

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

VINICIUS OLIVEIRA

**BORRACHA NITRÍLICA REFORÇADA COM FIBRA ARAMIDA PARA
APLICAÇÃO EM MANGOTES**

Porto Alegre

2015

VINICIUS OLIVEIRA

**BORRACHA NITRÍLICA REFORÇADA COM FIBRA ARAMIDA PARA
APLICAÇÃO EM MANGOTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial ao título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dr.^a Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Dr. Afonso Reguly

OLIVEIRA, VINICIUS
BORRACHA NITRÍLICA REFORÇADA COM FIBRA ARAMIDA
PARA APLICAÇÃO EM MANGOTES / VINICIUS OLIVEIRA. --
2015.

74 f.

Orientadora: MARIA MADALENA DE CAMARGO FORTE.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. Borracha Nitrílica. 2. Fibra Aramida. 3.
Mangote. I. FORTE, MARIA MADALENA DE CAMARGO,
orient. II. Título.

VINICIUS OLIVEIRA

**BORRACHA NITRÍLICA REFORÇADA COM FIBRA ARAMIDA PARA
APLICAÇÃO EM MANGOTES**

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dr.^a Maria Madalena de Camargo Forte

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Eleno Rodrigues Vieira – BORRACHAS VIPAL S.A./Nova Prata

Dr.^a Cristiane Miotto Becker - ISI – ENGENHARIA DE POLÍMEROS/São Leopoldo

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS/PPG3M

AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Maria Madalena, pela acolhida, e orientação.

A diretora do Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros Viviane Hammel Lovison, pelo incentivo e oportunidade.

Ao Jordão Gheller Jr., Especialista do ISI/Engenharia de Polímeros, pela colaboração e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais colegas do ISI/Engenharia de Polímeros pelo incentivo e diversas contribuições.

A Lanxess pela doação da amostra de *masterbatch* de fibra aramida curta (Rhenogran® P91-40/NBR) imprescindível para a realização do trabalho.

A Du Pont pela doação da amostra de *masterbatch* de fibra aramida curta (Merge 1F770) imprescindível para a realização do trabalho.

Aos meus irmãos pelo constante incentivo e apoio durante o mestrado.

A minha esposa Cibele pelo seu apoio, compreensão e carinho.

Aos meus pais que sempre me incentivam e apoiam em todos os momentos de minha vida.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

"A persistência é o menor caminho para o êxito."

Albert Einstein

TRABALHO PUBLICADO EM CONGRESSO

- OLIVEIRA, V.; BECKER, C; LOVISON, V.; FORTE, M. M. C. Compostos de borracha nitrílica reforçados com fibra aramida curta. In: 15º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha de Polímeros, 2014, São Paulo/SP.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 MANGOTES DE TRANSFERÊNCIA	18
3.2 FORMULAÇÕES DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS	20
3.3 BORRACHA NITRÍLICA	23
3.4 FIBRA ARAMIDA	25
3.4.1 Polpa	26
3.4.2 Fibra Aramida Descontínua.....	26
3.4.3 Fibra Aramida em Flóculos	27
3.4.4 Fibra Aramida em <i>Masterbatch</i>	27
3.5 ELASTÔMEROS REFORÇADOS COM FIBRAS CURTAS	28
3.5.1 Comprimento das Fibras	29
3.5.2 Concentração de Fibras	31
3.5.3 Orientação no Processamento	32
3.5.4 Adesão Fibra-Matriz	33
3.5.5 Propriedades Dinâmico-mecânicas de Elastômeros Reforçados com Fibras Curtas.....	35
3.5.6 Resistência Química dos Elastômeros.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS	38
4.2 FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS NBR/FA	38
4.3 VISCOSIDADE MOONEY	41
4.4 CURVA REOMÉTRICA	41
4.5 VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	41

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
4.6.1 Dureza Shore A.....	42
4.6.2 Tensão e Alongamento na Ruptura.....	42
4.6.3 Resistência ao Rasgamento	42
4.6.4 Resistência ao Desgaste.....	43
4.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	43
4.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA QUÍMICA.....	43
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DOS COMPOSTOS DE NBR COM FIBRA ARAMIDA EM CÂMARA DE MISTURA	44
5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPOSTOS NBR/FA.....	45
5.3 INFLUÊNCIA DA FIBRA ARAMIDA CURTA NAS CARACTERÍSTICAS DE VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NBR/FA.....	47
5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS NBR/FA.....	50
5.5 INFLUÊNCIA DO TEOR DE FIBRA ARAMIDA NA RESISTÊNCIA QUÍMICA	55
5.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS COMPOSTOS NBR/FA	56
5.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS COMPOSTOS NBR/FA	59
6 CONCLUSÕES	62
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Armazenamento dos mangotes em carretéis.....	18
Figura 2 – Esquema da estrutura de um mangote de carcaça dupla (a) flange, (b) nipple, (c) primeira carcaça, (d) segunda carcaça, (e) flutuadores, e (f) cobertura. ..	19
Figura 3 – Camadas de um mangote de carcaça dupla.....	20
Figura 4 – Rede elastomérica formada durante à reação de vulcanização.....	21
Figura 5 – Esquema simplificado da reticulação de borracha com sistema de enxofre	22
Figura 6 - Mecanismo de reticulação com peróxidos	22
Figura 7 – Efeitos da densidade de reticulação nas propriedades de elastômeros vulcanizados.....	23
Figura 8 – Estrutura química da borracha nitrílica.....	24
Figura 9 – Estrutura química da fibra aramida	25
Figura 10 – Fotomicrografia da fibra aramida na forma de polpa.....	26
Figura 11 – Fotografia da fibra aramida na forma da fibra aramida descontínua	27
Figura 12 – Fotografia da fibra aramida na forma de flóculos	27
Figura 13 – Fotografia da fibra aramida na forma de <i>masterbatch</i>	28
Figura 14 – Transferência de tensões em função do comprimento da fibra.....	30
Figura 15 – Curvas de tensão em função da deformação de compostos de policloropreno (CR) reforçados com 10% em volume de fibras de PET em diferentes comprimentos.....	30
Figura 16 – Tensão na ruptura em função do teor de fibra em compostos de borracha natural	31
Figura 17 – Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão: (a) adesão mecânica; (b) adesão eletrostática; (c) adesão química, onde R e X representam grupos químicos; (d) adesão por interdifusão	34

Figura 18 – Curvas de tensão em função da deformação para diferentes fibras em borracha natural, (a) sem promotor de adesão, (b) com promotor de adesão. Teor de fibras de 9% em volume. Testado na direção longitudinal	35
Figura 19 – Curva deformação em função do tempo: I deformação, amplitude "a"; II tensão em fase, amplitude "b"; III tensão fora de fase, amplitude "c"; IV tensão total (resultante de II e III), amplitude "d", e δ é o ângulo de perda	36
Figura 20 – Fluxograma da preparação dos compostos em câmara de mistura.....	40
Figura 21 – Corpos de prova tipo S3a conforme norma DIN 53504	42
Figura 22 – Comparativo do torque em função do tempo dos compostos produzidos com o <i>masterbatch</i> Merge 1F770.....	44
Figura 23 – Comparativo do torque em função do tempo dos compostos produzidos com o <i>masterbatch</i> Rhenogran® P91-40/NBR	45
Figura 24 – Viscosidade Monney dos compostos NBR/FA.....	46
Figura 25 – Comparativo das curvas reométricas obtidas dos compostos com.....	47
Figura 26 – Comparativo das curvas reométricas obtidas dos compostos com.....	48
Figura 27 – Comparativo das características de cura dos compostos NBR/FA: torque máximo (a), torque mínimo (b), tempo de pré-vulcanização (c), tempo ótimo de cura (d).....	49
Figura 28 – Tensão na ruptura em função do teor de fibras dos compostos NBR/FA	51
Figura 29 – Alongamento na ruptura em função do teor de fibras curtas dos compostos NBR/FA	52
Figura 30 – Módulo à 100% de deformação em função do teor de fibras curtas dos compostos NBR/FA.....	52
Figura 31 – Comparativo da dureza Shore A em função do teor de fibra aramida nos compostos NBR/FA.....	53
Figura 32 – Comparativo da resistência ao rasgamento em função do teor de fibra aramida nos compostos NBR/FA	54

Figura 33 – Comparativo da resistência a abrasão em função do teor de fibra aramida nos compostos NBR/FA	54
Figura 34 – Variação de volume em função do teor de fibra aramida curta dos compostos NBR/FA	56
Figura 35 – Efeito do teor de fibras no módulo elástico dos compostos NBR/FA produzidos com <i>masterbatch</i> Merge 1F770	56
Figura 36 – Efeito do teor de fibras no módulo elástico dos compostos NBR/FA produzidos com Rhenogran® P91-40/NBR.....	57
Figura 37 – Efeito do teor de fibras no módulo viscoso dos compostos de NBR/FA produzidos com <i>masterbatch</i> Merge 1F770	57
Figura 38 – Efeito do teor de fibras no módulo viscoso dos compostos NBR/FA produzidos com <i>masterbatch</i> Rhenogran® P91-40/NBR	58
Figura 39 – Efeito do teor de fibras na $\tan \delta$ dos compostos NBR/FA produzidos com <i>masterbatch</i> Merge 1F770	58
Figura 40 – Efeito do teor de fibras na $\tan \delta$ dos compostos NBR/FA produzidos com <i>masterbatch</i> Rhenogran® P91-40/NBR	59
Figura 41 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do composto NBR/5K. Sentido longitudinal (a) e transversal (b) do corpo de prova de tração	60
Figura 42 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do composto NBR/5T. Sentido longitudinal (a) e transversal (b) do corpo de prova de tração	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da borracha nitrílica em função ao teor de acrilonitrila	24
Tabela 2 – Principais fibras curtas utilizadas em compostos elastoméricos	29
Tabela 3 – Formulações dos compostos estudados com <i>masterbatch</i> Merge 1F770	39
Tabela 4 – Formulações dos compostos estudados com o <i>masterbatch</i> Rhenogran® P91-40/NBR (quantidades em phr)	39
Tabela 5 – Parâmetros reométricos dos compostos NBR/FA	47
Tabela 6 – Resultados obtidos no ensaio de tensão e alongamento na ruptura do composto NBR/FA preparados com <i>masterbatch</i> Merge 1F770	50
Tabela 7 – Resultados obtidos no ensaio de tensão e alongamento na ruptura do composto NBR/FA preparados com Rhenogran® P91-40/NBR	50
Tabela 8 – Resultados de dureza, resistência ao rasgamento e resistência a abrasão dos compostos NBR/FA preparados com o <i>masterbatch</i> Merge 1F770.	53
Tabela 9 – Resultados de dureza, resistência ao rasgamento e resistência a abrasão dos compostos NBR/FA preparados com o <i>masterbatch</i> Rhenogran® P91-40/NBR.	53

Abreviaturas e Símbolos

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CR	Policloropreno
d_f	diâmetro da fibra
DIN	Deutsches Institut Für Normung
FA	fibra aramida
G'	módulo de armazenamento de energia
G''	módulo de perda de energia
HNBR	poli(butadieno-acrilonitrila) hidrogenada
l_c	comprimento crítico
MDR	reômetro de cavidade oscilante
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MH	torque máximo
ML	torque mínimo
N550	negro de fumo
NBR	poli(butadieno-acrilonitrila) ou borracha nitrílica
NBR/1K	compostos de borracha nitrílica com 1% em massa de fibra aramida curta de Kevlar
NBR/1T	compostos de borracha nitrílica com 1% em massa de fibra aramida curta de Twaron
NBR/3K	compostos de borracha nitrílica com 3% em massa de fibra aramida curta de Kevlar
NBR/3T	compostos de borracha nitrílica com 3% em massa de fibra aramida curta de Twaron
NBR/5K	compostos de borracha nitrílica com 5% em massa de fibra aramida curta de Kevlar
NBR/5T	compostos de borracha nitrílica com 5% em massa de fibra aramida curta de Twaron
NBR/FA	compostos de borracha nitrílica com fibra aramida curta
PET	polietileno tereftalato
phr	partes por cem de borracha
PUR	Poliuretano
RFL	resorcinol-formaldeído-látex

RPA	Rubber Process Analyser
rpm	rotações por minuto
SBR	copolímeros de butadieno-estireno
t_{90}	tempo ótimo de vulcanização
$\tan \delta$	tangente delta (fator de amortecimento)
T_g	temperatura de transição vítrea
t_{s1}	tempo de queima ou pré-vulcanização (scorch)
UM	unidade Mooney
σ_f	resistência a tração da fibra
σ_f	resistência à tração
τ_i	é a força de ligação entre a fibra e a matriz (ou da tensão cisalhante da matriz, o que for menor)

RESUMO

Compostos de borracha têm inúmeras aplicações, e uma delas é na confecção de mangotes de transferência utilizados em operações de *offloading*. O elastômero utilizado no interior do mangote é o poli (butadieno-acrilonitrila), conhecido como borracha nitrílica (NBR), por sua resistência química. Neste trabalho se propõe o uso de fibra aramida (FA) curta em compostos de borracha nitrílica para aumentar a sua resistência química e mecânica visando aplicação desta em mangotes. Os compostos de borracha nitrílica foram formulados com 1%, 3% e 5 % de fibra aramida curta com o objetivo de avaliar o desempenho em relação aos diferentes teores de fibra. Os compostos foram preparados em misturador fechado utilizando borracha nitrílica com 33% de acrilonitrila e dois *masterbatches* comerciais de fibra aramida curta (Rhenogran® P91-40/NBR com 40% FA, Merge 1F770 com 23% FA). Os compostos foram avaliados com relação as suas propriedades físicas, dinâmico-mecânicas e reológicas. Os resultados evidenciaram a anisotropia dos compostos contendo fibras sendo observado que há um alinhamento destas no sentido do processamento. Houve um incremento significativo nos módulos e na resistência ao rasgamento dos compostos de borracha nitrílica reforçados com fibra aramida (NBR/FA), no sentido da orientação das fibras. A viscosidade Mooney dos compostos NBR/FA aumentou de acordo com o teor de fibra aramida, porém não se observou maior dificuldade no processamento dos compostos. Com relação ao comportamento dinâmico-mecânico dos compostos NBR/FA foi observado uma redução no fator de perda, $\tan \delta$, em função do aumento da concentração de fibra aramida.

