

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍTALO RIBEIRO DE BARROS

**ESTUDO EXPLORATÓRIO DO EFEITO DE DIFERENTES CARGAS EM
BORRACHAS DE HNBR**

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍTALO RIBEIRO DE BARROS

**ESTUDO EXPLORATÓRIO SOBRE O EFEITO DE FIBRAS EM
BORRACHAS DE HNBR**

Monografia apresentada junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
curso de Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Bacharel
em Química Industrial

Profª Dra. Marly Maldaner Jacobi
Orientadora

Dr. Vinicius Demétrio da Silva
Co-orientador

Porto Alegre

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À minha família, em especial aos meus pais, João e Andréa, pela criação, exemplo e incentivo ao longo de toda minha vida.

À professora Marly Jacobi que confiou e me orientou ao longo da graduação e apostou neste projeto. Seu conhecimento e sua experiência foram essenciais para que eu vislumbrasse horizonte na Química.

Ao laboratório do professor Henri Stephan Schrekker pela doação do líquido iônico, em especial, ao Dr. Vinícius Demétrio que me co-orientou e me ajudou inúmeras vezes na pesquisa e análises deste trabalho.

Ao Jordão Gheller por ensinamentos e oportunidades proporcionadas ao longo da graduação.

Às empresas BINS e Senai CETEPO que forneceram estrutura e profissionais para realização de testes e análises deste projeto.

Aos meus amigos que me acompanharam desde o início dessa caminhada, assim como aos meus colegas no DMAE, que sempre estiveram ao meu lado e forneceram apoio em muitos momentos.

À companheira Danielle Luz pela parceria e cumplicidade, mas especialmente pela paciência nos momentos finais deste trabalho.

RESUMO

Neste projeto realizou-se um estudo exploratório sobre o efeito de diferentes cargas numa matriz de HNBR (borracha nitrílica hidrogenada) com destaque ao efeito de fibras de aramida, em comparação com nanofibras de carbono, à carga tradicional negro de fumo e agentes de dispersão. Devido as diferentes morfologias e dimensões fez-se necessário o uso de diferentes metodologias para a incorporação e dispersão de cada carga. As fibras de aramida foram tratadas, previamente, com o líquido iônico, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólico, BMIN-Cl, e incorporadas na concentração de 1, 2 e 5 phr, em forma *masterbatch* (HNBR/fibra) ao restante da borracha, junto com os demais componentes, em câmara de mistura fechado. As composições contendo fibras e negro de fumo foram submetidos a pós-tratamento em cilindro aberto. Para efeito de comparação prepararam-se também, composições com 1, 2 e 4 phr de nanofibras de carbono, NFC, assim como duas composições de referência, HNBR pura e HNBR com 40 phr de negro de fumo.

As composições foram caracterizadas por medidas de tensão-deformação, avaliação da dureza, comportamento frente ao solvente e a morfologia nas fibras na borracha por microscopia ótica

Os resultados de tensão-deformação indicam comportamento típico de fibra para as composições com 2 e 5 phr de fibra, ou seja, altos valores de tensão a baixas deformações. A presença da fibra limitou a deformação em valores próximos a 300%. Além disso, testou-se o uso de óleo de soja epoxidado, OSE, como agente desagregador da polpa de fibras de aramida, mas este atuou mesmo como agente plastificante das formulações diminuindo, significativamente, os valores de tensão. O teor de NFC não foi suficiente para imprimir impacto como carga de reforço. A dureza seguiu a mesma tendência das propriedades mecânicas com as amostras das fibras tratadas com líquido iônico apresentando valores inferiores. Imagens de microscopia ótica mostraram a orientação das fibras na matriz.

As fibras de aramida representam grande potencial para serem aplicadas em artefatos de borracha onde se exigem altos valores de resistência em deformação moderadas, como no caso de anéis de vedação, em ambientes, onde se exige, resistência a óleos, graxas e em mangueiras.

Palavras-chave: HNBR, fibra de aramida, nanofibra de carbono, líquido iônico

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PATENTES REGISTRADAS COM TERMO HNBR.....	12
FIGURA 2: PATENTES REGISTRADAS COM TERMO HNBR E FIBRA DE ARAMIDA.....	13
FIGURA 3: PATENTES REGISTRADAS COM TERMO HNBR E NANOFIBRA DE CARBONO	13
FIGURA 4: HIDROGENAÇÃO DA BORRACHA NITRÍLICA.....	15
FIGURA 5: ESTRUTURA DO DCP E BBPIB	16
FIGURA 6: ESTRUTURA DO NEGRO DE FUMO.....	18
FIGURA 7: ESTRUTURA DA FIBRA DE ARAMIDA.....	20
FIGURA 8: POLPA DE ARAMIDA	20
FIGURA 9: ESTRUTURA E DIMENSÕES DE CARGAS DE CARBONO.	21
FIGURA 10: ESTRUTURA DO LÍQUIDO IÔNICO BMIN-CL E FRASCO DO REAGENTE	22
FIGURA 11: PESAGEM DO LÍQUIDO IÔNICO BMIN-CL.....	25
FIGURA 12: ULTRASSOM EM AMOSTRA COM FIBRA E LÍQUIDO IÔNICO	25
FIGURA 13: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO <i>MASTERBACH</i> : MISTURA DA BORRACHA DE HNBR E FIBRA DE ARAMIDA, EM THF	28
FIGURA 14: CÂMERA DE MISTURA HAAKE E ROTORES	29
FIGURA 15: MISTURADOR ABERTO DE ROLOS CILÍNDRICO	30
FIGURA 16: MODELO DE CORTE DO CORPO DE PROVA.....	31
FIGURA 17: MICROSCÓPIO ÓTICO HD COLOR CMOS SENSOR.....	34
FIGURA 18: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS COM HNBR E ARAMIDA NÃO TRATADA.....	35
FIGURA 19: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS COM HNBR E ARAMIDA TRATADA (LI).....	35
FIGURA 20: MÓDULO REDUZIDO, ($\sigma_{COMP}/\sigma_{HNBR}$) A 100 % DE DEFORMAÇÃO.....	37
FIGURA 21: MÓDULO REDUZIDO, ($\sigma_{COMP}/\sigma_{HNBR}$) A 200 % DE DEFORMAÇÃO.....	37
FIGURA 22: MÓDULO REDUZIDO, ($\sigma_{COMP}/\sigma_{HNBR}$) A 300 % DE DEFORMAÇÃO.....	38
FIGURA 23: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS COM ARAMIDA E OSE	38
FIGURA 24: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS HÍBRIDAS	40
FIGURA 25: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS COM NFC.....	40
FIGURA 26: MÓDULO REDUZIDO AMOSTRAS NFC ($\sigma_{COMP}/\sigma_{HNBR}$) A 300 % DE DEFORMAÇÃO	41
FIGURA 27: MÓDULO REDUZIDO ($\sigma_{COMP}/\sigma_{NF}$), AMOSTRAS HÍBRIDAS A 300 % DE DEFORMAÇÃO.....	42

FIGURA 28: INCHAMENTO DE AMOSTRAS COM ARAMIDA	44
FIGURA 29: INCHAMENTO DE AMOSTRAS COM NANOFIBRAS DE CARBONO.....	45
FIGURA 30: INCHAMENTO DE AMOSTRAS COM ARAMIDA E OSE APÓS PERDA DE MASSA	46
FIGURA 31: MORFOLOGIA DE AMOSTRAS HNBR PURA (A), 5A (B) E 5ALI (C).....	47
FIGURA 32: MORFOLOGIA DE AMOSTRA HNBR OSE5 (A) E APÓS ENSAIO TENSÃO- DEFORMAÇÃO (B).....	47
FIGURA 33: MORFOLOGIA AMOSTRAS 5A (A) E 5A LI (B) APÓS ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO	48
FIGURA 34: MORFOLOGIA AMOSTRAS HÍBRIDAS 5A NF (A) E 5A LI NF (B) APÓS ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO NF PARA A BORRACHA	19
TABELA 2: FORMULAÇÕES COM FIBRA DE ARAMIDA TRATADA (LI) E NÃO TRATADA.....	26
TABELA 3: FORMULAÇÕES DE HNBR COM FIBRA DE ARAMIDA E ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO (OSE)	27
TABELA 4: FORMULAÇÕES DE HNBR COM NANOFIBRAS DE CARBONO (NFC).....	27
TABELA 5: FORMULAÇÕES DE HNBR HÍBRIDAS	27
TABELA 6: ANÁLISE DE DUREZA	42
TABELA 7: CUSTO PRODUÇÃO AMOSTRA HNBR_BRANCO.....	49
TABELA 8: CUSTO DA AMOSTRA HNBR_40 NF	49
TABELA 9: CUSTO DA AMOSTRA HNBR_NFC4 NF.....	50
TABELA 10: CUSTO DA AMOSTRA HNBR_5A	50
TABELA 11: CUSTO DA AMOSTRA HNBR_5A LI.....	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
3. PROPOSTA TECNOLÓGICA	12
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1 BORRACHA NITRÍLICA HIDROGENADA (HNBR)	14
4.2 CURA DE HNBR COM PERÓXIDO	15
4.3 CARGAS EM ELASTÔMEROS	16
4.3.1 Classificação de acordo com cor	16
4.3.2 Classificação de acordo com poder reforçante	17
4.3.3 Classificação de acordo com tamanho de partícula	17
4.5 FIBRA DE ARAMIDA	19
4.6 NANOFIBRA DE CARBONO	21
4.7 LÍQUIDO IÔNICO	22
4.8 AGENTE DISPERSANTE E AGENTE PLASTIFICANTE EM BORRACHAS	22
5. METODOLOGIA	24
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS	24
5.2 TRATAMENTO DAS FIBRAS DE ARAMIDA	24
5.2.1 Pré-tratamento da fibra com líquido iônico	24
5.2.2 Pré-tratamento da fibra com óleo de soja epoxidado	25
5.3 FORMULAÇÕES ELABORADAS	26
5.3.1 Formulações contendo fibras de aramida como carga	26
5.3.2 Formulações com fibras tratadas com óleo de soja epoxidado	26
5.3.3 Formulações com nanofibras de carbono	27
5.3.4 Formulações das chamadas amostras híbridas de HNBR	27
5.4 OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS	
5.4.1 Produção via masterbatch	28
5.4.2 Adição direta em câmara de mistura	29
5.4.3 Processamento das misturas, cura e obtenção de corpos de prova	29
5.4.5 Obtenção dos corpos de prova	31
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	31
5.5.1 Ensaio de tensão-deformação	31

5.5.2 Dureza.....	32
5.5.4 Inchamento em solvente	33
5.5.5 Caracterização morfológica.....	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
6.1 ENSAIO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO	35
6.2 DUREZA.....	42
6.3 INCHAMENTO	43
6.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	46
7. CUSTOS DO PROJETO	49
8. CONCLUSÃO.....	51
ANEXOS	55

1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais de alto desempenho em relação às propriedades mecânicas, resistência a fluidos, graxas e temperaturas tem sido uma constante, haja visto o avanço tecnológico em diferentes setores, com destaque ao setor petroquímico, automobilístico e energético. Dentre estes materiais, incluem-se as peças técnicas a base de borracha, com destaque aos anéis de vedação, dutos e mangueiras, membranas, entre outras que se fazem necessários em diferentes tamanhos, formas e necessários em diferentes ambientes e temperaturas.

Além disso, o seu custo deve ser compatível a cada setor. Em áreas estratégicas como na exploração do petróleo em plataformas marítimas e na tecnologia do pré-sal, o custo de uma peça técnica não é tão relevante quanto ao desempenho da mesma, onde uma falha técnica pode causar uma catástrofe tecnológica. Já em outros setores, como no caso da área automobilística, onde a produção é maior, o custo de produção exerce uma relevância.

Nesse ponto, o desenvolvimento de composições elastoméricas, como os compostos com HNBR elaborados nesse trabalho, podem ser úteis para atender demandas específicas do setor, especialmente em sistemas de vedação, como em revestimento de cilindros e tubulações, ou na fabricação de correias e mangueiras.

Para se atingir o desempenho de um peça técnica de borracha, necessita de uma borracha (matriz adequada) com resistência ao meio ambiente (solventes, graxas e intempérie do tempo) e de cargas de reforço adequadas para dar resistência mecânica, resistência à fadiga e dureza.

Com vistas ao desenvolvimento de peças técnicas com as propriedades acima citadas, desenvolveram-se neste projeto composições elastoméricas a base de borracha nitrílica hidrogenada, HNBR, e cargas diferenciadas entre si, pela sua microestrutura e morfologia. O uso da HNBR justifica-se pelo fato da mesma apresentar resistência a solventes apolares e graxas (combustíveis, petróleo) pelo carácter polar e resistente à oxidação, além de temperatura de trabalho superior à maioria das borrachas convencionais pelo seu alto grau de hidrogenação apresentando baixo teor de ligações duplas.

