

AÇÃO REFORÇANTE DA QUITINA EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Leila Figueiredo de Miranda*
Adalberto Nestor Iwazaki**

Resumo

Estudou-se o efeito da adição de quitina, como agente de reforço, em compostos elastoméricos, por meio de uma comparação de sua ação reforçante com a do negro-de-fumo. Estudou-se ainda o comportamento mecânico dos compostos de borracha usando-se como elastômeros o terpolímero etileno-propileno-dieno monômero (EPDM), o copolímero de butadieno-estireno (SBR) e a borracha natural (NR).

Os compostos de borracha foram obtidos pela utilização do enxofre como agente de vulcanização, e foram preparados sem agente reforçante, com o uso de negro-de-fumo e quitina como agentes reforçantes.

Os resultados, que comprovam a ação reforçante da quitina, mostraram que: há um aumento na dureza e na resistência à compressão dos compostos que contêm quitina em relação aos compostos sem reforço e aos que contêm negro-de-fumo; há um aumento no módulo de elasticidade dos compostos que contêm quitina em relação aos compostos sem reforço, sendo que estes valores são menores do que os obtidos para os compostos reforçados com negro-de-fumo; há um decréscimo no alongamento dos compostos que contêm quitina em relação aos compostos sem reforço, sendo que estes valores são maiores dos que os obtidos para os compostos reforçados com negro-de-fumo.

* Chefe do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie. E-mail: lfmiranda@sti.com.br.

** Universidade Presbiteriana Mackenzie.

Abstract

The addition of chitin was studied, as a reinforced agent on elastomeric compounds, making a comparison of its reinforcement action to carbon black action. The rubber mechanical behavior of the terpolymer ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), the copolymer styrene-butadiene (SBR) and the natural rubber (NR) was also studied.

Rubber compounds were obtained using sulfur as a vulcanization agent, being prepared without reinforcement agent and using carbon black and chitin as reinforcement agents.

The results, proving the chitin's reinforcement action, showed that: there is hardness and compression resistance increase with the addition of chitin, compared to compounds without reinforcement and with carbon black; there is elastic modulus increases in the compounds which have chitin compared to those without reinforcement; and these values are lower than those obtained with carbon black; there is elongation decreases with the addition of chitin, compared to those data from compounds without reinforcement, when those values are greater than those obtained to the carbon black reinforced composites.

1 INTRODUÇÃO

As borrachas ou elastômeros são materiais poliméricos que apresentam como principal característica a elasticidade em longa faixa de estiramento, à temperatura ambiente. Quando o material elastomérico não é aditivado, há deformações devido ao estiramento que podem ser permanentes, havendo a necessidade de modificarmos sua estrutura por meio de adição de agentes denominados reforçadores^{1,3}.

Para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais elastoméricos (borrachas), costuma-se adicionar enxofre e negro-de-fumo, que por meio de ligações covalentes (vulcanização) e secundárias tornam estes materiais mais resistentes⁴. A vulcanização constitui-se na formação de uma rede, com pontos fixos ocasionais, altamente deformável sob tensão, mas que volta à forma original uma vez retirada a tensão^{3,5}.

A quitina é um biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, fungos e leveduras, que está presente em grandes concentrações nas carapaças de crustáceos, sendo estas responsáveis por grande parte da poluição causada pela indústria pesqueira, pois são, em geral, descartadas sem qualquer tipo de tratamento^{6,8}.

O objetivo inovador deste trabalho foi o de estudar o efeito da adição de quitina como agente de reforço, em composições elastoméricas, estabelecendo-se uma comparação de sua ação reforçante com a do negro-de-fumo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Elastômeros

- Borracha natural: fornecida pela Delquímica Com. Ltda., com a seguinte composição: 91,2% a 96,0% de poliisopreno, 1,5% a 3,5% de extrato em acetona, 2,0% a 3,0% de proteína, 0,2 a 0,8% de cinzas e 0,3 a 1,0% de umidade.
- EPDM (Keltan 57C): fornecido pela DSM Brasil Ltda, com 67% de etileno, 27% de propileno e 5% de norborneno, em forma de grumos. É um polímero cristalino, que apresenta uma distribuição de massa molar estreita, uma velocidade de vulcanização considerada rápida e um *Mooney ML(1+4)125°C* igual a 59.