ABSTRACT

Rubber compounds have several applications. An application is production the transfer hoses for offloading operations. The elastomer used inside the hose is nitrile rubber (NBR), by its chemical resistance. This work proposes the use of aramid fiber (FA) in nitrile rubber compounds to increase its chemical and mechanical resistance to use in transfer hoses. The nitrile rubber compounds were formulated with 1%, 3% and 5% of aramid short-fiber to evaluate the performance in different fiber contents. The compounds were prepared in a closed mixer using nitrile rubber with 33% acrylonitrile and two commercial masterbatch aramid short-fibers (Rhenogran® P91-40 / NBR with 40% FA, Merge 1F770 with 23% FA). The compounds were evaluated for their physical properties, dynamic mechanical and rheological. The results showed the anisotropy of the compounds with fibers, being observed that there is an alignment of fibers during processing. There was a significant increase in the modules and tear resistance of nitrile rubber compounds reinforced with aramid fiber, in the direction of fiber orientation. The Mooney Viscosity of NBR/FA compounds increased with incorporation the aramid fiber, however, there wasn't increased the difficulty in processing of the compounds. In dynamic-mechanical behavior of compounds NBR/FA was observed a reduction in the loss factor, $\tan \delta$, in function of the concentration of aramid fibers.

1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de petróleo e gás teve um crescimento surpreendente nas últimas décadas, tornando o país praticamente autossuficiente em petróleo. As reservas de petróleo brasileiras estão principalmente localizadas na costa marítima em profundidades superiores a 1000 metros [1,2].

A extração de petróleo em águas profundas é feita através de plataformas flutuantes, e este é transportado até a costa por navios transportadores de óleo, com transferência deste para monobóias próximas das estações em terra firme. A transferência de óleo das plataformas para o navio, e destes para monobóias é feita através da operação conhecida como *offloading*, que envolve o uso de mangotes de borracha. Os mangotes de transferência utilizados na operação *offloading* devem ser flexíveis, flutuantes, com elevada resistência química a óleo e boas propriedades mecânicas. Tais propriedades são fundamentais para inibir acidentes que causem vazamento de óleo que podem comprometer tanto a operação de transferência do petróleo, como também o ecossistema local [2,3].

Os mangotes são construídos de elastômero reforçado com fibra contínua e outros materiais de forma a apresentar bom desempenho funcional com alto grau de segurança. Entre os elastômeros utilizados em equipamentos para prospecção de petróleo destaca-se a borracha nitrílica, que oferece bom balanço de propriedades físicas quanto à resistência química a óleos, combustíveis e solventes e ainda apresenta um bom desempenho em baixas temperaturas [3,4,5].

Compostos de borracha reforçados com fibras longas desempenham um papel crucial em algumas aplicações, como em mangueiras para alta pressão, correias transportadoras e pneus. A utilização de fibras em compostos de borracha possui como finalidade acrescentar ao comportamento elástico apresentado pelo elastômero a resistência e rigidez das fibras, melhorando, assim, as propriedades do material final [5,6].

A utilização de fibras curtas em elastômeros é considerada nova quando comparada com as fibras longas utilizadas na forma de tecido. Entre as vantagens da utilização das fibras curtas misturadas no elastômero está a redução de custo de produção, flexibilidade de projeto, alto módulo, resistência à fluência e melhores propriedades de envelhecimento quando comparado aos compostos reforçados com

fibras contínuas. A utilização de fibras curtas nos compostos elastoméricos utilizados na produção de mangotes pode permitir a obtenção de compostos de elevada performance com resistência e módulo superiores aos dos compostos produzidos somente com cargas tradicionais, como negro de fumo e sílica. Entre as fibras curtas utilizadas para reforço em elastômeros está a aramida, a qual possui uma combinação única de rigidez, tenacidade e resistência mecânica e térmica [6,7,8].

Comercialmente as fibras aramidas curtas são fornecidas nas formas de polpa, descontínuas, flóculos e *masterbatch*. A incorporação das fibras na forma de polpa em compostos elastoméricos permite a produção de compostos elastoméricos de elevado módulo. Para facilitar a incorporação da polpa em elastômeros são produzidos *masterbatch*, nos quais a polpa é pré-dispersa em uma matriz elastomérica. Os *masterbatches* de fibra aramida curta comerciais possuem teores e tamanho de fibras diferentes, o que pode influenciar na dispersão e grau de reforço [5].

Neste trabalho, compostos de borracha nitrílica reforçados com fibra aramida foram desenvolvidos visando a sua aplicação na fabricação da camada interna dos mangotes ou *liners*, a qual entra em contato com o óleo transportado das plataformas, para os navios e destes para as monobóias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho de compostos de borracha nitrílica reforçados com fibra aramida curta, comparativamente a um composto baseado em uma na formulação de *liner* utilizado em mangotes do segmento de petróleo e gás. Para tal foram preparados compostos de borracha nitrílica, contendo diferentes teores de fibra aramida, os quais foram avaliados com relação as suas propriedades físicas, dinâmico-mecânicas e reológicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (a) Avaliar diferentes *masterbatches* de fibra aramida curta comerciais de diferentes comprimentos na performance de compostos de borracha nitrílica;
- (b) Avaliar a influência do processamento na orientação das fibras e propriedades dos compostos antes e após a cura.

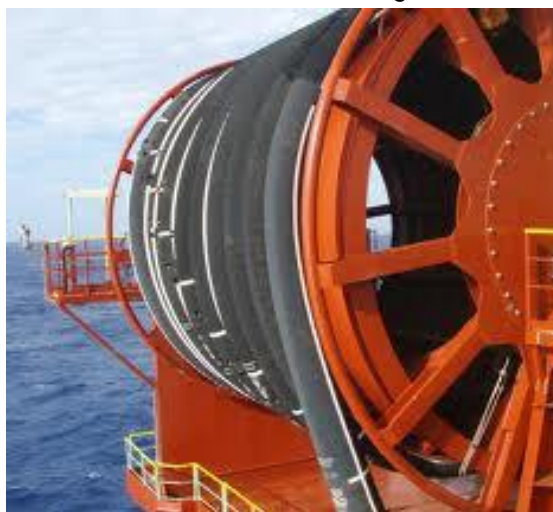
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre mangotes de borracha utilizados em operações de transferência de óleo das plataformas em alto mar para navios, e destes para monobóias. Os mangotes devem possuir resistência química ao petróleo e também flexibilidade suficiente para seu armazenamento em carretéis após as operações de transferências. Em função desses requisitos os mangotes são produzidos com elastômeros com resistência a óleos como por exemplo a borracha nitrílica. Assim, esta revisão também aborda borracha nitrílica, fibra aramida, e compostos reforçados com fibras curtas.

3.1 MANGOTES DE TRANSFERÊNCIA

Os mangotes de borracha são fundamentais para realização da operação *offloading* na prospecção de petróleo em plataformas marítimas em alto mar. Estes mangotes possuem aproximadamente 10 metros de comprimento e são conectados entre si permitindo a transferência de óleo entre embarcações em distâncias superiores ao seu comprimento. A operação de transferência é realizada semanalmente, dessa forma os mangotes devem ser flexíveis para serem armazenados em carretéis metálicos, conforme pode ser visto na Figura 1 [3].

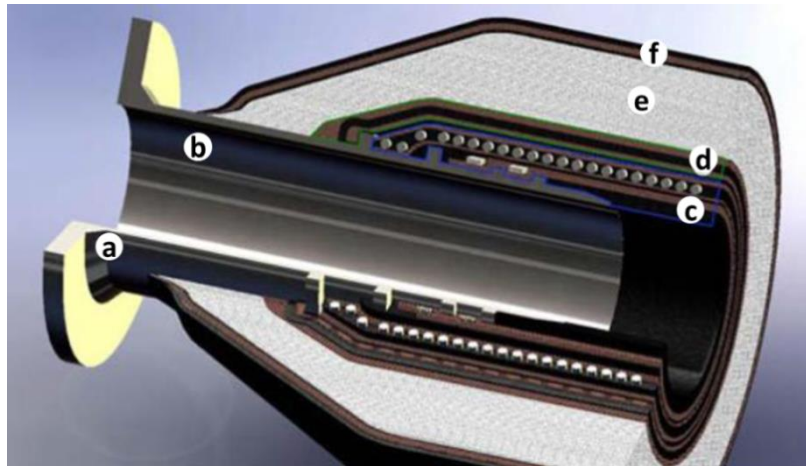
Figura 1 – Armazenamento dos mangotes em carretéis



Fonte: GONZALEZ, 2013

Os mangotes são construídos com diferentes partes podendo ser classificados como carcaça simples ou dupla. Entre as principais partes dos mangotes estão: o *flange*, posicionado nas extremidades dos mangotes e responsáveis pela conexão entre os mangotes; o *nipple*, que possui a função de ponto de ancoragem para carcaça; a *carcaça*, responsável pela estanqueidade e resistência mecânica [3,4]. A Figura 2 mostra, em forma de esquema, uma seção da extremidade de um mangote.

Figura 2 – Esquema da estrutura de um mangote de carcaça dupla (a) flange, (b) nipple, (c) primeira carcaça, (d) segunda carcaça, (e) flutuadores, e (f) cobertura.



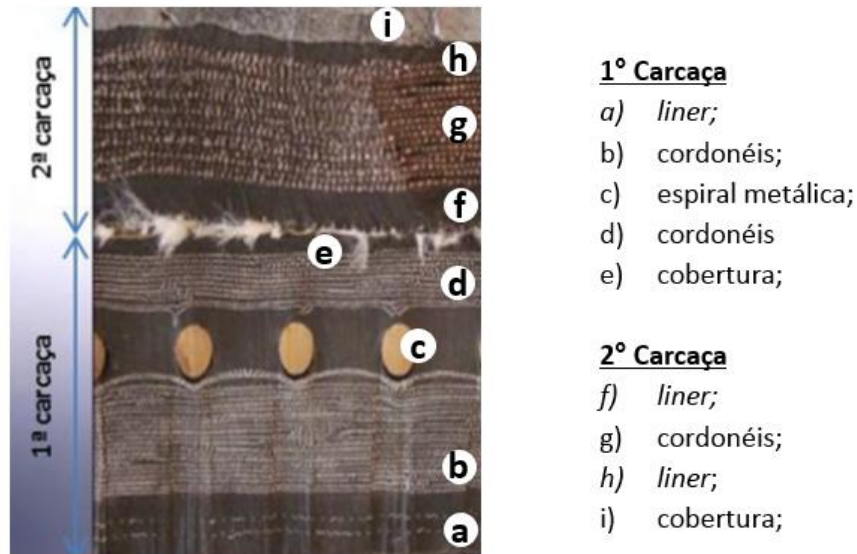
Fonte: GONZALEZ, 2013

As carcaças são constituídas de diversas camadas de elastômero e tecido de fibra sintética. A Figura 3 mostra uma imagem da seção das carcaças. As camadas de elastômeros presentes na primeira carcaça geralmente estão dispostas da seguinte maneira: *liner*, camada de elastômero que entra em contato com o óleo; cordonéis, camada de elastômero reforçado com fibras longas; espiral metálica, o *bend stiffner* (enrijecedor à flexão); segunda camada de cordonéis; e cobertura. Na segunda carcaça, tem-se: o *liner*; camada de cordonéis; segunda camada de *liner*; e a cobertura. Entre a primeira e a segunda carcaça, há um tecido que permite o deslizamento relativo entre elas. Também no caso de mangotes flutuantes é adicionado uma camada de poliuretano (PUR) de baixa densidade sobre a segunda carcaça, a qual é responsável por garantir a flutuabilidade [3].

O *liner*, camada que entra em contato com o óleo, é responsável pela estanqueidade do mangote não permitindo vazamentos. Esta camada ainda deve apresentar flexibilidade e resiliência. Entre os materiais mais utilizados para produção do *liner* estão a borracha nitrílica (NBR), a borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) e a

borracha de policloloropreno (CR). Esses elastômeros possuem um bom balanço de propriedades mecânicas e resistência a fluidos apolares, incluído os hidrocarbonetos derivados de petróleo. Nas demais camadas são utilizados outros elastômeros como copolímeros de butadieno-estireno (SBR), as borrachas de poliuretano (PUR) e as borrachas de policloloropreno (CR) [3,4].

Figura 3 – Camadas de um mangote de carcaça dupla.



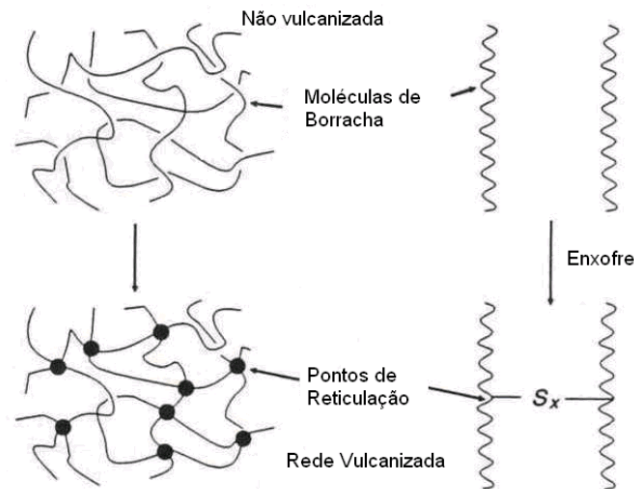
Fonte: GONZALEZ, 2013

3.2 FORMULAÇÕES DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Além do elastômero outros ingredientes são utilizados nas formulações de um composto elastomérico. Esses possuem influência direta nas propriedades físicas, químicas e dinâmicas do produto. Entre os componentes utilizados nas composições estão cargas de reforço ou enchimento, antioxidantes, ativadores, agentes de cura, auxiliares de processo e também fibras. A escolha dos elastômeros e dos ingredientes está relacionada com as propriedades físicas, químicas e dinâmicas desejadas no produto final [9].

Os elastômeros geralmente são submetidos ao processo de reticulação, no qual é formada uma rede tridimensional, alterando seu comportamento predominante plástico para elástico [10,11,12]. A Figura 4 ilustra a formação da rede elastomérica tridimensional devido à reação de reticulação com enxofre, processo chamado de vulcanização.

