficientes para exploração em bases econômicas.

O látex líquido passa por um processamento, onde é diluído a aproximadamente 15% de borracha e posteriormente é extraída por coagulação com ácido fórmico. O material extraído, em seguida, é comprimido em rolos, de modo a remover a água e a produzir mantas. As mantas são secas, ou por corrente de ar quente, ou pelo calor de uma chama com fumo (folha de árvores defumadas). As mantas, após a extração da água, geralmente são laminadas entre cilindros, sofrendo assim uma ação mecânica que provoca a quebra de algumas cadeias poliméricas longas, reduzindo a massa molar média. A produção de borracha natural representa 30% da produção mundial total da borracha (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

O Desenho 7 apresenta as etapas do processamento da borracha natural.

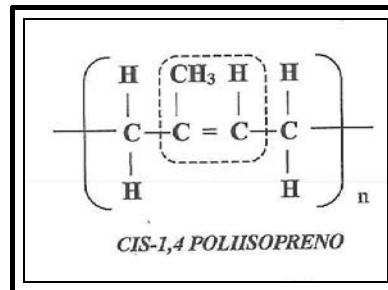


**Desenho 7:** Etapas do processamento da borracha natural (OLIVEIRA, 2004).

A borracha natural comercial tem uma pequena quantidade, 4 a 9% em massa, de outros constituintes. Destes, os mais importantes são os antioxidantes naturais e os ativadores de vulcanização representados pelas proteínas e ácidos gordos.

Quimicamente, a borracha natural é um cis-1,4-poliisopreno, apresentando uma

longa cadeia polimérica linear com unidades isoprénicas ( $C_5H_8$ ) repetitivas e com densidade aproximadamente igual a 0,93 a  $20^\circ C$ , que possui a fórmula estrutural apresentada no Esquema 6. O isopreno é um sinônimo comum do composto químico 2-metil-1,3 butadieno.

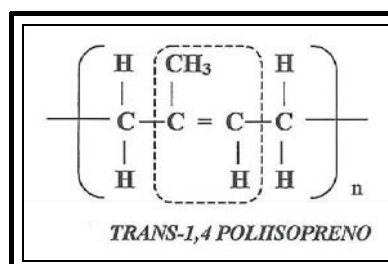


**Esquema 6:** Unidade estrutural de repetição da borracha natural.

O prefixo cis indica que o grupo metila e um átomo de hidrogênio estão do mesmo lado da dupla ligação carbono-carbono, conforme assinalado na Esquema 6. Os números 1,4 indicam que as unidades químicas de repetição da cadeia polimérica se ligam covalentemente ao primeiro e ao quarto átomo de carbono (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

As cadeias poliméricas da borracha natural são longas, emaranhadas e enroladas e, à temperatura ambiente, estão num estado de agitação contínua. A flexão e enrolamento das cadeias poliméricas da borracha natural são atribuídos aos bloqueios espaciais do grupo metila e do átomo de hidrogênio que estão do mesmo lado da dupla ligação carbono-carbono.

Existe também na natureza o isômero trans-1,4-poliisopreno que constitui a “*gutta-percha*”. O prefixo trans indica que o grupo metila e um átomo de hidrogênio estão em lados opostos da dupla ligação carbono-carbono, conforme assinalado no Esquema 7. Nesta estrutura, o grupo metila e o átomo de hidrogênio não interferem entre si, e como consequência a molécula é mais simétrica e pode cristalizar originando um material rígido.

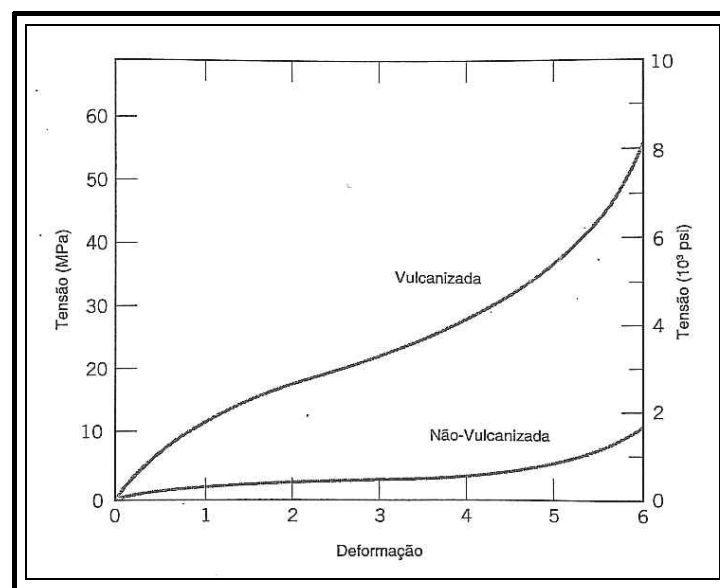


**Esquema 7:** Unidade estrutural de repetição da “*gutta-percha*”.

A borracha não-vulcanizada é mole e pegajosa, e possui baixa resistência à

abrasão. O módulo de elasticidade, o limite de resistência à degradação por oxidação são melhorados através da vulcanização. A magnitude do módulo de elasticidade é diretamente proporcional à densidade das ligações cruzadas (CALLISTER, 2002).

As curvas tensão-deformação para a borracha natural vulcanizada e sem vulcanização estão apresentadas no Gráfico 2. Para produzir uma borracha capaz de ser submetida a grandes deformações sem o rompimento das ligações da cadeia principal, devem existir relativamente poucas ligações cruzadas, e essas devem estar bastante separadas dentro da cadeia. Borrachas úteis resultam quando aproximadamente 1 a 5 partes (em peso) de enxofre são adicionadas a 100 partes da borracha. Um aumento adicional no teor de enxofre causa um endurecimento da borracha e também reduz a sua capacidade em se estender. Além disso, uma vez que os materiais elastoméricos apresentam ligações cruzadas, por natureza, eles são polímeros termofixos (CALLISTER, 2002).



**Gráfico 2:** Curvas tensão-deformação para a borracha natural vulcanizada e sem vulcanização (CALLISTER, 2002).

## 2.5 BORRACHA SINTÉTICA

A importância que ganhou a indústria da borracha desde seu surgimento e o papel decisivo que assumiu no descortinar da civilização moderna, despertou o interesse pela descoberta da sua composição química e, depois, pela síntese. A indústria de pneumáticos via, nas pesquisas, a possibilidade de se independer das plantações mundiais de borracha natural.

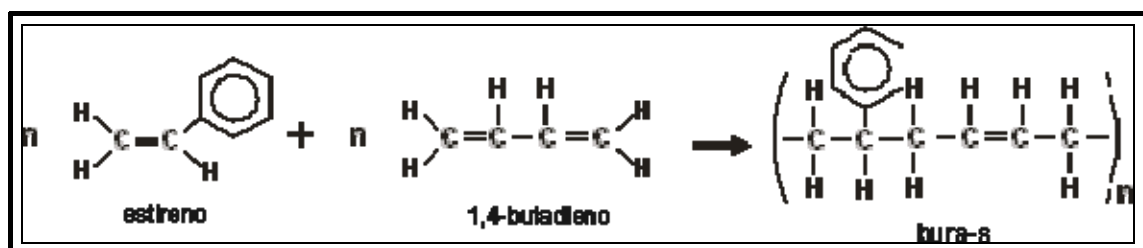
O declínio da produção de borracha natural no Brasil coincide com o período da Primeira Guerra Mundial (1914-1918) e com a necessidade de se obter produto mais econômico, com suprimento mais seguro para a fabricação de pneus. A pressão decorrente da tomada das plantações asiáticas pelos japoneses levou ao desenvolvimento de uma borracha que, embora de estrutura diferente da natural, satisfazia extraordinariamente a alta demanda requerida pelas tropas na época.

Foi assim que surgiu a GR-S, Buna S, Hycar OS ou SBR, um copolímero de estireno e butadieno. Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas. O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando no carro-chefe da indústria da borracha mundial, apesar de suas propriedades não corresponderem a todas as qualidades da natural. Mas o custo e as características principais foram determinantes para que se tornasse concorrente imbatível.

### 2.5.1 Borracha de estireno-butadieno - SBR

A borracha de butadieno estireno, SBR, é sem dúvida a borracha sintética mais difundida no mundo. Foi elaborada primeiro na Alemanha na década de 1930 com o nome de Buna S e posteriormente estudada nos Estados Unidos durante a 2ª guerra mundial com a denominação de GRS (Government Rubber-Styrene), sendo esta denominação posteriormente substituída por SBR (NAGDI, 1987).

O butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) e o estireno ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) são os monômeros de base para a produção de SBR (Esquema 8), sendo o conteúdo de estireno de cerca de 23,5% em massa, havendo todavia graus de SBR com teor de estireno de 40 a 85% em massa. À medida que aumenta o teor de estireno, o produto da polimerização (SBR) assume mais a característica de produto termoplástico, pelo que este tipo se usa sempre combinado com SBR normal, obtendo-se, assim, maior facilidade de trabalho (NAGDI, 1987).



Esquema 8: Obtenção da buna-S (SBR) do estireno e do 1,3-butadieno (NAGDI, 1987).



Devido às ligações duplas de butadieno, este copolímero pode ser vulcanizado com enxofre, formando ligações cruzadas. O cis polibutadieno, obtido pela polimerização com catalisadores estéreo-específicos do tipo Ziegler-Natta, tem maior elasticidade do que a borracha natural, devido a ausência do grupo metila. A presença do estireno no copolímero origina uma molécula mais tenaz e mais resistente. O grupo fenila lateral do estireno, que está distribuído na cadeia do copolímero, reduz a tendência do polímero para cristalizar sob a ação de tensões elevadas (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

A maior parte do SBR, cerca de 85 a 90%, é polimerizado por emulsão, sendo os restantes 10 a 15% polimerizados em solução. Em função da temperatura de polimerização, a borracha obtida é classificada de “hot rubber” se a temperatura de polimerização é de cerca de 55°C e de “cold rubber” se a temperatura de polimerização se situa entre 5-10°C, possuindo esta última melhores características de laboração.

Existe também o SBR estendido com óleo (oil extended SBR), sendo o mais vulgar o que contém 25 a 50 partes em peso de plastificante sobre 100 partes de borracha, sendo este tipo de SBR o de mais fácil processamento. Os óleos usados podem ser aromático ou nafténico; o óleo parafínico não é utilizado porque não é suficientemente solúvel no SBR. Os tipos mais conhecidos de SBR estendido com óleo são o SBR 1712 (escuro) e o SBR 1778 (claro) (NAGDI, 1987).

Os vulcanizados obtidos a partir da borracha de butadieno estireno (SBR) apresentam uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural (NR), assim como uma melhor resistência a altas temperaturas (100°C) e ao envelhecimento, mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (até cerca de -50°C). No caso das temperaturas elevadas, os vulcanizados de SBR apresentam um endurecimento e não um amolecimento como acontece com os vulcanizados de borracha natural. A permeabilidade ao gás apresentada é elevada mas menor do que a dos vulcanizados de borracha natural enquanto que a resistência química é semelhante à da borracha natural (NAGDI, 1987).

De um modo geral existem muitas formulações de SBR para as mais variadas aplicações. Pequenas variações na natureza do negro de fumo, no óleo e em outros componentes podem causar grandes variações nas propriedades físicas do produto. Pequenas diferenças no equipamento de processamento tal como configuração da matriz, podem fazer com que uma determinada composição se apresente perfeita ou com defeitos. Qualquer produção deve ser precedida por ensaios (GRISON; HOINACK; MELLO, 1984).

As propriedades de extrusão do SBR são superiores as da borracha natural e tem menos tendência ao “scorch” (pré-vulcanização) no processo.

Embora o SBR a frio (SBR não reforçado que possui menos cadeia ramificada e “*crosslinking*”, além de alta concentração da configuração trans-70%) seja preferível ao quente (SBR comum) pelas ótimas propriedades físicas, o uso de SBR a quente pode contribuir tanto para o processamento como para melhorar o produto. Para muitas aplicações podem ser feitas misturas de SBR e outras borrachas tais como borracha natural e cis-polibutadieno (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

Todos os tipos de SBR usam as mesmas fórmulas básicas de composição como os demais polímeros insaturados, necessitam enxofre, aceleradores, antioxidantes e antiozonantes, ativadores, cargas e agentes de processamento (MIRANDA; IWAZAKI, 2002).

O SBR requer menos enxofre para a cura do que a borracha natural. A quantidade varia entre 1,5 a 2,0 phr nas formulações usuais. Nas borrachas estendidas a óleo, deve ser levado em conta o teor de óleo para aplicar as quantidades de enxofre sobre 100 partes de hidrocarboneto (borracha).

Todas as borrachas SBR, devido a sua baixa insaturação, são de cura mais lenta do que a borracha natural e requerem maior quantidade de acelerador.

As fórmulas de composição com baixo teor de enxofre ou apresentando enxofre ligado organicamente (como no tiazol) apresentam melhoria nas propriedades de envelhecimento mas não de cura mais lenta. O estearato de zinco é o ativador mais comum para o SBR mas não tão efetivo quanto à mistura de óxido de zinco com ácido esteárico. Existem muitos aceleradores úteis para acelerar composições de cura lenta e retardadores para diminuir a velocidade de cura de composições que tendem a dar “*scorch*” (pré-vulcanização). As composições também podem conter plastificantes, agente de adesividade, ceras e material reciclado entre outros regenerados (GRISON; HOINACK; MELLO, 1984).

O processamento do SBR é semelhante ao da borracha natural. Os aditivos podem ser misturados em calandra do tipo cilindro ou moinho (“*bambury*”) (GRISON; HOINACK; MELLO, 1984).

O SBR é muito utilizado devido ao seu baixo custo (vantagens obtidas pela extensão com óleo). Também é levado em consideração possuir melhor característica de abrasão e melhor resistência ao início de fendilhamento do que a borracha natural. O SBR também apresenta melhores características de resistência e envelhecimento ao calor devido a sua baixa insaturação.

O Instituto Internacional dos Produtores de Borracha Sintética (IISRP) elaborou um esquema de classificação que foi genericamente aceito (BARLOW, 1988). Os números de série usados para as borrachas de butadieno estireno (SBR) são os seguintes:

- 1000 - Borrachas não pigmentadas polimerizadas a quente;
- 1500 - Borrachas não pigmentadas polimerizadas a frio;
- 1600 - “Masterbatches” de borracha polimerizada a frio, negro de carbono e óleo, contendo até 14 partes de óleo, por cem;
- 1700 - “Masterbatches” de borracha polimerizada a frio e óleo (oil extended SBR);
- 1800 - “Masterbatches” de borracha polimerizada a frio, negro de carbono e óleo, contendo mais de 14 partes de óleo por cem;
- 1900 - “Masterbatches” de diversos polímeros sem óleo.

## 2.6 CARGAS

Cargas (*fillers*) podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. As cargas são classificadas como inertes ou não-reforçantes, ativas ou reforçantes.

As cargas não-reforçantes ou inertes são utilizadas por razões puramente econômicas, promovendo apenas um pequeno aumento na viscosidade e por outro lado, piora das propriedades mecânicas. São usadas como enchimento para a redução de custo por exemplo, talco e caulim.

Por outro lado, as cargas reforçantes ou ativas são utilizadas por razões preferencialmente técnicas pois aumentam a viscosidade consideravelmente, aumentando a tensão de ruptura, resistência ao rasgo e à abrasão e em alguns casos a resistência à tração. As cargas reforçantes proporcionam considerável melhoria aos elastômeros incrementando as propriedades mecânicas, permitindo considerável melhora nos processamentos de conformação do artefato, (principalmente extrusão) e redução de custos. Ex: fibra de vidro, cargas cerâmicas tratadas.

Boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto. Há uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e conseqüente redução nas propriedades mecânicas do material. A mistura deve ser realizada em equipamentos que promovam boa dispersão como extrusora de dupla rosca ou misturadores internos (RABELLO, 2000).

Conclui-se que no desenvolvimento de um polímero aditivado com carga, três

parâmetros são decisivos para um bom desempenho do material:

- natureza da carga;
- tratamentos superficiais;
- equipamento e condições de mistura.

Nas diversas etapas de fabricação e utilização de compósitos poliméricos os requisitos das cargas são variados como mostra o Quadro 7. Nota-se que não existem características ideais de uma carga que atendam a todos os requisitos de qualidade dos compósitos (RABELLO, 2000).

<i>REQUISITO DO COMPÓSITO</i>	<i>PROPRIEDADE DA CARGA</i>
<b><i>Preparação</i></b>	
Armazenagem da carga	Baixa absorção de umidade
Mistura adequada	Boa molhabilidade, boa dispersibilidade, sem redução no tamanho das fibras
Baixa viscosidade	Partículas arredondadas de baixa superfície específica, baixa energia superficial
<b><i>Processamento</i></b>	
Baixa retração, sem formação de fissuras e rápida desmoldagem	Baixo coeficiente de expansão térmica, distribuição uniforme, boa adesão com o polímero
Baixa abrasão	Baixa dureza, partículas pequenas e arredondadas
<b><i>Propriedades</i></b>	
Alta resistência tensil e alta rigidez	Resistência e rigidez superiores à matriz, elevada L/D, boa adesão com matriz e uniformidade de dispersão
Alta resistência ao impacto	Fibras longas, adesão com matriz não tão perfeita
Resistência ao intemperismo	Resistência à radiação UV, resistência química, ausência de íons metálicos
Boa qualidade superficial	Partículas pequenas e arredondadas ou lamelares

**Quadro 7:** Características ideais das cargas em função dos requisitos dos compósitos (RABELLO, 2000).

### 2.6.1 Compósitos poliméricos

Um aspecto de fundamental importância é a concepção da carga como um componente de um material conjugado e não como um simples aditivo de polímero. Neste caso refere-se a compósito polimérico, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representadas pelas cargas, reforçantes ou não (RABELLO, 2000).

Os componentes de um compósito exercem funções específicas, dependendo de suas próprias características. A matriz de um compósito representa a superfície final, determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e, muito importante, a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. As funções da fase dispersa recaem no aspecto rigidez/estabilidade dimensional, podendo também melhorar as resistências tênsil e ao impacto do material. A Tabela 2 mostra que a maior parte dos compósitos de matriz termoplástica são aplicados nas indústrias automobilística e eletroeletrônica (RABELLO, 2000).

**Tabela 2:** Participação no mercado europeu de compósitos poliméricos de matriz termoplástica, conforme o campo de aplicação (RABELLO, 2000).

<i>Área de aplicação</i>	<i>% em volume</i>
Indústria automobilística	41,3
Eletroeletrônica	36,7
Utilidades	10,3
Construção civil	0,8
Esportes	0,6
Indústria aeroespacial	0,1
Outros	10,2

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem basicamente dos seguintes fatores:

- propriedades dos componentes individuais e composição;
- grau de interação entre as fases;
- razão de aspecto e porosidade da carga;
- grau de mistura entre os componentes.

O grau de interação entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um compósito moldado pela resistência tênsil do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que este seja mais resistente do que o polímero). Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de interface, e é resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes. Existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, que depende de efeitos de fricção (RABELLO, 2000).

De acordo com este entendimento, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material (RABELLO, 2000).

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes:

- Adsorção e molhamento. O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que dependem das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície da carga, fato comum entre cargas hidrofílicas. A adsorção e molhamento da carga pelo polímero também influem no estado conformacional das macromoléculas (alterando a temperatura vítrea) e na cristalização do polímero, podendo atuar como nucleantes heterogêneos.
- Interdifusão. É possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para outra. Em compostos isto pode ocorrer quando as fibras são pré-cobertas com um polímero antes de serem incorporadas pela matriz. A resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado, que é facilitado com a presença de plastificantes ou solventes.
- Atração eletrostática. Ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamentos superficiais da carga.
- Ligação química. É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que servem de ponte entre o polímero e o reforço, como resultado de sua dupla funcionalidade. A resistência da

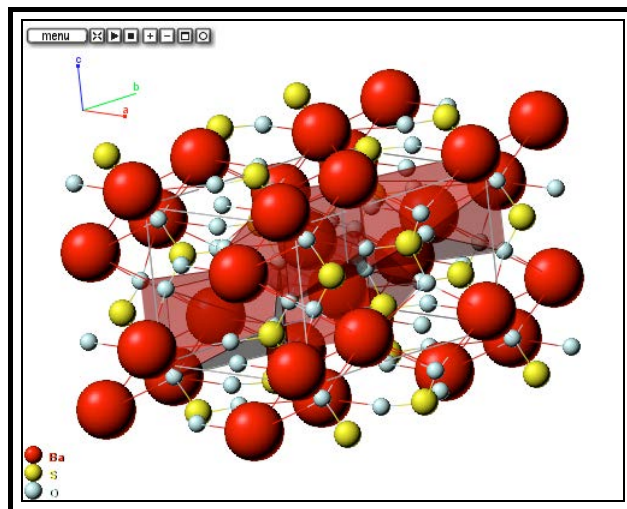
interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.

- Adesão mecânica. É resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

Das formas de adesão expostas acima a adsorção e a ligação química são as formas mais significativas de se obter reforço. Considerando a falta de afinidade inerente entre o polímero (orgânico) e a carga (geralmente inorgânica), a modificação superficial da carga com agentes de acoplamento tem grande importância no desenvolvimento do compósito. O agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga para permitir um molhamento eficiente. Este último caso é importante quando se tem polímeros apolares hidrofóbicos (como as poliolefinas) com cargas polares hidrofílicas (RABELLO, 2000).

### 2.6.2 Barita

O mineral barita é um sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) que pode ser encontrado em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares. A barita pura tem densidade em torno de  $4,5 \text{ g/cm}^3$  e contém em média 58,8% em massa de Ba no composto de  $\text{BaSO}_4$ , sendo a mais importante fonte comercial desse elemento. Possui estrutura ortorrômbica e modelo estrutural conforme o Desenho 8. O bário também pode ser obtido a partir da witherita ( $\text{Ba}_2\text{CO}_3$ ), mas é um mineral raro com pouca importância econômica (BALTAR; LUZ, 2003).



**Desenho 8:** Modelo da estrutura da barita.

A barita apresenta-se mais frequentemente como mineral incolor, branco leitoso ou cinza, podendo ter outras cores dependendo das impurezas presentes na rede cristalina. A barita tem fratura conchoidal, clivagem prismática, brilho vítreo, cristal transparente a translúcido e índice de refração 1,63. É o mineral mais denso entre os não metálicos, sendo relativamente friável, com dureza variando entre 2,5 e 3,5 na escala de Mohs (BALTAR; LUZ, 2003).

Uma importante característica da barita é a de permanecer praticamente insolúvel em água e em ácido, o que lhe confere a propriedade de inércia química. Na maioria dos depósitos comerciais ocorre como massas e nódulos irregulares e como camadas laminadas e massivas de cristalinidade fina (BALTAR; LUZ, 2003).

O nome barita tem origem na palavra grega baros que significa pesado. O mineral foi descoberto, na Itália, no Século XVII. Um dos primeiros usos ocorreu, no século XIX, na indústria de tinta branca, como carga. A seguir, passou a ser usada na produção de um pigmento branco denominado de *lithopone*, constituído por uma mistura de sulfato de bário, sulfato de zinco e óxido de zinco. Depois surgiu a indústria química dos sais de bário e, por último, já no século XX, foi descoberto o uso da barita como controlador de densidade de fluido de perfuração (HAINES, 1979).

Atualmente, a barita é explorada em 66 países, sendo a China (3,5 Mt), a Índia (0,9 Mt) e os EUA (0,4 Mt) os maiores produtores (SEARLS, 2004) e, também, os detentores das maiores reservas. Juntos somam 67,2% das reservas mundiais (VÉRAS, 2006). No Brasil o perfil típico de consumo da barita tem a seguinte distribuição: indústria química 50%; indústria petrolífera 35%; outros (indústria metalúrgica, de tinta, papéis, borracha, vidros, abrasivos etc.) 15% (VÉRAS, 2006).

Devido à elevada densidade e baixo preço unitário, o custo com o frete torna-se um componente importante para a viabilidade econômica de um depósito de barita, sendo à distância do produtor para o consumidor um fator crítico.

No Brasil, as principais ocorrências estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás, Paraná e São Paulo (Tabela 3). Apenas as ocorrências da Bahia têm importância econômica. Essas reservas estão distribuídas em doze municípios, sendo as mais importantes as de Aramari, Camamu, Campo Formoso, Ibitiara e Miguel Calmon. As reservas dos outros estados são pequenas e apresentam problemas que inviabilizam seu aproveitamento econômico. Em Minas Gerais, a jazida de Araxá (Complexo Carbonatítico do Barreiro) que representa 99,0% das reservas brasileiras, tem baixo teor de barita e apresenta níveis de radioatividade que interferem na perfuração gama dos poços de perfuração, muito usada na fase



de exploração de petróleo. As reservas de Goiás e do Paraná são pequenas e apresentam dificuldades de beneficiamento (BRAZ, 2002). O mais importante é o depósito de Altamira, localizada a 1 km da vila de Itapura, município de Miguel Calmon-BA. A área mineralizada é constituída por quartzitos, biotita-clorita xistos, gnaisses, pegmatitos e anfibolitos. A reserva medida é da ordem de 364 mil toneladas, com teor médio de 85,7% em massa de BaSO<sub>4</sub>.