Como cargas de reforços, iniciou-se um estudo exploratório sobre o efeito de fibras de aramida (alta resistência mecânica, mas de diâmetro micrométrico) e o efeito de nanofibras de carbono assim como o efeito da adição destas cargas, em baixos teores em comparação à tradicional carga negro de fumo, consagrada pelo uso, mas com efeito apenas se utilizada em altos teores. O uso de altos teores de negro de fumo em artefatos de borracha, os altos teores necessários quando da utilização dessa carga confere ao material uma maior densidade e é limitado em alguns aspectos, pela sua morfologia esférica, além de envolver alto consumo energético na sua produção.

A fibra de aramida destaca-se pelo seu alto módulo de elasticidade e seu custo competitivo. A nanofibra de carbono é uma fibra de produção mais recente, que além da sua resistência, apresenta condutividade elétrica e térmica, que pode se tornar muito atraente em algumas situações específicas.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo explorar o efeito de cargas de diferentes morfologias e dimensões, desde fibras microscópicas até nanofibras, com e sem compatibilizantes em uma matriz elastomérica de HNBR visando a produção de materiais com propriedades diferenciadas e potencial de aplicação nos setores automotivos, petróleo e gás.

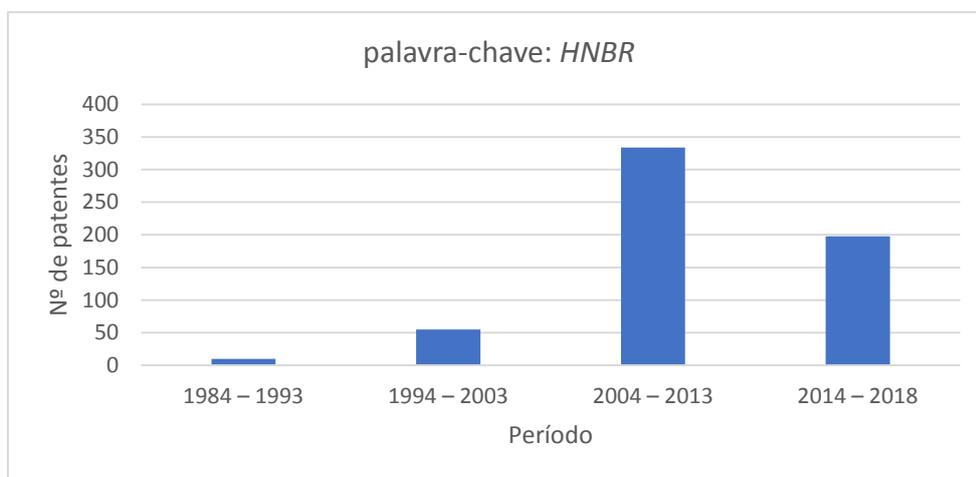
Como objetivos específicos, temos:

- Avaliação do efeito do tratamento da fibra de aramida com líquido iônico e seu comportamento como carga em matriz de HNBR
- Obtenção de *masterbatch* de fibra de aramida normal e tratada com líquido iônico e avaliação de sua incorporação em matriz de HNBR via mistura em massa;
- Obtenção e caracterização de composições de HNBR e nanofibras de carbono;
- Obtenção de composições elastoméricas híbridas à base de negro de Fumo e demais cargas;
- Caracterização de todas as composições quanto à resistência mecânica, dureza e comportamento frente ao tolueno, comparando com o comportamento da carga tradicional negro de fumo.
- Avaliação do óleo de soja epoxidado frente a dispersão das fibras de aramida em matriz de HNBR.

3. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A exploração de materiais a base de HNBR para diferentes aplicações, tem crescido ao longo dos últimos anos, como pode ser visto pelo significativo aumento do número de patentes registradas em torno desse material nos últimos anos. A partir do banco de dados da *Web of Science* realizou-se o levantamento do número de patentes com a palavra-chave, HNBR, e o resultado está expresso na Figura 1.

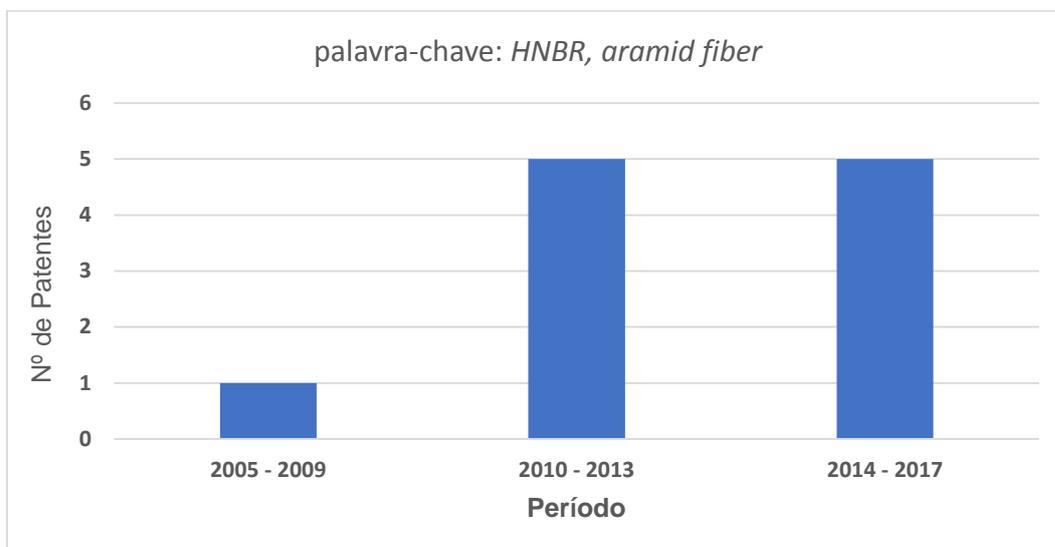
Figura 1: Patentes registradas com termo HNBR



Fonte: Elaborada pelo autor (2017).

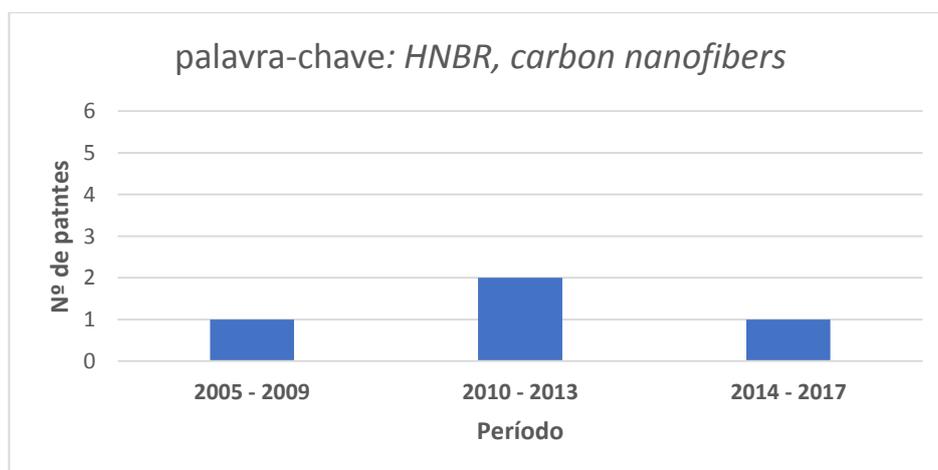
O aumento do número de patentes após os anos 2000 deve-se, principalmente, ao registro de novos materiais desenvolvidos para setor de pneus e petróleo, em especial, pela Yokohama Rubber Co., Exxon Mobil e indústrias chinesas.

A Figura 2 mostra o levantamento do número de patentes utilizando o termo HNBR juntamente com fibra de aramida. Embora a fibra de aramida apareça em diversas aplicações na indústria, poucos registros são encontrados com sua utilização em matrizes elastoméricas de HNBR.

Figura 2: Patentes registradas com termo HNBR e fibra de aramida

Fonte: Elaborada pelo autor (2017).

Apesar dos poucos registros da matriz HNBR com fibra de aramida, o número é superior ao encontrado em patentes utilizando HNBR e nanofibra de carbono juntas, conforme observa-se na Figura 3. Embora a nanocarga tenha potenciais aplicações, semelhante aos nanotubos de carbono, mas de menor custo, ainda pouco foi explorado desse material.

Figura 3: Patentes registradas com termo HNBR e nanofibra de carbono

Fonte: Elaborada pelo autor (2017).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

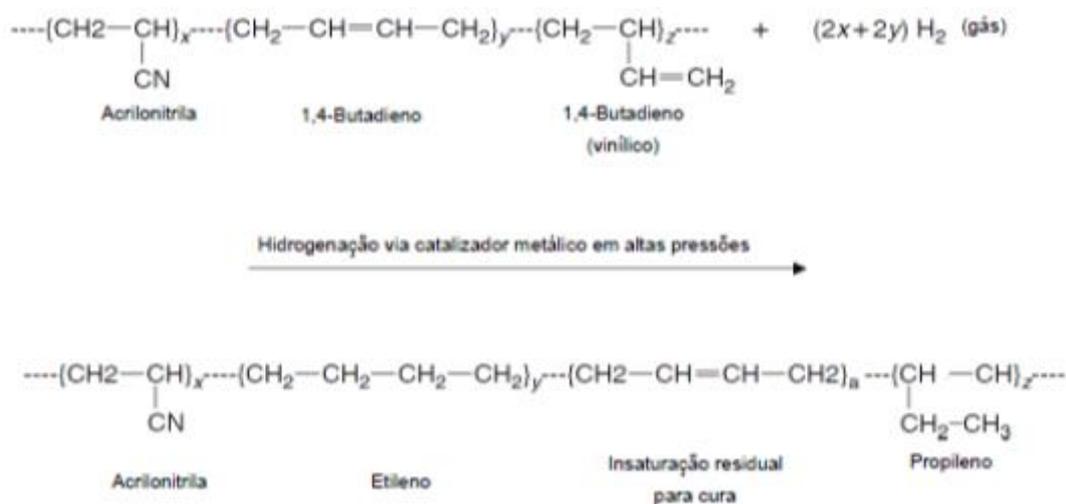
4.1 BORRACHA NITRÍLICA HIDROGENADA (HNBR)

Iniciou-se a produção de borrachas nitrílicas (NBRs), em escala industrial a partir da década de 1930 em Leverkusen na Alemanha (HOFMANN, 1989) sob nome de Buna N e, posteriormente, designadas por Perburan N. Apesar de apresentarem melhores propriedades frente a solventes apolares e graxas, era limitada quanto à sua resistência térmica. Em 1984, inicia-se a produção de borrachas nitrílicas hidrogenadas (HNBR) pela Zeon Corporation sob o nome de Zetpol. Atualmente, tem-se no mercado uma grande variedade de elastômeros nitrílicos que se diferenciam entre si em função do teor de acrilonitrila na sua estrutura (de 18% a 51%), o grau de hidrogenação e viscosidade do elastômero.

Os elastômeros nitrílicos caracterizam-se pela boa resistência do material frente a solventes apolares (gasolina, querosene, petróleo), óleos e graxas (devido à presença do grupo acrilonitrila), e quando hidrogenados, se destacam pela boa resistência a temperatura e a ozônio, mantendo suas propriedades mecânicas e resistência à abrasão. Integram os chamados elastômeros de alto desempenho e são aplicados em peças técnicas no setor automobilístico (anéis de vedação em caixas de câmbio), em aparelhos de ar condicionado, em setores petroquímicos e aeroespacial, motores e onde as propriedades acima mencionadas são relevantes.

A classe das nitrílicas hidrogenadas (HNBR) resulta da hidrogenação seletiva das unidades diênicas presentes na NBR polimerizada por emulsão e solubilizada em solvente adequado, aplicando-se um catalisador metálico (cobalto ou complexos de rádio, irídio ou paládio) em condições específicas de temperatura e pressão. (DICK, 1989). O solvente e o catalisador são recuperados, e a fração seca origina a HNBR com grau de insaturação, em média, não superior a 6%. A Figura 4 apresenta o esquema de hidrogenação.