Figura 4 – Rede elastomérica formada durante à reação de vulcanização



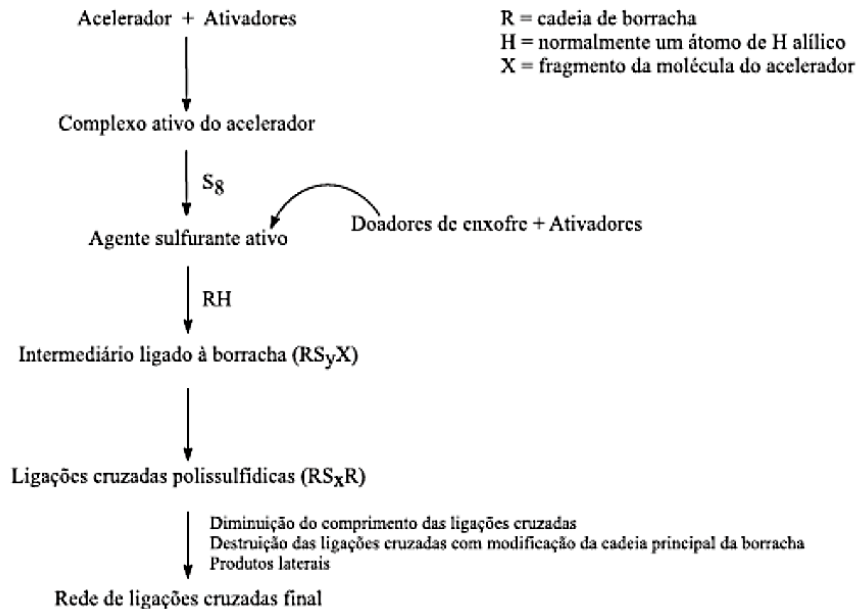
Fonte: CORAN, 1995

Entre os principais agentes de reticulação está o enxofre, o qual é responsável pela formação de pontes entre as macromoléculas que podem ser mono-, di- ou polissulfídicas. A reação de vulcanização, nome dado a processo de reticulação ou cura com enxofre, ocorre somente em polímeros que possuem insaturações [13,14,15]. Além do enxofre, outros componentes ou aditivos são utilizados para ativar ou melhorar a eficiência e velocidade da reação de vulcanização. Entre os aditivos utilizados no sistema de cura com enxofre estão os ativadores e os aceleradores [10]. A Figura 5 mostra um esquema simplificado da vulcanização de um elastômero convencional com sistema enxofre com os principais ativadores (óxido de zinco e ácido esteárico) utilizados em formulações para reduzir o tempo de vulcanização, e consequentemente melhorar as propriedades do elastômero vulcanizado. O ácido esteárico, assim como outros ácidos graxos, é utilizado para ativar o óxido de zinco, deixando os íons de zinco disponíveis para formação de complexos com os aceleradores. Esse complexo reage com o enxofre ou os doadores de enxofre para formar um agente sulfurante que reage com átomos hidrogênio de carbonos alílicos da cadeia principal ou em ramificações formando ligações intermediárias. Estas ligações intermediárias reagem umas com as outras ou reagem com outras cadeias elastoméricas com formação de uma rede de ligações cruzadas.

Ligações cruzadas polissulfídicas podem se dessulfurar e formar ligações mais curtas, ou apresentar quebra de ligação covalente entre enxofre com formação de ligações cíclicas ou outras ligações modificadas na cadeia principal. Ambas as

situações podem causar redução das propriedades do elastômero vulcanizado [16,17].

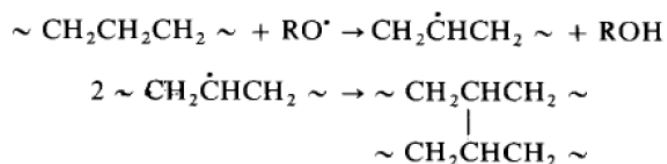
Figura 5 – Esquema simplificado da reticulação de borracha com sistema de enxofre



Fonte: BATEMAN L.; MOORE C.G.; PORTER B.; SALVILLE B., 1963

Outros sistemas usados para cura ou reticulação de elastômeros com cadeias principalmente saturadas, e ou insaturadas, são os peróxidos orgânicos, e neste caso as ligações cruzadas são formadas por átomos de carbonos. Os elastômeros reticulados com peróxidos geralmente apresentam uma melhor estabilidade térmica, contudo apresentam propriedades dinâmico-mecânicas inferiores em relação aos reticulados com enxofre [17,18,19]. A Figura 6 mostra de forma esquemática o mecanismo da cura peroxídica de elastômeros saturados. A reticulação ocorre através da abstração do hidrogênio pelo radical alcóxila ($RO\bullet$), derivado do peróxido, formando macrorradicais poliméricos que se combinam por adição formando a ligação de reticulação [20].

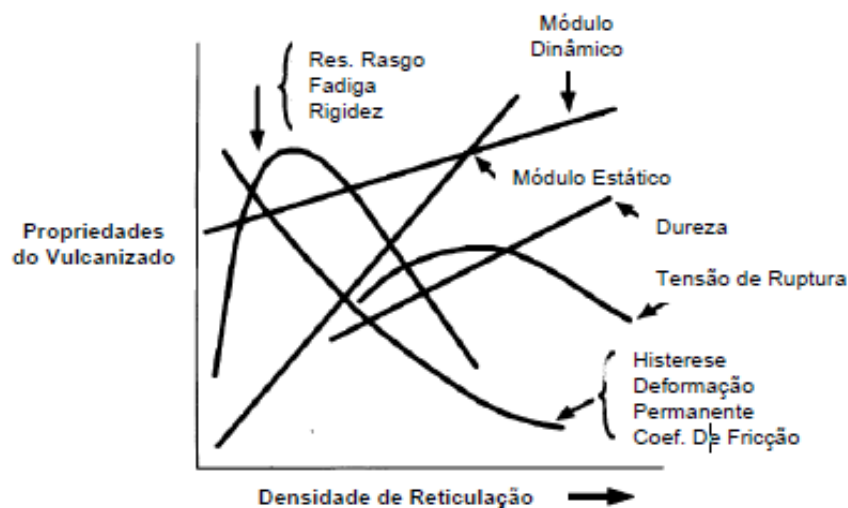
Figura 6 - Mecanismo de reticulação com peróxidos



Fonte: LOAN, 1967

A densidade de reticulação, número de reticulações formada, afeta a maioria das propriedades dos elastômeros [21]. A Figura 7 apresenta o efeito da densidade de reticulação nas propriedades dos elastômeros vulcanizados. O aumento da densidade de reticulação proporciona um aumento da resistência ao rasgamento e tensão a ruptura. Porém essas propriedades apresentam um máximo sendo observado uma redução para densidades de reticulação maiores. A rigidez dos vulcanizados também é influenciada pelo aumento da densidade de reticulação, o que é evidenciado pelo acréscimo do módulo elástico e dureza e redução do alongamento na ruptura [21].

Figura 7 – Efeitos da densidade de reticulação nas propriedades de elastômeros vulcanizados



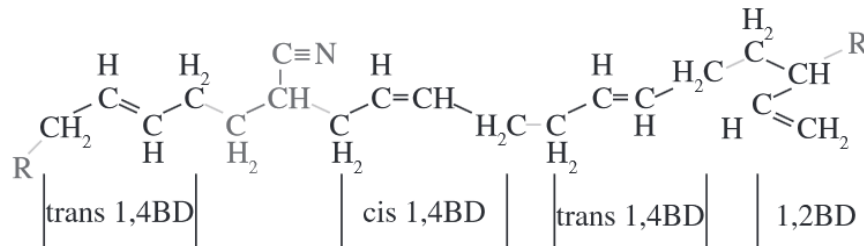
Fonte: MARK J.E., ERMAN B., EIRICH F.B., 2005

3.3 BORRACHA NITRÍLICA

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero aleatório de butadieno-acrilonitrila que possui um bom balanço de propriedades mecânicas e resistência a fluidos apolares, incluído os hidrocarbonetos derivados de petróleo. Os diferentes tipos de borracha nitrílica diferenciam-se pelo teor de acrilonitrila, teor de ramificações, peso molecular e distribuição do peso molecular. A resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos da borracha nitrílica é atribuída ao grupamento polar nitrila presente em sua estrutura [22,23,24]. A Figura 8 apresenta a estrutura química da borracha nitrílica, cujo teor de acrilonitrila na cadeia polimérica varia em geral de 15% a 51%. A borracha nitrílica possui insaturações na cadeia principal, o que possibilita a

cura com enxofre ou com peróxidos, contudo torna-a suscetível a oxidação e ao ataque do ozônio. Dessa forma, para obter maior resistência esses elastômeros podem ser modificados através da hidrogenação. Outra modificação realizada na borracha nitrílica é a adição de grupos carboxílicos para obtenção de maior resistência à tração, resistência ao rasgamento e resistência à abrasão [25,26].

Figura 8 – Estrutura química da borracha nitrílica



O teor de acrilonitrila na NBR tem influência direta nas propriedades do elastômero e é um dos principais critérios utilizados para seleção da borracha nitrílica [23,24,25]. A Tabela 1 apresenta a variação das propriedades da borracha nitrílica em função do teor de acrilonitrila.

Tabela 1 – Propriedades da borracha nitrílica em função ao teor de acrilonitrila

Propriedades	% AN (15- 50)
Melhora na resistência a óleo	→
Aumento na resistência a combustível	→
Aumento na resistência a tração	→
Aumento na dureza	→
Melhora resistência a abrasão	→
Aumento na resistência ao calor	→
Melhora na flexibilidade a baixa temperatura	←
Temperatura de trabalho	←

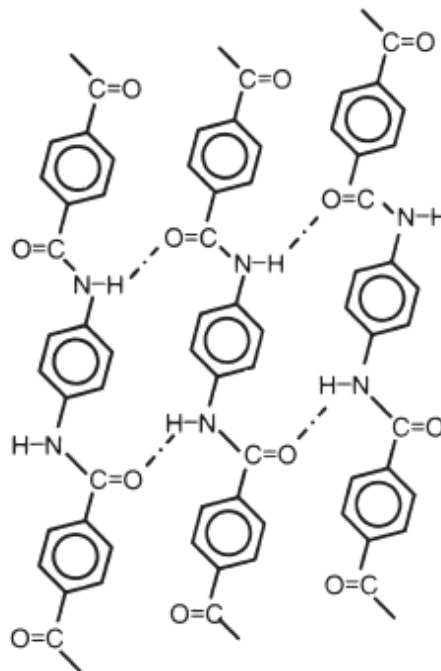
Fonte: MORTON, 1998

A borracha nitrílica apresenta um bom balanço de propriedades mecânicas, bem como boa resistência química a óleos, combustíveis e solventes, com bom desempenho em baixas temperaturas. A NBR é tipicamente utilizada em compostos de anéis de vedações, membranas, tubos e mangueiras para transporte de hidrocarbonetos, correias transportadoras e revestimento de rolos [23].

3.4 FIBRA ARAMIDA

As fibras de poli(tereftalamida de p-fenileno) ou fibra aramida foram introduzidas no mercado no início da década de 1970. Essas fibras são obtidas pela policondensação de diaminas e diácidos a baixas temperaturas produzindo macromoléculas constituídas de anéis aromáticos interligados por grupos amidas [27,28]. A estrutura química da fibra aramida é mostrada na Figura 9. Os anéis aromáticos presentes na estrutura da fibra aramida proporcionam elevadas propriedades mecânicas e alto ponto de fusão. Essas fibras também possuem elevada resistência ao fogo, são isolantes elétricos e térmicos e possuem resistência química a solventes orgânicos, combustíveis e lubrificantes [27].

Figura 9 – Estrutura química da fibra aramida



Fonte: DU PONT, 2000

Dois tipos de fibra aramida são comercializadas, de baixo e de alto módulo. A fibra aramida de baixo módulo é utilizada em substituição aos cordões de aço na fabricação de pneus, correias transportadoras, mangueiras entre outras aplicações. A fibra aramida de alto módulo é utilizada na produção de compósitos por possuir baixa densidade e elevada resistência à tração [28]. Atualmente as fibras aramidas são produzidas pelas empresas Du Pont e Teijin Aramid. Essas são produzidas na forma

de filamentos e também na forma de fibras curtas. As fibras curtas estão disponíveis na forma de polpa, fibras descontínuas, flóculos e *masterbatch*.

3.4.1 Polpa

A polpa é a forma altamente fibrilada, o que proporciona uma elevada área superficial e promove uma forte interação com a matriz elastomérica. A polpa de aramida permite a produção de compostos elastoméricos de elevado módulo. Outra vantagem das fibras na forma de polpa é que essas não reduzem seu tamanho em equipamentos convencionais de misturas [28]. A Figura 10 apresenta uma fotomicrografia da fibra aramida na forma de polpa.

Figura 10 – Fotomicrografia da fibra aramida na forma de polpa



Fonte: DU PONT, 2000

3.4.2 Fibra Aramida Descontínuas

As fibras descontínuas possuem comprimento de 6 mm ou superior. Esse tipo de fibra é utilizado na produção de fios que proporcionam elevada resistência ao desgaste e conforto quando comparado com filamentos. Uma outra aplicação comercial importante de fibra aramida curta descontínua é na produção de não tecidos, para aplicações onde são exigidas propriedades de isolamento térmico e amortecimento de vibrações [28]. A Figura 11 apresenta uma fotografia da fibra aramida descontínua.

Figura 11 – Fotografia da fibra aramida na forma da fibra aramida descontínua

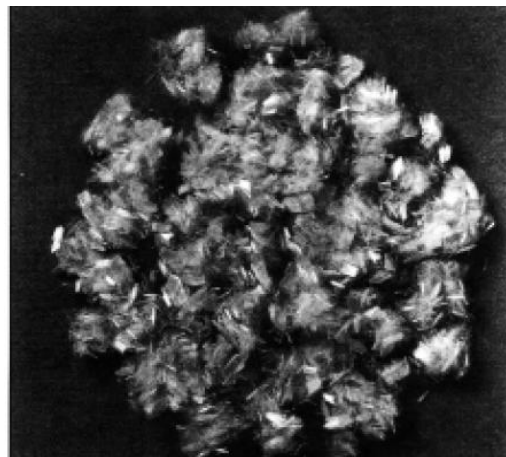


Fonte: DU PONT, 2000

3.4.3 Fibra Aramida em Flóculos

Os flóculos de fibra aramida possuem comprimento de até 1 mm. Essas fibras são utilizadas como reforço em diversos polímeros. Nas resinas termoplásticas proporcionam maior resistência a abrasão. Nas resinas termofixas proporcionam uma maior resistência, sem afetar a viscosidade do sistema [28]. A Figura 12 apresenta uma fotografia da fibra aramida na forma de flóculos.

Figura 12 – Fotografia da fibra aramida na forma de flóculos



Fonte: DU PONT, 2000.

3.4.4 Fibra Aramida em *Masterbatch*

A polpa de fibra aramida na forma de *masterbatch* é utilizada para facilitar a dispersão em elastômeros viscosos. Quando a polpa da fibra aramida é adicionada a

compostos elastoméricos é observado um aumento significativo na resistência à ruptura e módulo [28]. A Figura 13 apresenta uma fotografia da fibra aramida na forma de *masterbatch*.

Figura 13 – Fotografia da fibra aramida na forma de *masterbatch*



3.5 ELASTÔMEROS REFORÇADOS COM FIBRAS CURTAS

A utilização de fibras curtas em elastômeros é considerada nova quando comparada com a utilização de fibras longas. O reforço com fibras curtas possui como finalidade acrescentar ao comportamento elástico do elastômero a resistência e rigidez da fibra. Contudo, de forma geral, as propriedades dos compostos com fibras curtas não atingem as propriedades dos compostos com fibras longas [29,30,31].