**Tabela 3:** Distribuição das reservas medidas brasileiras de barita (Anuário Mineral Brasileiro 2006).

<i>ESTADO</i>	<i>RESERVA MEDIDA</i>		
	<i>MINÉRIO (T)</i>	<i>BaSO<sub>4</sub> (t)</i>	<i>Teor (%)</i>
Bahia	2.389.124	1.898.211	66,35
Minas Gerais	32.233.931	5.623.173	17,11
Goiás	360.000	54.000	70,00
Paraná	175.080	174.901	80,17
São Paulo	68.000	28.560	-
<b>TOTAL</b>	<b>35.229.725</b>	<b>7.781.358</b>	<b>19,75</b>

No ano de 2005, a produção nacional de barita bruta foi de 58,6 mil toneladas, representando apenas 0,77% da produção mundial. O estado da Bahia foi responsável pela totalidade da produção nacional e por 95% da oferta de produtos beneficiados (VÉRAS, 2006). Os produtos incluem a barita bruta, barita grau-lama (API - 325 malhas), grau tinta, grau metalúrgico, barita micronizada, barita concentrada e diversos sais de bário.

As principais empresas produtoras de barita no Brasil são: a Química Geral do Nordeste S/A (QGN), controlada pelo Grupo Carbonor/Church & Dwight Co., com unidade industrial instalada em Feira de Santana; e a Baroid Pigmina Comercial e Industrial Ltda., controlada pela Halliburton Ltda., instalada na Ilha Grande, município de Camamu (BALTAR; LUZ, 2003).

A barita é facilmente identificável devido à sua elevada densidade. No entanto, pode ser confundida com minerais isomórficos. A celestita (SrSO<sub>4</sub>) tem a mesma estrutura, formando cristais bastante parecidos com os da barita. A identificação só é possível por meio do teste da chama a partir do material pulverizado. A celestita gera uma chama vermelha, enquanto a barita produz uma chama verde. Outros minerais que podem ser confundidos com a barita são: witherita (carbonato de bário); estrontianita (mineral de estrôncio); cerussita e anglesita (minerais de chumbo) e hidrozincita (mineral de zinco). Esses minerais são raros e também apresentam elevada massa específica, cor e aparência semelhantes. A barita,

geralmente, ocorre associada a uma grande quantidade de minerais: calcita, dolomita, aragonita, apatita, quartzo, hematita, siderita, vanadinita, cerusita, fluorita, gipsita, anglesita, celestita, calcopirita, pirita, galena e esfalerita, entre outros (BALTAR; LUZ, 2003).

Existem outros dois minerais de bário com menor interesse econômico: a witherita ( $BaCO_3$  – carbonato de bário) e a sambornita ( $BaSi_2O_5$  – silicato de bário). Ambos possuem elevada solubilidade em ácido, o que desperta o interesse pelo uso na produção de compostos químicos à base de bário (BROBST, 1994).

O minério de Miguel Calmon é constituído, basicamente, por barita, quartzo, feldspato rico em bário, e, eventualmente, alguns óxidos/hidróxidos de ferro, caulinita e mica. Óxidos/hidróxidos de Fe e caulinita são raros (BALTAR; LUZ, 2003).

A elevada densidade da barita determina o seu uso em fluidos de perfuração de petróleo e gás e carga para diversos produtos. A barita é relativamente inerte, tem alvura elevada, e apresenta baixa absorção de óleo. Essas propriedades ampliam bastante o seu uso como carga, pigmento e extensor. A considerável capacidade que possui em absorver raios X e gama possibilita também o seu uso na área médica, em exames de raios X do sistema digestivo, na fabricação de cimentos especiais usados em *containers* para armazenagem de material radioativo e na fabricação de protetores contra radiações de monitores de computador e tubos de televisão. A relação de usos da barita inclui ainda a indústria têxtil, a fabricação de papel, plásticos, borracha, tintas, pigmentos brancos, vidro, cerâmica, asfalto e em sistemas de freio e embreagem de carros e caminhões, entre outros (BALTAR; LUZ, 2003).

### 2.6.3 Chumbo

O interesse sobre acumulação e toxicidade de metais tem crescido nos últimos anos como consequência das exposições ocupacionais e ambientais, ou dos distúrbios causados por estes elementos.

O chumbo (Pb) é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, considerado como um elemento que possui efeitos tóxicos sobre os homens e animais, e sem nenhuma função fisiológica no organismo (XIE, 1998).

Os efeitos nocivos do Pb são conhecidos desde os tempos antigos, já que este metal afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano. Apesar do osso conter aproximadamente 95% em massa do conteúdo corpóreo total do metal em adultos, os primeiros efeitos adversos são vistos no sistema nervoso central e, ocasionalmente, na medula óssea, que são os órgãos críticos para este metal (SANÍN, 1998).

O chumbo é um elemento de ocorrência natural, que vem sendo usado praticamente desde o início da civilização. Atualmente, este metal é onipresente no ambiente, devido às inúmeras atividades industriais que favorecem sua ampla distribuição. Todos os seres humanos têm chumbo em seus organismos, originalmente como um resultado de exposição às fontes exógenas. Depósitos naturais de chumbo ocorrem em todo o mundo, sendo que a galena (PbS) é o minério mais abundante e de onde é extraída a maior parte do chumbo obtido comercialmente (SARYAN, 1994).

Devido ao seu baixo ponto de fusão e à facilidade de trabalho, este metal tem sido transformado em uma enorme variedade de objetos e utensílios, tais como munição, canos, tipos para impressão, proteção radiológica, folhas de chumbo, produtos de latão e bronze, entre outros. Além disso, ele tem sido usado de várias formas, como pigmento em tintas, verniz para cerâmicas, soldas, aditivos, etc. É o metal não ferroso mais amplamente utilizado, sendo que, até o início da década de 90, 52% era usado em baterias de armazenamento e como anti-detonantes, e aproximadamente 48% em proteção de cabos, pigmentos, ligas, instalações resistentes a ácidos, cristais, cerâmicas vitrificadas e estabilizantes para plásticos e borrachas (SANÍN, 1998).

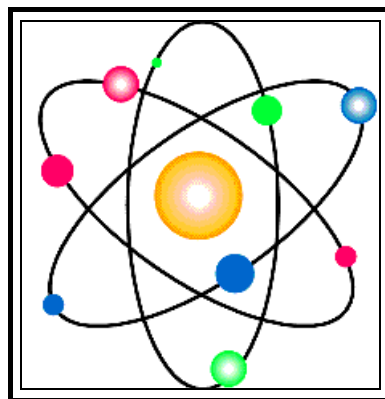
O chumbo é um elemento tóxico não essencial que acumula no organismo. Na sua interação com a matéria viva, o chumbo apresenta características dos metais pesados e algumas peculiaridades. Como este metal afeta virtualmente todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a capacidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e interagir com proteínas. Em níveis de exposição moderada, um importante aspecto dos efeitos tóxicos deste metal é a reversibilidade das mudanças bioquímicas e funcionais induzidas. Esses efeitos são principalmente devidos à interferência do chumbo no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupamentos -SH,  $-H_2PO_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ) como doadores de elétrons (SANÍN, 1998). As interações bioquímicas do chumbo com grupamentos -SH são consideradas de grande significado toxicológico, visto que, se isto ocorre numa enzima, sua função pode ser inibida, resultando em efeitos tóxicos. O chumbo também tem uma alta afinidade por aminas e amino-ácidos simples (TSALEV, 1985).

O término das exposições ao chumbo é muito difícil a curto e médio prazos. No entanto, esforços devem ser concentrados para localizar as populações de risco e, assim, interferir no processo de contaminação. Medidas preventivas e corretivas podem ser adotadas para diminuir a utilização do chumbo e, conseqüentemente, sua exposição. Dentre elas, estão

a remoção do chumbo de aditivos, tintas, vasilhas para armazenamento de alimentos, cosméticos e medicamentos; melhor identificação da população sob risco; educação populacional em procedimentos preventivos; promoção de programas que visem a diminuição da desnutrição e de outros fatores que agravem a intoxicação ao chumbo e melhor controle dos locais de trabalho, através de fiscalizações mais sérias, entre outras. Por outro lado, a legislação brasileira tem que ser aperfeiçoada, no sentido de introduzir novos parâmetros e atualizar outros, para que possa efetivamente servir de base para as intervenções e garantir um controle da exposição dos trabalhadores e da população em geral, em níveis que não comprometam sua saúde (SANÍN, 1998).

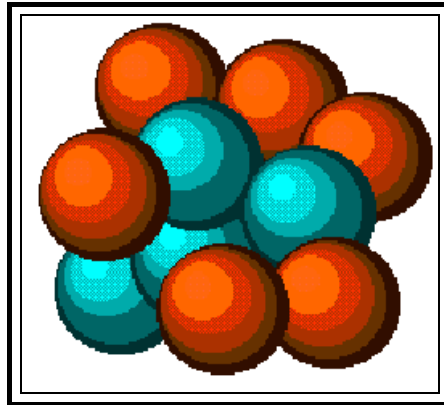
## 2.7 RADIAÇÃO X

O átomo é uma complexa combinação de componentes ainda menores que ele. O modelo que geralmente pode ser usado para representar o átomo é o sistema solar em miniatura conforme o Desenho 9. Essencialmente o átomo consiste de um núcleo (a semelhança do sol) bastante pequeno, com carga elétrica positiva, sendo que é no núcleo onde se encontra a maior parte da massa do átomo. Ao redor desse núcleo está uma configuração de partículas com carga elétrica negativa, denominadas elétrons.



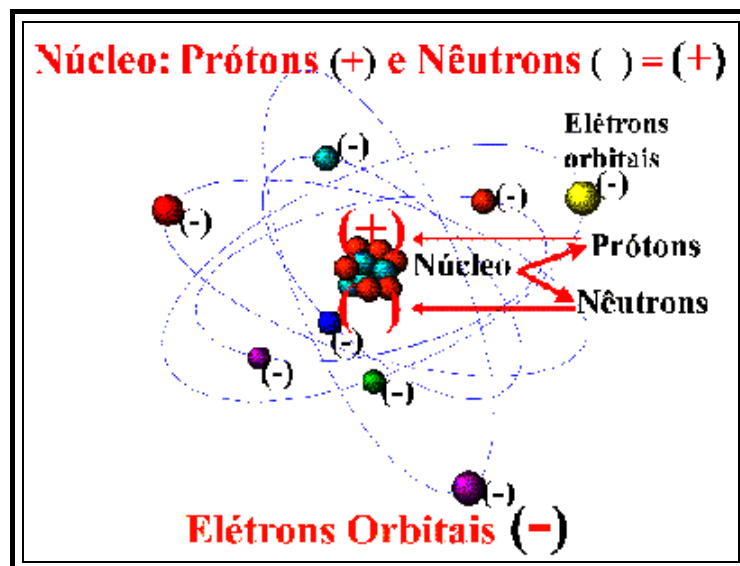
**Desenho 9:** Modelo utilizado para representar o átomo (Associação de técnicos em radiologia de Dourados).

O diâmetro do átomo é da ordem de  $10^{-8}$  cm, enquanto que o de seu núcleo é cerca de  $10^{-12}$  cm. O núcleo do átomo é formado de 2 componentes básicos: os prótons, que portam carga elétrica positiva, e os nêutrons, que não contêm carga elétrica, sendo portanto neutros (Desenho 10). Nêutrons e prótons são chamados conjuntamente de nucleolos.



**Desenho 10:** Desenho utilizado para representar o núcleo do átomo (Associação de técnicos em radiologia de Dourados).

Como o átomo é eletricamente neutro, o número de prótons no núcleo é igual ao número de elétrons que giram em torno do núcleo. No âmbito do núcleo aparece um tipo de força inteiramente diferente, que mantém juntos prótons e nêutrons conforme o Desenho 11. São as chamadas forças nucleares, cuja natureza difere das familiares forças elétrica e gravitacional. O raio de ação das forças nucleares é pequeno (somente atuam dentro do núcleo).



**Desenho 11:** Esquema referente às forças nucleares (Associação de técnicos em radiologia de Dourados).

O próton ou o nêutron pesam aproximadamente 2.000 vezes mais que o elétron. Isso justifica a afirmação que praticamente toda a massa do átomo está concentrada em seu núcleo.

### **2.7.1 Produção de raios X**

Uma das primeiras descobertas após a identificação dos elétrons foi a dos raios X por Roentgen em 1895. Roentgen observou a produção de um novo tipo de radiação quando um feixe de elétrons incidia num alvo sólido. Ao investigar suas propriedades, verificou que atravessava substâncias como vidro, papel e madeira, e chamou esses raios de raios X.

A produção de raios X tem origem na interação entre uma partícula carregada com alta velocidade e um núcleo atômico. Os elétrons são as partículas usadas para produzir raios X para diagnóstico médico. Dentro de um tubo de raios X os elétrons são acelerados em direção a um alvo eletricamente carregado, o anodo, quando os elétrons atingem o alvo eles são desacelerados abruptamente. Parte da energia dos elétrons é emitida na forma de raios X mas a maioria, aproximadamente 99%, é convertida em calor. A energia dos raios X depende do grau de interação com o átomo alvo. Desta forma, há um aspecto contínuo de energia de raios X para uma dada energia dos elétrons incidentes (WOOTON, 1993).

Quando a tensão aplicada no tubo de raios X é aumentada acima de certo valor crítico, característico do metal alvo aparece uma intensidade máxima de valor bem definido para certos comprimentos de onda superposta ao espectro contínuo. Uma vez que elas são muito estreitas e seu comprimento de onda é característico do metal alvo usado, elas são chamadas linhas características. Estas linhas referem-se às camadas eletrônicas denominadas K, L, M, N, em ordem crescente de comprimento de onda, e todas as linhas juntas formam o espectro característico do metal usado como alvo (CULLITY, 1967).

### **2.7.2 Interação dos raios X com a matéria**

Quando um feixe de raios X atravessa um material seus fótons podem interagir com os átomos de diferentes maneiras. Os fatores que afetam as interações da radiação com a matéria são: a densidade, a espessura, o número atômico do material e a energia do fóton incidente.

Radiações X, no contexto biológico, são aquelas capazes de ejetar os elétrons orbitais do átomo de H. A quantidade de energia depositada por uma radiação X ao atravessar um material depende da natureza química do material e de sua massa específica. É importante ressaltar que a absorção de radiação X pela matéria é um fenômeno atômico e não molecular.

A dosimetria das radiações baseia-se no estudo da interação dos mais variados tipos de radiação com a matéria, em particular, com os tecidos biológicos (FRIMAIO, 2006).

Os tipos de interação de fótons com a matéria mais frequentes são a fotoelétrica, o espalhamento Compton, o espalhamento coerente e a produção de pares. As interações onde o fóton perde energia (efeito fotoelétrico e espalhamento Compton) são as únicas que ocorrem na área de radiologia diagnóstica, uma vez que a produção de pares só ocorre quando a energia do fóton for maior do que 1,02 MeV (EVANS, 1982).

Todos os processos removem fótons do feixe e, por isso, é dito que eles atenuam o feixe de raios X. A probabilidade de ocorrência depende da energia do fóton e da composição do material, estando relacionada com os coeficientes de atenuação. Pode-se dizer que o coeficiente de atenuação é uma medida indireta da probabilidade de certo tipo de átomo interagir, através de um determinado processo, com um fóton de dada energia. Quando se fala apenas em coeficiente de atenuação resultante, que é o somatório dos coeficientes de atenuação de cada processo.

A atenuação dos raios X pela matéria se dá pelos efeitos de espalhamento e absorção de energia. Em um exame diagnóstico são utilizados feixes de raios X com tensões inferiores a 150kV<sup>3</sup>, e, nestas condições, a radiação é espalhada devido aos efeitos coerente e Compton, enquanto que a absorção da radiação ocorre devido ao efeito fotoelétrico (FRIMAIO, 2006).

A atenuação que um feixe monocromático de raios X sofre ao atravessar uma lâmina de espessura  $x$  é calculada através da equação dada por:

$$I_x = I_o \cdot e^{-\mu \cdot x}$$

onde:

$I_x$  é a intensidade do feixe emergente da espessura  $x$ ;

$I_o$  é a intensidade do feixe incidente do material; e

$\mu$  é o coeficiente de atenuação do material para a energia do feixe monocromático (ATTIX, 1986).

Quando a espessura apresentar dimensão de comprimento (L), o coeficiente será de atenuação linear e apresentará dimensão L<sup>-1</sup>, geralmente dada em cm<sup>-1</sup>. O coeficiente de atenuação livre representa a probabilidade de ocorrer uma interação por unidade de comprimento. O produto  $\mu x$  é chamado de absorvância e representa a probabilidade de ocorrer interação no material de espessura  $x$ . A grandeza chamada de transmitância é igual à razão entre as intensidades  $I_x$  e  $I_o$ , representando a probabilidade de o feixe não sofrer interação ao atravessar o material de espessura  $x$  (ATTIX, 1986).

Quando a espessura for dada em termos de densidade superficial de massa,

dimensão  $ML^{-2}$ , o coeficiente será de atenuação de massa e apresentará dimensão de  $L^2M^{-1}$ , geralmente dada em  $cm^2/g$  (ATTIX, 1986).

A equação estendida para um espectro de raios X é representada como:

$$I_x = \int_0^{E^{max}} N(E) \cdot e^{-\mu(E)x} dE$$

onde:

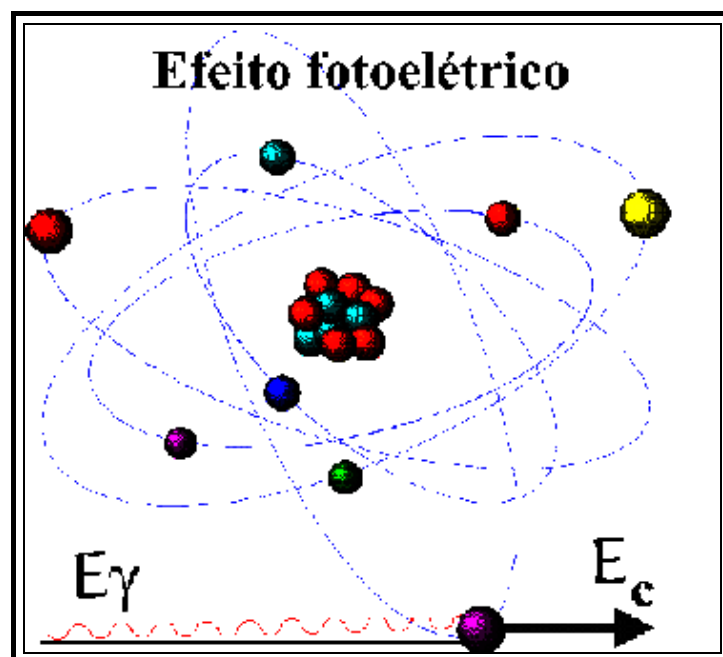
$N(E)$  representa o espectro de raios X incidente;

$x$  é a espessura do material; e

$\mu(E)$  é o coeficiente de atenuação linear do material (JOHNS, 1974).

### 2.7.3 Efeito fotoelétrico

No efeito fotoelétrico o fóton incidente transfere toda sua energia ao elétron ligado e “desaparece”. Como os fótons são totalmente absorvidos no processo fotoelétrico, isto requer que os elétrons estejam ligados a átomos ou sólidos, pois um elétron livre não pode absorver um fóton e conservar simultaneamente a energia e o momento relativísticos totais. Isso acontece quando um fóton incide em um átomo, transferindo sua energia a um único elétron orbital, fazendo com que ele seja ejetado (Desenho 12).



**Desenho 12:** Esquema do efeito fotoelétrico (Associação de técnicos em radiologia de Dourados).



A energia transferida é parcialmente usada pelo elétron para romper a sua ligação, e a excedente é transformada em energia cinética do elétron ejetado, de tal maneira que:

$$E_c = hv - E_L$$

onde:

$E_c$  é a energia cinética do elétron ejetado;

$hv$  é a energia do fóton incidente; e

$E_L$  é a energia de ligação do elétron (FRIMAIO, 2006).

Os elétrons ejetados são chamados de fotoelétrons e, quando um destes deixa o átomo é criada uma lacuna na camada correspondente. A lacuna é imediatamente preenchida por um elétron que provem de uma órbita mais externa e que tem, conseqüentemente, menor energia de ligação. O preenchimento das camadas K e L pode ser acompanhado pela emissão de uma ou mais radiações características.

A probabilidade de ocorrer o efeito fotoelétrico por unidade de comprimento varia de forma aproximada ao inverso do cubo da energia do fóton ( $1/E^3$ ) e depende do número atômico do material atenuador. Por isso, ele é o efeito mais importante na absorção de energia pelo tecido biológico até 50 keV (KNOLL, 1989).

A energia  $E_e$  do elétron ejetado é a diferença entre a energia  $hv$  do fóton incidente e a energia  $E_{Máx}$  de ligação do elétron orbital (ATTIX, 1986).

Para o caso em que o elétron não gasta nenhuma energia adicional sua energia cinética pode ser dada pela expressão:

$$E_e = hv - E_{Máx}$$

Devido a alta probabilidade de interação fotoelétrica com elementos de número atômico elevado, são utilizados elementos como o chumbo para blindagem de raios X e radiação gama de energia baixa (CESAREO, 1992).

#### **2.7.4 Espalhamento Compton**

No espalhamento Compton o fóton remove do átomo um elétron orbital (elétron de recuo) e é espalhado com uma energia menor (Desenho 13). Sendo a energia de ligação do elétron orbital desprezível em relação à energia do fóton incidente, pode-se dizer

que no espalhamento Compton os fótons interagem com elétrons livres, e a energia cinética do elétron de recuo,  $E_C$ , será dada por:

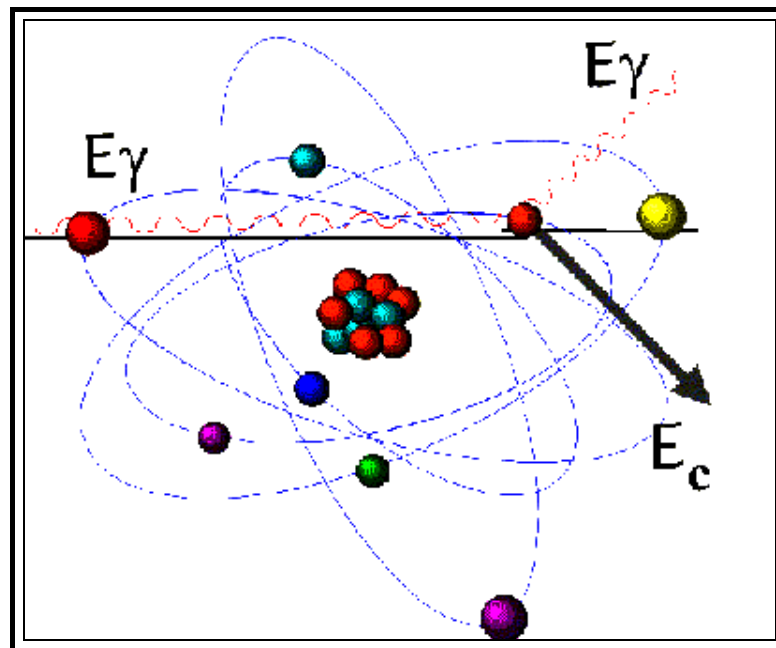
$$E_C = h\nu - h\nu'$$

onde:

$h\nu$  é a energia do fóton incidente; e

$h\nu'$  é a energia do fóton espalhado.

Como no espalhamento Compton o fóton interage com elétrons que são considerados livres, esse processo é independente do número atômico, e todos os materiais, através do espalhamento Compton, irão absorver a mesma quantidade de energia por elétron. Como todos os materiais apresentam praticamente o mesmo número de elétrons por unidade de massa, todos eles apresentarão o mesmo coeficiente de atenuação de massa para o espalhamento Compton (KLEVENHAGEN, 1993).