- SBR (SBR 1502): fornecido pela Petroflex Ind. e Com. S.A., apresenta uma proporção de 75% de butadieno e 25% de estireno.

2.1.2 Agentes de proteção

- Ácido esteárico fornecido pela Braswey S.A., que permite obter boas dispersões.
- Óleo parafínico (FLEX-PAR) fornecido pela Agecon Ind. Química Ltda. Age como lubrificante entre as moléculas da borracha e permite um controle adequado da viscosidade do composto.
- Óxido de zinco, com 99% de pureza, fornecido pela Brasóxidos Ltda. É um dos componentes de ativação da vulcanização.

2.1.3 Materiais para vulcanização

- MBTS (2,2' – benzotiazil dissulfeto): fornecido pela BANN Química Ltda., com grau comercial. É um acelerador de vulcanização moderada.
- NS [N- terciário butil 2- benzotiazol sulfenamida (Sulfenamidas)]: fornecido pela BANN Química Ltda., com grau comercial. É um acelerador altamente ativo, de vulcanização rápida, porém de ação retardada, não manchante; fornece maior segurança de processamento, vulcanização mais rápida, melhor resistência ao envelhecimento e à reversão.
- TMTD (dissulfeto de tetrametiltiurama – Tiurans): fornecido pela BANN Química Ltda. com grau comercial. É um ultra-acelerador muito ativo, à temperatura moderada de vulcanização.
- ZDBC (dibutilditiocarbamato de zinco): fornecido pela Flexsys Ind. e Com. Ltda., com grau comercial. É um acelerador ativo na presença do óxido de zinco.
- Enxofre: 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.
- Quitina [β -(1 \rightarrow 4) acetamido-2-desoxi-D-glicano]: fornecida pelo Departamento de Radiologia Ipen/CNEN – SP, que a obteve a partir da extração de carapaças de camarões, com 90% de pureza.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação das amostras

As amostras estudadas foram obtidas a partir de compostos preparados por cinco diferentes formulações. A Tabela 1 apresenta as composições das diferentes amostras.

As amostras foram preparadas da seguinte forma: mastiga-se primeiro a borracha, em moinho do tipo *Banbury* com abertura de 2,56 cm (1,0 pol.). Após a massa polimérica cobrir o primeiro rolo, deixa-se a borracha em cisalhamento por cerca de 5 minutos. A seguir adiciona-se lentamente o ácido esteárico com o óxido de zinco (ZnO) e com o óleo parafínico até a sua incorporação completa. Fazem-se alguns cortes na manta com o auxílio de uma faca para auxiliar na homogeneização. Posteriormente o agente de reforço (enxofre ou enxofre + quitina) é adicionado lentamente, seguido da adição da mistura de aceleradores (MBTS, NS, ZDBC e TMTD).

O tempo adotado para a mistura foi de 30 minutos e a rotação do rolo foi de $24,0 \pm 0,5$ rpm, e a relação entre o tamanho dos rolos foi de 1,4:1.

As amostras a serem vulcanizadas foram cortadas em forma de placas com $32,5 \pm 2,0$ g. A amostra foi colocada em prensa aquecida a 165°C , por 10 minutos, e depois resfriada em banho de água por 30 minutos.

TABELA 1

Composição das amostras*

MATERIAL	Quantidades (phr)								
	Amostra NSR	Amostra NQ	Amostra NNF	Amostra ESR	Amostra EQ	Amostra ENF	Amostra SSR	Amostra SQ	Amostra SNF
EPDM	100	100	100	-	-	-	-	-	-
NR	-	-	-	100	100	100	-	-	-
SBR	-	-	-	-	-	-	100	100	100
Quitina	-	8	-	-	8	-	-	8	-

* Todas as formulações foram preparadas com a adição de 10,0phr de óleo parafínico, 5,0 phr de ZnO, 2,0 phr de ácido esteárico, 1,0 phr de enxofre, 1,2 phr de MBTS, 1,2 phr de NS, 1,2 phr de ZDBC e 0,8 phr de TMTD

2.2.2 Caracterização dos materiais utilizados e dos compostos obtidos

Os materiais utilizados e os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios mecânicos.