O reforço com fibras curtas oferece flexibilidade de projeto, alto módulo, resistência à fluência e melhores propriedades de envelhecimento e desgaste em relação ao elastômero sem fibras curtas. Os elastômeros reforçados com fibras curtas também possuem elevada resistência em relação ao composto não vulcanizado, maior estabilidade dimensional, maior resistência ao rasgamento e menor inchamento em solventes. A utilização de fibras curtas em elastômero permite atingir alto desempenho com fácil processabilidade [30].

A Tabela 2 apresenta os tipos de fibras curtas tipicamente usadas em compostos elastoméricos. O grau de reforço obtido pela utilização de fibras curtas em elastômeros depende da natureza da matriz, do tipo da fibra, da concentração, da orientação das fibras no composto, da adesão e do comprimento das fibras [32].

Tabela 2 – Principais fibras curtas utilizadas em compostos elastoméricos

Típicas Fibras	
Vidro	Seda
Celulose	Bagaço
Náilon	Hemp
Rayon	Acrílica
Poliéster	Grafite
Aramida	Resíduos minerais
Juta	Asbestos

Fonte: BHOWMICK, STEPHENS (1988, p. 231)

3.5.1 Comprimento das Fibras

As propriedades dos compósitos reforçados com fibras curtas dependem do comprimento, diâmetro das fibras e também da adesão entre a fibra e a matriz polimérica. Em compostos reforçados com fibras curtas as cargas são transmitidas da matriz polimérica para fibras, sendo necessário dessa forma uma forte adesão fibra-matriz.

Durante aplicação de carga não há transmissão de carga da matriz para as extremidades da fibra, conforme Figura 14 [33]. Dessa forma, para que exista um aumento efetivo na resistência do composto é necessário a utilização de fibras em um comprimento adequado, denominado de comprimento crítico [34,35,36]. A Equação 1 permite a obtenção do valor do comprimento crítico.

$$\frac{l_c}{d_f} = \frac{\sigma_f}{2\tau_i} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde,

l_c é o comprimento crítico,

d_f é o diâmetro da fibra,

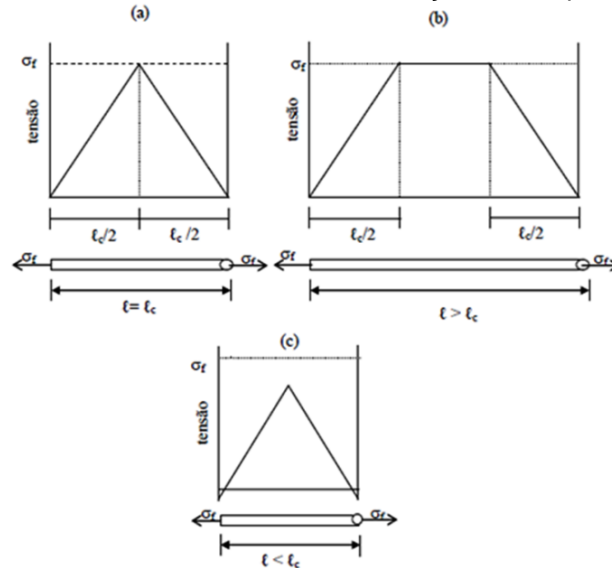
σ_f é a resistência à tração da fibra,

τ_i é a força de ligação entre a fibra e a matriz (ou da tensão cisalhante da matriz, o que for menor).

Se o comprimento da fibra for igual ao comprimento crítico ($l = l_c$) a carga máxima será atingida somente no centro da fibra (Figura 14, a). Com aumento do comprimento da fibra o carregamento máximo é distribuído ao longo da fibra aumentando o grau de reforço, assim para ($l > l_c$) o reforço obtido pelas fibras torna-se mais significativo (Figura 14, b). Já em comprimentos menores que o comprimento

crítico ($l < l_c$) a transferência de carga é limitada a valores baixos de tensão, pois não existe uma transferência efetiva da carga da matriz para fibra (Figura 14, c) [34].

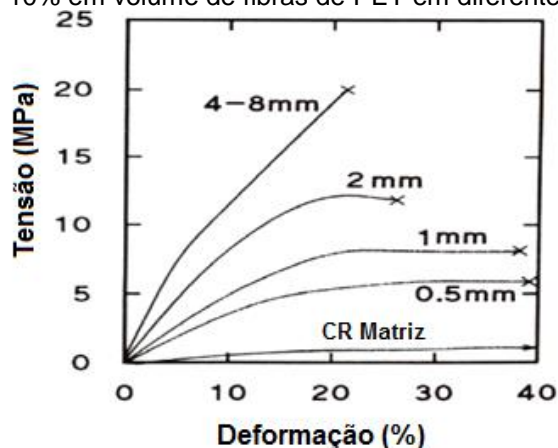
Figura 14 – Transferência de tensões em função do comprimento da fibra



Fonte: RABELLO, 2000.

Ashida [35] investigou o efeito do comprimento de fibras curtas de poli (tereftalato de etileno) (PET) em compostos à base de policloropreno (CR). A Figura 15 apresenta a resistência a tração dos compostos de policloropreno (CR) reforçados com 10% em volume de fibras de PET em diferentes comprimentos. Como pode ser observado os compostos reforçados com fibras de 4-8 mm apresentaram uma resistência a tração e módulo maior do que os reforçados com fibras de menor comprimento.

Figura 15 – Curvas de tensão em função da deformação de compostos de policloropreno (CR) reforçados com 10% em volume de fibras de PET em diferentes comprimentos



Fonte: ASHIDA. M, 1996

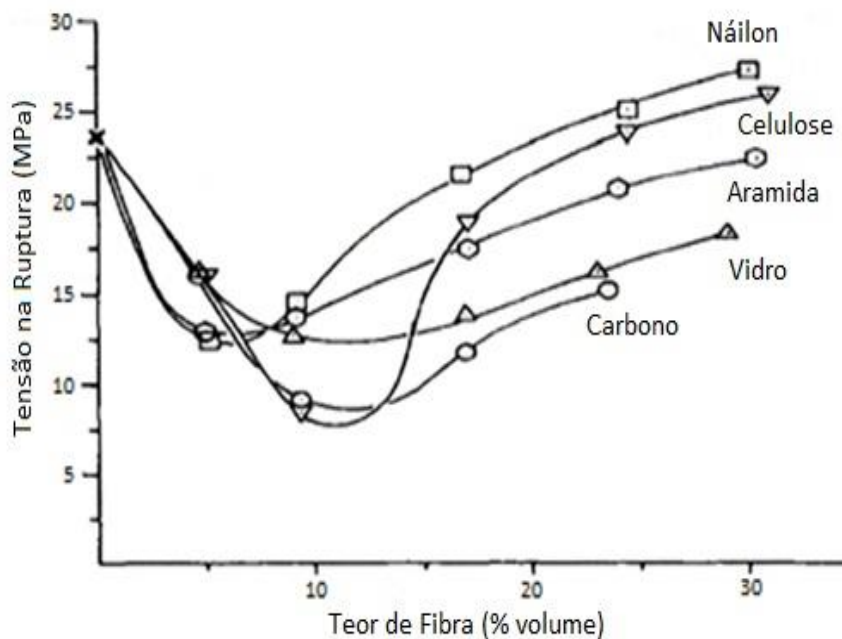
3.5.2 Concentração de Fibras

De forma geral quando as fibras são adicionadas a um composto elastomérico, mesmo quando as fibras estão fortemente ligadas à matriz, a resistência à tração é reduzida devido ao efeito conhecido como diluição da matriz [37,38].

Em baixas concentrações de fibra, a deformação da matriz é muito elevada, o que gera elevadas deformações localizadas na interface, fazendo com que a interação entre fibra e a matriz seja rompida. Dessa forma, a resistência da matriz é diluída por vazios resultantes do rompimento da interação fibra-matriz. Já em concentrações elevadas de fibra a deformação da matriz é reduzida e a tensão é distribuída de forma mais uniforme [32,38].

A concentração em que as propriedades de tração do composto são melhores que as da matriz é conhecida como fração ótima de fibra. A concentração ótima para diferentes tipos de fibras com mesmo comprimento em borracha natural encontra-se entre 25 e 35 phr. Em concentração acima de 35 a 40 phr a tensão na ruptura diminui novamente, porque não há matriz suficiente para recobrir totalmente as fibras [38]. A Figura 16 apresenta a influência da concentração das fibras curtas na tensão na ruptura dos compostos de borracha natural reforçado com diferentes fibras.

Figura 16 – Tensão na ruptura em função do teor de fibra em compostos de borracha natural



Fonte: O'CONNOR, 1977

3.5.3 Orientação no Processamento

A orientação das fibras curtas tem uma influência significativa nas propriedades mecânicas de compostos elastoméricos. Existe uma relação direta entre a orientação das fibras e a resistência a tensão e o módulo dos compostos. Na direção paralela ao alinhamento das fibras o composto apresenta um elevado grau de reforço em função da transferência de tensão ser mais eficiente nesse sentido. No sentido perpendicular ao da orientação das fibras os compostos apresentam propriedades iguais ou até mesmo inferiores a da matriz [39,40].

As fibras curtas podem ser facilmente incorporadas no composto de borracha, juntamente com outros ingredientes, por operações de processamento padrões, tais como extrusão e calandragem. Os compostos reforçados com fibras curtas apresentam uma elevada resistência mesmo não vulcanizados e alta estabilidade dimensional [41].

Durante o processamento de compostos reforçados com fibras curtas pode ocorrer o alinhamento das fibras dependendo da natureza do fluxo que pode ser convergente, divergente, elongacional ou de cisalhamento. No fluxo convergente as fibras alinham-se no sentido do fluxo (paralelo), já no fluxo divergente as fibras se orientam no sentido transversal. Em fluxo elongacional, a fibra é orientada na direção da força aplicada. No fluxo de cisalhamento, a orientação das fibras pode ser unidirecional ou aleatória dependendo da taxa de cisalhamento [30].

A orientação possui uma grande influência nas propriedades mecânicas sendo observado um maior reforço no sentido paralelo ao alinhamento das fibras. A anisotropia desses compostos permite controlar a orientação para satisfazer as cargas previstas na peça que será fabricada [42,43].

Normalmente é possível um elevado grau de orientação das fibras através de métodos de processamento padrões como os realizados em misturadores abertos, calandras e extrusoras. Em um processo realizado em misturador aberto geralmente um elevado grau de orientação das fibras pode ser atingido pela passagem repetida do composto através dos dois rolos. Entre os fatores que influenciam na orientação das fibras estão a distância entre os rolos, o número de passagens, fenda entre cilindros, a temperatura do rolo do misturador aberto, a razão de fricção e a velocidade dos cilindros do misturador aberto [44-46].

3.5.4 Adesão Fibra-Matriz

Em compostos reforçados com fibras curtas os carregamentos não são aplicados diretamente nas fibras. Por essa razão, uma boa adesão entre a fibra e a matriz é necessária para que a transferência do carregamento seja efetiva [47,48].

Entre os principais mecanismos de adesão estão a adesão mecânica, atração eletrostática, ligação química e interdifusão. Os tipos de mecanismos envolvidos na interação entre a fibra e a matriz dependem de diversos fatores entre eles a presença de impurezas e de grupos funcionais e também da rugosidade das superfícies [49]. A seguir, os tipos de adesão serão explicados em detalhes [34]:

Adesão mecânica: esse mecanismo ocorre através do preenchimento das imperfeições da superfície da fibra com matriz polimérica, conforme apresentado na Figura 17(a). Dessa forma, o aumento da rugosidade da superfície da fibra irá resultar em aumento da resistência dessa ligação.

Atração eletrostática: se as duas superfícies possuírem cargas elétricas de sinais opostos serão formadas forças de adesão entre a fibra e a matriz, conforme apresentado na Figura 17(b). Esse mecanismo depende da densidade de cargas elétricas presentes nas superfícies.

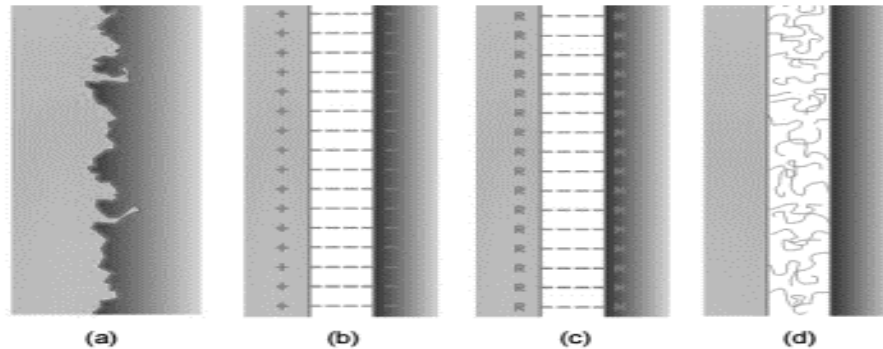
Ligação química: esse tipo de ligação permite uma forte adesão entre a fibra e a matriz. A adesão química é formada entre um grupo funcional da superfície da fibra com outro grupo presente na matriz, conforme apresentado na Figura 17(c). Nesse mecanismo a resistência da interface depende do número de ligações químicas.

Interdifusão: é possível formar adesão entre duas superfícies poliméricas através da difusão de moléculas de uma superfície na outra, conforme apresentado na Figura 17(d). A resistência dessa ligação depende da quantidade de entrelaçamento molecular e do número de moléculas envolvidas.

As fibras naturais, tais como algodão e celulose, possuem irregularidades na superfície favorecendo a adesão mecânica. Ao contrário, as fibras sintéticas que possuem superfícies lisas e quimicamente inertes, o que torna a adesão entre matriz e fibra fraca, sendo necessário então realizar tratamentos superficiais nas fibras. De modo geral dois métodos são utilizados para aumentar a adesão entre a fibra e a borracha [30]. Um método faz uso de agentes de acoplamento ou adesão como, por exemplo, o sistema utilizando hexametiltetramina-resorcinol-sílica; e outro, se dá pelo

tratamento superficial das fibras usando, por exemplo, resorcinol-formaldeído-látex (RFL).