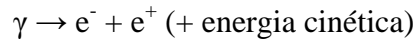


**Desenho 13:** Esquema do espalhamento Compton (Associação de técnicos em radiologia de Dourados).

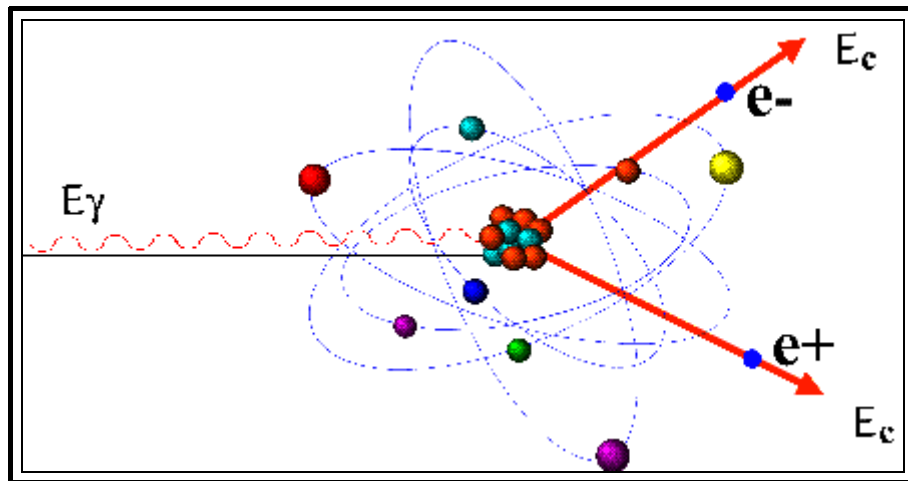
### 2.7.5 Produção de pares de elétrons

A produção de pares de elétrons ocorre quando fótons com energia maior ou igual a 1,02 MeV passam próximos a núcleos de número atômico elevado (Desenho 14). A

radiação incidente interage com o núcleo transformando-se em duas partículas, o par elétron – pósitron:



Essa interação ocorre no campo colombiano do núcleo, onde um fóton desaparece e é substituído por um par elétron-pósitron. Todo o excesso de energia carregado pelo fóton acima de 1,02 MeV, necessário para produção do par, se transforma em energia cinética (ATTIX, 1986).



**Desenho 14:** Esquema da produção de pares (Associação de técnicos em radiologia de Dourados).

O pósitron, após ser criado, perde sua energia no meio e, finalmente, interagindo com algum elétron ocorre a aniquilação de ambos, originando radiação gama. A criação de pares ocorre para altas energias e para elementos de número atômico alto, sendo proporcional a  $Z^2$  (FRIMAIO, 2006).

### 2.7.6 Efeitos biológicos da radiação

Em 1896, quatro meses após a descoberta do raio X por Rontgen, o médico J. Daniels, da Universidade de Vanderbilt, notificou a comunidade científica o primeiro efeito biológico da radiação que foi a queda de cabelo de um de seus colegas, cuja radiologia de crânio havia sido tirada.

Em 1899, dois médicos suecos conseguiram curar um tumor de pele na ponta do nariz de um paciente, e em 1903 um médico americano obteve a diminuição do baço de um

paciente com leucemia.

O uso do raio X na terapia estava, entretanto, produzindo resultados desagradáveis. Eritema de pele e a seguir ulcerações se desenvolveram nas mãos dos médicos e em alguns casos, câncer dos ossos, como resultado das exposições durante o tratamento dos pacientes.

Desde então não só os benefícios trazidos pela radiação mas também seus efeitos danosos têm interessado os cientistas de todo o mundo.

Os estudos dos mecanismos básicos da radiobiologia permitem análises microscópicas do que ocorre com a passagem da radiação e liberação de energia em volumes muito pequenos como em células ou parte de células. A energia liberada pode produzir ionização e excitação dos átomos e quebra das moléculas e, como consequência, formação de íons e radicais livres altamente reativos. Estes, por sua vez, podem atacar moléculas de grande importância como a molécula de DNA do núcleo da célula, causando-lhe danos. A destruição de uma molécula de DNA resulta numa célula capaz de continuar vivendo, mas incapaz de se dividir. Assim, a célula acaba morrendo e não sendo renovada. Se isso ocorrer em um número muito grande de células, vai haver um mau funcionamento de tecido constituído por essas células e, por fim, a sua morte. Os efeitos podem ser manifestar a curto ou a longo prazo (OKUMO, 1999).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 SBR – Borracha estireno-butadieno

O SBR usado foi o SBR 1502, fornecido pela DCM Brasil Ltda, apresentando uma proporção de 75% de butadieno e 25% de estireno, sendo obtido pela copolimerização a frio (máximo de 10°C), em emulsões de sabões e resinosos, coagulado em sistema sal-ácido. A Tabela 4 apresenta as especificações do SBR 1502.

**Tabela 4:** Especificações do SBR 1502 (DCM Brasil Ltda).

<i>PROPRIEDADES</i>	<i>VALOR PADRÃO</i>	<i>LIMITES</i>
Matéria volátil (% em massa)	0,75 (máx.)	-
Cinzas (% em massa)	1,50 (máx.)	-
Ácidos orgânicos (% em massa)	6,00	±1,20
Sabão (% em massa)	0,50 máx.	-
Estireno combinado (% em massa)	23,50	±1,00
Viscosidade mooney ML (1+4) 100°C	52,00	±6,00
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,94 (Típico)	
Antioxidante	Não manchante	

##### 3.1.2 Ácido esteárico

O ácido esteárico é uma substância que permite obter dispersões em misturas desde que mantidas as condições físicas indispensáveis para que o material possa receber trabalho mecânico, sua adição aos compostos com vulcanização à base de enxofre provoca um retardamento geral do processo de vulcanização e, até o limite de 3phr, sua adição provoca um incremento nas propriedades físicas do composto. A sua ausência em certas composições determina baixíssimos valores de deformação por compressão (DPC).

O ácido esteárico foi fornecido pela Braswey S. A., o qual apresenta as características apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Características do ácido esteárico utilizado (Braswey S. A.).

<i>PROPRIEDADES</i>	<i>ESPECIFICAÇÕES</i>
Índice de iodo	13,5% (máx.)
Índice de acidez	201,8
Índice de saponificação	203,0
Ácidos graxos livres	97,0% (min)
Cor Gardner	1,0 (máx.)
Umidade	0,1% (máx.)
Ponto de fusão	52,0°C

### 3.1.3 Óxido de zinco

Foi utilizado o óxido de zinco (ZnO), com 99% de pureza, fornecido pela Brasóxidos Ltda. É um dos componentes de ativação da vulcanização, e sua ação está ligada à presença do ácido esteárico. Estes compostos reagem entre si formando um estearato de zinco nascente muito ativo. A adição de ZnO aumenta a condutividade elétrica do composto. A Tabela 6 apresenta as características do óxido de zinco (ZnO) utilizado.

**Tabela 6:** Característica do óxido de zinco (ZnO) utilizado (Brasóxidos Ltda).

<i>CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS</i>	<i>UNIDADE</i>	<i>ESPECIFICAÇÕES</i>
Óxido de zinco	% em massa	99,500 (min)
Insolúveis em ácido esteárico	% em massa	0,050 (máx)
Perda ao fogo (calcinação)	% em massa	0,350 (máx)
Perda a 105°C (umidade)	% em massa	0,020 (máx)
Retido em # 325	% em massa	0,010 (max)
Chumbo (como PbO)	% em massa	0,030 (máx)
Ferro	% em massa	0,020 (máx)
Cádmio	% em massa	0,001 (máx)
Área superficial	cm <sup>2</sup> /g	6±1

### 3.1.4 MBTS

O 2,2' benzotiazil dissulfeto - MBTS utilizado foi de grau comercial, fornecido pela BANN Química Ltda. Tem fórmula molecular: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N:CS<sub>4</sub>C:NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e massa molar: 332,48 g/mol; é um acelerador de vulcanização moderada, para vulcanizar rapidamente em

temperaturas superiores a 140°C. Não mancha e nem descora, seu processamento é moderadamente seguro. Quando utilizado em compostos com borracha natural melhora a resistência ao envelhecimento e a reversão.

### **3.1.5 TMTD**

O dissulfeto de tetrametiltiurama (Tiurans) - TMTD utilizado foi de grau comercial, fornecido pela BANN Química Ltda. Tem fórmula Molecular :  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{S}_4$  e massa molecular igual a 240,44 g/mol. É um ultra-acelerador, muito ativo à temperatura moderada de vulcanização. É um excelente ativador dos outros aceleradores, como tipos tiazóis (MBT, MBTS), sulfenamidas (CBS, DCBS, MOR, NS) e guanidinas.

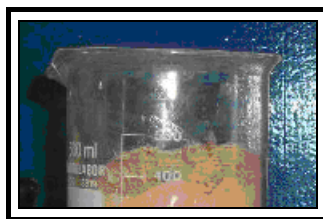
O TMTD exige o uso de óxido de zinco na formulação, dispersa-se facilmente e tem uma temperatura crítica relativamente baixa, quando utilizado em borracha natural e não tem atraso inicial no funcionamento. O TMTD contém 13% de enxofre livre para vulcanização.

### **3.1.6 Enxofre**

O enxofre usado foi fornecido pela Fragon Ltda, com grau de pureza de 99%. É o agente de cura mais utilizado, tem a função de dar ao composto melhor qualidade e a sua proporção na formulação é fundamental para obter uma velocidade de cura satisfatória (HOLFMANN, 1989).

### **3.1.7 Barita**

Foi utilizada a barita BMC-200 do tipo comercial fornecida pela Baribras Mineração Ltda, com constituição de sulfato de bário cominuído de 77,91% em massa, com densidade aparente de 4,24 g/cm<sup>3</sup>, contendo 0,03% de umidade, com dimensão máxima do agregado de 0,1427 mm, módulo de finura de 1,35 e granulometria conforme a Tabela13. A Fotografia 1 mostra a carga utilizada neste trabalho.



**Fotografia 1:** Barita cominuída utilizada no trabalho.

### 3.1.8 Óleo ASTM #3

O óleo utilizado foi o ASTM #3 fornecido pela Parabor Ltda com as seguintes características: densidade  $0,92 \text{ g/cm}^3$ , ponto de anilina  $71^\circ\text{C}$ , viscosidade cinemática ( $38^\circ\text{C}$ )  $31,9\text{cSt}$ .

## 3.2 MÉTODO

### 3.2.1 Amostras

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios morfológicos, mecânicos, imersão em óleo e blindagem contra raios X.

### 3.2.2 Preparação das amostras

Para obtenção das amostras as substâncias componentes foram inicialmente misturadas em calandra. Durante a etapa da mistura o elastômero é mastigado adquirindo uma viscosidade suficiente para que os demais compostos que fazem parte da formulação sejam adicionados e se obtenha total dispersão dos componentes. Durante a mistura ocorre a subdivisão dos componentes da mistura, com a incorporação, dispersão e homogeneização dos componentes no elastômero. Foi observada a seqüência da adição dos componentes da mistura, bem como o controle da temperatura da mistura na calandrada. A etapa de calandragem foi executada em equipamento Mecanoplast (Fotografia 2) à temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$ .





**Fotografia 2:** Calandra Mecanoplast usada na obtenção das amostras.

Após a calandragem, os compostos moldados na forma de mantas e batoques foram vulcanizados em prensa térmica JUNDIAÍ (Fotografia 3) à temperatura constante de 150°C.



**Fotografia 3:** Prensa térmica JUNDIAÍ.

Após a cura os corpos-de-prova foram estampados de acordo com as diferentes normas.

A Tabela 7 apresenta as composições dos diferentes compostos obtidos. A quantidade limite usada de barita foi de 150 phr, pois acima desta quantidade não houve boa homogeneização.

**Tabela 7:** Composições dos compostos obtidos.

COMPOSTOS	COMPOSIÇÃO(phr)						
	SBR	Barita	Ácido Esteárico	ZnO	MBTS	TMTD	S
COMPOSTO 1	100,0	0	5,0	5,0	1,0	1,5	2,0
COMPOSTO 2	100,0	50,0	5,0	5,0	1,0	1,5	2,0
COMPOSTO 3	100,0	75,0	5,0	5,0	1,0	1,5	2,0
COMPOSTO 4	100,0	100,0	5,0	5,0	1,0	1,5	2,0
COMPOSTO 5	100,0	125,0	5,0	5,0	1,0	1,5	2,0
COMPOSTO 6	100,0	150,0	5,0	5,0	1,0	1,5	2,0

### 3.2.3 Caracterização dos materiais utilizados e dos compostos obtidos

Os materiais utilizados e os compostos obtidos foram caracterizados de acordo com os seguintes ensaios:

- Densidade relativa;
- % umidade;
- Análise granulométrica;
- Espectrometria por fluorescência de raio X;
- Reometria;
- Resistência à tração;
- Resistência ao rasgamento;
- Deformação permanente sob compressão (*compression set*);
- Dureza;
- Resiliência;
- Imersão em fluído;
- Análise dinâmico-mecânica – DMA;
- Microscopia óptica;
- Microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterização de materiais atenuadores ao raio X;

### 3.2.3.1 Densidade relativa

A densidade é uma grandeza intensiva, isto é, não depende da quantidade de matéria. De forma geral, se a substância é homogênea, então a sua densidade é a mesma para todos os pontos do volume que ocupa. A densidade depende do tipo de substância, mas nos sólidos ela é em geral fortemente influenciada pela temperatura e em menor grau pela pressão.

Densidade absoluta ou massa específica de uma substância qualquer de massa  $m$  e volume  $V$  é definida por:

$$\rho = m/V$$

ou seja, é a razão entre a massa de um corpo pelo volume que o mesmo ocupa.

Densidade relativa é definida pela razão entre as densidades absolutas de duas substâncias:

$$\rho_{1,2} = \rho_1/\rho_2$$

onde  $\rho_2$  é geralmente escolhida como padrão. É comum considerar a água como tal padrão, pois além da conveniência de sua abundância, sua densidade absoluta  $\rho_{\text{água}} \approx 1,00 \text{ g/cm}^3$  para temperatura ambiente (25°C).

A determinação da densidade de sólidos pode ser muito simples se a amostra disponível se apresentar numa forma geométrica regular, pois assim o seu volume e sua massa podem ser fácil e rigorosamente determinados. Contudo, esta não é a situação mais comum, quando as amostras são irregulares, apresentando, inclusive, saliências e re-entrâncias, impedindo a precisa determinação de seu volume. O método do picnômetro ajuda a minimizar os problemas desta natureza.

O picnômetro trata-se de um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o volume do fluido que contenha seja invariável (Fotografia 4). Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada perfurada na forma de um fino tubo longitudinal.



**Fotografia 4:** Picnômetro utilizado no ensaio de determinação da densidade da barita.

O procedimento realizado para a obtenção da densidade foi o seguinte:

- Pesou-se 5g da barita (M) o qual foi colocada em um béquer de 100mL.
- Juntou-se a barita 20mL de água destilada e foi fervida durante 5 minutos.
- Após o material do béquer ter sido resfriado este foi cuidadosamente transferido para um picnômetro usando um funil de vidro.
- O material foi deixado em repouso durante 24 horas, tempo que foi suficiente para a sedimentação das partículas no fundo do picnômetro e também para o equilíbrio da temperatura.
- O volume foi completado com água destilada.
- Pesou-se o picnômetro com precisão de 0,001g (M1).

A densidade relativa da barita foi então obtida a partir da equação:

$$\rho = \frac{M}{(M + M2 - M1)} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

onde M = massa da barita;

M1 = massa do picnômetro + barita + água;

M2 = massa do picnômetro + água.

### 3.2.3.2 % umidade

O ensaio de umidade é utilizado para quantificar o teor de umidade presente, visando corrigir, na composição empregada, para evitar alterações físico-químicas nas mesmas e/ou no processo produtivo, onde apresenta grande influência. As determinações de umidade são classificadas em métodos diretos e indiretos.

Nos métodos diretos a água é retirada do produto, geralmente por processo de aquecimento, e o teor de umidade é calculado pela diferença de peso das amostras no início e no final do processo.

Devido a sua maior confiabilidade, os métodos diretos são empregados como padrão para a aferição de outros procedimentos. Por exigir um tempo relativamente longo para sua execução, às vezes representa uma desvantagem do método, por exemplo, quando se necessita de resposta imediata no controle de uma determinada operação. Como métodos diretos têm-se: estufa, infravermelho e destilação (ANTONIO, 2006).

Nos métodos indiretos o teor de umidade é estimado em função das propriedades elétricas do produto em uma determinada condição. Os dois princípios empregados são o da resistência elétrica e o da medida da constante dielétrica (capacitância).

São métodos práticos e rápidos, mas estão sujeitos a erros decorrentes da variação das propriedades físicas dos produtos, da temperatura ou da distribuição da umidade no interior do mesmo. A aferição de equipamentos para a determinação indireta da umidade é feita em relação ao método padrão de estufa, admitindo-se variação de 0,5% em relação ao método padrão para teores de umidade inferiores a 20-25%. O manual de utilização do aparelho deve sempre ser consultado, pois cada amostra exige técnica específica. Esse método é mais utilizado para o armazenamento de grãos (ANTONIO, 2006).

O método de estufa foi o método utilizado para a determinação da % umidade na barita e está baseado na remoção da água por aquecimento. A evaporação por um tempo determinado pode resultar numa remoção incompleta da água, se ela estiver fortemente presa por forças de hidratação, ou se o seu movimento for impedido por baixa difusividade ou formação de crosta na superfície. A pesagem da amostra deve ser feita somente após resfriá-la completamente no dessecador, pois a pesagem a quente levaria a um resultado falso.

O procedimento realizado para a obtenção da % da umidade foi o seguinte:

- Secou-se e pesou-se uma capsula de vidro (M).
- Pesou-se uma amostra úmida na capsula de vidro, com precisão de 0,001g e anotou-se como massa úmida (Mu).

- A capsula contendo a amostra foi colocada na estufa durante 5 horas a uma temperatura de 110°C obtendo uma massa seca (Ms).
- Só para confirmação, a capsula foi novamente colocada na estufa durante 1 hora a uma temperatura de 110°C obtendo assim a confirmação da massa seca (Ms).

A % umidade em barita foi então obtida a partir da equação:

$$\%U = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100$$

onde Mu = massa úmida;

Ms = massa seca;

%U = %umidade.

### 3.2.3.3 Análise granulométrica

As partículas sedimentares apresentam dimensões com variabilidade muito elevada. Na natureza encontram-se depósitos sedimentares constituídos por elementos com decímetros a metros de diâmetro (como nas moréias glaciárias), até sedimentos compostos por partículas extremamente pequenas, da ordem de alguns micra (como se verifica nas argilas dos grandes fundos oceânicos). Por vezes, a heterogeneidade da dimensão das partículas que constituem um depósito é extremamente elevada, coexistindo elementos com metros de diâmetro numa matriz de partículas pequenas (como nos depósitos formados por alguns fluxos detríticos) (DIAS, 2004).

A análise das dimensões das partículas é importante, pois permite deduzir indicações preciosas, entre outras, sobre a proveniência (designadamente sobre a disponibilidade de determinados tipos de partículas e sobre as rochas que lhes deram origem), sobre o transporte (utilizando, por exemplo, o conceito de maturidade textural e a resistência das partículas, segundo a sua composição, à abrasão e à alteração química), e sobre os ambientes deposicionais.

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras (presumivelmente representativas dos sedimentos) e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, o que é necessário fazer, é determinar as dimensões das partículas individuais e estudar a sua distribuição, quer pelo peso de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas

integradas em cada classe. Na realidade, estas três formas têm sido utilizadas (DIAS, 2004).

Assim, para efetuar a descrição adequada de um sedimento, torna-se necessário proceder a uma análise pormenorizada, utilizando classes granulométricas com pequena amplitude. Quanto menor for a amplitude das classes, melhor é a descrição da variabilidade dimensional das partículas que constituem o sedimento.

Classicamente, a granulometria dos sedimentos muito grosseiros (cascalhos, seixos, balastros, etc.) é efetuada medindo (ou pesando) individualmente cada um dos elementos e contando-os. Contudo, para sedimentos menos grosseiros (cascalhos finos, areias), tal forma de mensuração não é prática, sendo nas areias muito difícil e extremamente morosa, e praticamente impossível nos siltes e argilas. Para estes sedimentos, a análise clássica recorre à separação mecânica em classes dimensionais e à determinação do seu peso. No que se refere aos sedimentos lutíticos (siltes e argilas), a forma de determinar a distribuição granulométrica de forma compatível com as das outras classes texturais é ainda mais difícil e problemática (DIAS, 2004).

O método mais divulgado para efetuar a análise granulométrica de sedimentos grosseiros é o da peneiração. Uma peneira para este tipo de análise sedimentológica consiste num suporte metálico (latão, alumínio, inox, etc.) cilíndrico que serve de suporte a uma rede (geralmente metálica mas que, em alguns casos, pode ser de outro material, designadamente plástico) de malha calibrada (Desenho 15).



**Desenho 15:** Peneiras utilizadas em análise granulométrica.

As peneiras estão concebidas para poderem ser encaixadas umas as outras de modo a formarem uma coluna de peneiração. Na parte superior desta coluna existe uma tampa para evitar perdas de material durante a peneiração, e na base encaixa-se uma peneira "cega", denominada "pan", destinada a receber as partículas menores que atravessaram toda a coluna sem serem retidas em nenhuma das peneiras (Desenho 15).

Na peneiração a seco, que foi o método utilizado neste trabalho, a amostra deve ser cuidadosamente pesada de modo a poderem estimar-se eventuais perdas que possam ocorrer durante o processo de peneiração e de pesagem das frações de peneiração.

A coluna de peneiração é agitada por um aparelho vibratório, designado por "agitador de peneiras", o qual lhe imprime movimentos de elevada frequência que viabilizam a peneiração das partículas. Em geral, os agitadores de peneiros imprimem simultaneamente movimentos verticais e horizontais. As análises granulométricas da barita foram feitas em equipamento Ro-Tap 7475, utilizando as peneiras com malhas de 0,3mm 0,150mm 0,075mm e 0,035mm. O tempo de peneiração é função do peso da amostra a peneirar. Neste caso 5 minutos foram suficientes para peneirar a amostra.

Após a peneiração é necessário pesar cuidadosamente o material retido em cada uma das peneiras. São as frações de peneiração. É normal que o peso total das frações de



peneiração seja um pouco inferior ao da amostra original, devido a partículas que se perderam em todo o processo. São aceitáveis perdas até 1% do peso original.

Antes de efetuar nova peneiração devem-se limpar cuidadosamente as peneiras. A finalidade desta operação é a de retirar das redes quaisquer partículas que aí possam estar presas e que poderiam ir contaminar a nova amostra a analisar.

#### 3.2.3.4 Espectrometria por fluorescência de raios X - XRF

A espectrometria por fluorescência de raios X é uma técnica que se baseia na absorção e na posterior emissão de uma pequena faixa de comprimento de onda do espectro eletromagnético. No caso de querer determinar o maior número possível de elementos químicos presentes na amostra, este é o método indicado quando não queremos destruir a partícula, pois este método tem a vantagem de ser não-destrutivo.

A espectrometria de fluorescência de raios X foi realizada por dispersão em energia (EDXRF) em um espectrômetro sistema KEVEX (Fotografia 5), com fonte de Am 241 e analisador multicanal, utilizados para determinação dos elementos: Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Zn e terras-raras em metais, ligas metálicas, minérios, solos, sedimentos, rejeitos e materiais nucleares. O aparelho utilizado segue a seguinte descrição:

- A espectrometria de energia de raios X é uma variante da fluorescência convencional, onde os raios X são gerados por um radioisótopo, neste caso, o amerício (Am241). O elemento básico da espectrometria de energia de raios X é o detector de estado sólido [Si(Li)], onde a deposição da energia de um fóton incidente resulta em um pulso elétrico de altura proporcional à energia do fóton. O fóton detectado é registrado no analisador multicanal que então soma 1 à contagem do canal referente àquela energia. Este processo resulta no espectro de energia de raios X.

- A alta eficiência de detecção dos detectores de estado sólido e a alta eficiência geométrica permitem o uso de feixes de fótons de intensidade relativamente baixa para a excitação de raios X característicos, tal como são as fontes disponíveis de certos isótopos radioativos. Especificamente, para a análise de elementos terras raras, Am241 é o radioisótopo indicado como fonte de produção de fluorescência. O espectro de raios X é formado devido à excitação da camada K do átomo, que produz espectros simples comparados aos da série L, normalmente obtidos na espectrometria convencional de fluorescência de raios X (denominada espectrometria por dispersão de comprimento de onda). Outra vantagem do

sistema KeveX, é o fato das análises serem conduzidas em amostras sólidas ou líquidas, com baixos limites de detecção. Neste caso, o limite de detecção depende do tempo de contagem e do número atômico do elemento.