Figura 4: Hidrogenação da borracha nitrílica

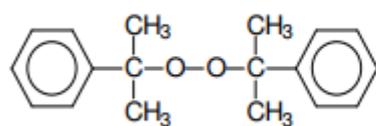


Fonte: Gheller (2015)

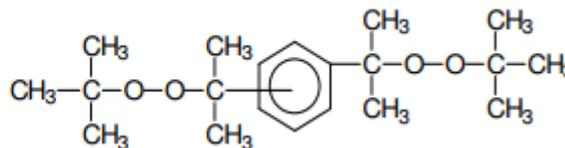
4.2 CURA DE HNBR COM PERÓXIDO

Agentes de cura são substâncias capazes de interligar as cadeias poliméricas entre si, a partir de sítios ativos (por exemplo, ligações duplas) presentes em pelo menos algumas unidades repetitivas, sendo processo designado por reticulação ou cura, e no inglês por “*crosslinking*”. Este processo transforma as borrachas de um material plástico, que flui sob tensão, em um material elástico, capaz de se deformar altos percentuais sob ação de uma força, e retornar ao seu estado inicial, cessada a ação desta força. Nesse processo podem ser utilizados diferentes classes de produtos (enxofre, óxidos, ...) sendo a cura de HNBR realizada, essencialmente, por peróxidos orgânicos, com destaque ao peróxido de dicumila (DCP) e 1,4-di(2-terc-butil-isopropil)benzeno peróxido (BBPIB). (KLINGENDER, 2008). As estruturas desses peróxidos encontram-se na Figura 5.

Figura 5: Estrutura do DCP e BBPIB



Peróxido de dicumila, DCP



BBPIB

A opção da cura por peróxido deve-se ao baixo grau de insaturações presentes na estrutura da borracha nitrílica hidrogenada e apresenta vantagens no processo de reticulação gerando ligações C-C mais estáveis à temperatura. Outras vantagens consistem na facilidade da formulação e processamento (número reduzido de ingredientes), cura rápida, possibilidade de curar elastômeros saturados (como a matriz de HNBR utilizada no trabalho) e insaturados, além de melhores propriedades como resistência à temperatura e deformação permanente à compressão (KELLER, 1988). A opção dos peróxidos acima mencionados deve-se à fatores como estabilidade, reatividade, disponibilidade no mercado e custo dos mesmos.

4.3 CARGAS EM ELASTÔMEROS

Uma carga, segundo a Norma ISO 1382:1996 é “um ingrediente de composição sólida, normalmente, adicionado em quantidades relativamente grandes às composições de borracha em massa ou na forma de látex por razões técnicas ou econômicas”. O tipo e teor de carga que é incorporada dependendo do tipo de elastômero e das propriedades a serem alcançadas, além dos demais ingredientes que constituem uma formulação.

As cargas são classificadas por diferentes aspectos, como: (CAETANO, 2014)

4.3.1 Classificação de acordo com cor

- a) Cargas negras: negro de fumo e grafite;
- b) Cargas claras: sílicas, carbonatos, caulinos, barita.

4.3.2 Classificação de acordo com poder reforçante

- a) Cargas reforçantes: propiciam elevado poder reforçante no material. Exemplos: negro de fumo, sílica, nanotubos de carbono e argilas (nanoclays);
- b) Cargas semi-reforçantes: conferem moderado grau de reforço. Exemplos: caulins e alguns tipos de carbonatos de cálcio e magnésio;
- c) Cargas inertes ou de enchimento: cargas que não proporcionam poder reforçante, sendo utilizadas devido viés econômico. Exemplos: barita, celulose e alguns carbonatos.

4.3.3 Classificação de acordo com tamanho de partícula

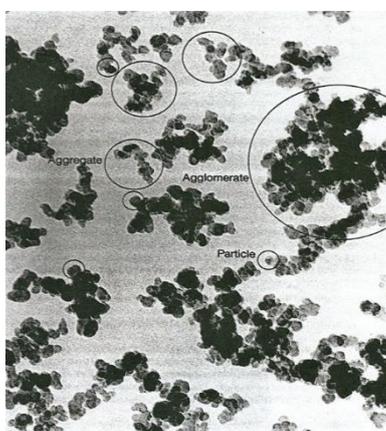
- a) Cargas reforçantes: partículas de 10 a 100 nm;
- b) Cargas semi-reforçantes: partículas de 10 a 1000 nm;
- c) Cargas inertes ou de enchimento: partículas de 1000 a 5000 nm;
- d) Cargas degradantes: partículas maiores que 5000 nm.

Para a aplicação de uma borracha como material é necessário, além da cura da matriz, adicionar uma carga de reforço para melhorar propriedades de tração, resistência à abrasão, ao rasgo e conferir dureza ao material. (CHEN, 2003 e RODGERS, 2004). O reforço resultante da presença da carga é proporcionado por diferentes fatores, desde o efeito hidrodinâmico, presença de uma partícula rígida na matriz, passando pelas forças de interação da borracha com as partículas das cargas de reforço. Essa interação polímero-carga ocorre na superfície da carga, portanto, é dependente de inúmeras variáveis decorrentes da natureza da carga, grau de afinidade carga-matriz e da morfologia da carga na matriz. A morfologia final da carga dispersa na matriz compreende o tamanho das partículas da carga (aglomerados ou agregados) e o grau de dispersão da carga. Durante o processamento devem ser geradas forças de cisalhamento capazes de desagregar, distribuir homogênea e dispersar as mesmas. As forças de cisalhamento dependem da viscosidade da borracha, dos equipamentos utilizados para este fim e dos parâmetros fixados para a otimização do processo.

4.4 NEGRO DE FUMO

A carga mais tradicional e utilizada na indústria da borracha é o negro de fumo, uma carga preta constituída por carbono elementar (Figura 6) em forma de partícula esférica. Sua produção é através da combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos líquidos e gasosos em carbono elementar e hidrogênio, através do processo de fornalha.

Figura 6: Estrutura do Negro de Fumo



Fonte: rubberpedia.com

Essa carga tem nomenclatura definida pela Norma ASTM D 1765-96, conforme: tamanho da partícula, área superficial específica, estrutura e atividade superficial. Os títulos utilizados em cada negro de fumo referem-se:

- Letra inicial indica velocidade de vulcanização do material, sendo N normal e S menor velocidade;
- Segundo ponto indica valor da área superficial, definido pelo Método BET;
- Terceiros e quarto dígitos indicam diferenças na área superficial (número de iodo) e estrutura.

Tabela 1: Propriedades e características do NF para a borracha

PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO NF PARA BORRACHA	
Propriedade	Tipos de Negro de fumo
Alta Tensão de ruptura	N115, N220, N234, N362, N375
Alto módulo	N234, N339, N347, N375
Alto alongamento	N326, N660, N762
Baixo desenvolvimento de calor	N660, N762
Resistência dinâmica à rachadura	N683
Boa resistência à fadiga	N683
Resistencia à abrasão	N115, N220, N234, N339, N375
Melhor qualidade de extrudados/homogêneos	N234, N347, N550, N683
Dureza	N115, N220, N234, N339, N375

Fonte: GRISON, 2010

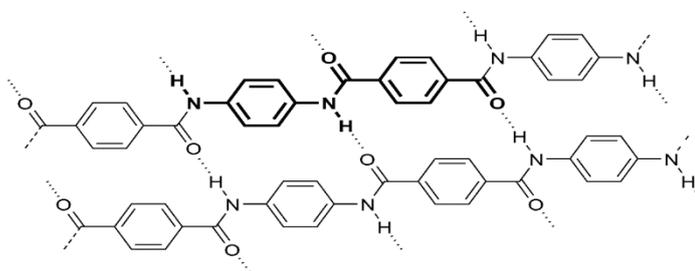
4.5 FIBRA DE ARAMIDA

Por definição, fibra é um material que possui seu comprimento 100 vezes maior que seu diâmetro e pode ser de origem natural, quando extraídas de vegetais, ou origem sintética, quando sintetizadas em laboratório como fibras de aço, nylon e aramida. Dentre as fibras sintéticas, a fibra de aramida constitui uma importante classe de fibra com utilização na indústria têxtil, mas também utilizada em sistemas de isolamento, balístico e aeroespacial.

A fibra de aramida é constituída por uma cadeia polimérica de poliamida contendo em sua estrutura grupos amida e grupos aromáticos, conforme Figura 7. Devido a presença dos grupos aromáticos, a fibra apresenta alta resistência térmica e, em função dos grupos amida, apresenta ligação de hidrogênio entre as cadeias

poliméricas, o que confere ao material características de fibra de alto módulo e resistência mecânica.

Figura 7: Estrutura da fibra de aramida



Industrialmente, a produção de fibras de aramida é feita, mundialmente, por apenas quatro empresas: Du Pont (marcas *Kevlar* e *Nomex*), a Akzo (*Twaron*), a japonesa Teijian Co (*Technora* e *Teijinconexe*) e a Rhodia (*Kermel*). Essas fibras podem apresentar-se em diferentes formas desde fios, segmentos curtos, polpa, tecidos e não tecidos (TROMBETTA, 2012).

A utilização de fibras de aramida, na forma de polpa (Figura 8) em compósitos de borracha com objetivo de melhorar estrutura e propriedades mecânicas é recente e ainda há grandes desafios na utilização das mesmas em matrizes elastoméricas, nem sempre observando os compostos obtidos em laboratório reproduzidos em sistemas de produção convencionais. (GOETLLER, 1984)

Figura 8: Polpa de aramida



4.6 NANOFIBRA DE CARBONO

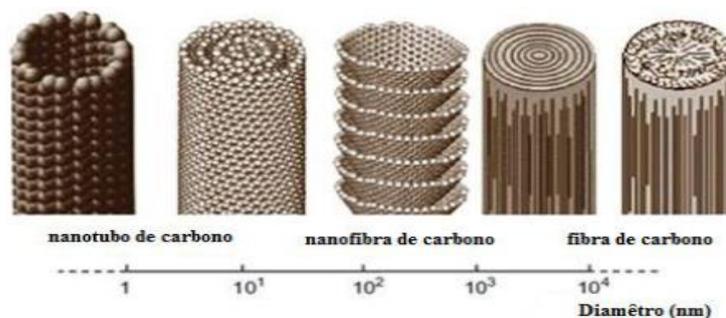
As nanofibras de carbono (NFC) como carga constituem uma inovação tecnológica na área da borracha aparecendo recentemente em formulações e atendendo à necessidade de novos materiais multifuncionais, isto é, material onde se exigem boas respostas do ponto de vista mecânico, elétrico e térmico.

Embora as NFC tenham recebido menos atenção que outras cargas de carbono, como os nanotubos, devido esses apresentarem melhores propriedades mecânicas, além de menor densidade e diâmetro, as nanofibras também possuem interessantes características. Uma das vantagens das NFC é apresentar arestas muito reativas que podem proporcionar modificação ou funcionalização da estrutura, além de uma melhor dispersão e interação com a estrutura do polímero e seu custo muito menor.

As NFC são produzidas por pirólise de hidrocarbonetos, como gás natural e acetileno, com ajuda de um catalisador metálico, geralmente ferro. Embora o material produzido seja inovador, a técnica é simples e tem baixo custo. Esses fatores trouxeram atenção ao material e estudos sobre seu uso na indústria, embora ainda haja desafios na preparação desses compósitos.

Na literatura, ainda há poucos estudos referentes a utilização desse material em elastômeros e os principais desafios consistem na manipulação e orientação da carga e no controle de dispersão dessa carga na matriz. Ainda assim, são consideradas promissoras para aplicações especiais e na formulação de nanocompósitos, especialmente as nanocargas de carbono. (Figura 9)

Figura 9: Estrutura e dimensões de cargas de carbono.



Fonte: Al-Saleh, M. (2011)

4.7 LÍQUIDO IÔNICO

Líquidos iônicos são sais líquidos (fundidos) de estrutura cristalina e, geralmente, constituídos apenas de íons, caracterizando-se por um ponto de fusão abaixo de 100°C, além de baixa inflamabilidade e baixa pressão de vapor (DUPONT, 2002). Entre diversas aplicações, o uso desses materiais está associado a atividades lubrificantes, fluidos térmicos, líquidos altamente condutores e como substituto de solventes convencionais, pois não evaporam.

Os líquidos iônicos podem ser divididos em duas categorias, sendo chamado de simples quando são formados por um único cátion e um único ânion ou de binários quando há equilíbrio envolvido em seu sistema. Neste estudo foi utilizado o líquido iônico comercial cloreto 1-butil-3-metilimidazólico fornecido pela empresa Sigma Aldrich, cuja a estrutura pode ser observada na Figura 10.

Figura 10: Estrutura do líquido iônico BMIN-Cl e frasco do reagente



4.8 AGENTE DISPERSANTE E AGENTE PLASTIFICANTE EM BORRACHAS

Agente dispersante são substâncias capazes de auxiliar na dispersão de partículas sólidas como pigmentos e cargas e na estabilização destas partículas na matriz polimérica ou em uma emulsão. É indispensável uma boa compatibilidade química deste agente com a matriz elastomérica e com a carga. A depender do teor utilizado pode também atuar como plastificante. Em alguns casos, o compatibilizante é considerado como plastificante.