- **Dureza:** a dureza das amostras foi determinada 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 sobrepostas até obter-se uma espessura maior ou igual a 6mm.

- Compressão: a resistência à compressão foi determinada pela norma ASTM D 395, utilizando o método B. A temperatura utilizada no ensaio foi de 70°C, após um período de acondicionamento de 22 horas a 70°C conforme recomendação da norma.
- Resistência à tração: a resistência à tração foi determinada pela ASTM D 412. Estes ensaios de resistência à tração e alongamento foram realizados no dinamômetro da Q-TEST, modelo 65X. A velocidade do movimento da travessa foi de 5mm/min. Foram determinados a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade nos alongamentos 50%, 100%, 150%, 200%, 250% e 300%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Dureza

Os valores de dureza *Shore A* são mostrados na Figura 1 e encontram-se sumarizados na Tabela 2 para as amostras de NR; EPDM; e SB sem reforço (SR), com negro-de-fumo (NF) e com quitina (Q).

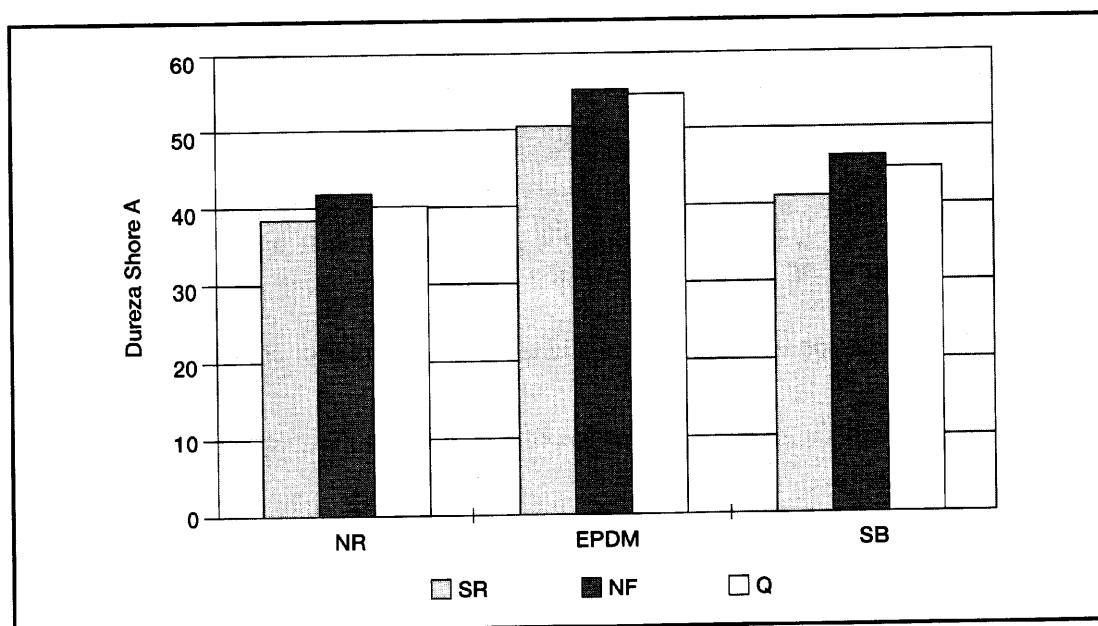


Figura 1 Dureza Shore A

TABELA 2

Dureza Shore A

	Compostos								
	NSR	NQ	NNF	EQ	ESR	ENF	SQ	SSR	SNF
Dureza	39,00	40,50	42,00	55,00	51,00	56,00	46,00	42,00	47,00
Shore A	38,50	40,50	42,50	55,50	51,50	56,50	46,00	42,00	47,50
	38,50	41,00	42,00	55,50	51,00	56,00	46,00	42,00	47,00
	39,00	41,00	42,50	55,50	51,00	56,00	45,50	42,50	47,50
Média	38,75	40,75	42,25	55,37	51,13	56,13	45,87	42,13	47,25
Desvio padrão	0,29	0,29	0,29	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,29

Conforme os dados apresentados na Tabela 2 e na Figura 1, os compostos reforçados com quitina apresentaram um aumento na dureza em relação aos compostos sem reforço, mostrando a ação reforçante da quitina, mas possuem uma dureza menor do que aqueles reforçados com negro-de-fumo.