**Fotografia 5:** Espectrômetro sistema KeveX utilizado na espectrometria por fluorescência de raios X.

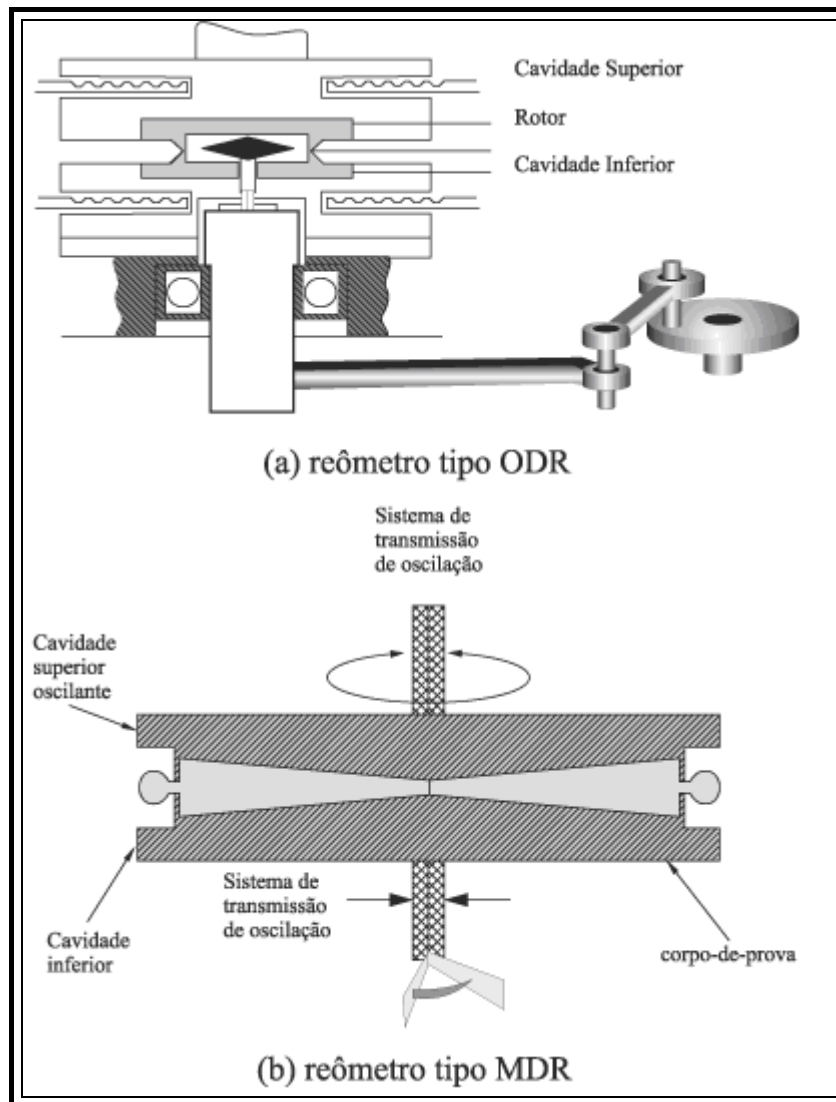
### 3.2.3.5 Reometria

O processo de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, visando à obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final. O desempenho do material nesta fase do processo é avaliado pelos testes de vulcanização. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes usados são geralmente baseados em mudanças físicas que ocorrem no elastômero (MORTON, 1989). Estas mudanças geralmente ocorrem em três estágios: período de indução; estágio de cura ou vulcanização; e estágio de reversão ou sobrecura.

O período de indução representa o tempo, na temperatura de vulcanização, durante o qual não ocorre formação das ligações cruzadas. Após o período de indução, ocorre a formação das ligações cruzadas em uma velocidade dependente da temperatura, do tipo de

borracha e do sistema de cura empregado. À medida que os aditivos do sistema de cura são consumidos, as reações de vulcanização tornam-se lentas até que uma rigidez ótima é atingida. Este ponto representa a vulcanização completa. Aquecimento adicional pode resultar em um aumento muito lento da rigidez ou em seu decréscimo, dependendo do tipo de borracha utilizado. Estas mudanças finais são conhecidas como sobrecura (MORTON, 1989).

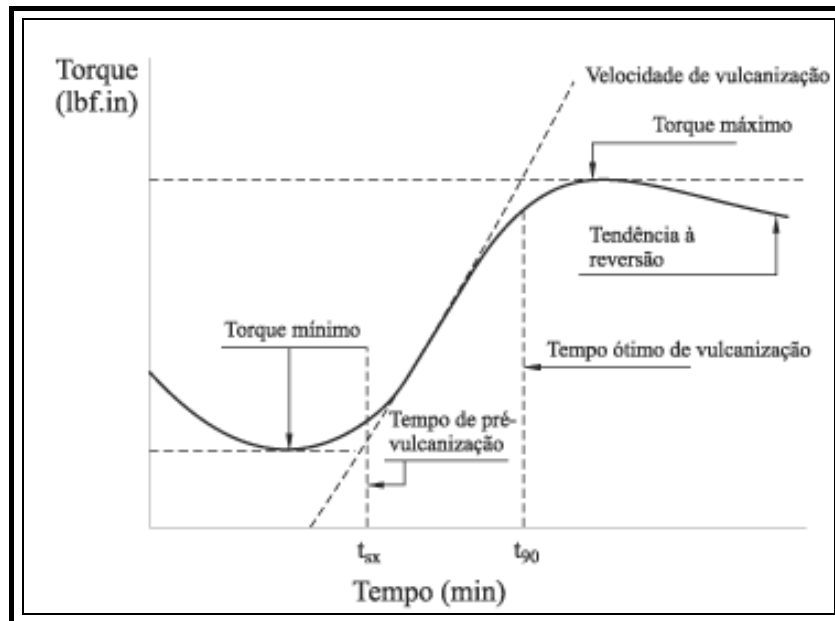
Atualmente, medidas das características de cura têm sido realizadas usando curômetros. Existem basicamente dois tipos de curômetros em uso o reômetro de disco oscilatório (ODR) e o reômetro sem rotor ou de cavidade oscilante (MDR), conforme mostra o Desenho 16.



**Desenho 16:** Esquema da cavidade de teste dos reômetros. a) Tipo ODR; b) Tipo MDR.

O reômetro consiste essencialmente de 2 pratos, que são aquecidos, e de um registrador de torque *versus* tempo. A amostra é colocada em uma cavidade termicamente

regulada (à temperatura de vulcanização escolhida) e a resistência oferecida (torque) pelo composto de borracha a uma oscilação de baixa amplitude ( $0,5^\circ$  para o MDR e  $1, 3$  ou  $5^\circ$  para o ODR) de um rotor bicônico (ODR) ou de uma meia-cavidade (MDR), é medida em função do tempo, de acordo com as normas ASTM D2084 e ASTM D5289. A curva resultante é mostrada no Gráfico 3.



**Gráfico 3:** Gráfico do torque em função do tempo.

Entre os parâmetros determinados estão:

- Torque mínimo ( $M_L$ ), que reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada;
- Tempo de pré-vulcanização (*scorch time*) ( $t_{sx}$ ), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 0,226 N.m (2 lbf.in) quando se usa o arco  $\pm 3^\circ$  ou  $\pm 5^\circ$ , ou de 0,113 N.m (1 lbf.in) quando se usa o arco  $\pm 1^\circ$ . Essa propriedade é de grande importância, especialmente nos casos de misturas destinadas à extrusão e calandragem, pois indica o grau de segurança do processo;
- Torque máximo ( $M_H$ ), que reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado; e
- $t_{90}$ , também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90 % do torque máximo.

A determinação dos parâmetros de vulcanização foi feita em reômetro de disco oscilatório Thec Pro, modelo Rheotec OD+, com frequência de 100cpm, amplitude de deformação de  $1^\circ$  e temperatura de  $160^\circ\text{C}$ . Os testes foram realizados segundo ASTM 2084-95.

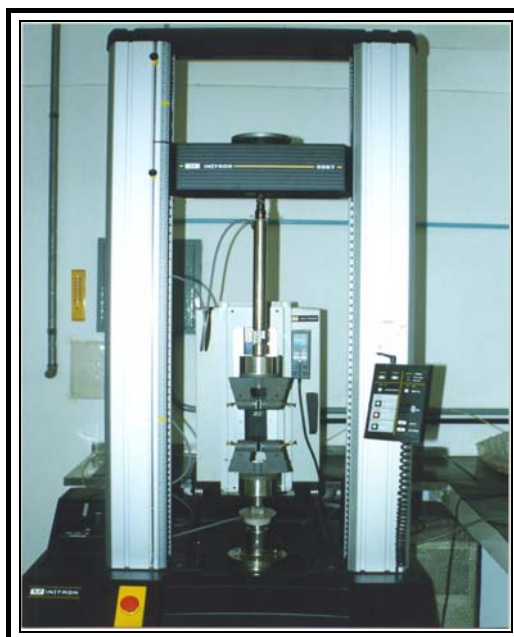
### 3.2.3.6 Resistência à tração

O objetivo do teste é descrever o comportamento de um material quando este é submetido a forças que tendem a puxá-lo separadamente (opostamente), e determina qual a extensão que o material estava antes da ruptura. O módulo de elasticidade sob tração é uma indicação da rigidez relativa de um material e o grau de vulcanização de um composto de borracha, sendo determinado pelo diagrama tensão versus deformação.

Propriedades de tração incluem resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade. Estas propriedades são determinadas por meio de um ensaio padrão das amostras submetidas a uma taxa constante de estiramento, usando um equipamento de tração.

A resistência à tração é a força, ou a tensão, expresso em MPa ou  $\text{N/mm}^2$ , necessária para romper uma amostra em teste padrão pelo estiramento, com uma taxa de velocidade constante.

O alongamento é definido como uma expansão produzida pela força de tração aplicada para uma amostra e é expressa como uma porcentagem do comprimento original. O alongamento na ruptura é o alongamento obtido na ruptura da amostra e é determinado simultaneamente com o teste de resistência à tração. O módulo de elasticidade é definido como a força, expressa em  $\text{N/mm}^2$ , necessária para produzir um certo alongamento. As propriedades de tração foram determinadas de acordo com a norma ASTM D 412, em equipamento de ensaio universal Q-Test 65, apresentado na Fotografia 6.



**Fotografia 6:** Equipamento de ensaio universal Q-Test 65.

### 3.2.3.7 Resistência ao rasgamento

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados de acordo com a norma ASTM D-624, utilizando um corpo de prova do tipo B, em uma máquina de ensaio universal da marca Q-Test, modelo 65X.

Neste teste a força aplicada não é distribuída por todo o corpo de prova, mas concentrada na posição do corte. O teste mede a energia necessária para rasgar o corpo de prova numa velocidade específica de separação. A energia necessária inclui a energia requerida para distender totalmente o elastômero e depende parcialmente das propriedades viscoelásticas do material, sendo, contudo, altamente dependente da velocidade empregada. A resistência ao rasgo de um elastômero não é relacionada à sua tensão de ruptura.

### 3.2.3.8 Deformação permanente sob compressão (*compression set*)

Os ensaios de deformação permanente sob compressão foram realizados de acordo com o método A da norma ASTM D 395. Os corpos de prova foram submetidos a uma carga constante pelo período de 24 horas entre duas placas de aço planas e paralelas à temperatura de  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $(50\pm 5)\%$ . Foi observada a variação da espessura.

A finalidade deste ensaio é a de aquilatar a capacidade da borracha vulcanizada de conservar suas qualidades elásticas quando submetidas à ação prolongada de compressão.

Este ensaio fornece importante indicação sobre a propriedade da borracha de absorver vibrações. A borracha que apresenta elevada deformação permanente, escoa e torna-se muito delgada para conservar as características de amortecimento de vibrações.

Compressões prolongadas conduzem à alguns graus de deformações permanentes, significando que parte da deformação é recuperada e parte é permanentemente retida.

*Compression set* é definida como uma soma de deformações permanentes após a remoção da força de compressão. Portanto, se o elastômero está sendo comprimido acima das condições especificadas haverá uma redução residual na espessura depois da completa cessação da força compressiva que é conhecida como *compression set*. A extensão da deformação da *compression set* depende da temperatura e da força compressiva do tempo de duração do esforço (NAGDI, 1987).

O método A determina a deformação permanente à compressão sob carga constante é a deformação residual da altura do corpo de prova, relativamente à altura original,

medida depois da remoção do corpo de prova do dispositivo de ensaio, o qual foi submetido a uma carga constante durante tempo e temperatura determinados. O aparelho de ensaio deve possuir um dispositivo capaz de comprimir o corpo de prova sob força constante, entre duas placas de aço planas e paralelas, tendo as superfícies especularmente polidas.

A Fotografia 7 apresenta o equipamento utilizado neste ensaio.



**Fotografia 7:** Prensa utilizada no ensaio de deformação permanente sob compressão.

### 3.2.3.9 Dureza

A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco. O aumento das forças coesivas intermacromoleculares resulta em acréscimo na dureza do material. O aumento do número de ligações cruzadas resulta em maior dureza, desde que não ocorra inibição na formação dos domínios de segmentos rígidos segregados. O uso de plastificantes resulta em redução da dureza, pois diminui as interações intermacromoleculares.

Para a caracterização da dureza de materiais poliméricos é normalmente utilizado o teste de dureza Shore. Neste teste, um durômetro mede a resistência, tomada como a medida da dureza, à penetração de um pino pressionado contra o elastômero pela ação de uma mola sob carga padronizada. Um ponteiro move-se através de uma escala para mostrar a resistência à penetração, e as escalas nos durômetros Shore variam de 0 a 100. As escalas mais comuns são a escala Shore A para os materiais macios e a Shore D para os duros. A dureza é inversamente relacionada à penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material (LOVISON, 2003).

Os índices numéricos de dureza podem representar a profundidade de penetração, ou valores arbitrários convenientes, derivados dessa profundidade. A dureza das amostras foram obtidas por meio de durômetro Shore A, de acordo com a norma ASTM D 2240. A dureza Shore A das amostras foi medida em placas vulcanizadas com uma espessura igual a 6mm.

### 3.2.3.10 Resiliência

O termo resiliência significa energia armazenada em um corpo deformado elasticamente, que é desenvolvida quando cessam as tensões causadoras das deformações; ou seja, é a energia potencial de deformação.

É medida normalmente em percentual da energia recuperada e fornece informações sobre o caráter elástico do material (ASTM D 2632). A histerese é um fenômeno observado em alguns materiais, no qual certas propriedades, em determinado estado, dependem de estados anteriores. No caso de propriedades mecânicas a histerese pode ser medida pela perda de energia durante um ciclo de deformação e recuperação do material (ASTM D 2231). Nas espumas flexíveis e elastômeros celulares, a resiliência é determinada pela quantidade de energia devolvida após o impacto do material com uma massa conhecida, sendo medida pelo ricochete resultante. Um material perfeitamente elástico tem uma resiliência de 100% e um perfeito absorvedor de 0%. Para espumas flexíveis de baixa densidade é preferido um método simples (NBR 8619 - ASTM D 3574) no qual uma bola de tamanho e peso padrões cai sobre a amostra da espuma, de uma altura padrão. A quantidade de energia devolvida é determinada então pelo ricochete resultante.

### 3.2.3.11 Imersão em fluido

O teste de imersão em fluidos determina a influência nas propriedades do material elastomérico quando expostos a líquidos. O procedimento do teste envolve a exposição da amostra em líquidos sob condições definidas de temperatura e tempo. Embora o equilíbrio ou a mudança no volume final seja uma boa indicação geral da resistência ao fluido, em alguns casos é também importante medir as mudanças nas propriedades mecânicas assim como a dureza, resistência à tração e alongamento. Um baixo inchamento nem sempre significa boa resistência aos fluidos, pois esta exposição pode causar uma grande deterioração das propriedades físicas (NAGDI, 1987).

O grau de inchamento depende, além das estruturas do elastômero e do solvente, do tempo e da temperatura que o elastômero permanece em imersão.

O ensaio de imersão em fluidos foi realizado de acordo com a norma ASTM D 471. Os corpos-de-prova foram submetidos à imersão pelo período de 166 horas em óleo ASTM #3 à temperatura de  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $(50\pm 5)\%$ . Foi observada a variação de massa e volume.



### 3.2.3.12 Análise dinâmico-mecânica - DMA

Esta técnica tem como um dos principais objetivos o de relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (FELISBERT, 2005).

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solitação, na forma de uma deformação ou na aplicação de uma tensão, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente.

Ensaio mecânicos são classificados como estáticos, uma vez que se aplica ao material uma tensão ou deformação constante, ou a taxas constantes. Estes experimentos são destrutivos, já que uma de suas finalidades é a determinação de propriedades limite do material (MARANGON, 2008).

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura (FELISBERT, 2005).

Esta técnica de análise termo-dinâmico-mecânica fornece informações a respeito do módulo elástico (módulo de estocagem ou armazenamento –  $E'$ ), do módulo de dissipação viscoelástica (relativo à componente plástica, módulo de perda  $E''$ ) e do amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan \delta = E''/E'$ ) de um material quando sujeito a uma solitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como módulo e amortecimento e determinar a  $T_g$  e a  $T_m$  do polímero. Essas temperaturas de transição podem ser definidas por intermédio de máximos nas curvas do amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) como uma função da temperatura (RODRIGUES, 2007).

Os ensaios dos corpos-de-prova (flexão em três pontos) foram realizados no equipamento da Netzsch, modelo 242, seguindo a norma ASTM D5026-01. As condições do ensaio foram as seguintes: frequência de 2 Hz, faixa de temperatura de -100 °C até 15 °C, taxa de aquecimento de 3 °C/min e atmosfera de forno com fluxo de nitrogênio de 50ml/min.

### 3.2.3.13 Microscopia óptica

A observação das estruturas encontradas na natureza utilizando microscopia

óptica, como uma extensão natural da observação a olho nu, representou um papel importante no surgimento das ciências da natureza, tanto das ciências biológicas, como a histologia, anatomia, etc., assim como em mineralogia, petrografia, gênese de rochas, dentre outros, e continua sendo uma técnica de grande importância em inúmeras áreas da ciência, complementada pelas técnicas de microscopia eletrônica.

Desde 1863, quando Sorby apresentou à Royal Society suas observações sobre as estruturas dos aços, a observação dos materiais por microscopia óptica esteve sempre presente no centro do conjunto das tecnologias e de campos da ciência que viriam a se aglutinar no que é hoje conhecido como “ciência e engenharia de materiais”.

O tipo mais simples de microscópio é uma lente de aumento, que permite a observação de estruturas com diversas vezes de aumento; é muito utilizado para a observação de grãos e minérios, de superfícies de fratura de metais, de amostras de fibras têxteis, papel e outros produtos da indústria química e metalúrgica. Os microscópios “compostos” já são instrumentos mais poderosos, que permitem desde a observação com aumentos de algumas dezenas de vezes até um máximo de 1500 a 2000 vezes, o limite da observação com luz visível.

O microscópio composto tem basicamente dois conjuntos de lentes, a ocular (que fica próximo ao olho do observador, ou do dispositivo fotográfico) e a objetiva (que fica perto do objeto a ser examinado). Unido os dois conjuntos de lente fica um tubo óptico com “comprimento óptico” padronizado, geralmente com 160mm. Na prática os microscópios modernos tem um grande número de outros elementos ópticos incorporados ao caminho da luz dentro do “tubo”, como filtros, analisadores, prismas, espelhos, lentes “zoom”, etc. (GOLDENSTEIN, 2001).

As amostras foram observadas em microscópio óptico BX60M, da Olympus<sup>®</sup>, luz incidente e pelo método de luz refletida brilhante e opaca. Para a observação as amostras foram resfriadas a -65°C e cortadas com o micrômetro. As superfícies não foram submetidas a qualquer tipo de preparação.

#### 3.2.3.14 Microscopia eletrônica de varredura

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio óptico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em

relação ao microscópio óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Ao) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Ao) - enquanto que no óptico é de 0,5  $\mu\text{m}$ . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras (MALISKA, 2008).

Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura teve um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura (MALISKA, 2008).

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (MALISKA, 2008).

### 3.2.3.15 Caracterização de materiais atenuadores ao raio X

O objetivo deste ensaio foi avaliar as propriedades de atenuação de materiais.

Neste ensaio são realizadas medições da razão de atenuação em amostras do material de dimensões 150 x 150 x 3,5mm, utilizando os equipamentos e instrumentos conforme a Tabela 8.

**Tabela 8:** Equipamentos e instrumentos utilizados no ensaio de atenuação de raio X.

EQUIPAMENTOS	FABRICANTE	MODELO	CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO	DATA DA PRÓXIMA CALIBRAÇÃO	SIS-COM MT
Filtros de cobre	—	—	2005LG01FR013Y	—	647
Absorvedores de chumbo	—	—	2005LG01FR010Y	—	1404
Monitor de radiação	PTW	Unidos	IPEN 0656/2010	29/11/2011	1694
Câmara de ionização		23361			1420
Tubo de raios X	Philips	MCN 323	—	—	719
Gerador		MG 325			
Comando		MGC 40			

Foram realizadas medições nos corpos de prova descritos previamente para verificar a determinação e indicação de suas propriedades de atenuação, utilizando os equipamentos descritos na Tabela 8, com tensão do tubo de raios X de 100 kV com filtração total de 0,25 mmCu, com conformidade com os métodos descritos pela norma ABNT NBR IEC 61331-1: 2004 – Dispositivos de proteção contra radiação x para fins de diagnóstico médico – Parte 1: Determinação das propriedades de atenuação de materiais.

O ensaio foi realizado nas condições ambientais conforme a Tabela 9.

**Tabela 9:** Condições de medição.

CONDIÇÕES DE MEDIÇÃO	MÍNIMO	MÁXIMO
Temperatura	$(22,7 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$	$(23,9 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$
Umidade relativa do ar	40%	46%
Pressão atmosférica	92,7 kPa	92,9 kPa

As medições foram realizadas utilizando-se uma câmara de radiação PTW, acoplada a um monitor de radiação também PTW. A metodologia consistiu em posicionar cada amostra na geometria indicada pela Norma NBR/IEC 61331-1 (2004) que representa a condição de feixe estreito, e medir a razão de atenuação ( $I/I_0$ ); isto é, a intensidade de radiação atrás de cada uma das amostras ( $I$ ) dividida pela intensidade de radiação sem nenhuma amostra ( $I_0$ ), na energia solicitada para realização do ensaio.

O chumbo foi o material escolhido para a avaliação da equivalência de atenuação, que foi determinada comparando-se a razão de atenuação das amostras com respeito à razão de atenuação do chumbo. Foi realizada interpolação entre as razões de atenuação das respectivas amostras com respeito à razão de atenuação do chumbo.

A portaria/MS/SVS nº 453, de 01 de junho de 1998 da Anvisa aprovou o regulamento técnico que estabelece as diretrizes básicas de proteção radiológica em radiodiagnóstico médico e odontológico, dispõe sobre o uso dos raios X diagnósticos em todo território nacional e dá outras providências conforme a Tabela 10.

**Tabela 10:** Equivalência em chumbo referente a alguns procedimentos.

<b>CAPÍTULO DA PORTARIA</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>EQUIVALÊNCIA EM CHUMBO</b>
CAPÍTULO 3 – REQUISITOS OPERACIONAIS Restrições de dose em exposições médicas	EXPOSIÇÃO DE ACOMPANHANTES Utilização de vestimenta de proteção individual compatível com o tipo de procedimento radiológico	0,25mm de chumbo
CAPÍTULO 4 – REQUISITOS ESPECÍFICOS PARA RADIODIAGNÓSTICO MÉDICO Dos equipamentos	EQUIPAMENTO DE FLUOROSCOPIA Deve possuir cortina ou saíote plumbífero inferior/lateral para a proteção do operador contra a radiação espalhada pelo paciente	0,5mm de chumbo
CAPÍTULO 4 – REQUISITOS ESPECÍFICOS PARA RADIODIAGNÓSTICO MÉDICO Procedimentos de trabalho	PROCEDIMENTOS PARA O PACIENTE E PARA A EQUIPE MÉDICA Todos os profissionais na sala devem posicionar-se de tal forma que nenhuma parte do corpo incluindo extremidades seja atingida pelo feixe primário sem estar protegida	0,25mm de chumbo
	Todos os profissionais na sala devem proteger-se da radiação espalhada por vestimenta ou barreiras protetoras	0,5mm de chumbo
	EXAMES RADIOLÓGICOS COM EQUIPAMENTOS MÓVEIS Os demais pacientes que não puderem ser removidos do ambiente devem ser protegidos da radiação espalhada por uma barreira protetora	0,5mm de chumbo
CAPÍTULO 4 – REQUISITOS ESPECÍFICOS PARA RADIODIAGNÓSTICO MÉDICO Procedimentos de trabalho	POSICIONAMENTO DO FEIXE DE RAIO X NO PACIENTE Deve-se colocar blindagem adequada nos órgãos mais radiosensíveis tais como gônadas, cristalino e tireóide	0,5mm de chumbo
	EM FLUOROSCOPIA As palpações devem ser realizadas somente com luvas plumbíferas	0,25mm de chumbo
CAPÍTULO 5 – REQUISITOS ESPECÍFICOS PARA RADIOLOGIA ODONTOLÓGICA Dos ambientes	UM EQUIPAMENTO PARA CADA CASO Para cada equipamento de raios X deve haver uma vestimenta plumbífera que garanta a proteção do tronco dos pacientes, incluindo tireóide e gônadas	0,25mm de chumbo
CAPÍTULO 5 – REQUISITOS ESPECÍFICOS PARA RADIOLOGIA ODONTOLÓGICA Procedimentos de trabalho	PROTEÇÃO DO OPERADOR E EQUIPE Em exames intra-orais em consultórios o operador deve manter-se atrás de uma barreira protetora	0,5mm de chumbo
	SOMENTE O OPERADOR E O PACIENTE PODEM PERMANECER NA SALA Caso seja necessária a presença de indivíduos para assistirem uma criança ou um paciente debilitado elas devem fazer uso de avental plumbífero	0,25mm de chumbo

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DENSIDADE RELATIVA

A densidade da barita foi determinada por meio do método do picnômetro. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos.