Conforme definido pela norma ASTM D883, plastificantes são “substâncias que quando incorporadas em um elastômero ou em um plástico aumentam sua flexibilidade e alongamento”. De forma geral, a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade de ligação (forças de van der Waals) entre as moléculas do polímero e, assim, reduzir a atração intermolecular aumentando flexibilidade do polímero.

Os plastificantes reúnem-se numa grande gama de produtos orgânicos, como frações do petróleo, extratos vegetais e gorduras. O tipo de plastificante utilizado no material formulado depende das características desses, da aplicação e seleção que considera:

Compatibilidade: atração entre polímero e plastificante, dependente da configuração, polaridade e massa molar dos materiais;

Permanência: parâmetro relativo à volatilidade e suscetibilidade à extração do plastificante no polímero;

Eficiência: relativo ao poder de solvatação do plastificante. (BRASKEM, 2002)

Em polímeros polares, como a HNBR utilizada nesse trabalho, são comumente utilizados derivados ésteres pelo fato dos mesmos apresentarem polaridade na estrutura e, portanto, compatíveis com a borracha HNBR, também polar. Os mais comuns são ftalato dioctil (DOP) e di-isso ftalato butil (DIBP), pelo fato dos mesmos terem baixo custo e conferirem boas propriedades ao produto acabado.

Como opção, ambientalmente amigável, está surgindo o óleo de soja epoxidado (OSE) como plastificante, pois apresenta baixa toxidez, menor formação de resíduos, além de ser uma opção mais barata, dado que o Brasil é um grande produtor de soja no mundo.

5. METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- HNBR Zetpol 2010L® com teor de 36% de acrilonitrila (ACN) da fabricante Zeon Chemicals, grau de hidrogenação 96%

-peróxido 1,4- bis[1-(terc-butilperóxido)-1-metiletil] benzeno, produzido comercialmente pela Arkema como Luperox 802G.

- negro de fumo N550, densidade de 1,45g/cm³ e produzido pela Aditya Birla

-polpa de fibra de aramida comercial (Kevlar®) de tamanho médio de 1mm, densidade 1,45g/cm³, estável termicamente (entre -200 °C e 350 °C) e área superficial de 7-11 m²/g.

-líquido iônico BMIN-Cl (cloreto de 1-butil-3-metilimidazólico) fornecido pela Sigma Aldrich

- nanofibra de carbono (NFC), Sigma Aldrich, densidade 1,4g/cm³, área superior 50-54m²/g e diâmetro médio de 89,3A (angstroms)

- óleo de soja epoxidado Soyflex 6250 distribuído pela BBC Indústria e Comercio Ltda, índice de acidez 1mg KOH/g e densidade 0,99g/cm³

5.2 TRATAMENTO DAS FIBRAS DE ARAMIDA

5.2.1 Pré-tratamento da fibra com líquido iônico

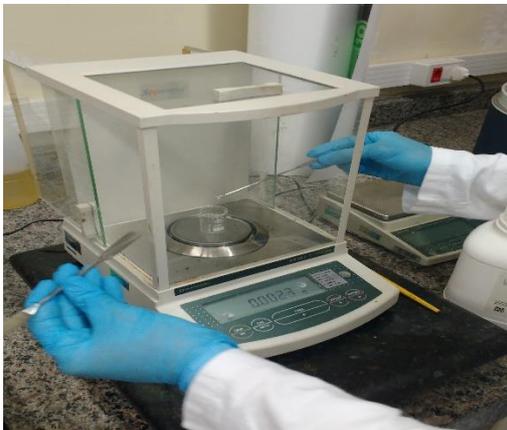
Para o pré-tratamento das fibras de aramida foi utilizado o líquido iônico BMIN-Cl (cloreto de 1-butil-3-metilimidazólico). O tratamento da fibra com o líquido iônico consiste em:

1 – pesar o líquido iônico BMIN-Cl (sólido e higroscópico) em balança analítica e dissolução do mesmo em pequena quantidade de etanol. (Figura 11)

2 – transferir a solução para recipiente contendo a fibra de aramida, em proporção de 1% (m/m), isto é, 1 grama de líquido iônico para cada 100 gramas de fibra;

3 – submeter a mistura fibra/solução líquido iônico em etanol, à ação do ultrassom (em banho) por uma hora (Figura 12)

Figura 11: Pesagem do líquido iônico BMIN-CI



Fonte: elaborada pelo autor (2017)

Figura 12: Ultrassom em amostra com fibra e líquido iônico



Fonte: elaborada pelo autor (2017)

4 – evaporar o solvente, etanol, em estufa. Esta fibra será designada como fibra tratada.

5.2.2 Pré-tratamento da fibra com óleo de soja epoxidado

O tratamento da fibra com o óleo de soja epoxidado consiste em colocar determinada quantidade de fibras em contato com óleo de soja epoxidado,

mantendo-se a mistura sob agitação mecânica, por no mínimo, 24 horas, resultando em um material, tipo pasta, e designado OSE/polpa de aramida.

A mistura é incorporada, diretamente, à borracha na câmara de mistura, à semelhança dos demais ingredientes.

5.3 FORMULAÇÕES ELABORADAS

5.3.1 Formulações contendo fibras de aramida como carga

Formulações com 1, 2 e 5 phr de polpa de aramida não tratada e tratada foram elaboradas.

A Tabela 2 apresenta as composições, em phr, com as respectivas designações, e no anexo encontram-se duas tabelas com as formulações propriamente ditas, contendo a massa (em gramas) de cada componente para cada composição considerando-se a câmara de mistura de 69cm³ e grau de enchimento de 65%, em volume.

Tabela 2: Formulações com fibra de aramida tratada (LI) e não tratada

Ingredientes	HNBR puro	HNBR_ 1A	HNBR_1A LI	HNBR 2A	HNBR 2A LI	HNBR 5A	HNBR 5A LI
HNBR Zetpol	100	100	100	100	100	100	100
Peroxido	3	3	3	3	3	3	3
Fibra de aramida	-	1	1	2	2	5	5

phr: partes do componente por 100 partes de borracha

5.3.2 Formulações com fibras tratadas com óleo de soja epoxidado

As composições com a fibra e o óleo de soja epoxidado encontram-se na Tabela 3. Utilizaram-se os mesmos teores de fibra em cada amostra (1phr, 2 phr ou 5phr) no entanto, os teores de óleo de soja são bem diferentes dos teores do líquido

iônico, pois nestas formulações pretendem-se explorar o efeito do óleo de soja como agente dispersante e compatibilizante.

Tabela 3: Formulações de HNBR com fibra de aramida e óleo de soja epoxidado (OSE)

Ingredientes	HNBR_1A OSE	HNBR_2A OSE	HNBR_5A OSE
HNBR Zetpol	100	100	100
Peroxido	3	3	3
Fibra de aramida	1	2	5
OSE	5	10	25

5.3.3 Formulações com nanofibras de carbono

As composições utilizando nanofibras de carbono (NFC) encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Formulações de HNBR com nanofibras de carbono (NFC)

Ingredientes	HNBR_NFC 1	HNBR_NFC 2	HNBR_NFC 4
HNBR Zetpol			
2010L	100	100	100
Peroxido	3	3	3
NFC	1	2	4

5.3.4 Formulações das chamadas amostras híbridas de HNBR

A composição das amostras híbridas de HNBR com 2 phr de fibras de aramida, e 2 e 4 phr de NFC adicionadas a 40phr de NF, assim como a amostra de referência com apenas 40 phr de NF encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Formulações de HNBR híbridas

Ingredientes	HNBR_NF	HNBR_2A NF	HNBR_NFC2 NF	HNBR_NFC4 NF
HNBR Zetpol	100	100	100	100
Peroxido	3	3	3	3
Negro de fumo	40	40	40	40
NFC	-	-	2	4
Fibra de aramida	-	2	-	-

5.4 OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS

5.4.1 Produção via masterbatch

Os compostos contendo a fibra de aramida na forma de polpa foram elaborados através do processo chamado *masterbatch*, para garantir uma melhor dispersão das fibras na matriz polimérica. O processo consiste em preparar uma pré-mistura concentrada carga/borracha. O *masterbatch* pode ser realizado em massa ou em solução. Neste trabalho, o *masterbatch* foi preparado em solução. Preparou-se uma solução concentrada da borracha em THF e à esta solução adicionou-se a fibra de aramida, observando-se uma proporção de 1g de fibra para 10 gramas de borracha. O sistema foi submetido a agitação mecânica por cerca de 30 minutos, ou o tempo suficiente para se obter uma incorporação homogênea da fibra. O solvente foi evaporado e o *masterbatch* fragmentado manualmente. Os fragmentos são incorporados à mistura juntamente com o resto da borracha e dos demais componentes, como descrito no item 5.4.3. A Figura 13 mostra o processo de preparação e o aspecto da mistura, após a agitação.

Figura 13: Processo de preparação do *masterbatch*: mistura da borracha de HNBR e fibra de aramida, em THF



Fonte: elaborada pelo autor (2017)

5.4.2 Adição direta em câmara de mistura

Compostos híbridos com nanofibra de carbono e negro de fumo ou amostra com negro de fumo também foram elaborados através da adição direta dos componentes na câmara de mistura fechada utilizando processo comum na indústria da borracha.

5.4.3 Processamento das misturas, cura e obtenção de corpos de prova

As misturas foram elaboradas em câmara de mistura fechada munida de rotores tipo *roller*, acoplada a um reômetro de torque da marca Haake Polylab com volume livre da câmara de 69cm³ (Figura 14)

As condições de processamento foram fixadas e consistem no fator de enchimento de 65%, na temperatura inicial de mistura em 85°C e na velocidade de rotação dos rotores em 120rpm.

Figura 14: Câmera de mistura Haake e rotores



Fonte: Gheller (2015)

Para o processamento, no tempo zero, adiciona-se a borracha a qual é processada por 2 minutos, seguindo-se a adição da respectiva carga, na forma de *masterbatch*, ou na forma normal (pó, sólido), como fornecido pelos fabricantes, no caso das nanofibras de carbono e do negro de fumo. Dependendo do volume a ser adicionado, a carga foi adicionada em duas ou mais porções. Em todos os momentos espera-se estabilizar o torque para se prosseguir na adição. Ao final é

adicionado o peróxido, a mistura prossegue por mais 2 minutos e é removida da câmara.

As amostras com a fibra de aramida e o negro de fumo receberam um pós-tratamento em misturador aberto de rolos cilíndricos (Figura 15) visando uma melhor dispersão das fibras e uma eventual orientação das fibras, resultando em um laminado. Esse pós-tratamento foi baseado na norma ASTM D3182-07 com cilindros operando a 50°C, espaçamento de abertura entre rolos de 1,5mm e velocidade de rotação dos rolos de 30rpm e 38 rpm.

Figura 15: Misturador aberto de rolos cilíndrico



Fonte: Gheller (2015)

As composições com as nanofibras de carbono não receberam este tratamento, pois em estudos paralelos desenvolvidos no laboratório, observou-se a quebra destas nanofibras.

Todas as composições foram curadas em prensa hidráulica, à temperatura de 185°C, sob pressão de 6 toneladas por 6 minutos, em espessura de 1mm. O tempo de cura foi definido a partir da curva reométrica determinada para HNBR pura.

A partir das placas curadas obteve-se os corpos de prova que foram submetidos às análises.

5.4.5 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova para as medidas de tensão-deformação foram obtidos a partir do corte das placas com um cunho de corte confeccionado segundo a norma ASTM D412 (Figura 16)

Figura 16: Modelo de corte do corpo de prova



Fonte: elaborada pelo autor (2017)

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Neste projeto, as composições de HNBR curadas foram avaliadas por medidas tensão deformação, dureza, inchamento e microscopia ótica.

5.5.1 Ensaio de tensão-deformação

Diferentes tipos de ensaios podem ser utilizados para se avaliar o comportamento de um composto de borracha, mas tendo em vista a sua principal característica que é a elasticidade reversível, uma das principais caracterizações está relacionada à resistência mecânica. Entre estas, a mais usual é a tensão-deformação que consiste em avaliar a resistência do material, frente a uma deformação uniaxial até grandes deformações a uma velocidade constante. Pode-se também avaliar o comportamento frente a compressão, ou por meio de medidas mais complexas, que consistem na avaliação do comportamento mecânico, mediante pequenas deformações cíclicas, ao longo de um grande intervalo de temperatura, as chamadas medidas termo-dinâmico-mecânicas.