3.2 Ensaios de compressão

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de compressão, através do método de deformação por compressão sob esmagamento constante – DPC. A Tabela 3 e a Figura 2 mostram os resultados para as amostras estudadas.

TABELA 3

Deformação por compressão sob esmagamento constante – DPC

Amostras	DPC(%)
NSR	14,92
NNF	16,88
NQ	18,30
ESR	15,33
ENF	17,89
EQ	21,20
SSR	12,70
SNF	16,86
SQ	17,78

Conforme os resultados apresentados na Tabela 3 e na Figura 2, os compostos que contêm quitina mostraram uma resistência à compressão maior do que aqueles reforçados com negro-de-fumo, revelando uma ação reforçante mais efetiva do que a do negro-de-fumo.

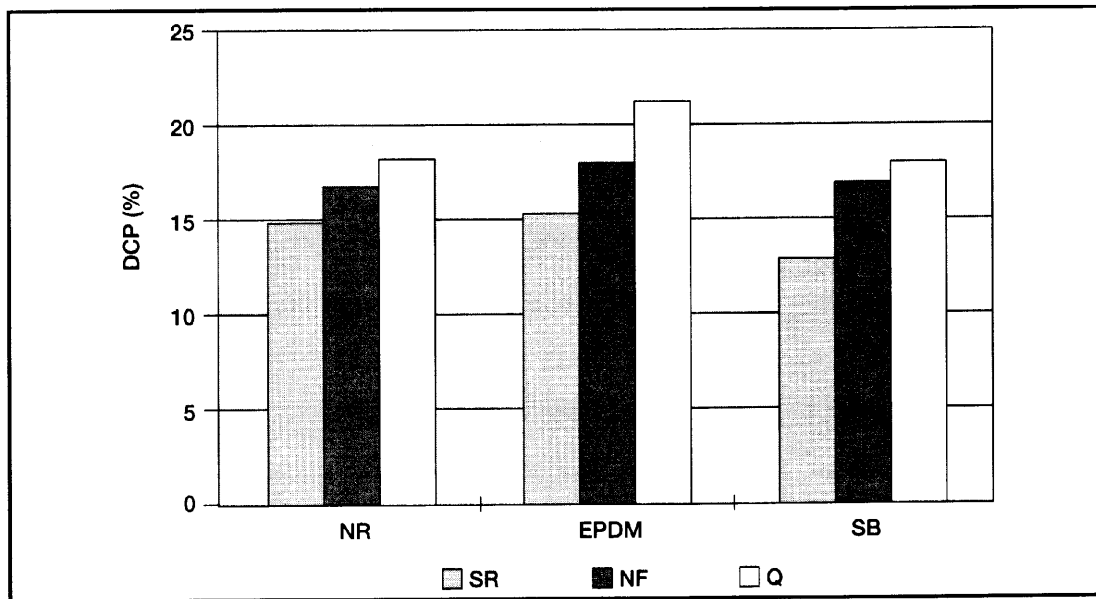


Figura 2 Deformação por compressão sob esmagamento constante – DPC

3.3 Ensaios de tração

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios de tração. A Tabela 4 e a Figura 3 apresentam os resultados obtidos para a resistência à tração na ruptura. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para o módulo de elasticidade a 50%, 100% e 150%, e a Figura 4 é representativa para o comportamento nos módulos. As Figuras 5 a 7 mostram os resultados para os comportamentos nos módulos nas percentagens mais elevadas. A Tabela 6 e a Figura 8 apresentam os resultados obtidos para o alongamento na ruptura.