**Tabela 11:** Resultados obtidos através do ensaio do picnômetro.

AMOSTRAS	MASSA (g)			$\rho$ [densidade da barita (g/cm <sup>3</sup> )]
	M (barita)	M1 (picnômetro + barita + água)	M2 (picnômetro + água)	
<i>Amostra 1</i>	5	83,481	79,665	4,223
<i>Amostra 2</i>	5	84,023	80,270	4,284
<i>Amostra 3</i>	5	83,947	80,115	4,281
<i>Amostra 4</i>	5	83,701	79,887	4,216
<i>Amostra 5</i>	5	83,881	80,073	4,195
<b>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</b>				<b>4,240±0,04</b>

### 4.2 % UMIDADE

A % umidade da barita foi determinada por meio do método de estufa. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos.

**Tabela 12:** Resultados obtidos através do método de estufa.

AMOSTRAS	MASSA (g)		%U (%umidade)
	Mu (úmida)	Ms (seca)	
<i>Amostra 1</i>	17,995	17,986	0,05
<i>Amostra 2</i>	16,390	16,386	0,02
<i>Amostra 3</i>	25,030	25,022	0,03
<i>Amostra 4</i>	15,860	15,858	0,01
<i>Amostra 5</i>	15,925	15,915	0,06
<b>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</b>			<b>0,03±0,02</b>

### 4.3 ANÁLISE GRANULOMETRICA

A barita utilizada foi caracterizada por meio do ensaio de granulometria. A Tabela 13 mostra a composição granulométrica de agregado miúdo.

**Tabela 13:** Composição granulométrica de agregado miúdo.

ABERTURA DAS PENEIRAS (MESH)	PARCELAS RETIDAS EM CADA PENEIRA (G)		PERCENTAGENS RETIDAS INDIVIDUAIS (%)			PERCENTAGENS RETIDAS ACUMULADAS (%)
	1ªdeterm.	2ªdeterm.	1ªdeterm.	2ªdeterm.	Média	
100	0,24	0,33	0,1201	0,1653	0,1427	0,1427
200	67,77	121,12	33,92	60,687	47,3035	47,4462
325	100,89	59,47	50,498	29,80	40,149	87,5952
Fundo <325	31,05	18,66	15,46	9,35	12,149	100
Totais	199,95	199,58	100,00	100,00	100,00	

*Dimensão máxima do agregado ( $D_{max}$ ) = 0,1427 mm*

*Módulo de finura (MF) = 1,35*

### 4.4 ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

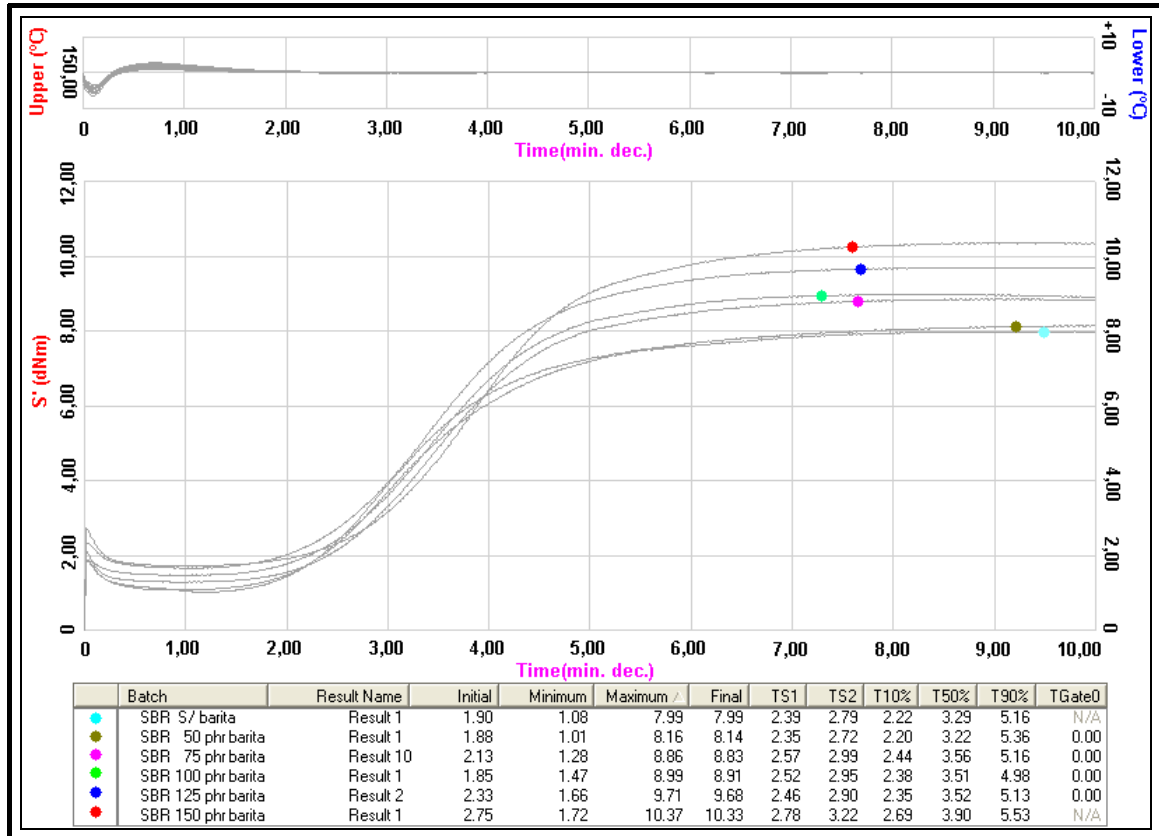
A barita utilizada foi caracterizada por meio do ensaio de espectrometria por fluorescência de raios X. A Tabela 14 mostra a análise semi-quantitativa da amostra.

**Tabela 14:** Resultado obtido através da fluorescência de raios X.

<i>AMOSTRA DE BARITA</i>	
<i>Elementos</i>	<i>%em massa</i>
BaSO <sub>4</sub>	77,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,70
SiO <sub>2</sub>	4,93
CaO	3,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,35
SrO	0,22
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10
ZrO <sub>2</sub>	0,044
Perda ao fogo	1,42

#### 4.5 REOMETRIA

O Gráfico 4 apresenta os resultados de reometria para os compostos obtidos.



**Gráfico 4:** Ensaio de reometria.

Conforme os resultados apresentados no Gráfico 4, o torque é maior para o composto a base de SBR contendo em sua composição 150phr de barita como agente de reforço. Observa-se também que a barita não promoveu alteração significativa no tempo de cura dos compostos estudados. Portanto, quando feita à análise do T90%, a barita praticamente não interfere no processo de vulcanização dos compostos.

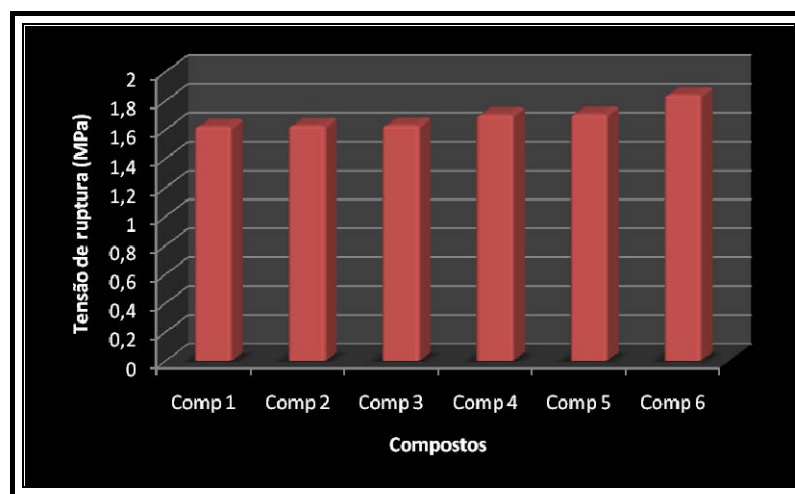
#### 4.6 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de tração. As Tabelas 15 e 16 e os Gráficos 5 e 6 mostram os resultados obtidos para as amostras.

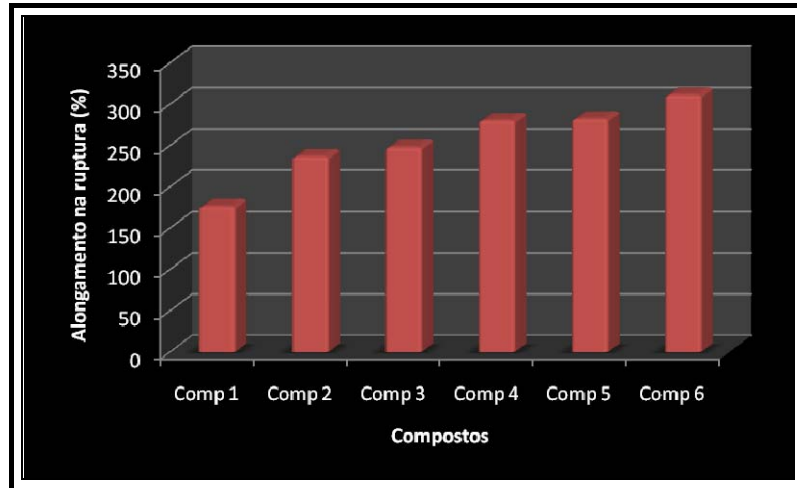


**Tabela 15:** Resultados obtidos através do ensaio de tração - Tensão máxima de ruptura.

AMOSTRAS	TENSÃO MÁXIMA DE RUPTURA (MPa)					
	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5	Composto 6
CP1	1,74	1,65	1,65	1,67	1,71	1,85
CP2	1,68	1,67	1,62	1,66	1,69	1,85
CP3	1,63	1,59	1,61	1,70	1,75	1,83
CP4	1,67	1,65	1,62	1,73	1,72	1,87
CP5	1,39	1,58	1,65	1,75	1,66	1,80
<b>MÉDIA±DP</b>	<b>1,62±0,13</b>	<b>1,63±0,04</b>	<b>1,63±0,02</b>	<b>1,70±0,04</b>	<b>1,71±0,03</b>	<b>1,84±0,03</b>

**Gráfico 5:** Tensão média de ruptura sob tração.**Tabela 16:** Resultados obtidos através do ensaio de tração - Alongamento na ruptura.

AMOSTRAS	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)					
	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5	Composto 6
CP1	167,26	248,5	260,96	253,86	285,09	327,26
CP2	168,36	247,34	256,29	353,65	272,55	320,14
CP3	174,09	214,60	237,23	274,77	273,68	311,12
CP4	175,57	247,99	251,92	265,42	296,77	291,16
CP5	196,90	224,78	233,21	253,42	282,92	306,01
<b>MÉDIA±DP</b>	<b>176±12</b>	<b>237±16</b>	<b>248±12</b>	<b>280±42</b>	<b>282±10</b>	<b>311±14</b>



**Gráfico 6:** Alongamento médio na ruptura sob tração.

Por meio dos resultados apresentados nas Tabelas 15 e 16 e nos Gráficos 5 e 6 observa-se que:

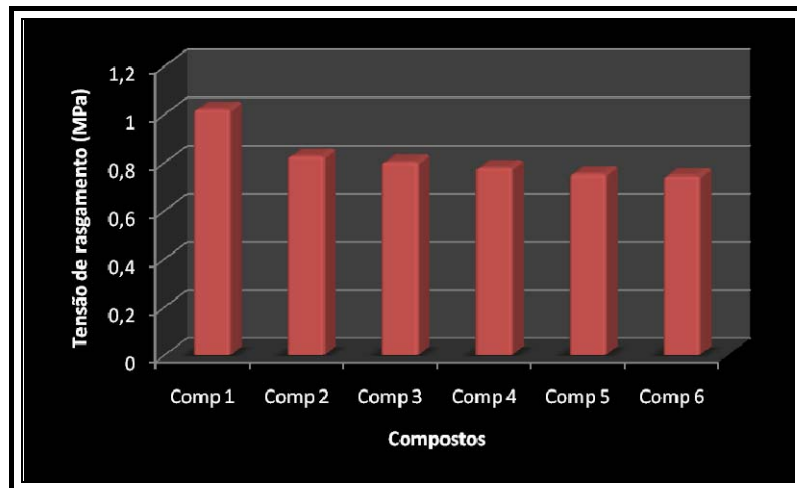
- A adição de barita provoca um pequeno aumento na resistência à tração dos compostos obtidos. Praticamente, a adição de barita não provoca alteração na resistência a tração.
- A adição de barita provoca um aumento no percentual de alongamento sob tração.
- Provavelmente a barita age como uma descontinuidade no composto não havendo uma boa interação da carga com o elastômero, funcionando como uma carga de enchimento.

#### 4.7 RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de rasgamento. A Tabela 17 e o Gráfico 7 mostram os resultados obtidos para as amostras.

**Tabela 17:** Resultados obtidos através do ensaio de rasgamento.

AMOSTRAS	TENSÃO DE RASGAMENTO (MPa)					
	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5	Composto 6
CP1	0,96	0,83	0,86	0,78	0,74	0,68
CP2	1,06	0,82	0,80	0,77	0,76	0,72
CP3	1,12	0,85	0,77	0,79	0,76	0,76
CP4	0,97	0,80	0,80	0,78	0,75	0,78
CP5	0,99	0,83	0,78	0,77	0,75	0,78
<b>MÉDIA±DP</b>	<b>1,02±0,07</b>	<b>0,83±0,02</b>	<b>0,80±0,03</b>	<b>0,78±0,01</b>	<b>0,75±0,01</b>	<b>0,74±0,04</b>



**Gráfico 7:** Tensão média de rasgamento.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 17 e no Gráfico 7 observa-se que:

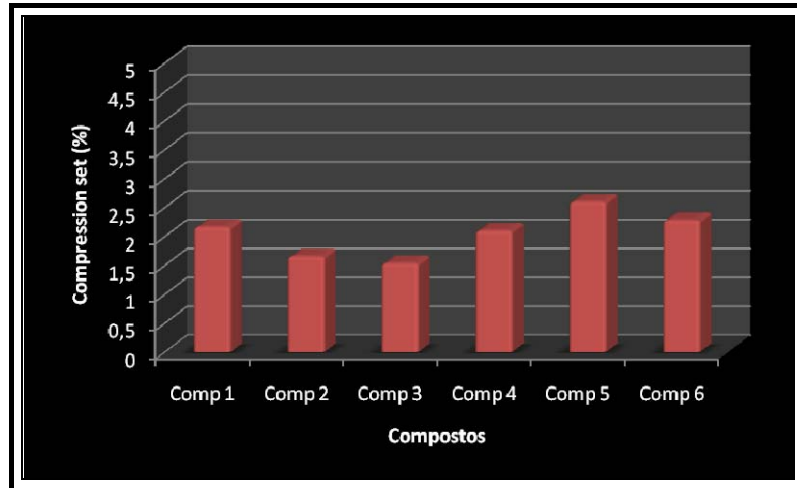
- A adição de barita provoca um decréscimo na resistência ao rasgamento dos compostos obtidos.
- Provavelmente a barita age como uma descontinuidade no composto não havendo uma boa interação da carga com o elastômero, funcionando como uma carga de enchimento.

#### 4.8 DEFORMAÇÃO PERMANENTE SOB COMPRESSÃO (*COMPRESSION SET*)

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de deformação permanente sob compressão. A Tabela 18 e o Gráfico 8 mostram os resultados obtidos para as amostras.

**Tabela 18:** Resultados obtidos através do ensaio de deformação permanente sob compressão.

<i>COMPOSIÇÕES</i>	<i>AMOSTRAS</i>	<i>ESPESSURA (MM)</i>		<i>DEFORMAÇÃO PERMANENTE (%)</i>
		<i>INICIAL</i>	<i>FINAL</i>	
Composição 1	CP1	13,15	12,85	2,28
	CP2	13,20	12,90	2,27
	CP3	13,19	12,90	2,19
	CP4	13,10	12,85	1,91
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			2,2±0,2
Composição 2	CP1	13,10	12,90	1,53
	CP2	13,15	12,90	1,90
	CP3	13,18	12,98	1,51
	CP4	13,12	12,90	1,67
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			1,6±0,2
Composição 3	CP1	13,15	12,95	1,52
	CP2	13,12	12,94	1,37
	CP3	13,20	13,00	1,51
	CP4	13,18	12,95	1,74
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			1,5±0,1
Composição 4	CP1	13,13	12,85	2,13
	CP2	13,18	12,92	1,97
	CP3	13,06	12,78	2,14
	CP4	12,96	12,68	2,16
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			2,1±0,1
Composição 5	CP1	13,12	12,78	2,59
	CP2	13,15	12,82	2,51
	CP3	12,98	13,65	2,54
	CP4	13,04	12,68	2,76
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			2,6±0,1
Composição 6	CP1	13,17	12,85	2,43
	CP2	13,23	12,95	2,11
	CP3	13,06	12,78	2,14
	CP4	13,11	12,79	2,44
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			2,3±0,2



**Gráfico 8:** Deformação permanente média à compressão das amostras de elastômeros vulcanizados (*Compression set*)

Conforme os resultados apresentados na Tabela 18 e no Gráfico 8 a deformação permanente sob compressão observa-se que:

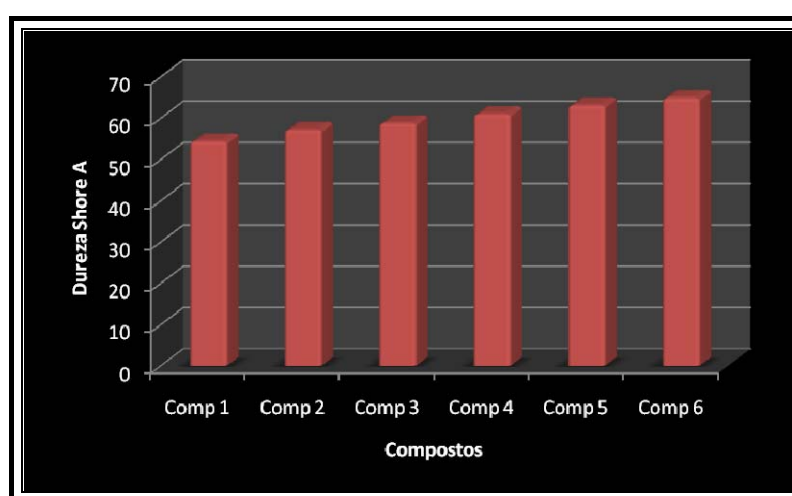
- A deformação permanente sob compressão decresce com a adição de 50 e 75phr de barita. Observa-se também um aumento gradativo com a adição de 100, 125 e 150phr;
- Comparando os resultados obtidos para a deformação permanente sob compressão dos compostos contendo barita com os resultados obtidos para os compostos sem adição de carga observa-se que até a concentração de 100phr o percentual de deformação é menor. Para os compostos contendo 125 e 150phr o percentual de deformação é maior;
- Provavelmente para os compostos contendo maiores concentrações de barita a interação da matriz com a carga é ainda menor;
- Pode também não ter ocorrido uma boa dispersão das partículas na matriz, que é uma das condições necessárias para se obter boas propriedades mecânicas do produto. Existe uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e consequente redução nas propriedades mecânicas do material.

#### 4.9 DUREZA

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de dureza. A Tabela 19 e o Gráfico 9 mostram os resultados obtidos para as amostras.

**Tabela 19:** Resultados obtidos através do ensaio de Dureza Shore A.

AMOSTRAS	DUREZA SHORE A					
	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5	Composto 6
CP1	54	57	59	61	63,5	65
CP2	54,5	57,5	59	61	63,5	65
CP3	54,5	57	59	61	63	64,5
CP4	54,5	57,5	59	61,5	63	64,5
CP5	54,5	57	58	60,5	62,5	65,5
<b>MÉDIA±DP</b>	<b>54,4±0,2</b>	<b>57,2±0,3</b>	<b>58,8±0,4</b>	<b>61±0,3</b>	<b>63,1±0,4</b>	<b>64,9±0,4</b>

**Gráfico 9:** Dureza Shore A média das amostras.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 19 e no Gráfico 9 observa-se que:

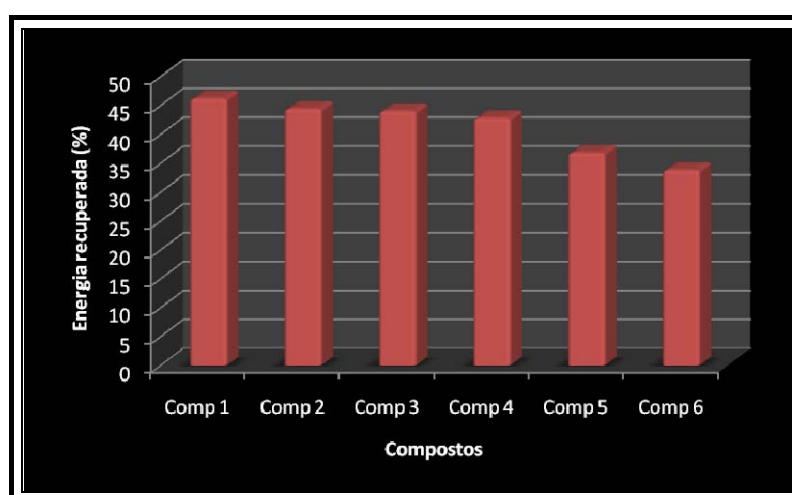
- A adição de barita interfere na matriz aumentando os valores de dureza proporcional a concentração da carga;
- Provavelmente a morfologia e a dureza própria da carga (significativamente maior que a da matriz polimérica) provocam um aumento acentuado na resistência ao risco.

#### 4.10 RESILIÊNCIA

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaio de resiliência. A Tabela 20 e o Gráfico 10 apresentam os resultados obtidos para as amostras estudadas.

**Tabela 20:** Resultados obtidos através do ensaio de resiliência

AMOSTRAS	ENERGIA RECUPERADA (%)					
	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5	Composto 6
CP1	46	45	44	43	37	34
CP2	46	44	44	43	37	34
CP3	47	44	43	43	37	34
CP4	46	44	44	43	37	34
CP5	46	45	45	42	36	33
MÉDIA±DP	46,2±0,4	44,4±0,6	44±0,7	42,8±0,4	36,8±0,4	33,8±0,4

**Gráfico 10:** Resiliência - percentual da energia recuperada média.

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 20 e no Gráfico 10 observa-se que:

- A percentagem de energia recuperada diminui com a concentração de barita adicionada ao composto;
- A presença da barita diminui as propriedades elastoméricas dos compostos devido à diferença de elasticidade entre a carga e a matriz;
- Provavelmente a barita aumenta a cristalinidade da molécula sob tração e ela não consegue voltar ao seu estado original diminuindo assim o movimento browniano externo.

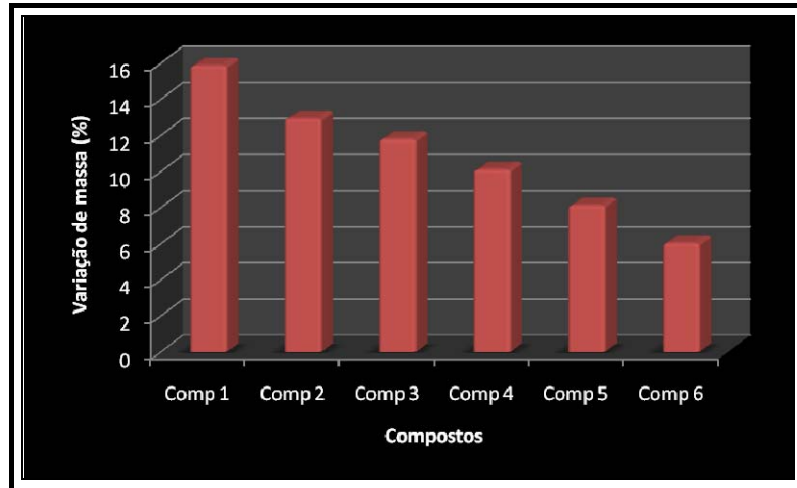
#### 4.11 IMERSÃO EM FLUIDO

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de imersão em fluido. A Tabela 21 e o Gráfico 11 mostram os resultados obtidos para as amostras.