Segundo a ISO37, o ensaio de tensão e alongamento na ruptura consiste em submeter o corpo de prova a uma força de tração até sua ruptura e indica importantes características mecânicas do material como:

- módulo na deformação de 50, 100 e 300%: é a força, por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para distender o corpo de prova a determinado alongamento. É diretamente relacionado à rigidez do material e sua unidade é medida em Megapascal (MPa)

- tensão de ruptura: é a força (MPa) por unidade de área da seção original do corpo de prova necessária para rompê-la.

- alongamento na ruptura: é o valor de alongamento medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referências existentes no corpo de prova no ponto de ruptura.

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em uma máquina EMIC modelo DL 5000/10000, munida de célula de carga de 500 N, acoplada a um microcomputador contendo o programa TESC, a uma velocidade de 500mm/min. As amostras foram submetidas à tração até a ruptura. O ensaio foi realizado em corpos de prova típicos e fixadas com auxílio de garras manuais na máquina de ensaios. Foram ensaiados 5 corpos de prova e a média tomada como resultado final.

5.5.2 Dureza

A medida de dureza remete a capacidade que o material oferece à penetração de um corpo de forma determinada sob uma carga de compressão definida. Inicialmente, ensaios de dureza eram realizados com minerais naturais e uma escala arbitrária foi construída em função da habilidade de um material riscar um outro corpo mais macio. (CALLISTER, 2012)

Atualmente, técnicas mais quantitativas são utilizadas, nas quais uma ponteira é forçada contra a superfície do material em estudo, sob condições controladas de carga e aplicação. Através do valor de profundidade da penetração ou tamanho da impressão é relacionado um índice de dureza.

A norma ASTM D2240 (2005) define a dureza de materiais elastoméricos como a resistência que o mesmo oferece à penetração de um corpo de forma determinada, sob uma carga de compressão definida.

A dureza dos compostos desenvolvidos foi avaliada utilizando-se um durômetro escala Shore A, Bareiss model GS-709.

As medidas foram tomadas após 15 segundos de penetração da ponteira do durômetro na amostra com espessura mínima de 6mm.

5.5.4 Inchamento em solvente

Materiais elastoméricos curados possuem comportamento característico quando em contato com solventes. Devido as ligações químicas entre as suas cadeias formando redes tridimensionais, os elastômeros não mais se dissolvem e limitam-se ao estágio de inchamento que é proporcional ao tamanho da rede formado, ou seja, proporcional ao grau de reticulação. (MONTEIRO et al, 2001)

As medidas de inchamento são importantes para caracterizar o grau de cura, e podem dar, também, um indicativo da interação da carga com matriz elastomérica. Por exemplo, se o grau de reticulação é baixo, maior quantidade de solvente é absorvida, uma vez que os segmentos de cadeia que unem os pontos de reticulação sucessivos apresentam massa molecular maior. (GHELLER apud MARK, 1982)

Para avaliar o grau de inchamento ou expansão em solvente, as amostras foram submersas em tolueno, a 30°C, por 72 h, em estufa termostaticada, consistindo cada determinação em 3 corpos de prova e o resultado uma média das 03 determinações.

A partir da massa da amostra antes e depois do teste de inchamento, determina-se a massa de solvente absorvida por grama de amostra, calculando-se o valor %, a partir da expressão abaixo.

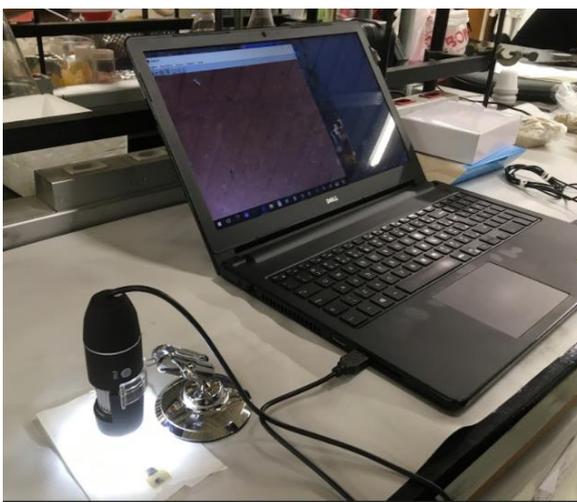
$$Q = \frac{\text{massa solvente absorvida (g)}}{\text{massa do material inicial (g)}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

5.5.5 Caracterização morfológica

Análise morfológica das amostras foi realizado através de microscopia óptica por análise da superfície normal e da superfície de fratura resultado da fratura do material nas medidas de tensão-deformação.

A análise foi realizada com microscópio HD Color CMOS Sensor (Figura 17) sob ampliação de 1000x nas principais amostras híbridas e nos compostos com fibra de aramida que tiveram melhores desempenho mecânicos.

**Figura 17: Microscópio ótico HD Color CMOS
Sensor**



Fonte: elaborada pelo autor (2017)

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ENSAIO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As Figuras 18 e 19 apresentam a evolução da tensão em função da deformação para amostras de HNBR contendo a polpa de fibra de aramida como carga de reforço sem tratamento e com tratamento por líquido iônico, respectivamente.

Figura 18: Curvas tensão-deformação para amostras com HNBR e aramida não tratada.

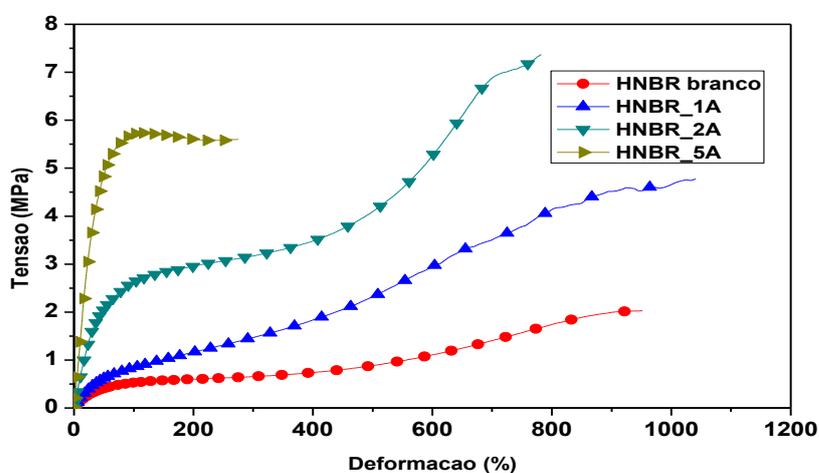
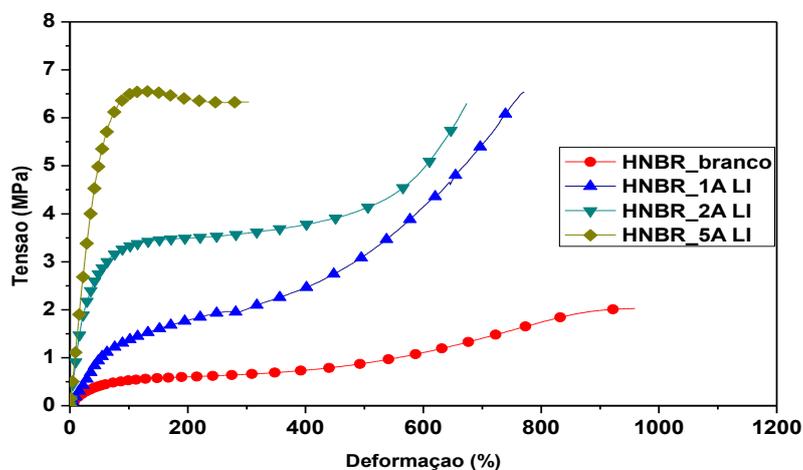


Figura 19: Curvas tensão-deformação para amostras com HNBR e aramida tratada (LI)



Observa-se que houve aumento de rigidez e na tensão de ruptura à medida que teores maiores da fibra de aramida eram adicionados, sendo todos os valores

de tensão superiores em relação à amostra branco (sem carga) e indicando o poder reforçante destas cargas. No entanto como é relatado na literatura (WENNEKES, 2008) a fibra de aramida confere altos valores de tensão, mas apresenta baixos valores na elongação. Isto ficou evidente nas amostras com 5 phr de fibra. No entanto, a depender da aplicação, no caso de anéis de vedação, correias de transportadoras exigem-se alta resistência à tensão, mas não grandes valores de deformação, nichos onde essa fibra tem mercado. De qualquer forma, valores de 200% de deformação são suficientes em muitas aplicações.

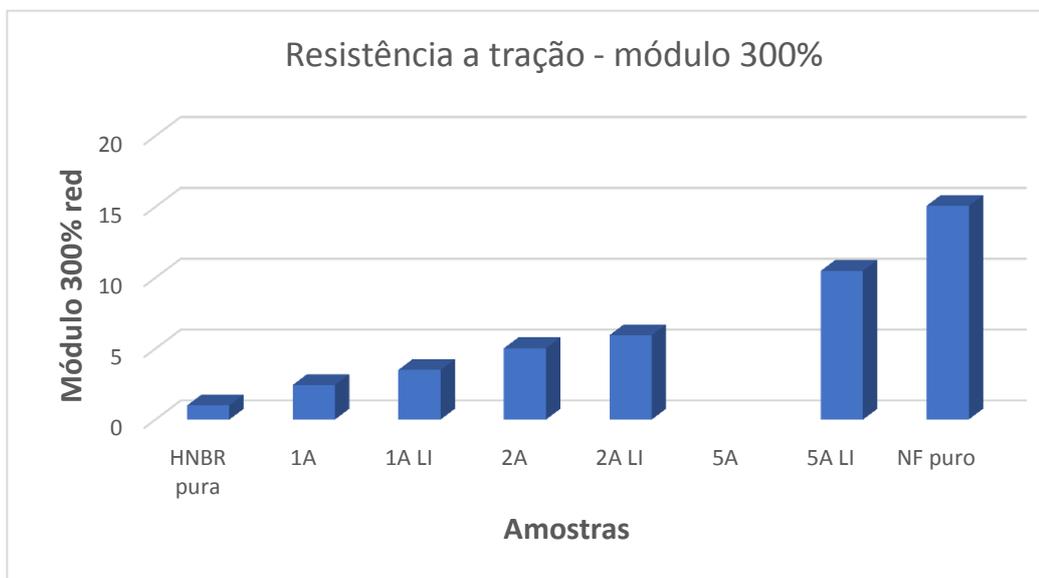
Nas amostras pré tratadas com líquido iônico houve acréscimo na tensão de ruptura e no alongamento (deformação) quando comparadas com as demais formuladas com iguais teores de fibra. Esse fato indica que o líquido iônico deve favorecer interação da fibra de aramida com a matriz elastomérica melhorando propriedades do composto.

Uma análise comparativa dos valores dos módulos reduzidos, ou seja, o valor do módulo em relação ao módulo da HNBR sem carga em 100% (Figura 20), 200% (Figura 21) e 300% (Figura 22) dos compostos com fibra de aramida são apresentados. Essa análise chamada de módulo reduzido permite observar o reforço originado exclusivamente pela presença da fibra de aramida nos compostos, ressaltando-se que a precisão na determinação da tensão para determinada deformação é da ordem de 5%.

Nas deformações a 100 e 200% temos o destaque dos compostos com 2 e 5 phr de fibra, onde 5 phr de fibra já produzem mais efeito do que 40 phr de NF. Constata-se, também, que a deformação dos compostos com 5 phr de fibra é menor do que com a tradicional carga negro de fumo, embora à medida que aumenta a deformação a presença do negro de fumo se torne mais importante.

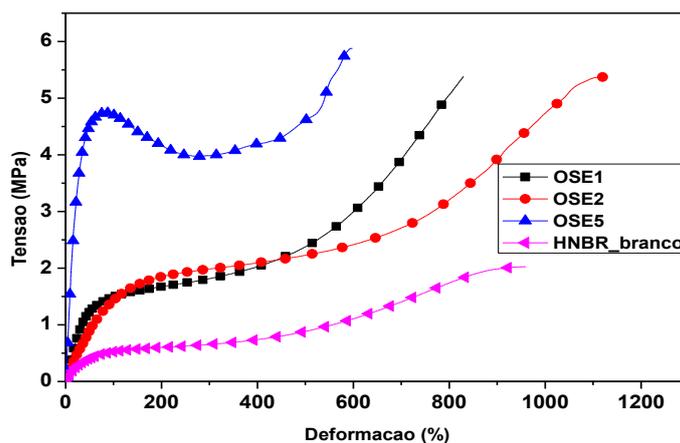
Figura 20: Módulo reduzido, ($\sigma_{comp}/\sigma_{HNBR}$) a 100 % de deformação**Figura 21: Módulo reduzido, ($\sigma_{comp}/\sigma_{HNBR}$) a 200 % de deformação**

Figura 22: Módulo reduzido, ($\sigma_{comp}/\sigma_{HNBR}$) a 300 % de deformação



As curvas de tensão-deformação dos compostos com aramida contendo o óleo de soja epoxidado (OSE) são mostradas na figura 23. Observa-se menores valores de tensão de ruptura, porém as amostras apresentaram maior alongamento.