Conforme os dados apresentados nas Tabelas 4 a 6 e nas Figuras 3 a 8, os ensaios de tração mostraram que:

- A resistência à tração na ruptura para os compostos à base de borracha natural e EPDM que contêm quitina como agente de reforço diminuiu em relação aos compostos sem reforço, e tem seus valores menores do que aqueles que contêm negro-de-fumo como este tipo de agente.
- A resistência à tração na ruptura para os compostos à base de SBR que contêm quitina como agente de reforço apresentou uma pequena elevação nos valores em relação aos compostos sem reforço, e tem seus valores menores do que àqueles contendo negro-de-fumo como este tipo de agente.
- Os módulos de elasticidade a 50%, 100% e 150% tiveram um aumento acentuado para os compostos à base de borracha natural que contêm quitina em sua composição em relação aos compostos sem reforço e àqueles contendo negro-de-fumo como este tipo de agente.

TABELA 4

Compostos	Resistência à tração na ruptura (MPa)					
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média	Desvio padrão
NSR	14,520	14,250	14,280	15,910	14,740	0,790
NNF	18,840	19,140	19,260	20,120	19,340	0,550
NQ	10,430	14,260	13,250	11,150	12,270	1,790
ESR	1,380	1,640	1,610	1,580	1,550	0,120
ENF	2,920	2,930	2,900	2,910	2,920	0,010
EQ	1,410	1,520	1,460	1,500	1,470	0,005
SSR	0,980	1,020	0,940	1,060	1,000	0,050
SNF	1,800	1,830	1,630	1,540	1,700	0,140
SQ	1,040	1,060	1,130	1,090	1,080	0,040

TABELA 5

Módulos de elasticidade a 50%, 100%, 150%, 200%, 250% e 300%

Compostos		Módulo (MPa)					
		50%	100%	150%	200%	250%	300%
NQ	Média	5,99	9,20	11,74	14,29	17,95	22,49
	Desvio padrão	0,56	0,17	0,48	0,14	0,18	0,28
NSR	Média	4,35	7,28	10,10	12,82	16,29	20,21
	Desvio padrão	0,11	0,23	0,13	0,44	0,28	0,53
NNF	Média	5,21	8,43	11,43	15,49	21,42	28,88
	Desvio Padrão	0,19	0,56	0,77	0,59	0,89	0,72
EQ	Média	9,13	11,19	13,13	14,06	15,15	-
	Desvio padrão	0,23	0,15	0,49	0,49	0,42	-
ESR	Média	6,58	9,48	11,05	12,07	13,93	16,13
	Desvio padrão	0,35	0,18	0,40	0,55	0,24	0,48
ENF	Média	9,67	11,85	14,68	18,13	21,68	28,99
	Desvio padrão	0,40	0,61	0,29	0,29	0,31	0,34
SQ	Média	5,59	9,50	10,89	-	-	-
	Desvio padrão	0,38	0,72	0,29	-	-	-
SSR	Média	5,15	7,93	9,55	-	-	-
	Desvio padrão	0,10	0,27	0,05	-	-	-
SNF	Média	6,14	9,62	12,90	16,39	-	-
	Desvio padrão	0,43	0,30	0,29	0,42	-	-