**Tabela 21:** Resultados obtidos através do ensaio de imersão em fluido.

<i>COMPOSIÇÕES</i>	<i>AMOSTRAS</i>	<i>MASSA (g)</i>		<i>VARIAÇÃO DE MASSA (%)</i>
		<i>INICIAL</i>	<i>FINAL</i>	
Composição 1	CP1	8,76	10,15	15,87
	CP2	8,88	10,25	15,43
	CP3	8,77	10,18	16,08
	CP4	8,75	10,16	16,11
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			15,9±0,3
Composição 2	CP1	11,41	12,91	13,15
	CP2	11,47	12,92	12,64
	CP3	11,45	12,94	13,01
	CP4	11,58	13,08	12,95
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			12,9±0,2
Composição 3	CP1	12,57	14,02	11,53
	CP2	12,59	14,08	11,83
	CP3	12,59	14,08	11,83
	CP4	12,70	14,22	11,97
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			11,8±0,2
Composição 4	CP1	13,69	15,05	9,93
	CP2	13,73	15,12	10,12
	CP3	13,82	15,22	10,13
	CP4	13,64	15,04	10,26
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			10,1±0,1
Composição 5	CP1	14,30	15,50	8,39
	CP2	14,55	15,72	8,04
	CP3	14,40	15,55	7,99
	CP4	14,20	15,35	8,10
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			8,1±0,2
Composição 6	CP1	15,37	16,32	6,18
	CP2	15,40	16,33	6,03
	CP3	15,34	16,25	5,93
	CP4	15,52	16,45	5,99
	<i>MÉDIA±DESVIO PADRÃO</i>			6,0±0,1





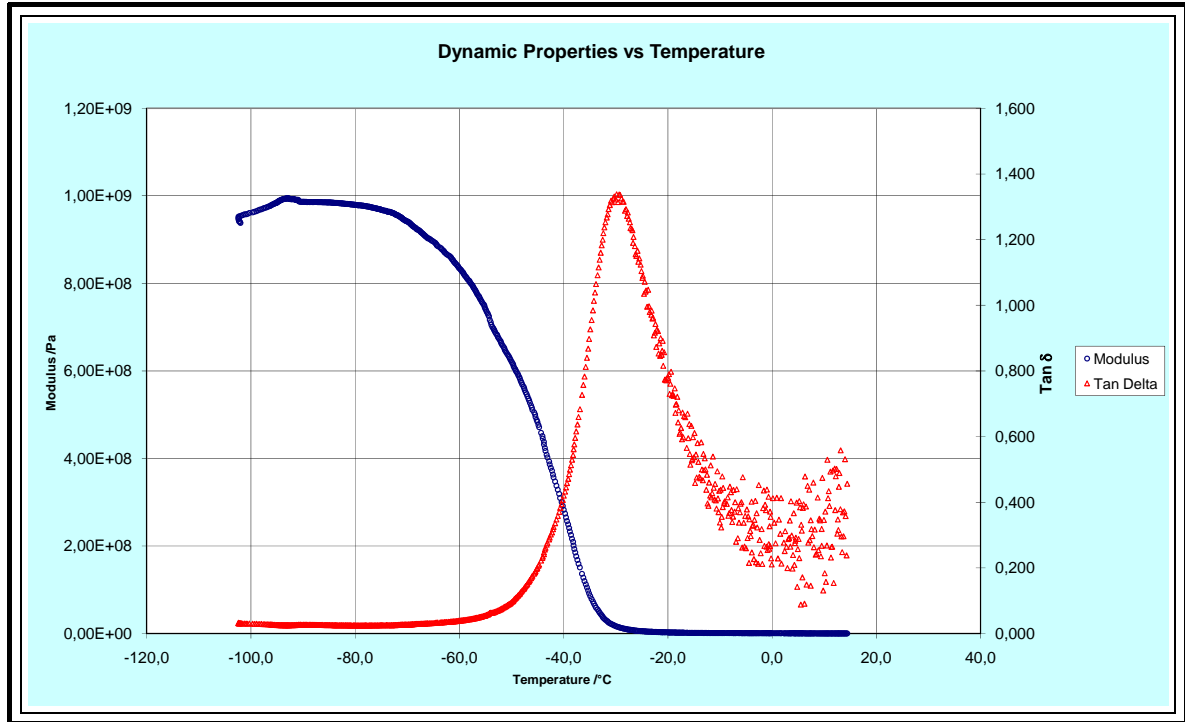
**Gráfico 11:** Imersão em fluido - percentual da variação média de massa.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 21 e no Gráfico 11 observa-se que:

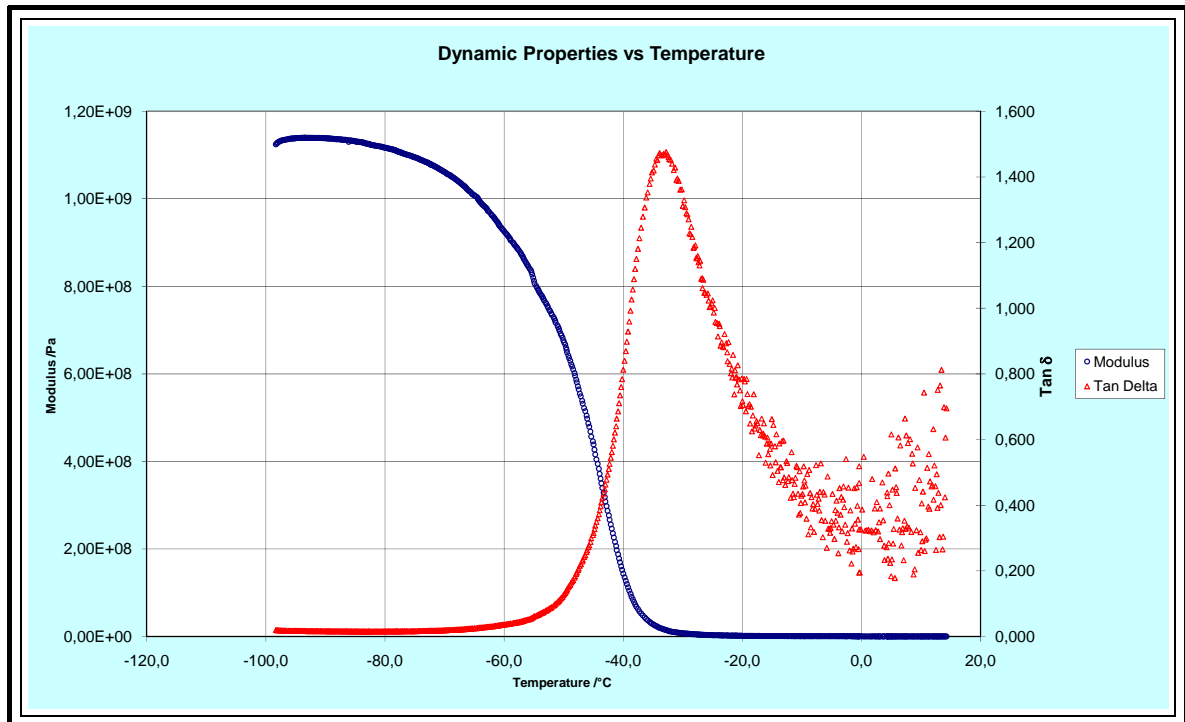
- A adição de barita diminui a absorção de óleo;
- O decréscimo de absorção é proporcional a concentração de barita presente no composto elastomérico.

#### 4.12 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMA

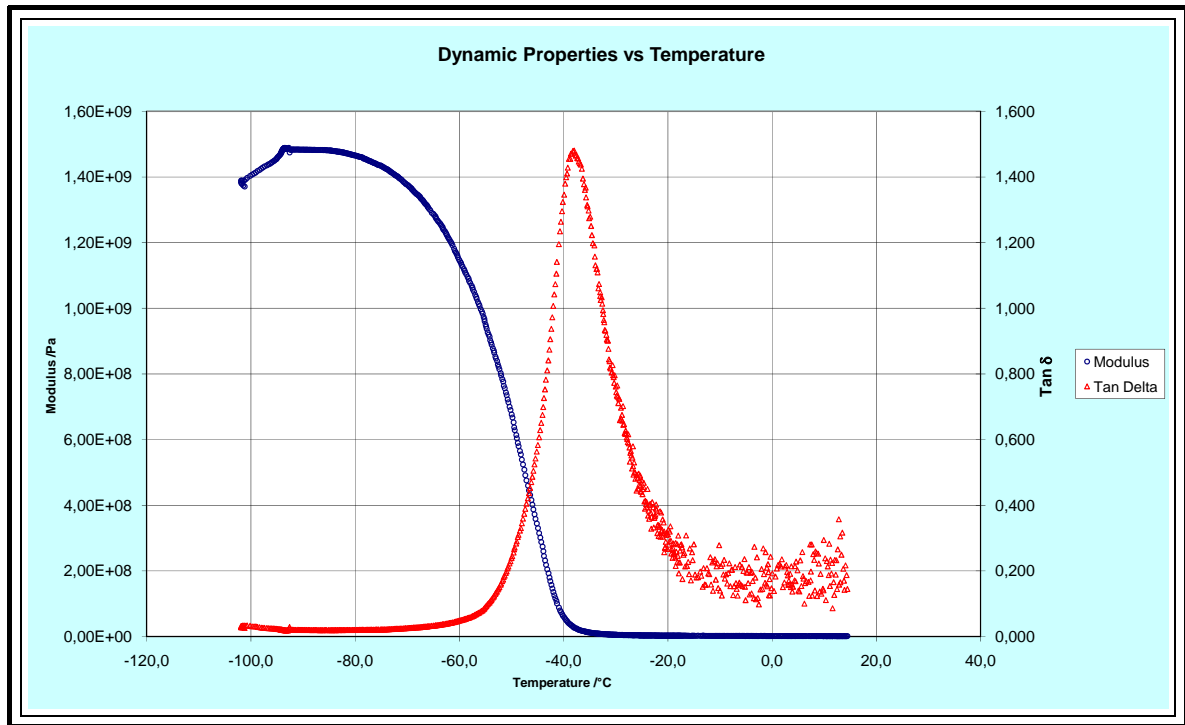
Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de análise dinâmico-mecânica. A Tabela 22 e os Gráficos 12 a 17 mostram os resultados obtidos para as amostras.



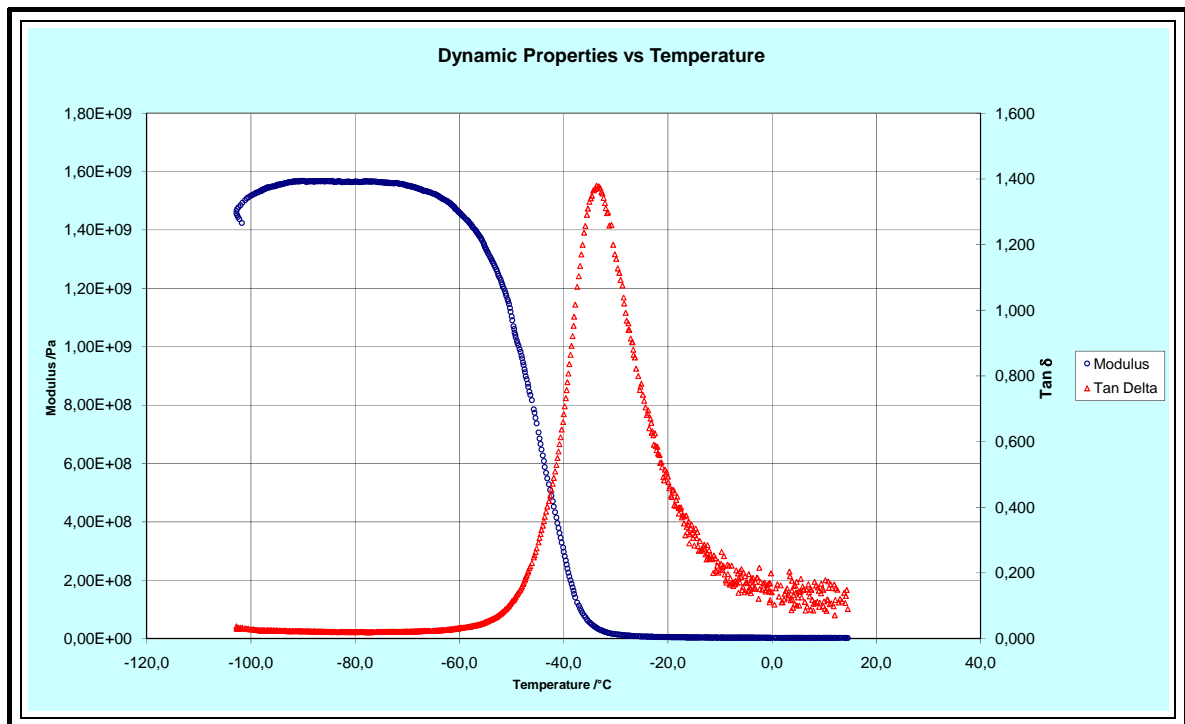
**Gráfico 12:** Análise dinâmico-mecânica referente à amostra sem barita (composto 1).



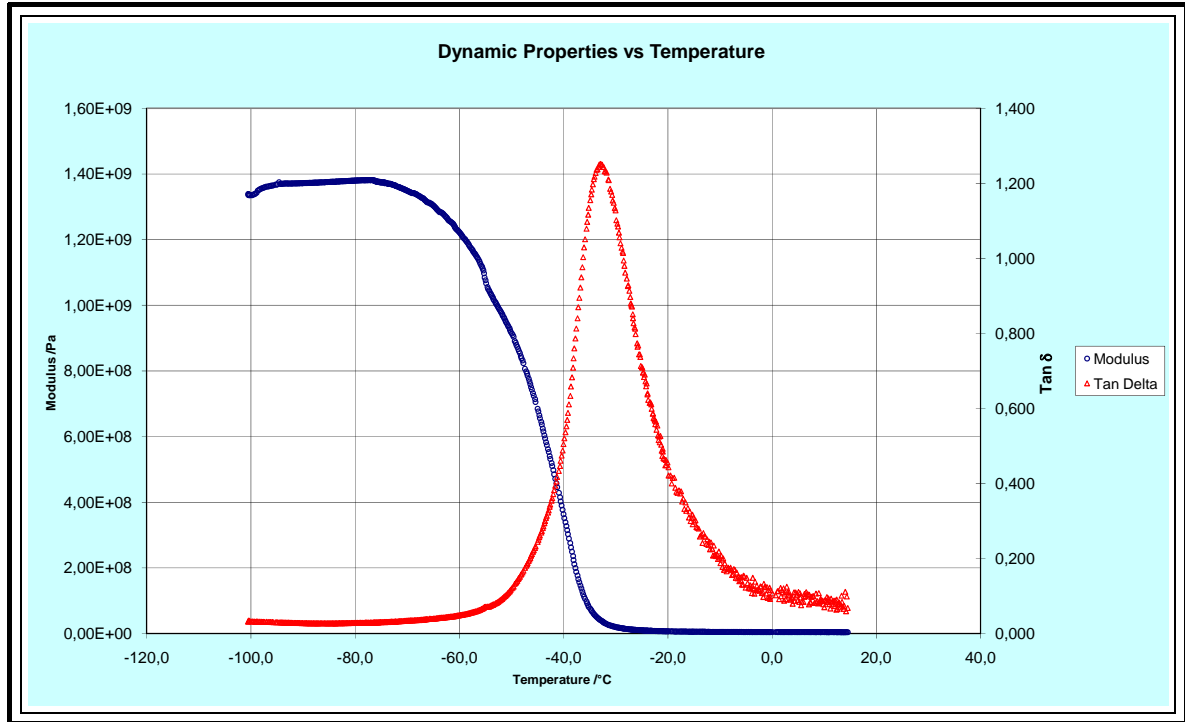
**Gráfico 13:** Análise dinâmico-mecânica referente à amostra com 50phr barita (composto 2).



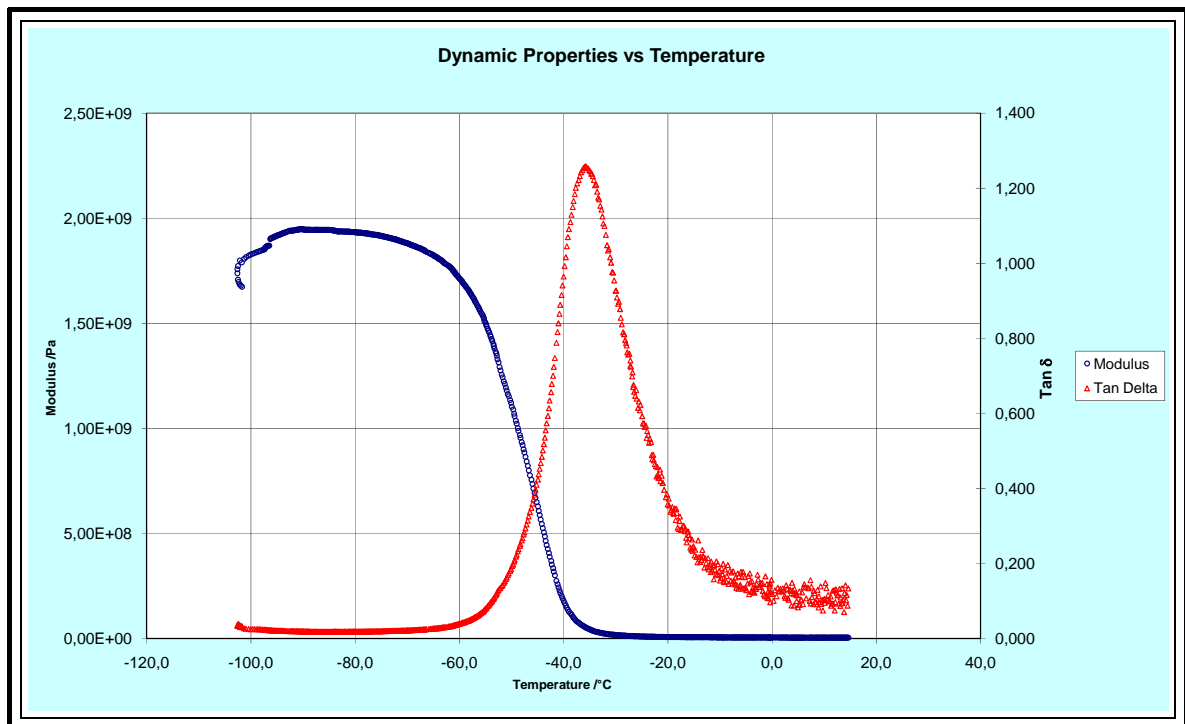
**Gráfico 14:** Análise dinâmico-mecânica referente à amostra com 75phr barita (composto 3).



**Gráfico 15:** Análise dinâmico-mecânica referente à amostra com 100phr barita (composto 4).



**Gráfico 16:** Análise dinâmico-mecânica referente à amostra com 125phr barita (composto 5).



**Gráfico 17:** Análise dinâmico-mecânica referente à amostra com 150phr barita (composto 6).

**Tabela 22:** Resultados obtidos através do ensaio de DMA.

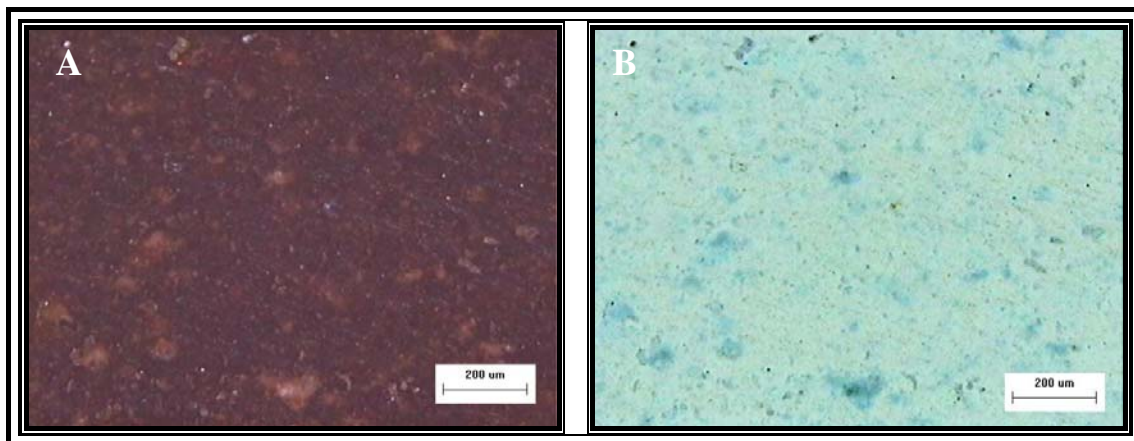
<b>COMPOSTOS</b>	<b>TAN DELTA</b>	<b>TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (°C)</b>
<i>Composto 1</i>	1,3259	-30,5
<i>Composto 2</i>	1,4667	-34,0
<i>Composto 3</i>	1,4707	-38,6
<i>Composto 4</i>	1,3647	-34,3
<i>Composto 5</i>	1,2441	-33,3
<i>Composto 6</i>	1,2481	-36,4

Conforme os resultados apresentados nos Gráficos 12 a 17 e na Tabela 22 observa-se que:

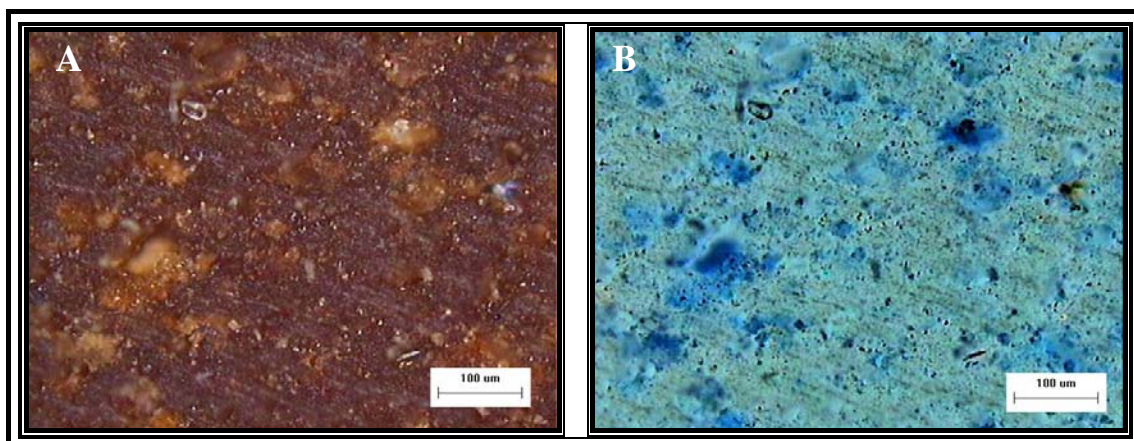
- A temperatura de transição vítrea decresce com a adição de 50 e 75phr de barita. Observa-se também um aumento gradativo com a adição de 100, 125 e 150phr;
- Observou-se que o tan delta aumenta para as concentrações de 50 e 75phr e diminui para as concentrações de 100, 125 e 150phr;
- Provavelmente para os compostos contendo barita até a concentração de 75phr a interação da matriz com a carga decresce com o aumento da concentração de barita (a presença da barita proporciona a mobilidade das cadeias). Para concentrações maiores essa interação aumenta com o aumento da concentração de barita;
- Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para a deformação permanente sob compressão (*compression set*).