Figura 23: Curvas tensão-deformação para amostras com aramida e OSE



Houve pouca diferença entre as amostras contendo 1 e 2 phr de fibra. Deve ser lembrado que OSE foi adicionado para se testar o efeito do mesmo como agentes

dispersante. Para que fosse possível “molhar a polpa” diferentes teores de OSE foram adicionados. A amostra contendo 5phr de polpa recebeu 25phr de OSE enquanto a amostra contendo 1 phr recebeu 5phr de OSE. Mesmo com alto teor de OSE a amostra OSE5 apresentou comportamento satisfatório em termos de tensões a baixas deformações.

A Figura 24 apresenta a evolução da tensão em função da deformação dos compostos híbridos de fibra de aramida e negro de fumo. Utilizando esse sistema foram obtidos os melhores resultados de tensão de ruptura melhorando, significativamente, as propriedades dos compostos.

Os compostos com NFC e os respectivos híbridos com NFC são apresentados na Figura 25. Embora fosse esperado que as nanofibras produzissem um efeito reforçante significativo devido sua estrutura e alta área superficial, os compostos tiveram baixas tensões de ruptura. Esse comportamento observado deve estar relacionado com a má dispersão desta carga na matriz, resultado da sua pouca afinidade com a matriz e do processo de mistura adotado. As composições com NFC foram apenas processados na câmara de mistura, não receberam tratamento posterior em cilindro. Optou-se por não submeter as mesmas ao cisalhamento em cilindro, tendo em vista que estudos paralelos em matriz de fluorelastômero (FKM) mostraram que as mesmas são quebradas neste processo. No entanto, a viscosidade do meio não foi suficiente para promover uma boa dispersão, tão pouco uma orientação para a nanofibras de carbono.

Figura 24: Curvas tensão-deformação para amostras híbridas

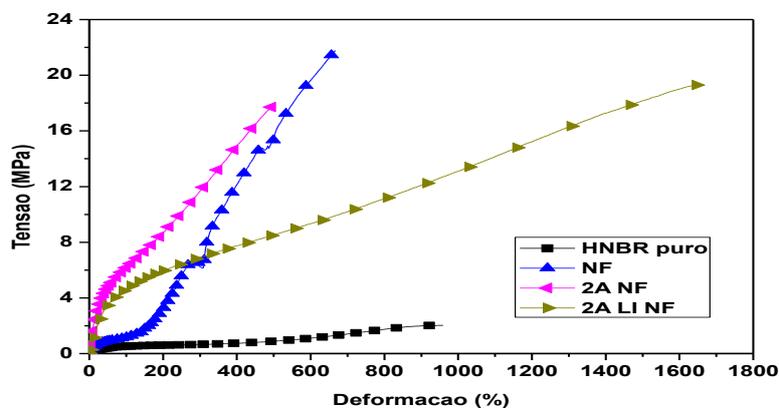
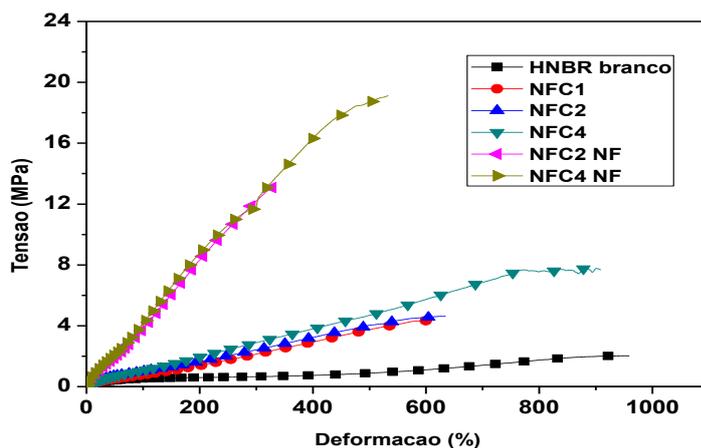
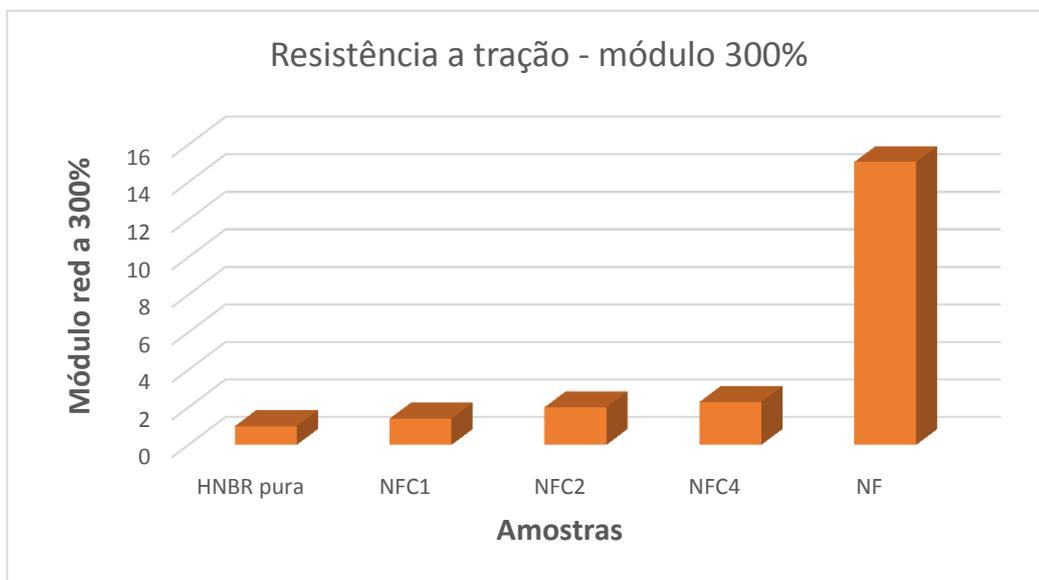


Figura 25: Curvas tensão-deformação para amostras com NFC

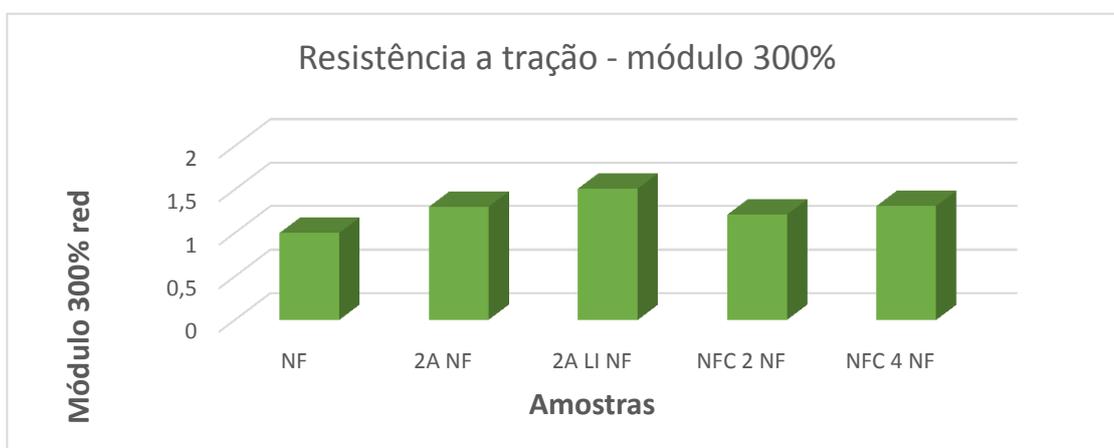


O baixo poder de reforço das nanofibras de carbono pode ser observado também na Figura 26 que apresenta a razão da tensão das nanofibras pela tensão do material referência (HNBR puro) para 300% de deformação. Em todas concentrações de nanofibras (1, 2 e 4phr) os valores foram semelhantes a tensão da borracha pura e muito inferiores ao valor da tensão da amostra com carga tradicional como negro de fumo.

Figura 26: Módulo reduzido amostras NFC($\sigma_{comp}/\sigma_{HNBR}$) a 300% de deformação

Na Figura 27 são apresentados os módulos reduzidos a 300% de deformação dos compostos híbridos utilizando matriz de HNBR com 40phr de negro de fumo como referência. As amostras híbridas, isto é, contendo negro de fumo e demais cargas apresentaram módulos superiores, com destaque a composição 2A LI NF que apresentou valor 40% superior à amostra com NF. Assim, se observa, nitidamente, a potencialidade das composições híbridas.

Figura 27: Módulo reduzido($\sigma_{comp}/\sigma_{NF}$), amostras híbridas a 300 % de deformação



6.2 DUREZA

A dureza é um método prático e econômico de se obter informações sobre a rigidez de um artefato de borracha, conseqüentemente, sobre o potencial do reforço, além de ser um teste não destrutivo. Os dados obtidos são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 6: Análise de dureza

HNBR	40 ± 2
1A	41 ± 1
1A LI	40 ± 2
2A	53 ± 2
2A LI	47 ± 4
5A	55 ± 3
5A LI	46 ± 3
NF	49 ± 1
2A_NF	61 ± 2
2A LI_NF	53 ± 2
OSE 1	33 ± 2
OSE 2	33 ± 2
OSE 5	38 ± 2
NFC 1	39 ± 1
NFC 2	39 ± 2
NFC 4	40 ± 4
NFC 2 -NF	52 ± 1
NFC 4 - NF	57 ± 2

Constata-se que todas as composições apresentam uma dureza entre 40 e 60 Shore A. A presença da carga aumenta a dureza do composto. No caso das durezas em Shore A aceita-se uma variação de até 5 pontos. Desta forma, a presença de 1 phr de fibra e valores de até 4 phr de NFC não foram suficientes para alterar a dureza da HNBR. Já a partir de 2 phr de fibra, constata-se diferenças igualando-se a influência de 40 phr de negro de fumo. Os resultados preliminares indicam um efeito aditivo das duas cargas na dureza, pois os 40 phr de NF aumentaram 9pts, os 2 phr de fibra aumentaram em 13 pts, o híbrido teve um aumento de 22 pts na dureza, em relação à borracha pura, o que representa praticamente, o efeito aditivo das duas cargas.

Com base nos resultados, observa-se também, que a presença do líquido iônico diminui em alguns pontos a dureza do material. Isto leva a concluir que o mesmo está presente no material e que além de atuar como agente dispersante, atua também, como plastificante.

Constata-se também, o grande efeito plastificante do óleo de soja epoxidado, que diminuiu a dureza dos compostos com 1 e 2 phr de fibra, mas não o composto com 5 phr de fibra. Neste caso, houve a compensação da fibra em um sentido e do efeito do óleo noutro sentido.

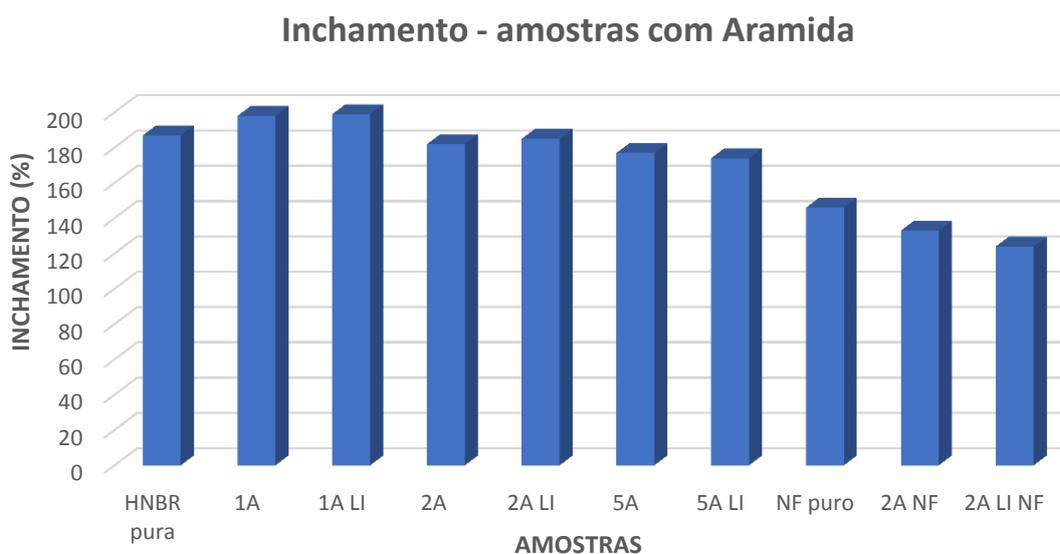
6.3 INCHAMENTO

O teor de inchamento das amostras, determinado pela equação 18, relaciona a afinidade da borracha com o solvente e é proporcional ao grau de cura do material. Portanto, altos valores de inchamento indicam baixa resistência do material a solventes.