Figura 17 – Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão: (a) adesão mecânica; (b) adesão eletrostática; (c) adesão química, onde R e X representam grupos químicos; (d) adesão por interdifusão



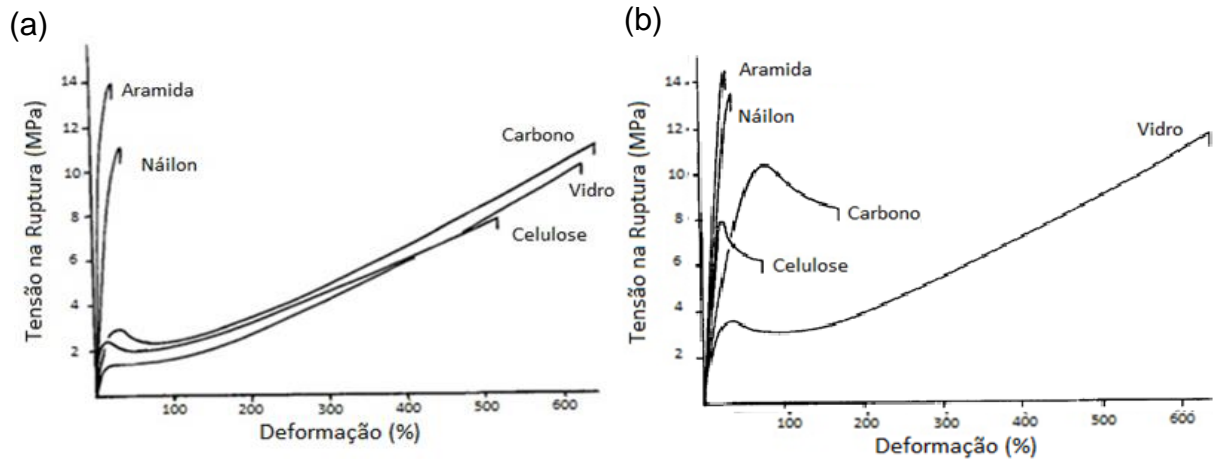
O sistema com hexametiltetramina-resorcinol-silica, também chamado de *dry bonding*, é amplamente utilizado em compostos elastoméricos para promover a adesão entre as fibras e a matriz elastomérica. Entre as vantagens desse sistema está a possibilidade de adição dos agentes de adesão hexametiltetramina, resorcinol e sílica com os outros ingredientes da formulação, não sendo necessário o tratamento prévio da superfície das fibras [30,38].

A Figura 18 apresenta as curvas de tensão em função da deformação obtidas no estudo de O'Connor com compostos de borracha nitrílica reforçados com diferentes fibras curtas utilizando o sistema *Dry Bonding System*. Através dos resultados é possível observar o incremento dos módulos e redução do alongamento dos compostos reforçados com fibras de vidro, carbono, celulose e aramida em função da utilização do *Dry Bonding System*, o que evidencia a maior interação entre a fibra e a matriz [38].

O tratamento superficial das fibras conhecido como *dipping* também está entre os principais métodos para tratamento superficial de fibras. Esse processo consiste na deposição de um revestimento constituído por um sistema de três componentes sendo eles resorcinol-formaldeído-látex (RFL). A deposição ocorre através do mergulho das fibras no sistema RFL. Wennekes *et al.* avaliou diferentes parâmetros do tratamento de *dipping* e identificou que a adesão da fibra é influenciada pelo teor de látex, tipo de borracha do látex, espessura da camada, tratamento térmico das

fibras e o pH do banho. Essas variáveis devem ser ajustadas de acordo com a fibra que está sendo tratada [50].

Figura 18 – Curvas de tensão em função da deformação para diferentes fibras em borracha natural, (a) sem promotor de adesão, (b) com promotor de adesão. Teor de fibras de 9% em volume. Testado na direção longitudinal



Fonte: O'CONNOR, 1977.

3.5.5 Propriedades Dinâmico-mecânicas de Elastômeros Reforçados com Fibras Curtas

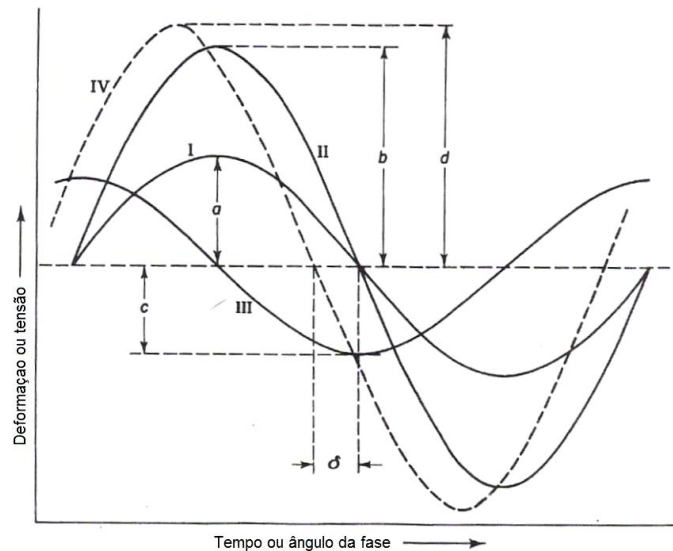
As avaliações dinâmico-mecânicas possuem como finalidade caracterizar o comportamento viscoelásticos dos elastômeros e compostos elastoméricos. Nas avaliações dinâmico-mecânicas uma amostra é submetida a uma deformação senoidal com uma determinada frequência, essa amostra irá responder à solicitação com uma tensão senoidal, contudo não estará em fase [51].

A Figura 19 apresenta a curva de deformação em função do tempo que ilustra o comportamento de um material viscoelástico quando submetido a uma deformação oscilatória. Em um experimento dinâmico, uma tensão ou deformação oscilatório senoidal a uma determinada frequência é aplicada no material, e a diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação observada, bem como a taxa de amplitude são medidas.

O comportamento dos compostos elastoméricos pode ser expresso em termos de módulo elástico ou de armazenamento (G'), que está em fase com a deformação. Quanto maior for o G' , maior é o caráter sólido do material sendo as deformações

elásticas. O módulo viscoso ou de perda (G''), o qual está fora de fase em relação à deformação dinâmica, está relacionado ao caráter líquido do material [51].

Figura 19 – Curva deformação em função do tempo: I deformação, amplitude "a"; II tensão em fase, amplitude "b"; III tensão fora de fase, amplitude "c"; IV tensão total (resultante de II e III), amplitude "d", e δ é o ângulo de perda



Fonte: BROWN, 2006

O módulo elástico representa a quantidade de energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica e está associada à rigidez do material. O módulo viscoso está relacionado com a componente viscosa do material e quantifica a energia mecânica que é convertida em calor durante a deformação. O módulo elástico e o viscoso dependem da temperatura, frequência e deformação. Essas componentes fazem parte real e imaginária do módulo de cisalhamento, quando descritos na forma complexa, conforme Equação 2 [51].

$$\mathbf{G^* = G' + iG''} \quad \text{Eq. 2}$$

A razão entre o módulo viscoso (G'') e o módulo de armazenamento (G'), conhecido como fator de perda, é representado por $\tan \delta$ (Equação 3). Essa razão estabelece o amortecimento interno ou atrito interno das macromoléculas do polímero e traduz o quanto o material se aproxima de um comportamento viscoso ou do comportamento elástico [51].

$$\mathbf{\tan \delta = G''/G'} \quad \text{Eq. 3}$$

Ashida avaliou as propriedades dinâmico-mecânicas de compostos de policloropreno (CR) reforçados com diferentes teores e comprimento de fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET). Através do seu estudo foi possível observar o aumento dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da concentração de fibras. O acréscimo dos módulos fica mais evidente após a temperatura de transição vítrea. Em seu estudo Ashida também observou que o módulo elástico aumenta linearmente com o aumento do comprimento das fibras [35].

3.5.6 Resistência Química dos Elastômeros

A resistência química de elastômeros frequentemente é avaliada através da imersão em fluidos. Em contato com solventes compatíveis os elastômeros incham pois o fluido permeia através dos vazios encontrados entre as cadeias poliméricas. Um elevado grau de inchamento de uma borracha demonstra uma menor resistência a esse fluido [52,53,54]. Nas borrachas as ligações cruzadas entre cadeias poliméricas funcionam como uma barreira não permitindo a entrada do solvente. Polímeros com elevada densidade de ligações cruzadas apresentam inchamento em menor intensidade. Além da densidade de ligações cruzadas o inchamento das borrachas depende de diversos fatores, entre eles estão [55,56]:

- a) estrutura química do polímero e do solvente;
- b) composição química do polímero e do solvente;
- c) grau de interação soluto-solvente;
- d) volume livre do polímero;
- e) massa molecular do polímero;
- f) índice de polidispersividade;
- g) temperatura de transição vítrea;
- h) orientação espacial;
- i) taticidade;
- j) temperatura;
- k) exposição à radiação;
- l) cargas de reforço.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão identificados os materiais, e equipamentos utilizados no trabalho, bem como os métodos de caracterizações/análises e processamento dos compostos em estudo.

4.1 MATERIAIS

Os compostos elastoméricos foram preparados com borracha nitrílica (NBR) com 33% de acrinolitrila (LANXESS). Foram utilizados como aditivos plastificante dioctil ftalato (Scandiflex), Negro de Fumo (N-550 da Columbian Chemicals), óxido de zinco (Votorantin Metais S.A.), ácido esteárico (SGS), antioxidantes N(1,3-dimetil-butil)-N'fenil-P-fenilenodiamina (6PPD) (Vulcanox 4020 da Lanxess) e 2,2,4-trimetil-1,2-hidroquinolina (TMQ) (Willing Chem). Os compostos de NBR foram curados utilizando enxofre (Basile Química), aceleradores N-Cicloexil-2-benzotiazol Sulfenamida (CBS) (Willing Chem) e Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) (Basile Química).

Os *masterbatches* de fibra aramida (FA) curta utilizados foram:

- Rhenogran® P91-40/NBR: *masterbatch* contendo 40% da fibra Twaron® com comprimento de 1,0 a 2,0 mm em borracha nitrílica com viscosidade Mooney igual a 19 UM 1+4 (100 °C), fornecido pela Lanxess;
- Merge 1F770: *masterbatch* contendo 23% da fibra Kevlar® com comprimento de 1,05 a 1,17 mm em borracha nitrílica com viscosidade Mooney igual a 120 UM 1+4 (100 °C), fornecido pela Du Pont.

4.2 FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS NBR/FA

A formulação base utilizada para o composto de borracha nitrílica avaliado neste trabalho é uma formulação típica para produção de componentes com resistência à óleos, combustíveis e solventes. A Tabela 3 e a Tabela 4 apresentam as formulações desenvolvidas no trabalho, as quais foram preparadas utilizando dois *masterbatches* de fibra aramida comerciais.

Tabela 3 – Formulações dos compostos estudados com *masterbatch* Merge 1F770 (quantidades em phr)

Componentes		NBR	NBR/1K	NBR/3K	NBR/5K
Elastômero	Borracha nitrílica 33% ACN	100	94,3	83,3	71,5
Ativadores	Óxido de zinco	5	5	5	5
	Ácido Esteárico	1	1	1	1
Carga	Negro de Fumo N55O	40	40	40	40
Merge 1F770	Fibra aramida curta	-	1,7	5	8,5
	Borracha nitrílica	-	5,7	16,7	28,5
Agentes de proteção	N(1,3-dimetil-butil)-N'fenil-P-fenilenodiamina	1,5	1,5	1,5	1,5
	2,2,4-trimetil-1,2-hidroquinolina	1	1	1	1
Plastificante	DOP (dioctil ftalato)	10	10	10	10
Sistema de cura	Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5
	N-Cicloexil-2-benzotiazol Sulfenamida	1,5	1,5	1,5	1,5
	Dissulfeto de tetrametiltiuram	0,2	0,2	0,2	0,2
TOTAL		161,7	163,4	166,7	170,2

Tabela 4 – Formulações dos compostos estudados com o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR (quantidades em phr)

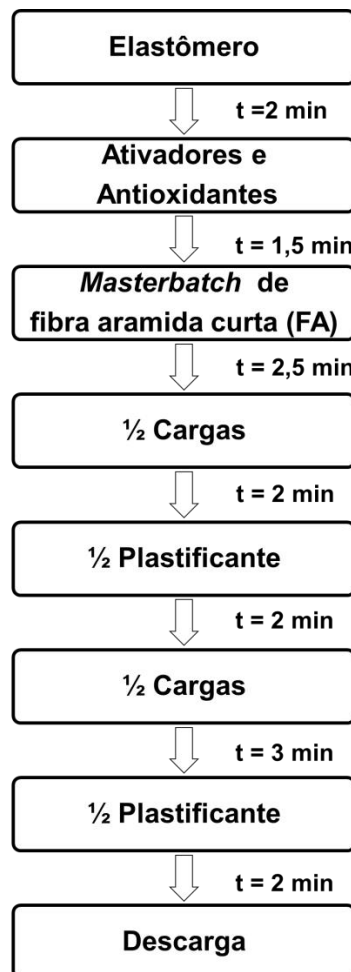
Componentes		NBR	NBR/1T	NBR/3T	NBR/5T
Elastômero	Borracha nitrílica 33% ACN	100	97,4	92,5	87,2
Ativadores	Óxido de zinco	5	5	5	5
	Ácido Esteárico	1	1	1	1
Carga	Negro de Fumo N55O	40	40	40	40
Rhenogran® P91-40/NBR	Fibra aramida curta	-	1,7	5	8,5
	Borracha nitrílica	-	2,6	7,5	12,8
Antioxidantes	N-hexil / N-fenil / P-fenilenodiamina	1,5	1,5	1,5	1,5
	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina	1	1	1	1
Plastificante	DOP (dioctil ftalato)	10	10	10	10
Sistema de cura	Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5
	N-Cicloexil-2-benzotiazol Sulfenamida	1,5	1,5	1,5	1,5
	Dissulfeto de tetrametiltiuram	0,2	0,2	0,2	0,2
TOTAL		161,7	163,4	166,7	170,2

Os compostos foram identificados de acordo com a sua matriz elastomérica e pelo seu teor em massa de fibra aramida. Também foi adicionado, para identificação do *masterbatch*, o dígito “K” referente à fibra de Kevlar presentes no *masterbatch*

Merge 1F770 e “T” referente às fibras Twaron presentes no *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR. Em função dos *masterbatches* utilizados possuírem de 60% a 80% em peso de elastômero foi realizada a correção das formulações reduzindo-se o teor de elastômero. A correção possui como objetivo eliminar a influência da diluição do sistema de cura nas propriedades finais dos compostos permitindo a avaliação da incorporação das fibras.

O processo de mistura foi realizado em duas etapas, sendo a primeira realizada na câmara de mistura do equipamento reômetro de torque Haake Polylab, modelo Rheomix 3000p, com volume de 379 cm³. O fator de enchimento utilizado na preparação dos compostos foi 75%. Nesta etapa foram adicionados o elastômero, ativadores, antioxidantes, fibras, cargas e plastificantes conforme a sequência e tempo de mistura do fluxograma apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma da preparação dos compostos em câmara de mistura



A segunda etapa foi realizada em misturador aberto (cilindro de laboratório – Copé e Cia. Ltda.), no qual foi adicionado na mistura o sistema de cura, sendo o composto final reprocessado quatro vezes no misturador aberto mantendo-se o mesmo sentido de laminação. Este procedimento favorece a orientação das fibras na matriz elastomérica.