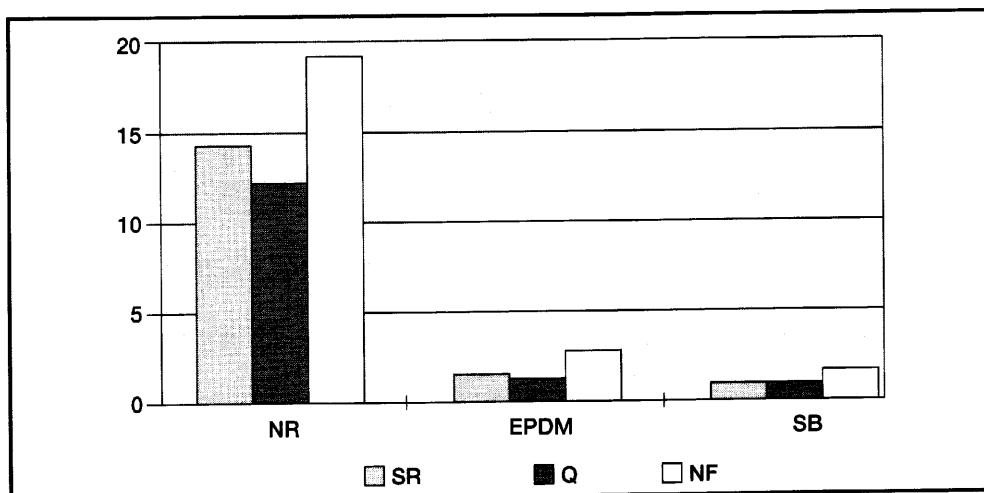


Figura 3 Resistência à tração na ruptura

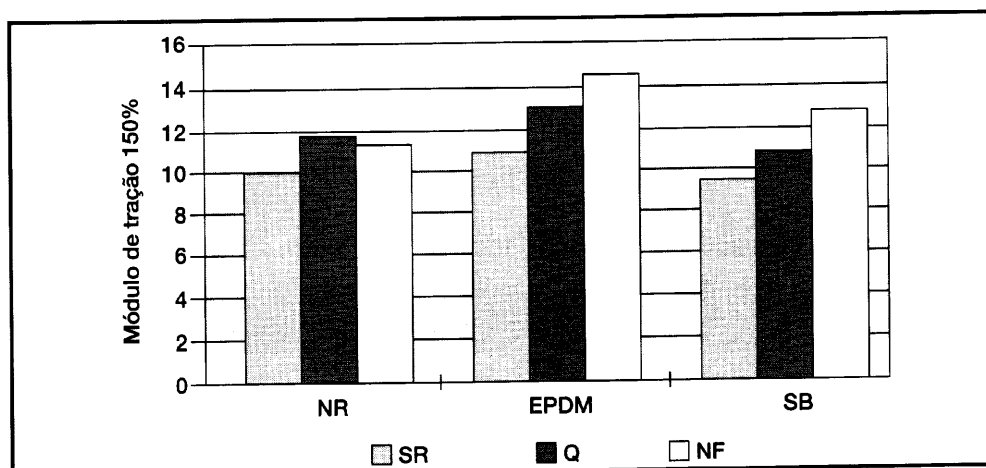


Figura 4 Módulo de elasticidade a 150%

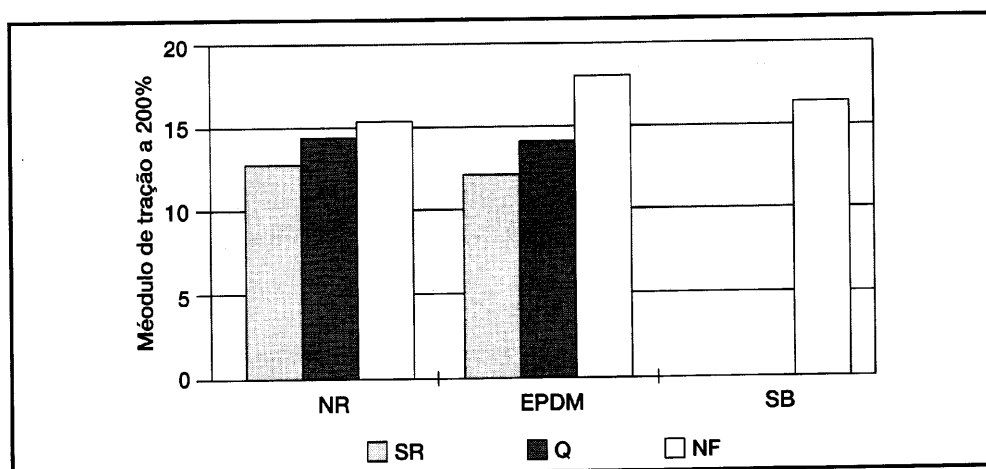


Figura 5 Módulo de elasticidade a 200%

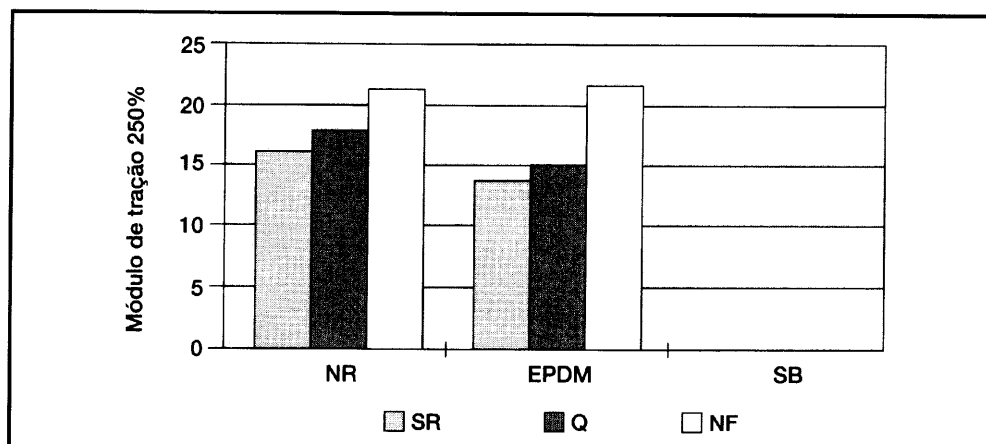


Figura 6 Módulo de elasticidade a 250%

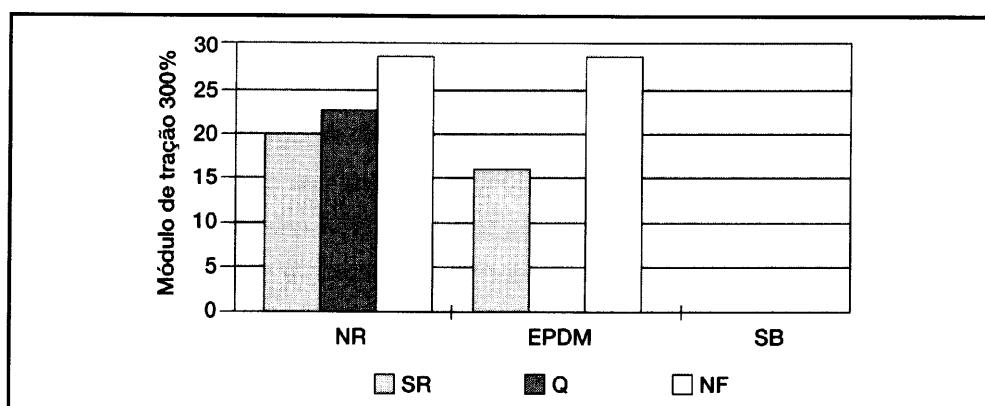


Figura 7 Módulo de elasticidade a 300%

TABELA 6

Alongamento na ruptura

	Compostos								
	NSR	NQ	NNF	ESR	EQ	ENF	SSR	SQ	SNF
Alongamento	630,0	550,0	610,0	245,0	230,0	320,0	150,0	120,0	225,0
na ruptura	620,0	540,0	612,0	300,0	245,0	325,0	150,0	130,0	225,0
(%)	625,0	550,0	611,0	260,0	240,0	330,0	150,0	125,0	200,0
	610,0	550,0	610,0	255,0	235,0	320,0	185,0	100,0	175,0
Média	621,2	547,5	610,7	265,0	237,5	323,7	158,7	118,7	206,2
Desvio padrão	8,5	5,0	0,9	24,1	6,4	4,8	17,5	13,1	23,9