Observa-se na Figura 28 que amostras utilizando maiores teores de fibra de aramida como carga de reforço apresentaram os menores valores de inchamento o que evidencia a boa interação da fibra com a matriz. No entanto, não houve significativa diferença quando da utilização do líquido iônico como pré-tratamento da fibra de aramida. As amostras com iguais teores de fibra apresentaram comportamentos semelhantes, independente da utilização do pré-tratamento com líquido iônico.

As amostras híbridas, isto é, com negro de fumo e fibra de aramida apresentaram maiores restrições ao inchamento. A amostra pura com negro de fumo (40phr) indicou eficiente interação da carga com a matriz de HNBR, sendo os menores valores obtidos com as amostras híbridas. Esse resultado indica a boa sinergia entre as cargas utilizadas.

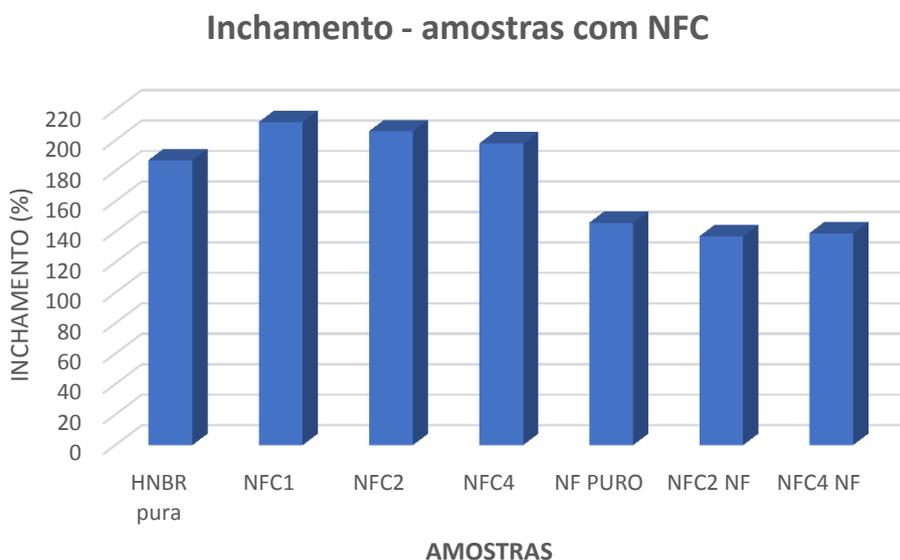
Figura 28: Inchamento de amostras com aramida



As amostras com nanofibras de carbono (Figura 29) apresentam alto grau de inchamento. O resultado pode ser consequência de um menor grau de cura. Avaliação posterior com determinação das curvas reométricas deve ser realizada para avaliar o comportamento de cura destas composições em relação à HNBR pura. Igualmente, pode ser uma indicação da baixa interação da matriz com a carga. O resultado é corroborado com os obtidos no teste de resistência à tração e alongamento.

Amostras híbridas da nanofibra com negro de fumo resultaram em menores valores de inchamento quando comparadas com amostra branca (HNBR sem utilização de carga) ou apenas com a utilização da nanocarga de carbono. Deve ser lembrado, também, que as amostras com NF (híbridas ou não), apresentam menor teor de borracha na sua composição, o que também, reduz o teor de solvente absorvido, por grama de amostra. No entanto, o resultado foi semelhante ao inchamento da amostra apenas com negro de fumo.

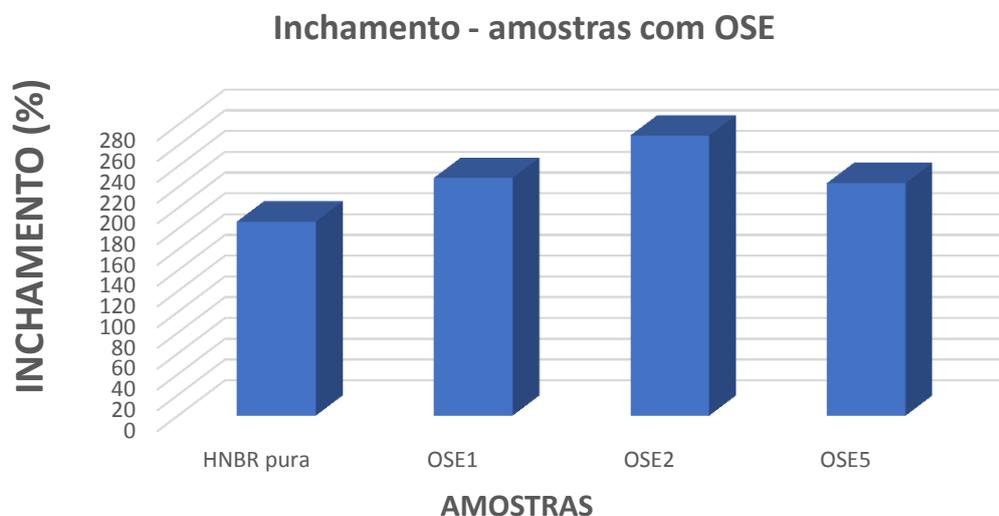
Figura 29: Inchamento de amostras com nanofibras de carbono



No estudo, constatou-se que amostras que continham óleo de soja epoxidado tiveram uma grande perda de massa. A amostra OSE1 (5phr de óleo) teve perda de 8% da massa, enquanto OSE2 (10phr de óleo) perdeu 13% e amostra OSE5 (25phr de óleo) teve 23% de perda de massa. O cálculo do % de OSE adicionado à formulação mostra que a perda de massa por extração em tolueno corresponde a praticamente, o mesmo % de OSE incorporado na formulação. No entanto, as amostras se mantiveram estáveis.

Calculando-se o grau de inchamento das amostras, por grama de gel, ou seja, pela massa final da amostra, após o inchamento, obtém-se os valores da Figura 30.

Figura 30: Inchamento de amostras com aramida e OSE após perda de massa

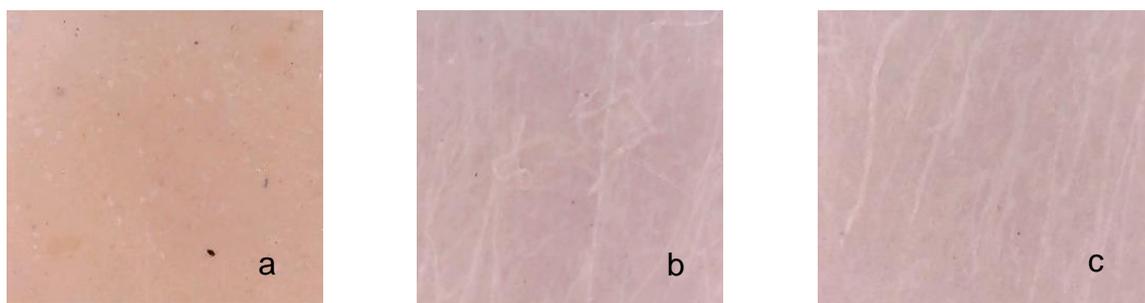


Todas apresentam grau de inchamento superior à composição HNBR pura. Isto é um indicativo de que o grau de cura foi menor na presença do OSE que também pode ter consumido parte do peróxido. Não foram feitas curvas reométricas para estes compostos. Aplicaram-se os mesmos critérios das demais composições. Em estudos posteriores, deve ser estudado o efeito do OSE sobre a reticulação

6.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

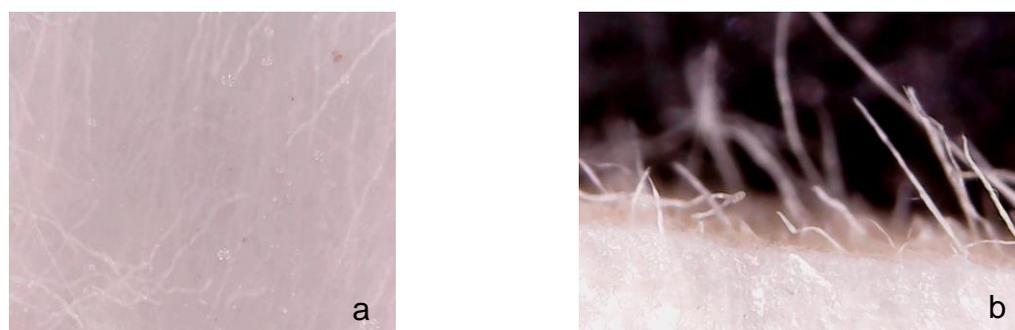
A caracterização morfológica das composições com as macrofibras de aramida foi realizada por meio de um microscópio ótico digital que permitiu uma avaliação da dispersão e orientação das fibras tanto na superfície plana como na superfície de fratura por tensão-deformação. A Figura 31 apresenta as imagens das composições de HNBR puro (sem carga de reforço) e HNBR com 5 phr de fibra de aramida com e sem líquido iônico. É possível verificar, nitidamente, a presença e a orientação das fibras de aramida, na superfície. Qualitativamente, tem-se a impressão que, no caso do líquido iônico, estas estão mais orientadas.

Figura 31: Morfologia de amostras HNBR pura (a), 5A (b) e 5ALI (c); ampliação 1000x



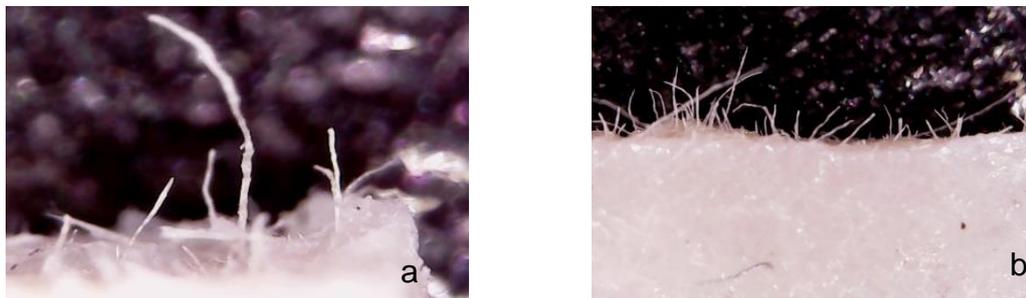
Além dessas, são apresentadas duas imagens da amostra OSE5 com óleo de soja epoxidado (OSE5) na superfície normal e na superfície de fratura provocada durante as medidas de tensão-deformação (Figura 32). Essa amostra apresenta baixa orientação das fibras, provavelmente, pela grande quantidade de óleo utilizado na amostra que gerou pequenas forças de cisalhamento durante a passagem no cilindro, não gerando a orientação. Este também pode ser um motivo destas amostras apresentarem menores valores de tensão.

Figura 32: Morfologia de amostra HNBR OSE5 (a) e após ensaio tensão-deformação (b); ampliação 1000x



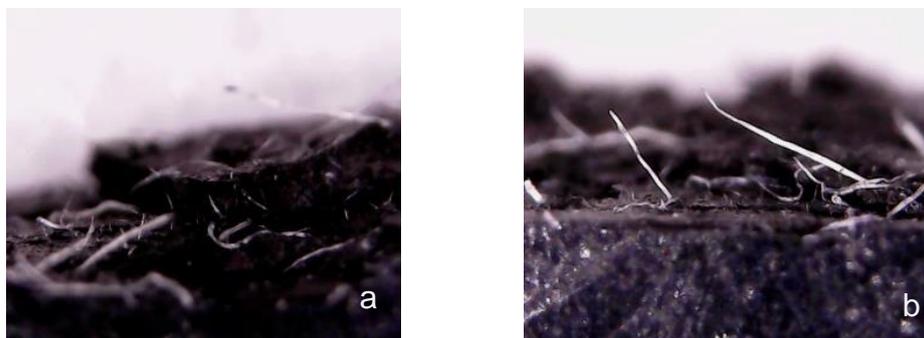
Amostras (5A e 5A LI) são apresentadas na Figura 33 após teste de tração e alongamento. Observa-se na superfície de fratura que as fibras foram rompidas e apontam para a parte externa das superfície.