4.3 VISCOSIDADE MOONEY

Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados conforme norma ASTM D 1646 [57]. Os corpos de prova foram vazados dos compostos após laminação. A viscosidade Mooney foi obtida em viscosímetro Mooney Alpha MV 2000 operando com rotor do tipo grande (L) a 100°C. O tempo de pré-aquecimento utilizado foi de 1 minuto e de movimento do rotor de 4 minutos. Os resultados dos ensaios foram dados em termos de unidades de viscosidade Mooney (UM).

4.4 CURVA REOMÉTRICA

As curvas reométricas dos compostos de NBR/FA foram obtidas utilizando o equipamento Rubber Process Analyser (RPA), Alpha Technologies, modelo RPA 2000, conforme norma ASTM D 5289 [58]. Os ensaios foram conduzidos a 160 °C, com amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$ e frequência de 100 cpm. Os resultados obtidos nessa avaliação foram torque máximo (MH), torque mínimo (ML), tempo ótimo de cura (t_{90}) e tempo de pré-vulcanização (t_{s1}).

4.5 VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

As vulcanizações foram realizadas em uma prensa hidráulica de dois platôs marca FKL – modelo 650, a 110 kgf/cm² e 160 °C. O tempo de vulcanização foi realizado de acordo com o tempo ótimo de cura (t_{90}) determinado através da curva reométrica com o acréscimo de 2 minutos.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

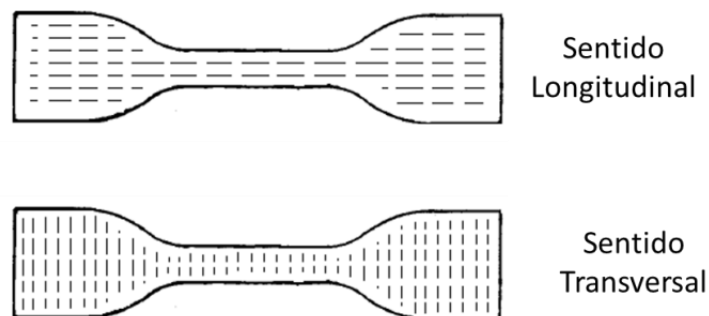
4.6.1 Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada em um durômetro digital tipo Shore A marca Bareiss conforme método ASTM D 2240 [59]. As medidas foram realizadas com tempo de leitura de 1 segundo e com auxílio de suporte.

4.6.2 Tensão e Alongamento na Ruptura

Os ensaios de tensão e alongamento na ruptura foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, linha DL 2000 equipada com uma célula de carga de 1 kN e extensômetro para grandes deformações. Os corpos de prova utilizados para os ensaios foram do tipo S3a, conforme norma DIN 53504 [60], sendo esses vazados de placas com dimensões aproximadas de 150 mm x 150 mm x 2 mm. Os ensaios foram realizados no sentido de orientação das fibras ou longitudinal, e no sentido transversal ou à 90°. A Figura 21 apresenta uma representação da orientação das fibras.

Figura 21 – Corpos de prova tipo S3a conforme norma DIN 53504



4.6.3 Resistência ao Rasgamento

A determinação da resistência ao rasgamento foi realizada em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, linha DL 2000 equipada com uma célula de carga de 1kN e extensômetro para grandes deformações. Os corpos de prova utilizados para os ensaios foram do tipo C conforme métodos ASTM D 624 [61], sendo

vazados de placas com dimensões aproximadas de 150 mm x 150 mm x 2 mm. Os ensaios de rasgamento foram realizados no sentido de orientação das fibras ou longitudinal.

4.6.4 Resistência ao Desgaste

A determinação da resistência ao desgaste dos compostos foi realizada conforme norma DIN ISO 4649-2006 – Método A [62]. Avaliação realizada em um Abrasímetro marca MAQTEST.

4.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em um analisador dinâmico-mecânico Metravib modelo DMA 25. As propriedades viscoelásticas foram avaliadas no intervalo de -60 °C à 100 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 10 Hz e deformação de 0,5%.

4.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA QUÍMICA

A resistência química foi avaliada através da variação de volume dos compostos de acordo com a norma ASTM D 471 [63]. A imersão foi realizada durante 70 horas à 100 °C utilizando óleo IRM 903.

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A interação entre a fibra aramida e a matriz elastomérica foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A avaliação foi realizada em microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6010LA, com tensão de 10 kV e magnificação de 350 vezes. As amostras foram fixadas sobre os *stubs* com fita dupla face e metalizadas com ouro. As imagens das amostras foram obtidas das superfícies de fratura após o ensaio de determinação de tensão e alongamento na ruptura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos estudados nesse trabalho utilizaram como matéria prima a borracha nitrílica (NBR) e fibras aramidas (FA) curtas na forma de *masterbatch*. Os *masterbatches* utilizados possuem viscosidades e fibras em teores e comprimentos diferentes. O tamanho e a concentração de fibras, assim como, a viscosidade dos *masterbatches* possuem influência direta no poder de reforço e na dispersão das fibras. Para realização do estudo foram mantidos os parâmetros de processamento no misturador aberto e fechado para produção dos compostos.

5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DOS COMPOSTOS DE NBR COM FIBRA ARAMIDA EM CÂMARA DE MISTURA

A avaliação dos torques durante o processamento, faz-se necessário para identificar a influência da incorporação da fibra aramida curta durante o processamento. Os torques obtidos nessa avaliação possuem relação direta com a viscosidade dos compostos. A Figura 22 e a Figura 23 apresentam a evolução dos torques reométricos durante o processamento por no reômetro de torque.

Figura 22 – Comparativo do torque em função do tempo dos compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770

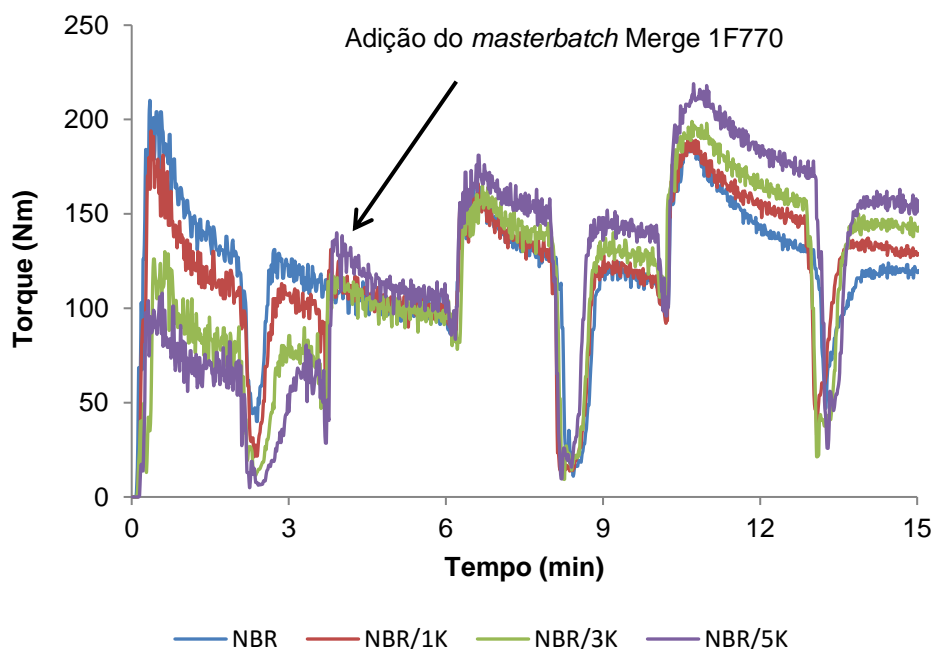
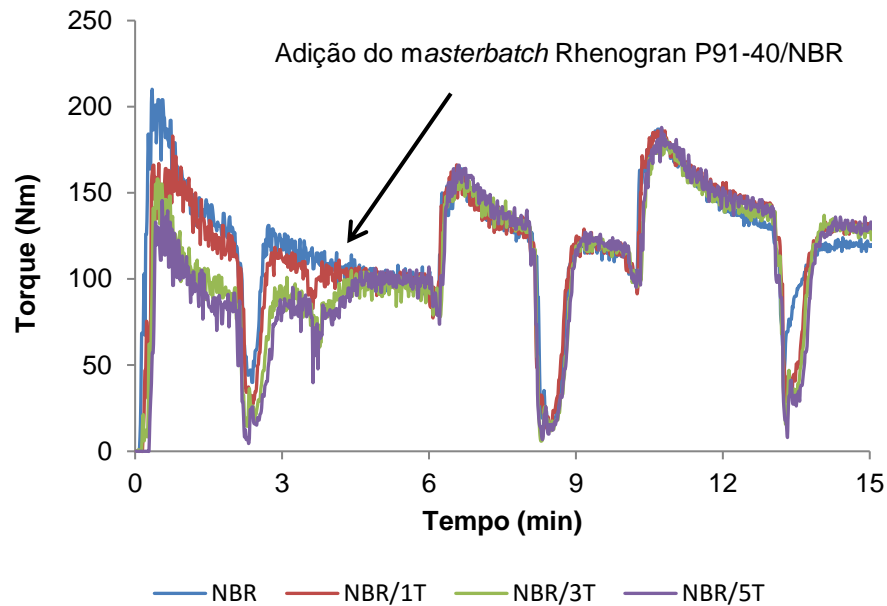


Figura 23 – Comparativo do torque em função do tempo dos compostos produzidos com o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR



Nos compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 é possível observar um aumento no torque durante a produção dos compostos. O incremento dos torques está relacionado com a maior viscosidade do *masterbatch* Merge 1F770 uma vez que este contém fibra aramida curta.

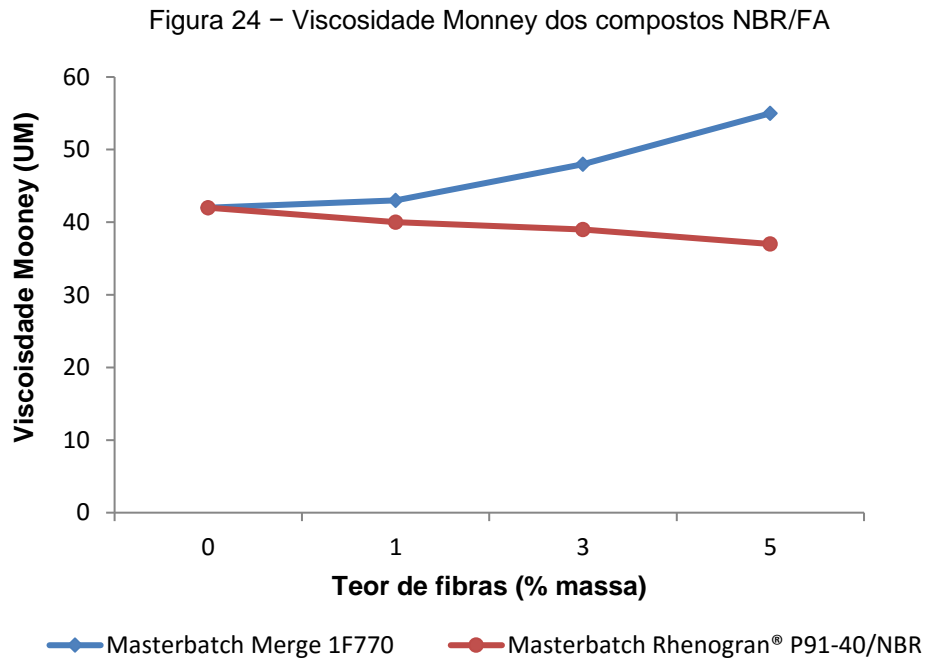
Para os compostos produzidos com o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR observou-se um acréscimo no torque similar para todas as concentrações. Esse comportamento está relacionado a viscosidade do Rhenogran® P91-40/NBR, que contribui para que a viscosidade dos compostos não altere em função do teor de fibras.

5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPOSTOS NBR/FA

A utilização de pequenos teores de fibras curtas permite a obtenção de compostos vulcanizados de elevado módulo. Para atingir o mesmo módulo com cargas tradicionais, como por exemplo negro de fumo, é necessário um elevado teor. No entanto, compostos com o elevado teor de carga possuem características de fluxo e processamento pobres devido suas viscosidades extremamente elevadas.

A viscosidade de compostos reforçados com fibras depende principalmente do teor e natureza dessas. A incorporação de fibras curtas em compostos elastoméricos altera a viscosidade. Nos compostos avaliados nesse trabalho foram observadas

alterações nas propriedades reológicas dos polímeros, conforme pode ser observado nos resultados obtidos no ensaio de viscosidade Mooney apresentados na Figura 24.



Os compostos produzidos com *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR apresentaram uma redução na viscosidade Mooney em relação ao composto de referência NBR. Entretanto, os compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 apresentaram viscosidades mais elevadas. Esse comportamento está relacionado à viscosidade inicial de 19 UM 1+4 (100°C) do *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR e a viscosidade inicial de 120 UM 1+4 (100°C) do *masterbatch* Merge 1F770. A maior viscosidade do *masterbatch* Merge 1F770 pode estar relacionada a uma maior massa molar da fração elastomérica presente nesse.

As viscosidades iniciais dos *masterbatches* possuem influência na dispersão das fibras. As fibras de forma geral apresentam-se em feixes sendo necessário fornecer energia durante a mistura para realizar a separação e dispersão das fibras na matriz. A energia fornecida durante o processo deve ser superior a da interação fibra-fibra. Compostos com viscosidades elevadas geram altas tensões de cisalhamento, o que favorece a dispersão das fibras. Contudo, viscosidades demasiadas podem gerar tensões que podem quebrar as fibras reduzindo o comprimento e o poder de reforço destas [30].

As viscosidades superiores dos compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 favorecem a dispersão da fibra aramida curta. Entretanto, esses compostos possuem uma maior resistência ao escoamento sendo necessário um maior consumo de energia durante o processo de mistura e conformação destes.

5.3 INFLUÊNCIA DA FIBRA ARAMIDA CURTA NAS CARACTERÍSTICAS DE VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NBR/FA

Os valores dos parâmetros reométricos são apresentados na Tabela 5. O comportamento reométrico dos compostos, de borracha nitrílica com fibra aramida curta, pode ser observado nas Figura 25 e Figura 26.