#### 4.13 MICROSCOPIA ÓPTICA

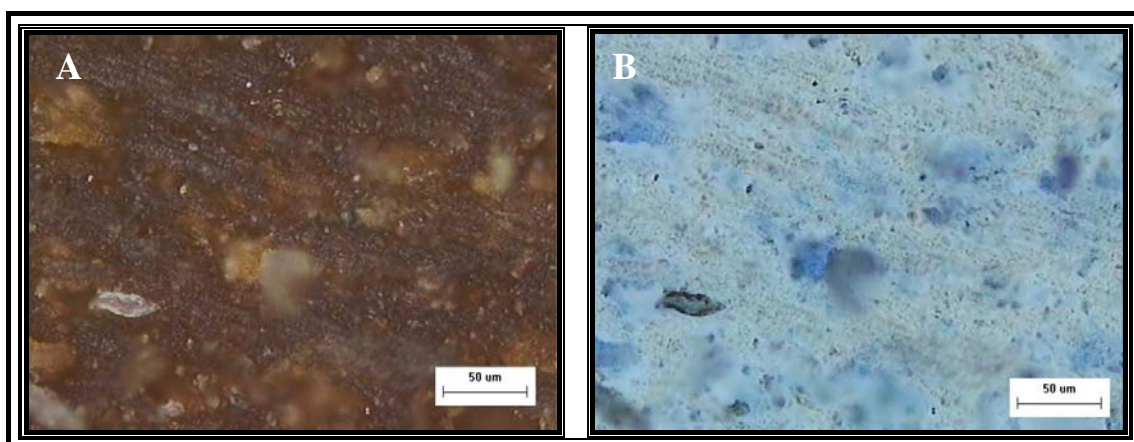
As morfologias dos compostos obtidos foram observadas em microscópio óptico. As Micrografias 1 a 10 apresentaram as microestruturas das amostras obtidas para as composições de 100 e 125phr.



**Micrografia 1** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 50x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.

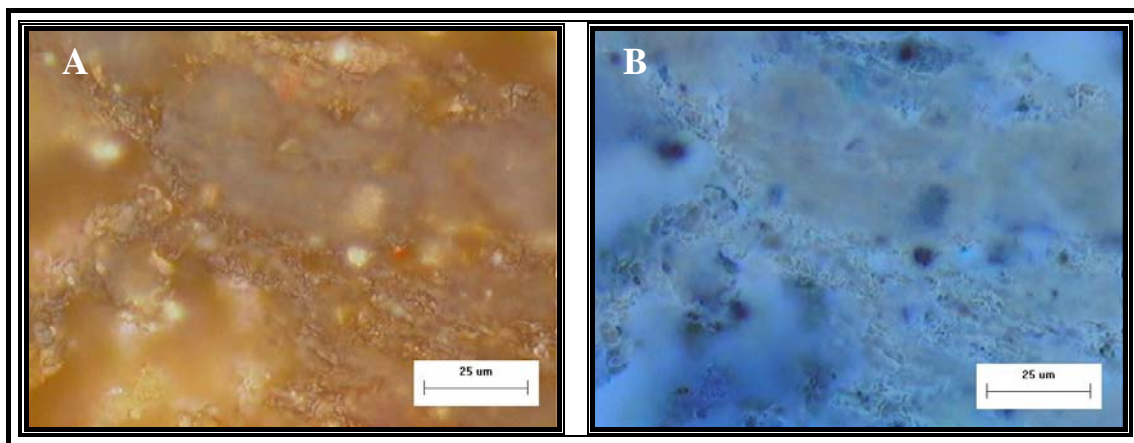


**Micrografia 2** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 100x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.

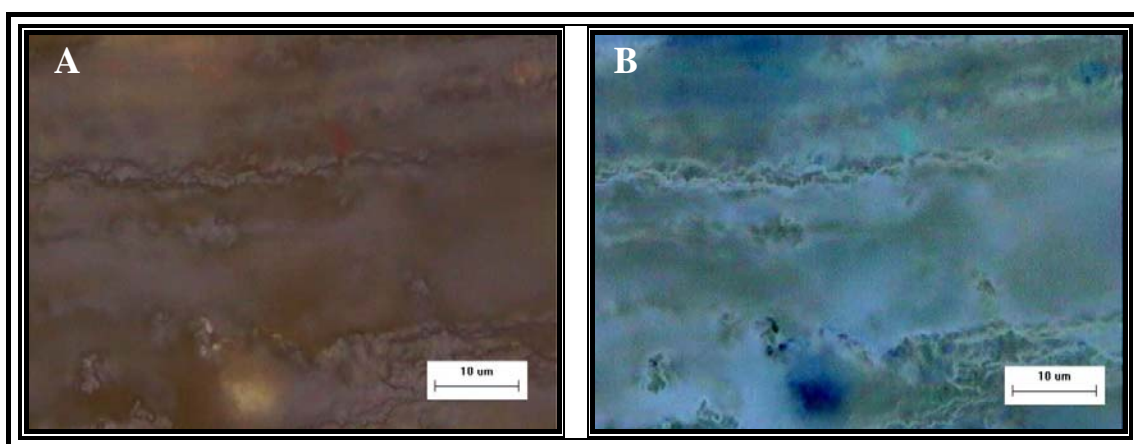


**Micrografia 3** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 200x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.

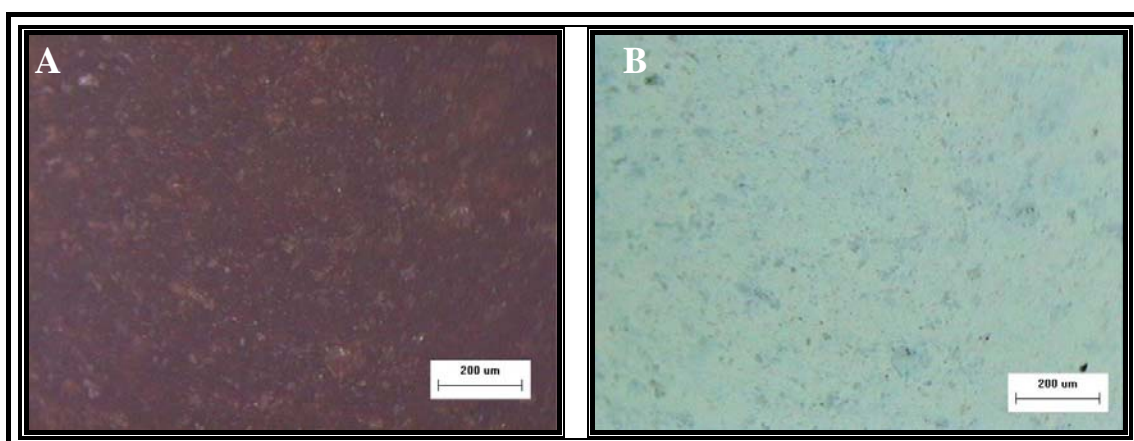




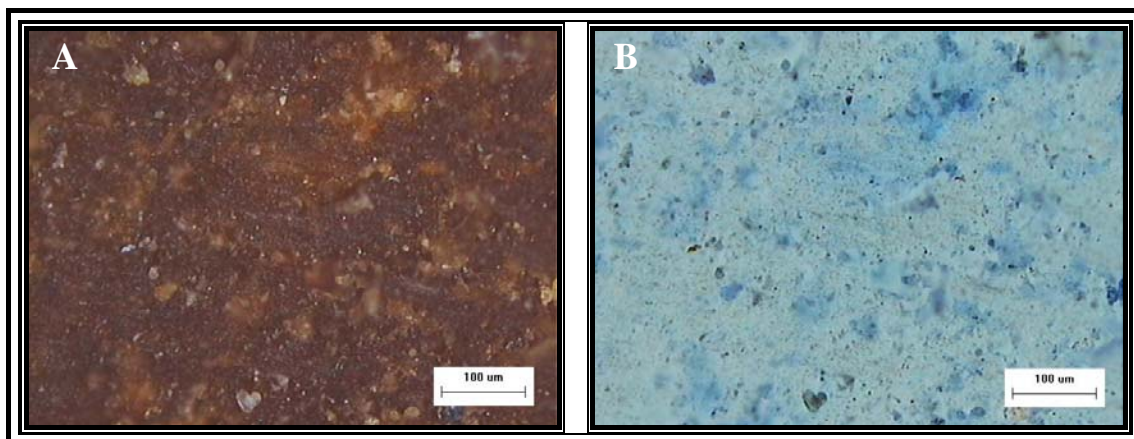
**Micrografia 4** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 500x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.



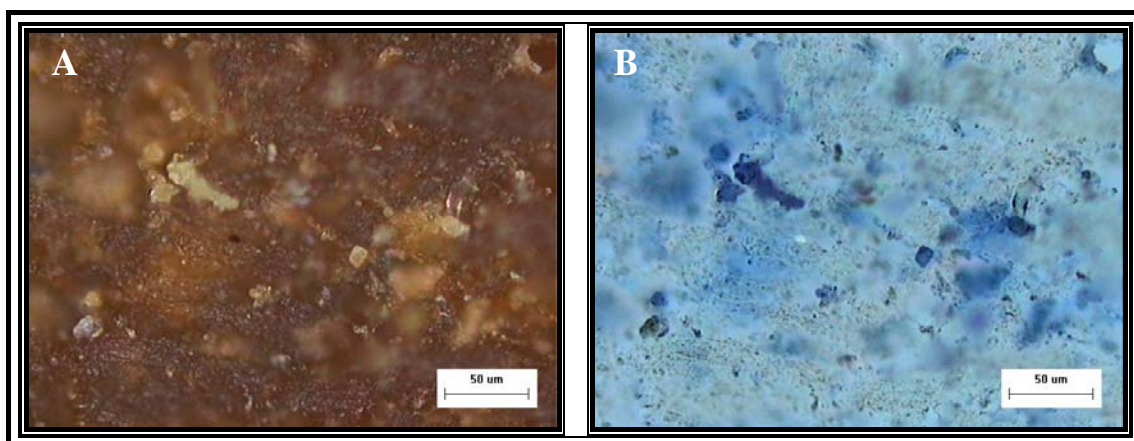
**Micrografia 5** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de 1000x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.



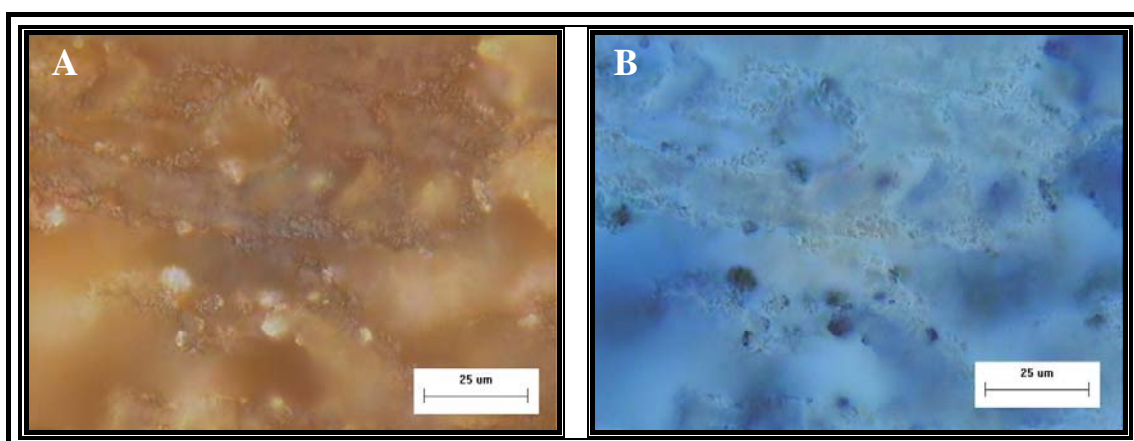
**Micrografia 6** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 50x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.



**Micrografia 7** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 100x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.

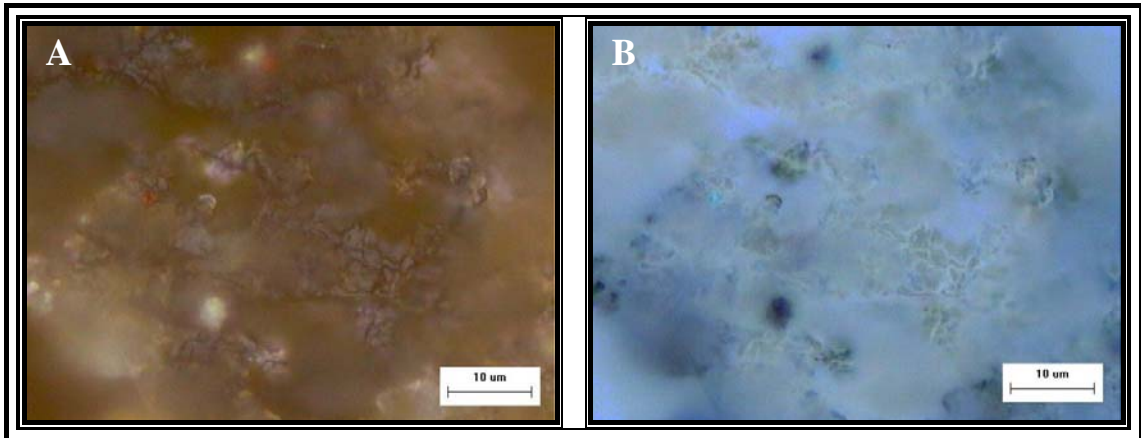


**Micrografia 8** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 200x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.



**Micrografia 9** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 500x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.



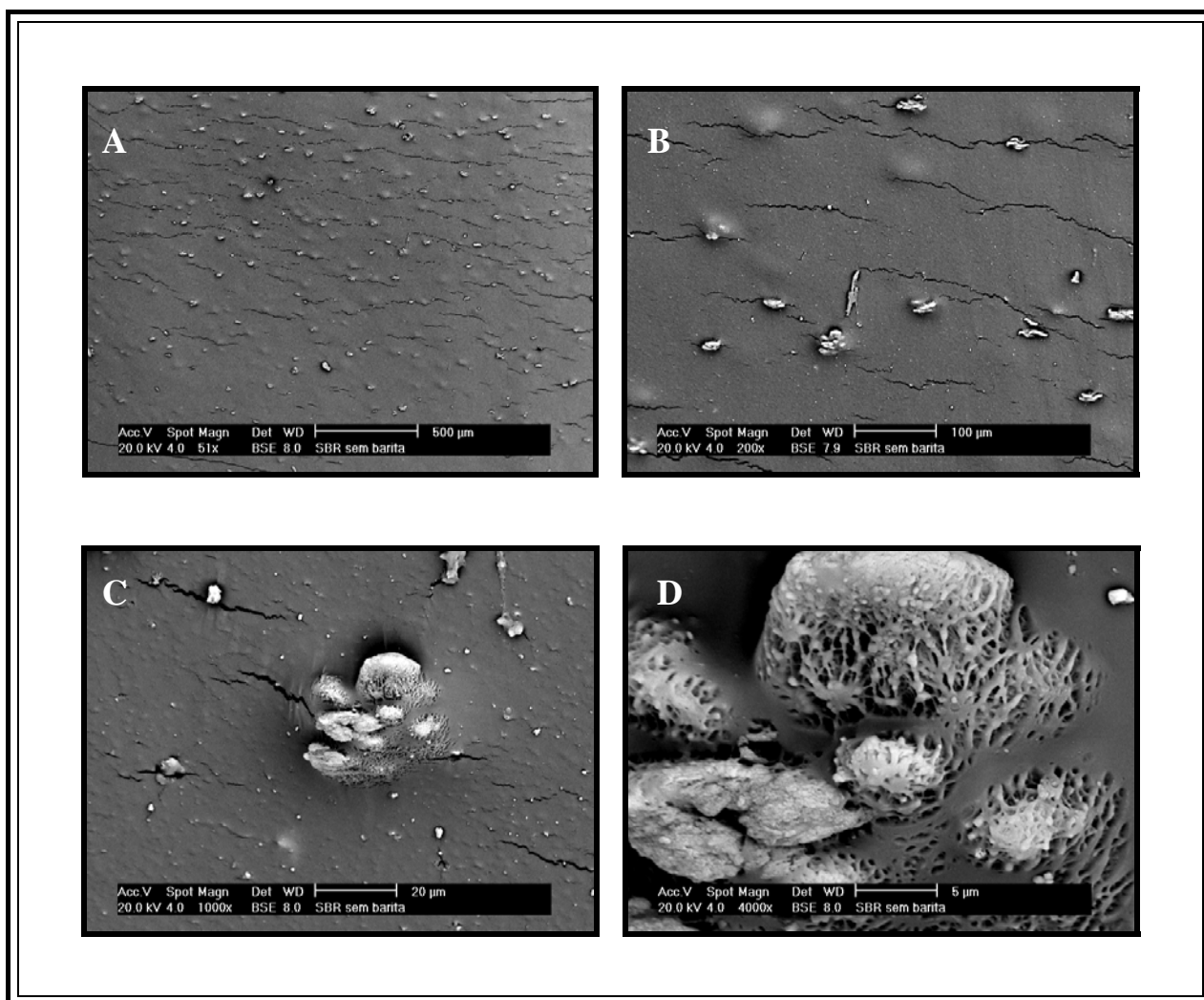


**Micrografia 10** – Micrografia obtida em microscópio óptico do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de 1000x. (A) luz incidente e (B) pelo método de luz refletida e opaca.

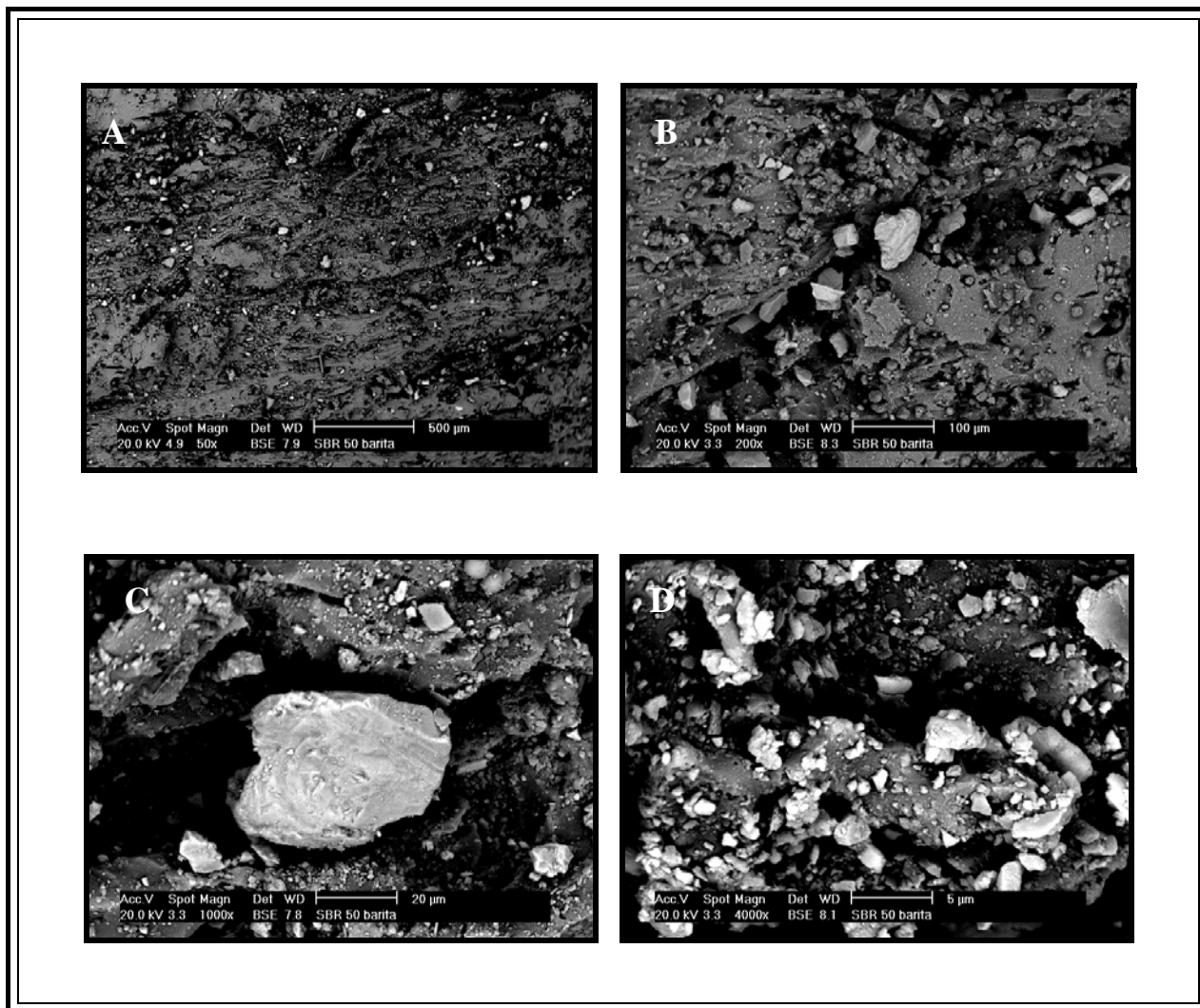
As Micrografias obtidas em microscópio óptico apresentam com nitidez a dispersão da barita nos compostos obtidos. É possível observar que os compostos formados apresentam uma distribuição uniforme da carga, apresentando uma boa homogeneização da carga com o elastômero.

#### 4.14 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

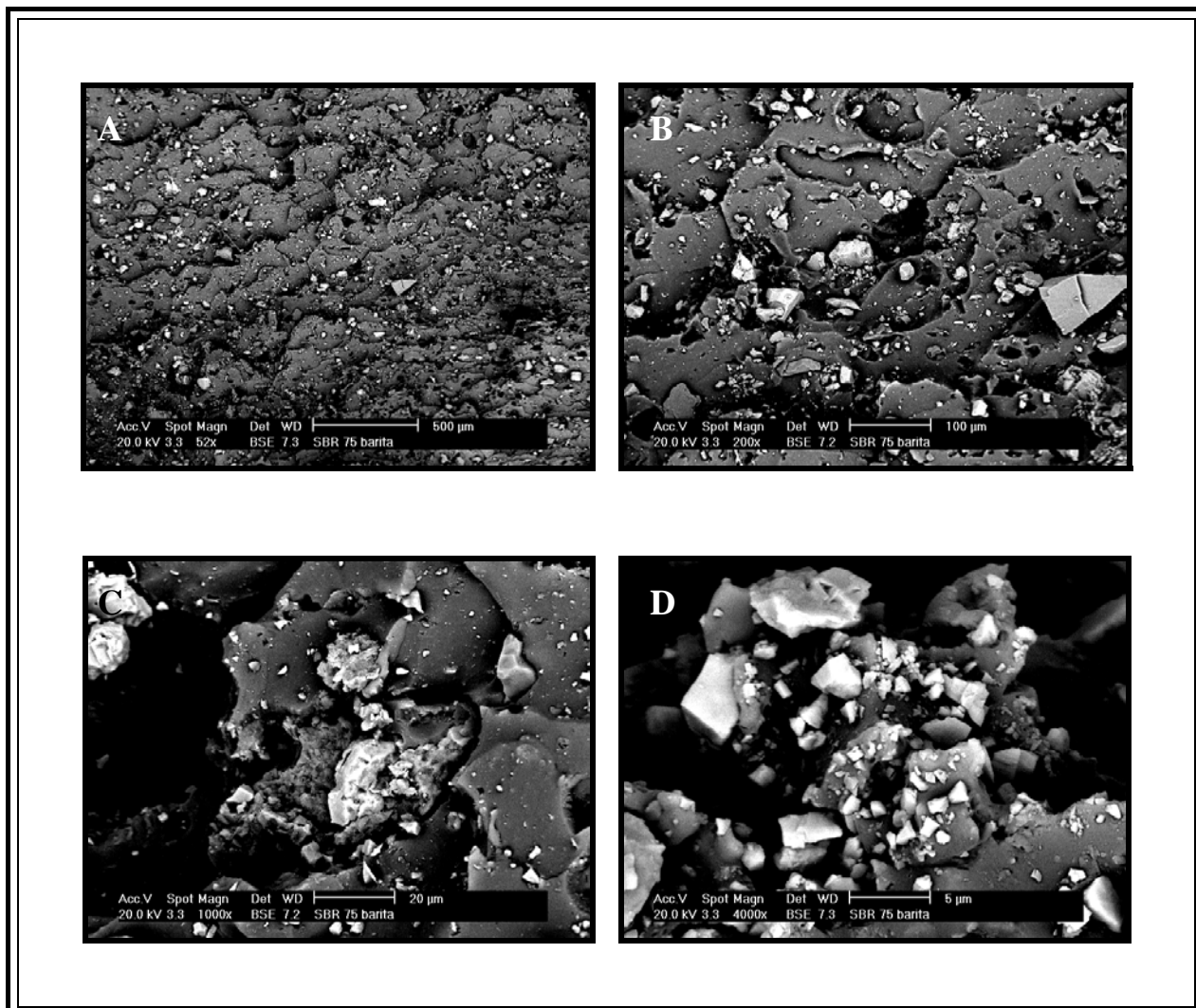
As morfologias dos compostos obtidos foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. As Micrografias 11 a 16 apresentam as microestruturas das amostras obtidas por fratura criogênica, para as composições de 50, 75, 100, 125 e 125phr e sem barita.