Figura 33: Morfologia amostras 5A (a) e 5A LI (b) após ensaio tensão-deformação; ampliação 1000x



Amostras híbridas com fibra de aramida e negro de fumo são apresentados na Figura 34. Pode-se observar o emaranhamento das fibras recobertas com negro de fumo e o rompimento das mesmas.

Figura 34: Morfologia amostras híbridas 5A NF (a) e 5A LI NF (b) após ensaio tensão-deformação; ampliação 1000x



Não temos imagens da dispersão das nanofibras de carbono, pois amostras são pretas e apenas seria possível visualização em microscopia eletrônica de transmissão, cuja preparação de amostra exige crio-cortes ultrafinos e é bem mais complexa.

7. CUSTOS DO PROJETO

Este capítulo apresenta estimativa do investimento necessário para produção de amostras desenvolvidas nesse trabalho. Para avaliação dos custos optou-se pelas seguintes amostras: HNBR referência, HNBR_40 NF, HNBR NFC4_NF, HNBR 5A, HNBR 5A_LI, cujas formulações estão no item Anexos.

Destaca-se que materiais utilizados no trabalho podem ser obtidos por diferentes companhias e seus preços variam, conforme disponibilidade da matéria prima, cotação do dólar e quantidade da encomenda. Além disso, observa-se que alguns reagentes utilizados, como os líquidos iônicos, embora sejam produzidos industrialmente é possível optar-se pela síntese dos mesmos.

Na Tabela 8 há estimativa total de custo da amostra HNBR_puro, convertido em reais, considerando cotação do dólar em R\$ 3,30 no dia 26 de dezembro de 2017 (*Site Uol*) e cuja formulação é apresentada no anexo I.

Tabela 7: Custo produção amostra HNBR_branco

Material	Quantidade	Custo	Qtd utilizada	Custo/produção
HNBR Zetpol	1kg	US\$ 30,00	47,81g	R\$ 4,73
Peroxido	1kg	US\$ 4,00	1,43g	R\$ 0,02
Total				R\$ 4,75

Na Tabela 9 há estimativa do custo da amostra HNBR_40NF, cuja formulação é apresentada no Anexo II.

Tabela 8: Custo da amostra HNBR_40 NF

Material	Quantidade	Custo	Qtd utilizada	Custo/produção
HNBR Zetpol	1kg	US\$ 30,00	34,38g	R\$ 3,40
Peroxido	1kg	US\$ 4,00	1,43g	R\$ 0,02
Negro de fumo	1kg	US\$ 0,80	13,75g	R\$ 0,04
Total				R\$ 3,46

Na Tabela 10 há estimativa do custo da amostra HNBR_NFC4_NF, cuja formulação é apresentada no Anexo III.

Tabela 9: Custo da amostra HNBR_NFC4 NF

Material	Quantidade	Custo	Qtd utilizada	Custo/produção
HNBR Zetpol	1kg	U\$\$ 30,00	33,36g	R\$ 3,40
Peroxido	1kg	US\$ 4,00	1,01g	R\$ 0,02
Negro de fumo	1kg	U\$\$ 0,80	13,46g	R\$ 0,04
NFC	25g	U\$\$ 210,00	1,35g	R\$ 37,42
Total				R\$ 40,86

Na tabela 11 há estimativa do custo da amostra HNBR_5A, cuja formulação semelhante é apresentada no Anexo IV.

Tabela 10: Custo da amostra HNBR_5A

Material	Quantidade	Custo	Qtd utilizada	Custo/produção
HNBR Zetpol	1kg	U\$\$ 30,00	40,16g	R\$ 3,97
Peroxido	1kg	US\$ 4,00	1,20g	R\$ 0,01
Fibra de aramida	1kg	U\$\$ 4,00	2,01g	R\$ 0,03
Total				R\$ 4,01

Na Tabela 12 há estimativa do custo da amostra HNBR_5A LI, cuja formulação semelhante é apresentada no Anexo IV.

Tabela 11: Custo da amostra HNBR_5A LI

Material	Quantidade	Custo	Qtd utilizada	Custo/produção
HNBR Zetpol	1kg	U\$\$ 30,00	40,16g	R\$ 3,97
Peroxido	1kg	US\$ 4,00	1,20g	R\$ 0,01
Fibra de aramida	1kg	U\$\$ 4,00	2,01g	R\$ 0,03
Líquido Ionico	5g	U\$\$ 156,00	0,02g	R\$ 2,06
Total				R\$ 6,07

Embora o baixo custo de cada amostra, é necessário ressaltar que a formulação desses compostos exige outros investimentos, especialmente, na infraestrutura do laboratório, compra de maquinário e qualificação de operadores e técnicos. Considerando preço aproximado da câmara mistura Haake (U\$\$ 140.000,00) e valor de prensa hidráulica (R\$ 35.000,00) seria necessário, no mínimo, o investimento de R\$ 500.000,00 para esse projeto.

8. CONCLUSÃO

Neste projeto realizou-se um estudo exploratório sobre o efeito de diferentes cargas numa matriz de HNBR, com destaque ao efeito de fibras de aramida, em comparação com nanofibras de carbono, à carga tradicional negro de fumo e agentes de dispersão. Foram obtidas composições de HNBR com apenas uma carga ou combinado com a carga negro de fumo, designadas como composições híbridas. Devido as diferentes morfologias e dimensões fez-se necessário o uso de diferentes metodologias para a incorporação cada carga.

No comportamento frente a tensão-deformação constatou-se um comportamento típico de fibras, tanto para a fibra não tratada, quanto para fibra tratada com líquido iônico. Especialmente para as composições com 2 e 5 phr de fibra observaram-se altas tensões para pequenas deformações. Os resultados para os módulos reduzidos a 100% e 200% de deformação foram maiores para as fibras tratadas do que para as não tratadas. Comparando-se com a composição contendo 40 phr de negro de fumo, a amostra contendo 2phr de fibra e tratada com LI, apresentou já um valor superior de tensão, enquanto a amostra com 5 phr de fibra tratada, superou-se a amostra de NF em 150% no valor da tensão. As composições com 5 phr de fibras não atingiram os 300% de deformação e a partir destas deformações o negro de fumo, mostra-se superior. O líquido iônico apresentou efeito, mas provavelmente, não foi o mais indicado. Portanto, a metodologia de incorporação da fibra na forma de masterbatch prévio, incorporada em câmara de mistura fechada e tratamento posterior em misturador aberto de rolos, gera uma orientação parcial e resulta em composições com uma excelente resistência mecânica a deformações de até 200%.

As composições tendo como carga as nanofibras de carbono apresentaram tensões superiores à amostra pura, sendo que 2phr e 4 phr de NFC apresentaram tensão a 300% de deformação, de 2,0 e 2,28 vezes superior a HNBR pura, respectivamente. De qualquer forma, analisando todos os resultados, concluímos que a dispersão dos NFC não foi eficiente. As forças de cisalhamento provocadas durante a mistura, não foram suficientes para desagregar e dispersar, adequadamente. Processos mais eficientes precisam ser desenvolvidos.

Nas composições híbridas houve destaque da amostra com 2phr de fibra tratada. Conclui-se que esta apresenta grande potencial para aplicação.

No estudo, o óleo de soja epoxidado atuou como plastificante e foi extraído durante inchamento em tolueno.

A dureza das composições com a fibra de aramida tratada com líquido iônico é alguns pontos inferior, o que é um indicativo que o mesmo está presente na amostra. Dentre todas as amostras, a híbrida contendo 2phr de fibra tratada apresentou maior dureza, indicativo que as cargas estavam relativamente bem dispersas.

As imagens de microscopia ótica corroboram a orientação, pelos menos, das fibras e a análise da superfície de ruptura indica que a limitação na deformação se deve ao rompimento das fibras.

De uma maneira geral, pode-se concluir que as fibras de aramida apresentam grande potencial para serem aplicadas como carga de reforço em peças técnicas de borracha, onde altos valores de tensão são exigidos em 200% de deformação e que líquidos iônicos são adequados para promover uma melhor adesão das fibras com a matriz.

REFERÊNCIAS

- AL-SALEH, M; SUNDARAI, H. **Review of the mechanical properties of carbono nanofiber/polymer composites**.Composites: part A, 42, 2001
- BRASKEM, Boletim técnico, Nº 01 PVC, julho 2002
- CAETANO, Mário J.L. **Cargas e sua classificação**. Disponível em: <https://ctborracha.com/?page_id=3565> Acesso em 05, novembro, 2017.
- CALLISTER JR, W.D. **Propriedades mecânicas dos metais**. Ciencia e Engenharia de Materiais: uma introdução. 5ª ed, Rio de Janeiro, LTC. Cap 6, p 79-87.
- CHEN, G.; WENG, W.; WU, D; **PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties**. European Polymer Journal, 2003, 39, 2329-2335.
- DICK, John S. **Rubber Technology Compounding and Testing for Performance**. Ohio Hanser, 1989.
- DUPONT, J. DE SOUZA, R., SUAREZ, P.A. **Ionic Liquid (molten Salt) Phase Organometallic Catalysis**, Chemical Reviews, v 102, n10, p 3667-3692, 2002.
- GOETLLER, L. **Mechanical Property Enhancement in short-Fiber Composites**. Polymer Composites, v.5, p 60-71, 1984.
- GHELLER, J. **Efeito de nanocargas de diferentes morfologias em borracha nitrílica hidrogenada**, 2015,tese, 156p, UFRGS, Porto Alegre
- GRISON, Élyo C. **Borrachas e seus Aditivos**. Porto Alegre: Editora Suliani, 2010.
- HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York: Hanser Publishers, 1989.
- <<https://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/dolar-comercial-estados-unidos>> Acesso em 26, dezembro, 2017.
- <<http://www.rubberpedia.com/negro-carbono.php>> Acesso em 16, novembro, 2017
- <<https://www.zeonchemicals.com/products/zetpol-hnbr/>> Acesso em 04, novembro, 2017.
- KELLER, B. **Rubber Coumpounding – Chemistry and Applications**.Nova York: Ed Marcelo Dekker, 1988.

KLINGENDER, Robert. **Handbook of Specialty Elastomers**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

LUCAS, E.F; SOARES, B.G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, 2001.

Norma ASTM D 1765-96

Norma ASTM D883

Norma ASTM D3182-07

Norma ASTM D

Norma ASTM D2240/05

Norma ISO 1382:1996

RODGERS, B. **Rubber Compounding – Chemistry and Applications**. New York: Editoras Marcelo Dekker, 2004.

TROMBETTA, F., **Uso de fibras de aramida para melhoria de propriedades de compostos de borrachas nitrílicas**, 2012, dissertação, 71p, UFRGS, Porto Alegre

WENNEKES, R.N.; DATTA, R.N., NOORDERMEER, J.W. **RC&T Fiber Adhesion to Rubber Compounds**, Rubber Chemistry and Technology, 2008.

ANEXOS

Anexo I: planilha de formulação da amostra HNBR branco

Ingredientes	Quantidades, phr	Densidade, g/cm ³	Volume, cm ³	Quantidades pesadas gramas
HNBR Zetpol	100,0	0,95	105,26	47,81
Peróxido Luperox	3,0	1,01	2,97	1,43
Total	103,00	-	108,23	49,25

Anexo II: planilha de formulação da amostra HNBR_40 phr Negro de fumo

Ingredientes	Quantidades, phr	Densidade, g/cm ³	Volume, cm ³	Quantidades pesadas gramas
HNBR Zetpol	100,0	0,95	105,26	34,38
Peróxido Luperox	3,0	1,01	2,97	1,03
Negro de Fumo N550	40,0	1,80	22,22	13,75
Total	143,00	-	130,46	49,16

Anexo III: planilha de formulação da amostra HNBR_NFC4_40phr de negro de fumo

Ingredientes	Quantidades, phr	Densidade, g/cm ³	Volume, cm ³	Quantidades pesadas, gramas
HNBR Zetpol	100,0	0,95	105,2	33,64
Peróxido Luperox	3,0	1,01	2,97	1,01
NFC	4,0	1,40	2,86	1,35
Negro de fumo N550	40,0	1,80	22,22	13,46
Total	147,00	-	133,31	49,45

Anexo IV: planilha de formulação da amostra HNBR_5phr aramida

Ingredientes	Quantidades, phr	Densidade, g/cm ³	Volume, cm ³	Quantidades a serem pesadas, gramas
HNBR Zetpol	100,0	0,95	105,26	40,16
Peróxido Luperox	3,0	1,01	2,97	1,20
Fibra aramida	5,0	1,45	3,45	2,01
Total	108,00	-	111,68	43,37