Tabela 5 – Parâmetros reométricos dos compostos NBR/FA

Resultados	NBR	NBR/1K	NBR/3K	NBR/5K	NBR/1T	NBR/3T	NBR/5T
Torque máximo (MH), dNm	14,2	15,1	16,7	19,1	14,6	15,3	15,0
Torque mínimo (ML), dNm	0,8	0,8	1,0	1,2	0,8	0,8	0,8
Δ Torque (MH-ML)*	13,4	14,3	15,7	17,9	13,8	14,5	14,2
Tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) (min)	1,5	1,5	1,8	2,2	1,6	1,7	1,7
Tempo de ótimo de cura (t_{90}) (min)	2,8	2,6	3,2	3,4	2,6	2,9	3,0

* Δ Torque (MH_{torque máximo} – ML_{torque mínimo})

Figura 25 – Comparativo das curvas reométricas obtidas dos compostos com *masterbatch* Merge 1F770

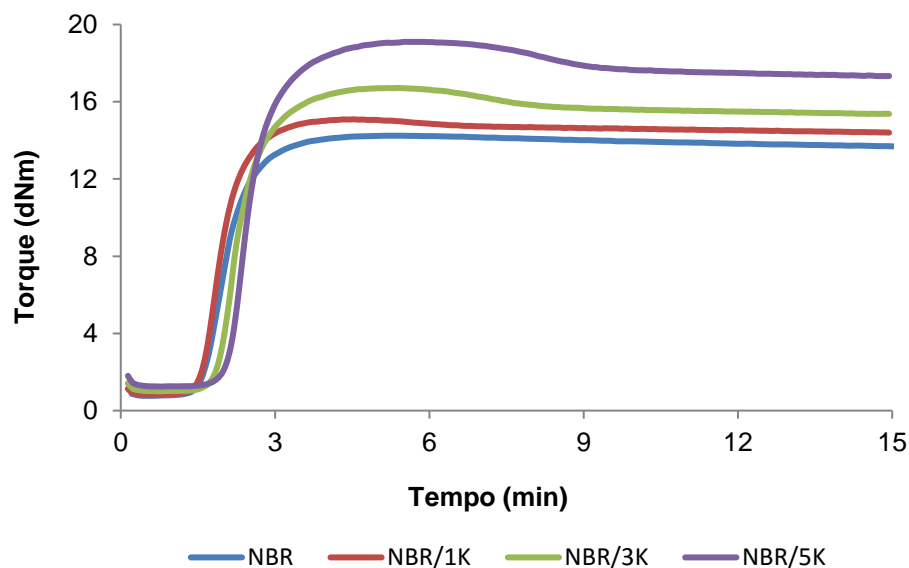
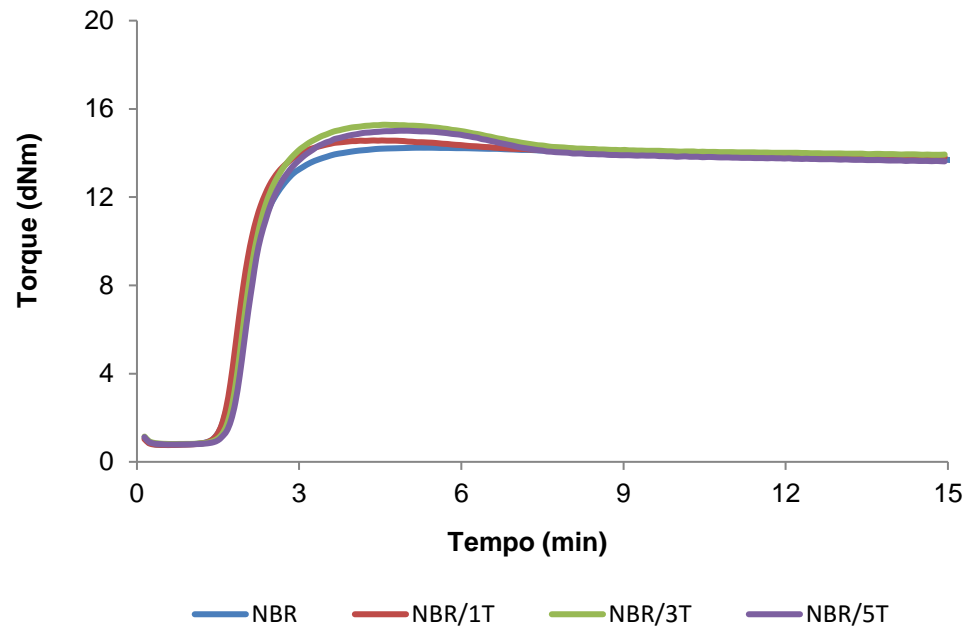


Figura 26 – Comparativo das curvas reométricas obtidas dos compostos com *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR.



A Figura 27-(a) apresentam o incremento no torque máximo (MH) dos compostos produzidos com os dois *masterbatches* avaliados em função do percentual em massa de fibra aramida dos compostos. Os compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 apresentaram os torques máximos (MH) superiores, quando comparado aos resultados obtidos para os compostos produzidos com o Rhenogran® P91-40/NBR. O aumento do torque máximo (MH) evidencia o aumento da rigidez dos compostos, o que está relacionado a adição das rígidas fibras aramidas.

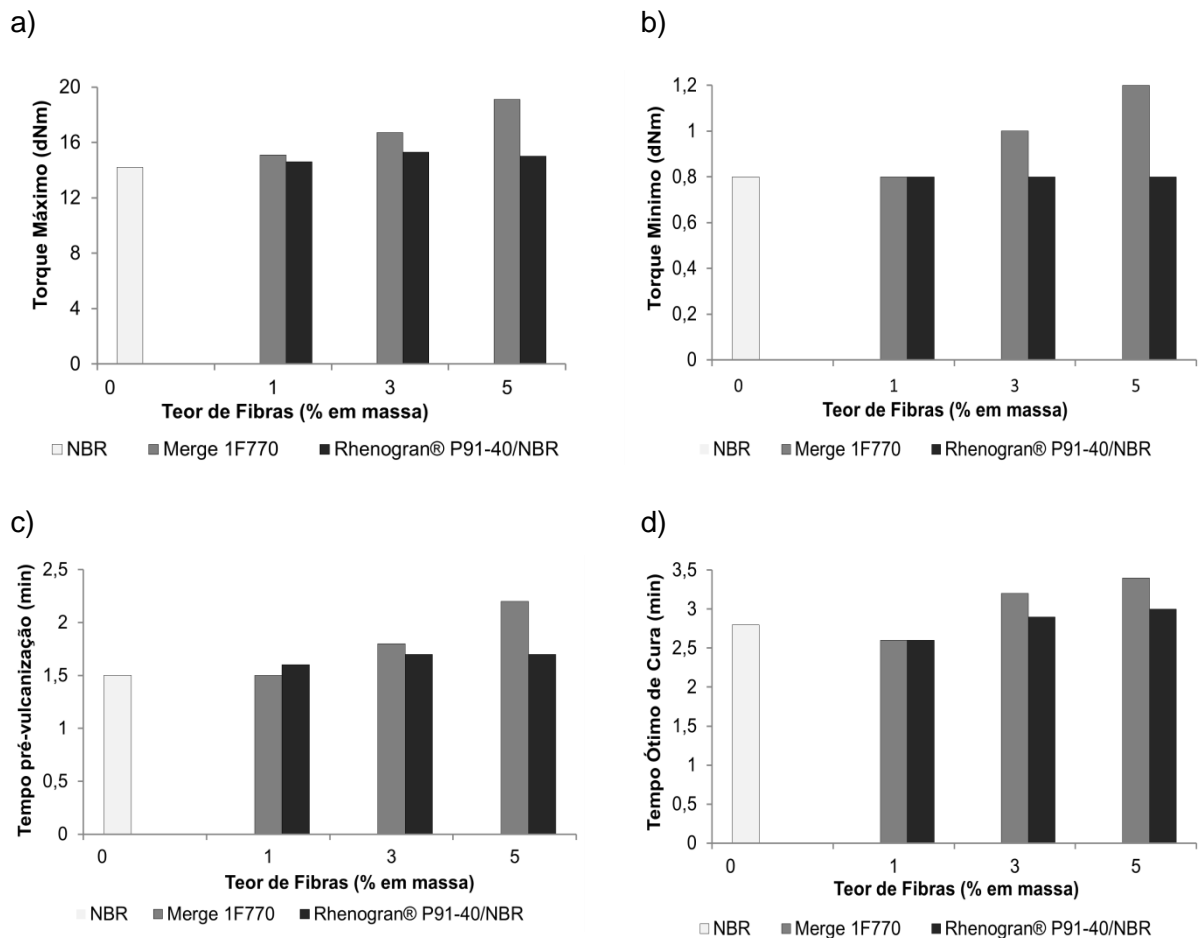
O torque máximo (MH) é utilizado como indicador indireto do grau de reticulação de compostos elastoméricos [54]. Dessa forma, o aumento mais acentuado do torque máximo (MH) nos compostos produzidos com *masterbatch* Merge 1F770 pode ser atribuído a uma maior reticulação do composto. Ainda, os valores observados Δ Torque (MH-ML) confirmam este comportamento.

A Figura 27-(b) apresenta a variação do torque mínimo (ML) em função do percentual em massa de fibra aramida dos compostos de NBR/FA. No torque mínimo (ML), que pode ser relacionado a viscosidade, é observado que os compostos produzidos com *masterbatch* Merge 1F770 apresentaram um acréscimo que está relacionado a viscosidade inicial desse *masterbatch*, o que não foi observado nos compostos produzidos com o Rhenogran® P91-40/NBR.

Nas Figura 27-(c) e Figura 27-(d) são apresentados a variação dos tempos de pré-vulcanização e o tempo ótimo de cura em função do percentual em massa de fibra aramida. Os compostos com fibra aramida curta apresentaram tempos ótimos de cura (t_{90}) superiores aos compostos de referência NBR, havendo um aumento gradual com a concentração de fibra aramida curta. O aumento do t_{90} é mais acentuado nos compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770. Nos tempos de pré-vulcanização (t_{s1}), também é possível observar um acréscimo em função da concentração de fibras.

A vantagem do aumento do t_{s1} está relacionada à maior segurança no processo sendo necessário um maior tempo para início da reação de vulcanização. Contudo há também um aumento do t_{90} o que demonstra a necessidade de maiores tempos para vulcanização.

Figura 27 – Comparativo das características de cura dos compostos NBR/FA: torque máximo (a), torque mínimo (b), tempo de pré-vulcanização (c), tempo ótimo de cura (d).



5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS NBR/FA

Na Tabela 6 e na Tabela 7 são apresentados os resultados das propriedades de tensão e alongamento na ruptura dos compostos estudados. Na Figura 28 é apresentada a tensão na ruptura em função do teor de fibras curtas. A tensão na ruptura no sentido longitudinal é reduzida em função da incorporação das fibras curtas, fenômeno conhecido como diluição da matriz [30,32,38]. O baixo teor de fibras utilizados nos compostos em estudo permite uma grande deformação da matriz, o que gera elevadas deformações na interface matriz-fibra rompendo a interação entre elas.

Tabela 6 – Resultados obtidos no ensaio de tensão e alongamento na ruptura do composto NBR/FA preparados com *masterbatch* Merge 1F770

Resultados	OF*	NBR		NBR/1K		NBR/3K		NBR/5K	
		Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
Tensão na Ruptura (Mpa)	L	25,4	1,154	22,3	0,630	15,6	0,273	18,8	1,163
	T	25,0	0,629	19,2	0,238	14,6	0,266	13,5	0,609
Along. na ruptura (%)	L	627	14,3	563	26,7	301	26,2	48	9,1
	T	647	26,4	542	23,4	395	14,0	289	40,1
Módulo 100% (Mpa)	L	2,7	0,058	7,3	0,534	14,8	1,124	n.d**	n.d**
	T	2,5	0,184	4,3	0,270	6,0	0,540	7,7	0,407

*Orientação da fibra: L-Longitudinal T-Transversal

**n.d: não determinado

Tabela 7 – Resultados obtidos no ensaio de tensão e alongamento na ruptura do composto NBR/FA preparados com *Rhenogran*® P91-40/NBR

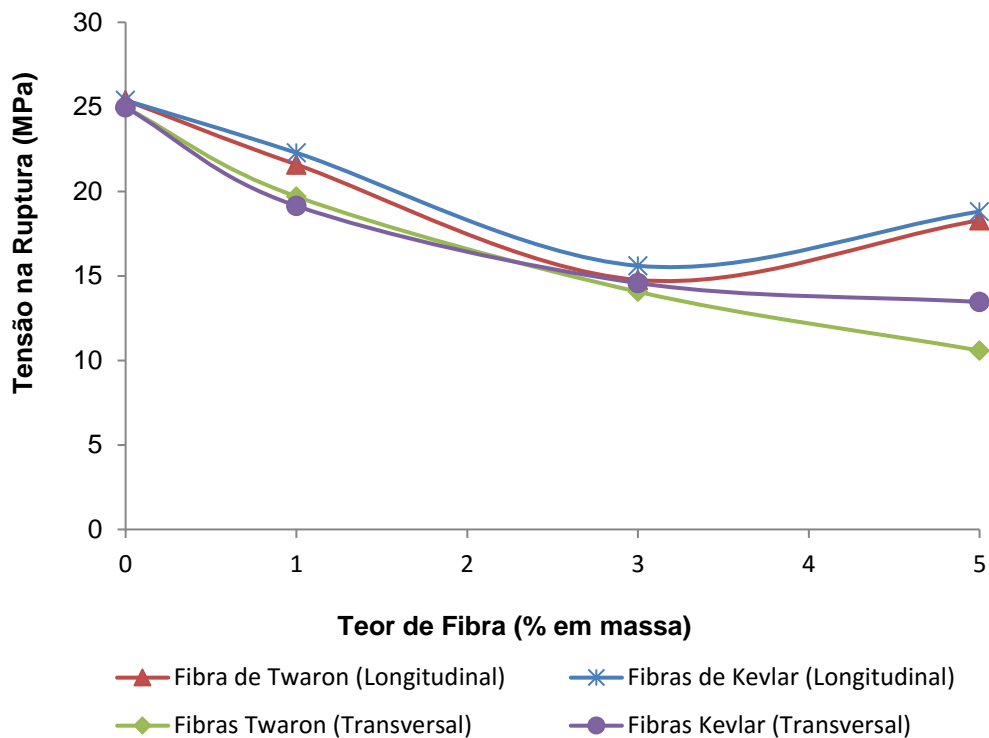
Resultados	OF*	NBR		NBR/1T		NBR/3T		NBR/5T	
		Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
Tensão na Ruptura (Mpa)	L	25,4	1,154	21,6	1,788	14,8	0,425	18,3	1,182
	T	25,0	0,629	19,7	0,372	14,1	0,181	10,6	0,424
Along. na ruptura (%)	L	627	14,3	506	34,3	314	34,4	64	14,2
	T	647	26,4	598	18,5	452	17,9	273	17,4
Módulo 100% (Mpa)	L	2,7	0,058	6,7	0,315	13,7	0,843	n.d**	n.d**
	T	2,5	0,184	3,8	0,242	5,6	0,096	6,1	0,539

*Orientação da fibra: L-Longitudinal T-Transversal

**n.d: não determinado

Os compostos NBR/5T e NBR/5K apresentaram uma tensão na ruptura superior aos compostos NBR/3T e NBR/3K. A tensão na ruptura mais elevada nos compostos contendo 5% de fibra aramida pode estar relacionada à menor deformação da matriz desses compostos, o que permite uma distribuição mais uniforme das tensões reduzindo o efeito de diluição da matriz. No sentido transversal também é observado uma redução na tensão na ruptura, entretanto mais acentuada, o que pode estar relacionada com a baixa adesão entre a matriz elastomérica e as fibras aramidas.