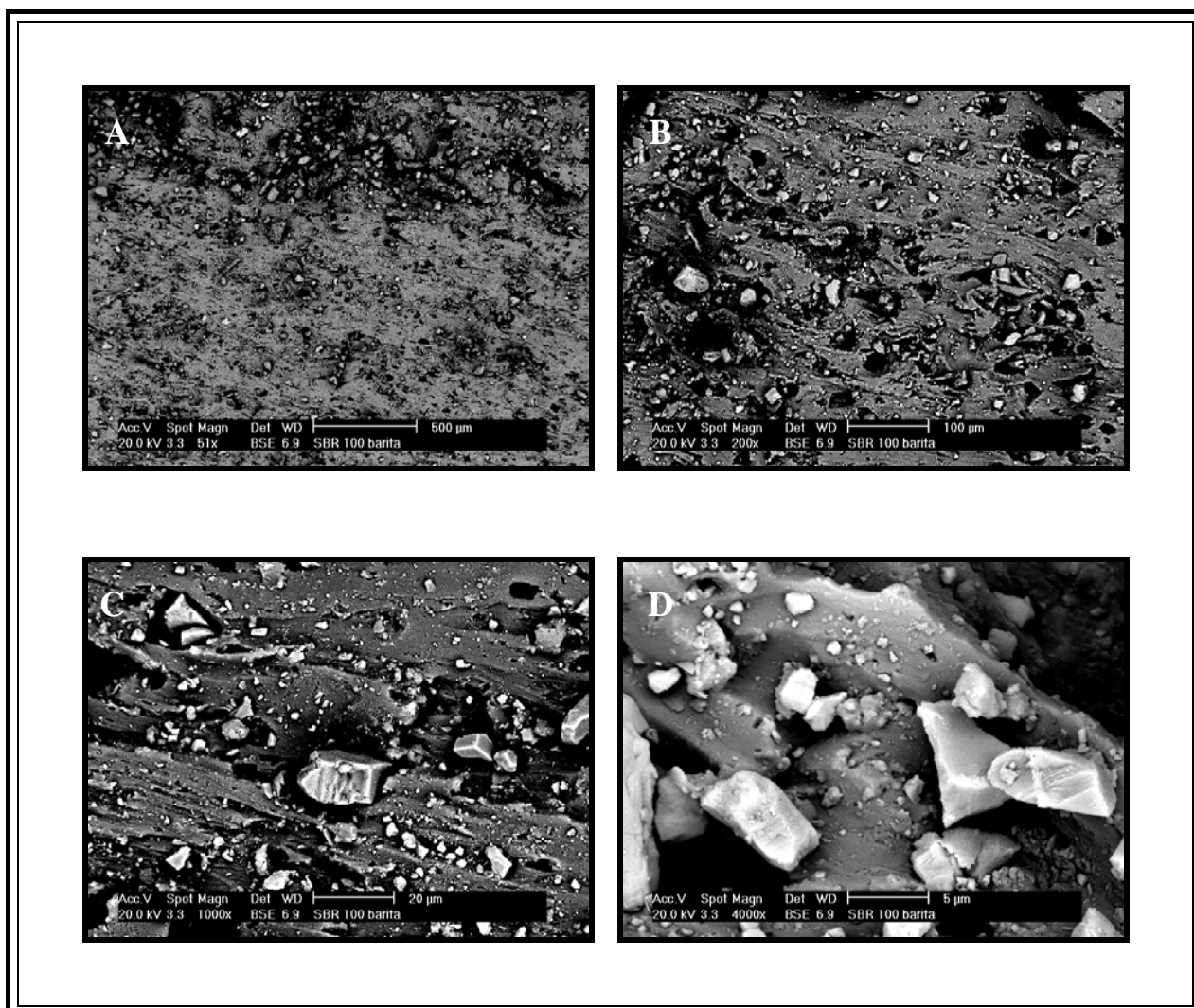
**Micrografia 11** – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR sem adição de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.



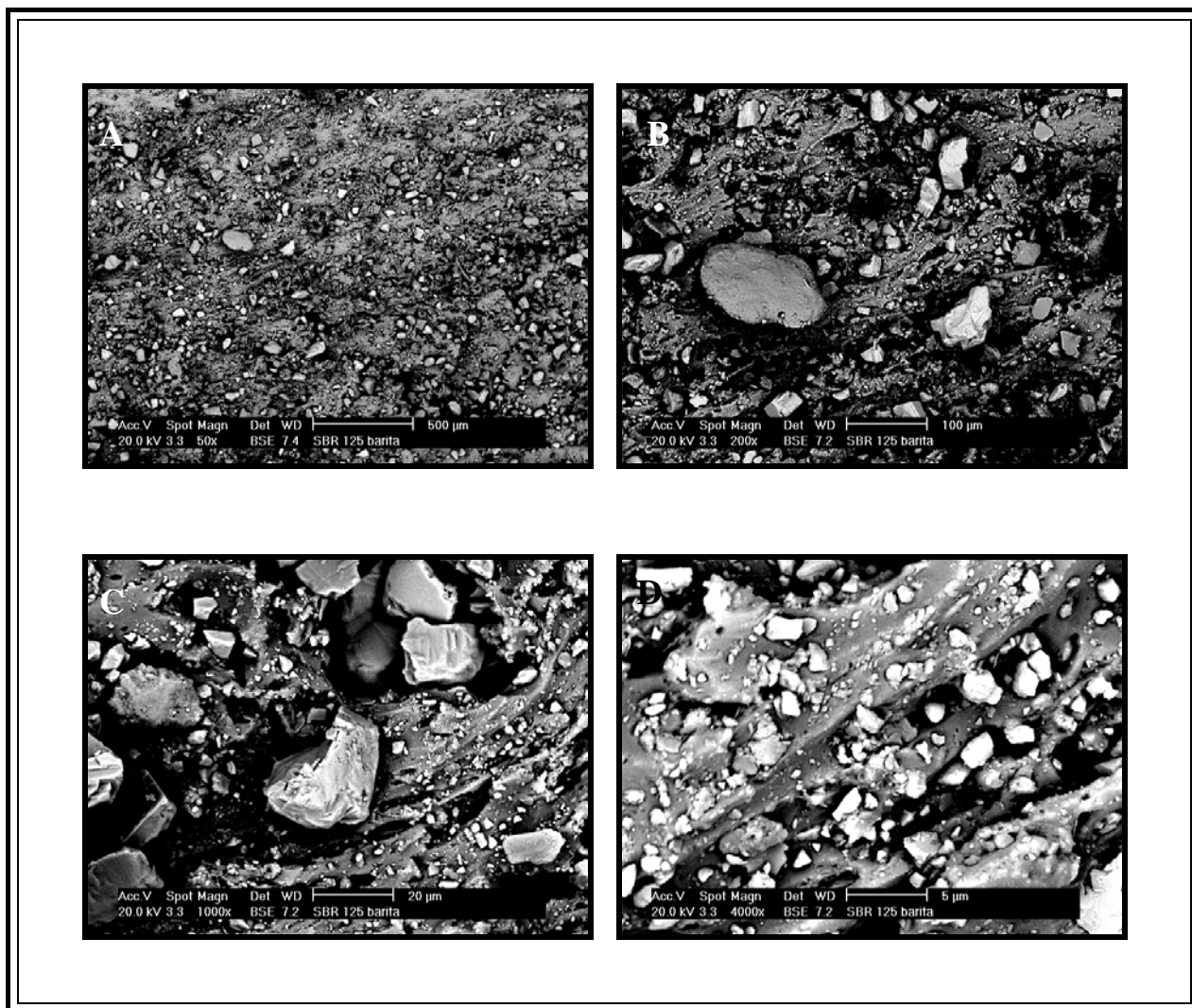
**Micrografia 12** – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 50phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.



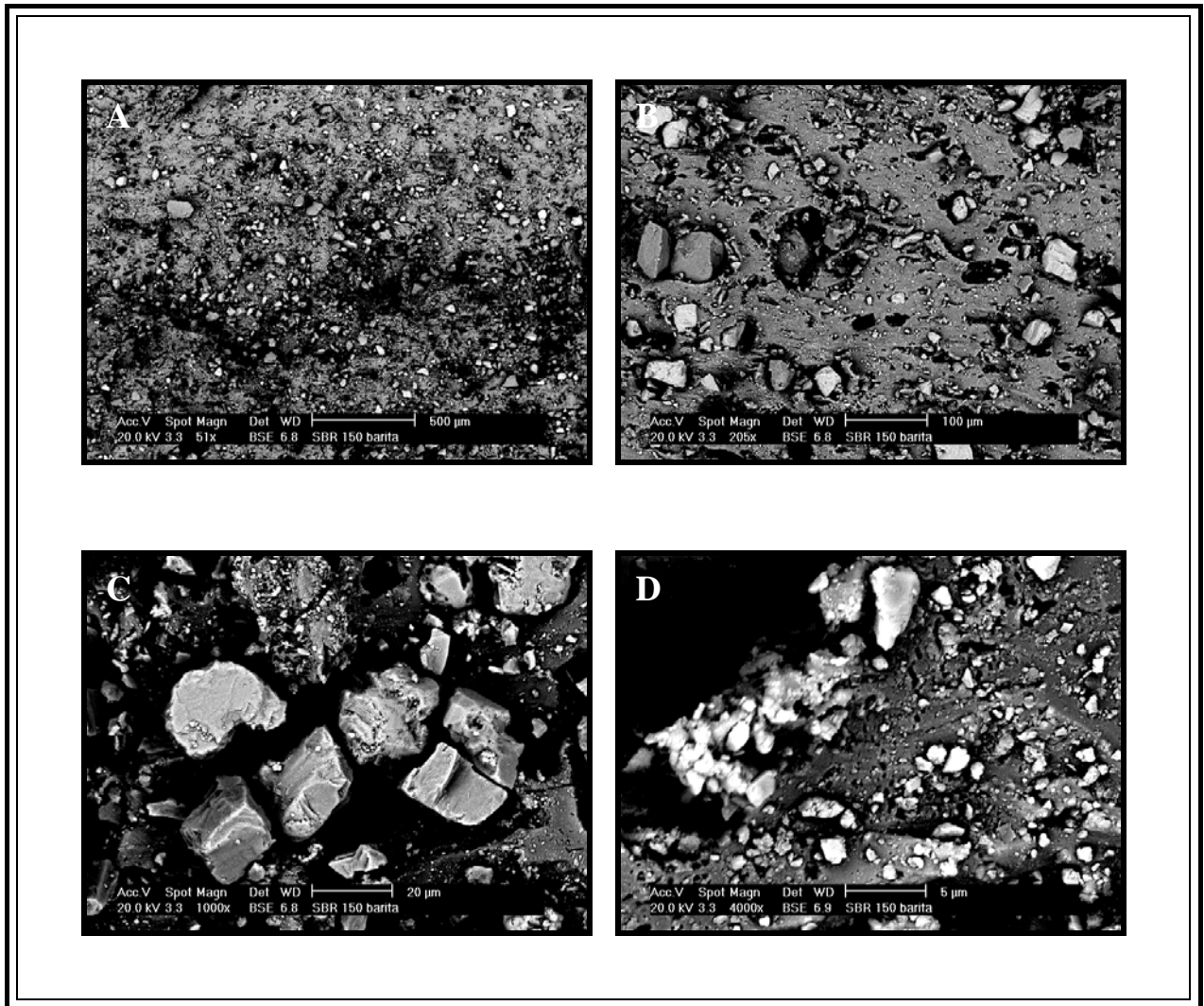
**Micrografia 13** – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 75phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.



**Micrografia 14** – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 100phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.



**Micrografia 15** – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 125phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.



**Micrografia 16** – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do composto SBR contendo 150phr de barita com aumento de (A) 50x, (B) 200x, (C) 1000x e (D) 4000x.

Conforme as Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura observa-se que:

- A barita apresenta uma boa dispersão na matriz polimérica nas diferentes concentrações estudadas;
- Em todas as concentrações é visível a presença de vazios na matriz, sendo que esses vazios diminuem com o aumento da concentração da barita nos compostos;
- A barita apresenta conformação prismática; essa conformação favorece o aumento da dureza dos compostos obtidos;
- Quanto maior a concentração melhor a dispersão. Observa-se também que para a concentração de 125 e 150phr praticamente não ocorre diferença quanto à dispersão da carga na matriz. Esses resultados estão de acordo com os resultados de espessura equivalente de



atenuação em chumbo;

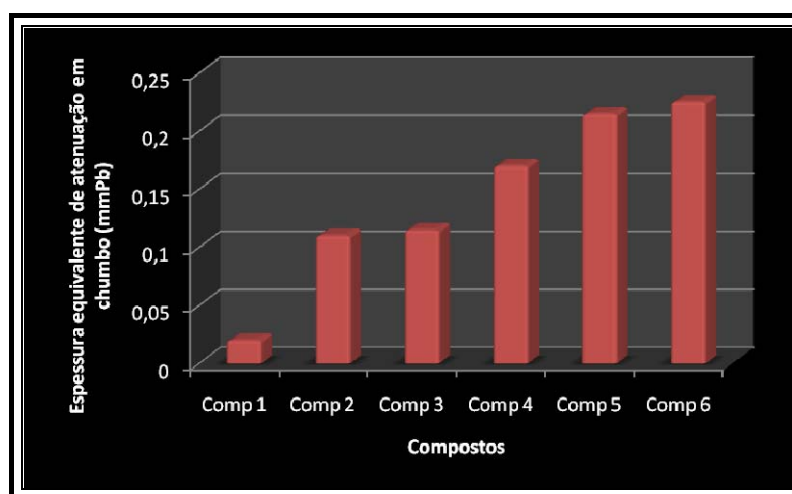
- Nos compostos obtidos com concentração de 75phr a matriz polimérica apresenta fissuras quando estas são comparadas com as demais concentrações mostrando que a homogeneização da amostra não foi completa.

#### 4.15 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ATENUADORES AO RAIOS X

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios para a obtenção da espessura equivalente de atenuação em chumbo – Cláusula 6.4 – ABNT NBR IEC 61331-1:2004. A Tabela 23 e o Gráfico 18 mostram os resultados obtidos para as amostras.

**Tabela 23:** Resultados obtidos através do ensaio de materiais para radioproteção segundo ABNT NBR/IEC 61331.

AMOSTRAS	ESPESSURA EQUIVALENTE DE ATENUAÇÃO EM CHUMBO (mmPb)					
	Composto 1	Composto 2	Composto 3	Composto 4	Composto 5	Composto 6
<i>CPI</i>	0,02±0,00	0,11±0,00	0,10±0,00	0,17±0,01	0,21±0,01	0,22±0,01
<i>CP2</i>	0,02±0,00	0,11±0,00	0,13±0,00	0,17±0,01	0,22±0,01	0,23±0,01
<b>MÉDIA±DP</b>	<b>0,02±0,00</b>	<b>0,11±0,00</b>	<b>0,115±0,02</b>	<b>0,17±0,00</b>	<b>0,215±0,01</b>	<b>0,225±0,01</b>



**Gráfico 18:** Ensaio de materiais para radioproteção.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 23 e no Gráfico 18 observa-se que:

- A adição de barita interfere na matriz aumentando os valores de espessura equivalente de



atenuação em chumbo proporcional a concentração da carga;

- Conforme a Tabela 10 as equivalências em chumbo necessárias para atender a portaria/MS/SVS nº 453 são de 0,25 e 0,50mm. Portanto, para que seja possível a utilização da barita em substituição ao chumbo, uma vez que os ensaios de materiais para radioproteção utilizaram amostras com 3,5mm de espessura, há necessidade de se utilizar compostos com 150phr de barita com espessura de 3,9 e 7,8mm, respectivamente.

## 5 CONCLUSÕES

É possível obter-se mantas de SBR reforçadas com barita de boa qualidade para utilização como material de barreira à radiação X.

A utilização de barita é justificada, pois além de não ser transparente à radiação X não causa alteração significativa na resistência à tração, pequenas alterações na elasticidade e na resistência ao rasgamento do material, além de aumentar a rigidez do produto devido a sua conformação prismática.

A barita apresenta boa dispersão no composto elastomérico, isto é, houve uma boa homogeneização da carga no composto elastomérico. Este fato é constatado por meio dos pequenos valores dos desvios padrões obtidos para as propriedades mensuradas.

Constatou-se que a barita não interfere no processo de vulcanização dos compostos obtidos não ocorrendo alteração no tempo necessário para a formação das ligações cruzadas.

A adição da barita em substituição ao chumbo é possível ajustando-se as espessuras equivalentes de atenuação em chumbo.

Conforme os resultados obtidos, pode-se observar que há uma viabilidade tecnológica na formulação de compostos elastoméricos a base de SBR utilizando barita como carga, com a finalidade de obtenção de aventais para proteção radiológica.

## REFERÊNCIAS

- ALFREY, T.; GURNEE, E. F. *Polímeros Orgânicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1971.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness – ASTM D2240-05*. Philadelphia: ASTM, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension – ASTM D412-06ae2*. Philadelphia: ASTM, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – ASTM D624-00*. Philadelphia: ASTM, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids – ASTM D471-06e1*. Philadelphia: ASTM, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set – ASTM D395-03*. Philadelphia: ASTM, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension - ASTM D5026-01* – Philadelphia: ASTM, 2001
- ANTONIO, C. G. *Análises de materiais biológicos*. Apostila – Universidade estadual de Campinas Faculdade de engenharia agrícola, 2006.
- ASHBY, M. F.; JONES, David R. H. *Engenharia de materiais 1: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- ATTIX, F. H. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. London: John Willey & Sons, Inc., 1986.
- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; NEUMANN, R. *Caracterização e Beneficiamento da Barita de Miguel Calmon-BA*. In: *Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo*. Editores C. A. M. Baltar e A. B. da Luz, UFPE/CETEM, 2003.
- BARLOW, F. W., *Rubber compounding: principles, methods and technics*. Marcel Dekker, 1988.
- BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B.; SAVILLE, B. *The chemistry and physics of rubber-like substances*. Bateman L.. Maclaren and sons Ltd., London 1963.
- BANHART, R. R. *The rubber compounding*, vol. 20. Copyright, 1982.
- BIRAL, A. R. *Radiações ionizantes para médicos, físicos e leigos*. Florianópolis, 2002.

- BÓSCOLO, F. N. *Efeito de baixas doses de radiação X em feridas suturadas e não suturadas - estudo experimental em ratos*. Pesqui Odontol Bras, v. 14, n. 4, p. 386-391 out./dez. 2000.
- BRABIN, W. W.; RODGERS, M. B. *The science and technology of rubber*. F. R. Eirich & B. Erman, Academic Press, New York 1994.
- BROBST, D. A. *Industrial minerals and rocks*. Donald D. Carr, SMME 6th Edition, Littleton, Colorado-USA, 1994.
- BRAZ, E. *Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços de petróleo*. In: XIX ENTMME, Anais, vol. 2. Baltar, C. A. M., Oliveira, J. C. S e Barbosa, J. P., 2002.
- CORAN, A. Y. *Chemtech*. 1983.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. *Biodegradable polymers*. London: Chapman & Hall, 1998.
- CALVI, L. C. Apostila – *Mecanismo da Vulcanização*. Monsanto S.d., 1987.
- CESAREO, R. et al. *Interacion of keV photons with matter and new applications*. Physics reports, v. 213, nº 3, p.117-178, 1992.
- COLEMAN, M. M.; SHELTON, J. R.; KOENING, J. L. *Ind. Eng. Chem.. Prod. Res. Develop.*, 1974.
- CULLITY, D. B. *Elements of X-ray diffraction*. 3ª ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967
- DATTA, R. N. *Rubber curing systems*. ISBN 1-85957-326-6, 1983.
- DIAS, J. A. Apostila - *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*. p. 10-25, 2004.
- EVANS, R. D. *The atomic nucleus*. USA: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc; 1982.
- FELISBERTI, M. I. *Quim. Nova*. p.284-393, 2005.
- FRIMAIO, A. *Desenvolvimento de um material cerâmico para utilização em proteção radiológica diagnóstica*. Trabalho de dissertação de mestrado, 2006.
- FRONDIZI, C. A. *Monitoramento da qualidade do ar: teoria e prática*. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.
- GOLDENSTEIN, H. Apostila – *Microscopia ótica*, 2001.

GRISON, E. C.; HOINACKI, E.; MELLO, J. A. B. *Apostila, curso de tecnologia da borracha – ABQ – Associação Brasileira de Química*. Porto Alegre, 1984.

GONÇALVES, E. A. *Manual de segurança do trabalho*. LTR, 2003.

HAINES, S. *Barite mineral commodity profile-MCP*. United State Department of the Interior, 1979.

HIRATA, M. H.; MANCINI, J. F. *Manual de biossegurança*. Manole, 2002.

HOLFMANN, W. *Vulcanization and vulcanizing agents*. Maclaren and sons Ltda, London, 1967.

HARBEN, P. W. *The Industrial Minerals HandyBook. Barite and barium compounds*, 2002.

JOHNS, H. E. *The physics of radiology*. 3<sup>a</sup> ed. Illinois, Charles C. Thomas, 1974.

KLEVENHAGEN, S.C. *Physics and dosimetry of therapy electron beams*. Madison: Mês.Phys., 1993.

KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement*. New York, N. Y.: Willey, 1989.

KRAMBEER, M. - *Rubber Compounding - advance course, schill and seilacher*. Hamburgo, 1991.

LEMBO, A. *Química realidade e contexto*. Ática, 2000.

LOO, C. T. *Polymer*. 1974.

LOVISON, M.J. *Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha*. São Leopoldo: CETEPO – SENAI, 2003.

MARAGON, A. A. S. *Compósito de PVC/Caulinita e PVC/Caulinita funcionalizada*. Dissertação de mestrado, 2008.

MORTON, M. *Rubber Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

MIRANDA, L. F.; MUNHOZ JÚNIOR, A. H.; MASSON, T. J.; NAIME, V. C.; COSTA, G. C. *Attainment and characterization of the thermosetting polymer loaded with barite to be used in the manufacture of isolating plates to bar the x-ray radiation*. *Advances in Science and Technologie.*, v.45, p. 1429 – 1434, 2006.

MIRANDA, L. F.; IWAZAKI, A. N. *Estudo reométrico da ação da quitina na cura de compostos elastoméricos* In XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal-RN. Brasil

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Polímeros com materiais de engenharia*. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

MACRUM, N. G. *Principles of polymer engineering*. Tokyo, 1988.

MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura*. Universidade Federal de Santa Catarina. Laboratório de Materiais.

MORELL, S. H. *Rubber Technology and Manufacture*. C. M. Blow, Newnes-Butterworths, London 1975.

MORTON, M. *Rubber Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

MORELL, S. H. *Rubber Technology and Manufacture*. M. Blow, Newnes-Butterworths, London 1975.

NAGDI, K. *Manuale della gomma*. Tecniche Nuove, 1987.

NOUAILHETAS, Y. *Radiações ionizantes e a vida*. Apostila educativa. Comissão nacional de energia nuclear.

OKUMO, A. *Física para ciências biológicas e biomédicas*. 1999.

OLIVEIRA, S. M. *Estudo de interatividade de cargas de látex para uso em material de linha viva*. Trabalho de dissertação de pós-graduação, 2004.

ORÉFICE, R. *Obtenção de Materiais Multicomponentes a partir de Etóxido de Silício e Isopropóxido de Alumínio*. Dissertação de mestrado, UFMG 1993.

PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. Chemkeys, 2008.

PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A. *Rubber Chem. Technol.* 1972.

PETRUCCI, E. G. R. *Materiais de construção*. São Paulo. Globo, 1998.

RABELLO, M. *Aditivção de polímeros*. São Paulo. Artliber, 2000.

RODRIGUES, A. A. *Investigação das características tribológicas e ambientais de termoplásticos de engenharia especiais para uso em materiais de atrito*. Tese de doutorado, 2007.

SANÍN, L. H. *Environ. Health Perspect.* 1998.

SARYAN, L. A. *Occupational medicine*. Mosby - Year Book: St. Louis, 1994.

STERN, H. J. "History", in: *Rubber Technology and Manufacture*. C. M. Blow. Newnes-Butterworths, London, 1975.

SHEREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. *Indústria de Processos Químicos*. Editora Guanabara, 1977.

SUBRAMANIAM, A. *Rubber Technology*. M. Morton, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York 1987.

SEARLS, J. P. *Barite mineral industry surveys*. USGS, 2004.

TSALEV, D. L. *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice*. CRC Press: Boca Raton, 1985.

VÉRAS, A. M. *Barita sumário mineral brasileiro*, 2006.

XIE, Y. *Ind. Health*, 1998.

WINSPEAR, G. G. *The vanderbilt rubber handbook*. New York, 1968.

WHELAN, A.; LEE, K. S. *Development in Rubber Technology*. Applied science publishers, 1987.

WOOTON, R. *Radiation protection of patients*. USA: Cambridge; Published in association with the Poyal Postgraduate Medical School University of London by Cambridge University Press, 1993. New York, NY