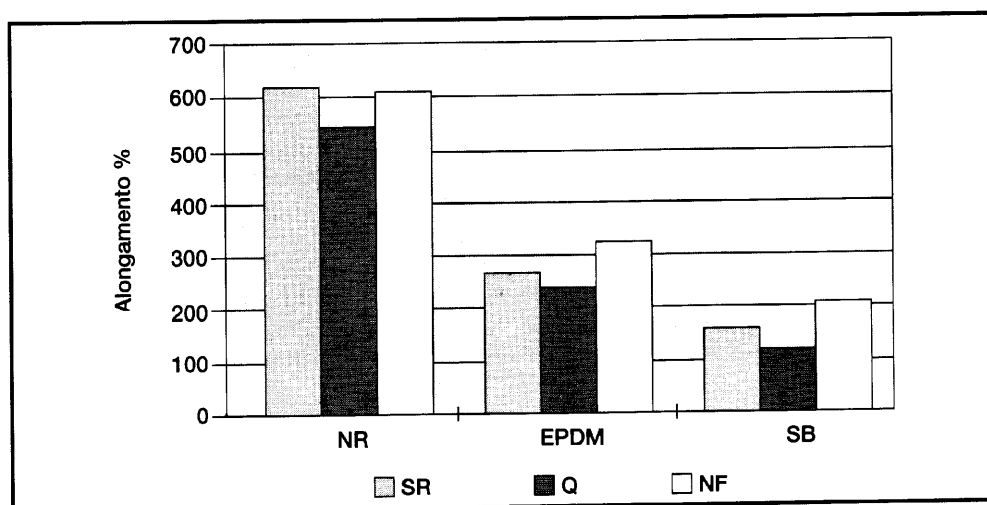


Figura 8 Alongamento na ruptura

- Para os compostos à base de EPDM e de SBR, os módulos de elasticidade a 50%, 100% e 150% tiveram um aumento para os compostos que contêm quitina em sua composição em relação aos compostos sem reforço, sendo estes valores mais baixos do que aqueles obtidos para os compostos contendo negro-de-fumo.
- Os módulos de tração a 200% e 250% tiveram um aumento acentuado para os compostos à base de borracha natural e EPDM que contêm quitina em sua composição em relação aos compostos sem reforço, sendo estes valores mais baixos do que aqueles obtidos para os compostos contendo negro-de-fumo.
- Os compostos à base de SBR romperam antes do alongamento a 200%.
- Os módulos de tração a 300% tiveram um aumento acentuado para os compostos à base de borracha natural que contêm quitina em sua composição em relação aos compostos sem reforço, sendo estes valores mais baixos do que aqueles obtidos para os compostos contendo negro-de-fumo.
- Os compostos à base de EPDM que contêm quitina em sua composição romperam antes do alongamento a 300%.
- O alongamento na ruptura teve seus valores menores para os compostos que contêm quitina como agente de reforço do que àqueles compostos contendo negro-de-fumo ou sem reforço.

4 CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados encontrados para as propriedades medidas nas condições experimentais deste trabalho de pesquisa, pode-se concluir, basicamente, o seguinte:

- Observa-se que há viabilidade tecnológica na formulação de compostos elastoméricos utilizando-se quitina como agente de reforço.
- A presença de quitina provoca um aumento na dureza dos elastômeros estudados, porém o seu efeito nesta propriedade é menor do que o provocado pela presença de negro-de-fumo.
- A presença de quitina provoca um aumento na resistência à compressão dos elastômeros estudados, e o seu efeito nesta propriedade é maior do que o provocado pela presença de negro-de-fumo. A presença de quitina provoca um decréscimo nos valores de resistência à tração na ruptura dos elastômeros à base de borracha natural e EPDM. Nos compostos à base de SBR ocorre um pequeno aumento nos valores dessa propriedade.
- A presença de quitina provoca um aumento nos módulos de tração até 150% dos elastômeros estudados, porém o seu efeito nesta propriedade é menor do que o provocado pela presença de negro-de-fumo.
- O alongamento na ruptura teve seus valores menores para os compostos que contêm quitina como agente de reforço do que àqueles compostos contendo negro-de-fumo ou sem reforço.

REFERÊNCIAS

1. TAGER, A. *Physical chemistry of Polymers*. Moscou: Editora Mir, 1991.
2. HARPER, C. A. *Handbook of plastics and elastomers*. Nova York: McGraw Hill, 1985.
3. KELLEY, L. Structure of elastomers. *Journal of Physical Chemistry*, v. 40, p. 863-878, 1986.
4. FRIED, J. *Principles of polymer engineering*. Nova York: John Willey, 1996.
5. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2 ed., v. 6, p. 522-563.
6. DWELTZ, N.E. *The structure of β -chitin*. *Biophysics Acta*, v. 51, p. 283-294, 1981.
7. AUSTRIN, P.R., BRINE, C. J., CASTLE, J. E., ZIKAKIS, J. P. Chitin – New Facets of Research. *Science*, v. 212, 1981.
8. LONGHINOTTI, E., GONÇALVES N.S. Pesquisa em quitina e aplicações tecnológicas. UFSC/USP, 1996.