Figura 28 – Tensão na ruptura em função do teor de fibras dos compostos NBR/FA



Ainda, através do ensaio de tensão e alongamento na ruptura é possível observar o aumento do módulo à 100% de deformação e a redução do alongamento na ruptura dos compostos contendo fibra aramida. A Figura 29 e Figura 30 apresentam os resultados de alongamento na ruptura e módulo à 100% de deformação em função do teor de fibra aramida. O aumento do módulo e redução do alongamento foi mais acentuado no sentido longitudinal em função da orientação das fibras curtas nesse sentido. O incremento no módulo e redução do alongamento está relacionada à elevada resistência e rigidez da fibra aramida.

Figura 29 – Alongamento na ruptura em função do teor de fibras curtas dos compostos NBR/FA

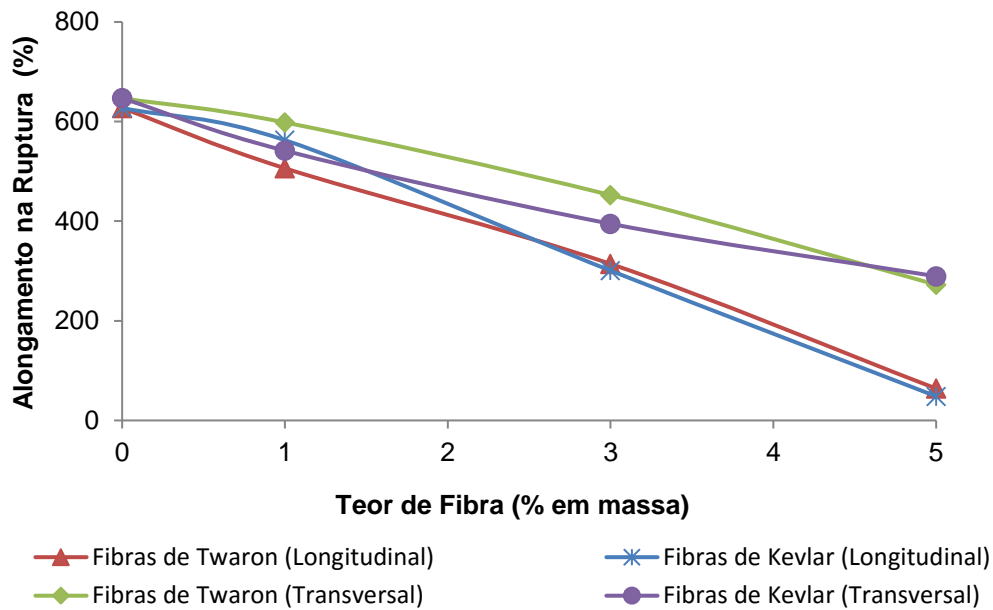
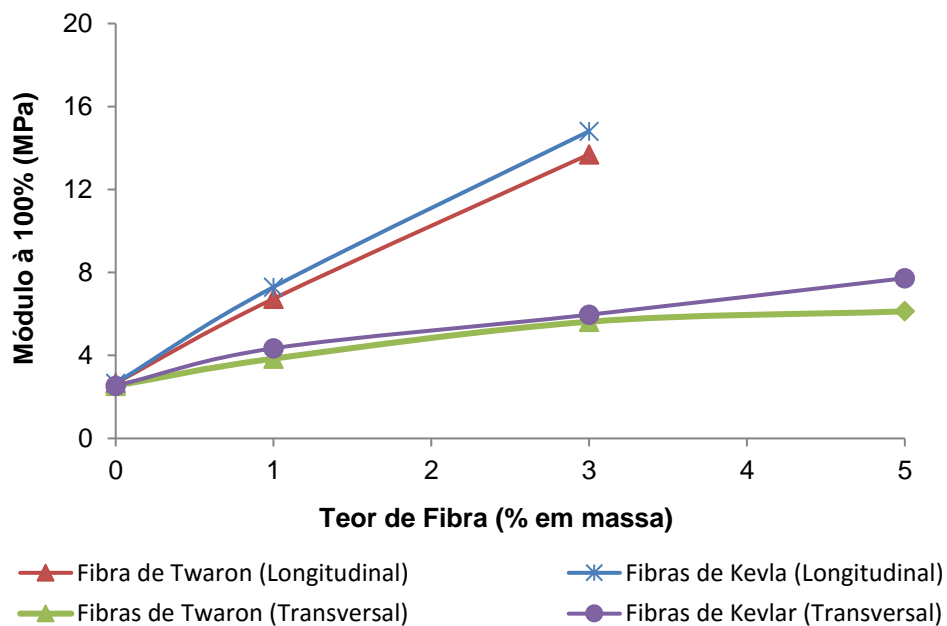


Figura 30 – Módulo à 100% de deformação em função do teor de fibras curtas dos compostos NBR/FA



Na Tabela 8 e na Tabela 9 são apresentados os resultados das propriedades de dureza, resistência ao rasgamento e resistência a abrasão dos compostos estudados. A Figura 31 mostra a variação de dureza em função do percentual em massa de fibra aramida dos compostos de NBR/FA. O incremento da dureza em função do teor de fibra aramida evidencia o aumento da rigidez dos compostos, sendo

observado um comportamento semelhante para os compostos produzidos com ambos *masterbatches*

Tabela 8 – Resultados de dureza, resistência ao rasgamento e resistência a abrasão dos compostos NBR/FA preparados com o *masterbatch* Merge 1F770.

Resultados	OF*	NBR		NBR/1K		NBR/3K		NBR/5K	
		Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
Dureza (Shore A)	-	59	0,550	70	1,117	79	0,876	83	0,277
Rasgamento (kN/m)	L	57	4,12	64	0,51	61	2,31	58,6	4,79
Resistência a abrasão (mm ³)	-	84	1,67	88	4,60	94	3,45	93	5,36

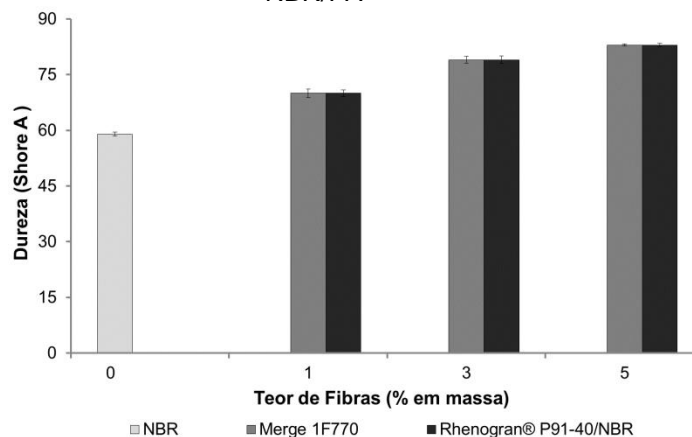
*Orientação da fibra: L-Longitudinal T-Transversal

Tabela 9 – Resultados de dureza, resistência ao rasgamento e resistência a abrasão dos compostos NBR/FA preparados com o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR.

Resultados	OF*	NBR		NBR/1T		NBR/3T		NBR/5T	
		Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
Dureza (Shore A)	-	59	0,550	70	0,877	79	1,043	83	0,409
Rasgamento (kN/m)	L	57	4,12	66	6,13	64	2,9	71	3,78
Resistência a abrasão (mm ³)	-	84	1,67	84	3,67	86	3,65	88	5,12

*Orientação da fibra: L-Longitudinal T-Transversal

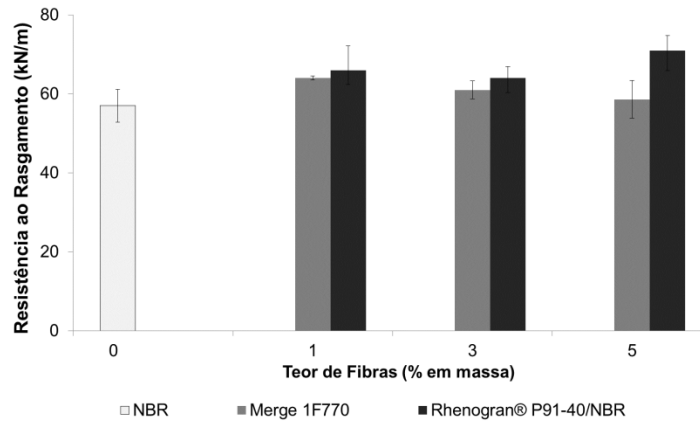
Figura 31 – Comparativo da dureza Shore A em função do teor de fibra aramida nos compostos NBR/FA



A Figura 32 mostra a variação da resistência ao rasgamento em função do teor de fibra aramida dos compostos de NBR/FA. A resistência ao rasgamento no sentido longitudinal aumentou em função da concentração de fibra aramida. Na direção longitudinal, as fibras estão orientadas perpendicularmente à propagação da fissura.

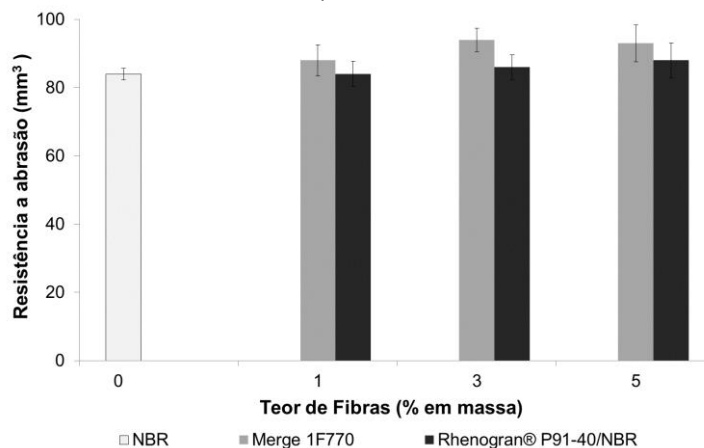
Quando maior o teor de fibras haverá mais obstáculo para a propagação de fissuras aumentando a resistência ao rasgamento dos compostos [49]. A resistência ao rasgamento dos compostos produzidos com Rhenogran® P91-40/NBR foram superiores quando comparado aos compostos produzidos com Merge 1F770.

Figura 32 – Comparativo da resistência ao rasgamento em função do teor de fibra aramida nos compostos NBR/FA



A Figura 33 mostra o comparativo da resistência a abrasão em função do percentual em massa de fibra aramida dos compostos em estudo. Na resistência a abrasão não foi possível evidenciar alterações significativas nas concentrações de fibras avaliadas.

Figura 33 – Comparativo da resistência a abrasão em função do teor de fibra aramida nos compostos NBR/FA



As propriedades físicas dos compostos estudados demonstram a anisotropia característica de compostos carregados com fibras curtas. Ainda os compostos

produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 e Rhenogran® P91-40/NBR apresentaram propriedades semelhantes apesar da diferença de viscosidade, comprimento e teor de fibra dos *masterbatches*.

A utilização de fibra aramida curta em compostos de borracha nitrílica permite a obtenção de compostos de elevado módulo e melhora as propriedades de resistência ao rasgamento, tornando-se assim, uma opção para aperfeiçoar as propriedades dos compostos elastoméricos.

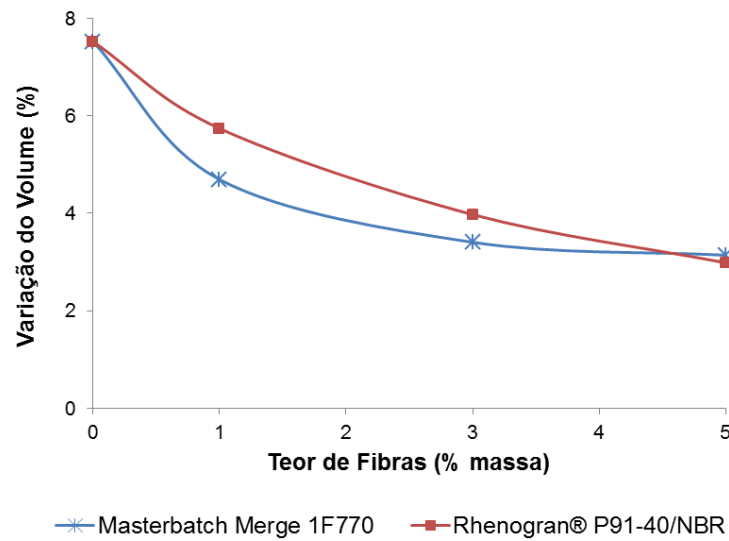
5.5 INFLUÊNCIA DO TEOR DE FIBRA ARAMIDA NA RESISTÊNCIA QUÍMICA

O *liner* deve apresentar elevada resistência química aos derivados de hidrocarbonetos presentes no petróleo. Por essa razão nas formulações elastoméricas utilizadas para essa aplicação geralmente é utilizada borracha nitrílica como elastômero base das formulações. O teor de acrilonitrila presente na borracha possui influência direta na resistência a óleos e propriedades físicas. Para avaliar a resistência a óleos dos compostos NBR/FA foi avaliado o grau de inchamento destes quando imerso em um fluido. Um menor grau de inchamento significa uma maior resistência química ao fluido.

A Figura 34 mostra a variação do volume dos compostos em função do percentual em massa de fibra aramida. A utilização de fibra aramida nas formulações levou à uma redução do grau de inchamento dos compostos. O aumento do teor de fibras reduz a quantidade do solvente absorvido no equilíbrio, reduzindo o inchamento da borracha. Essa redução está relacionada ao impedimento exercido pelas fibras ao inchamento do elastômero.

Os compostos contendo 1% e 3% de fibras, produzidos com *masterbatch* Merge 1F770 apresentaram um menor inchamento quando comparados como os compostos produzidos como o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR. Realizando uma correlação com os resultados de Δ Torque (MH-ML) obtido no ensaio de determinação da curva reométrica o menor inchamento apresentado pelos compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 pode estar relacionado a maior densidade de reticulação desses compostos. Os compostos com 5% de fibras curtas produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770 e o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR apresentaram resultados de inchamento similares [52, 53].

Figura 34 – Variação de volume em função do teor de fibra aramida curta dos compostos NBR/FA



5.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS COMPOSTOS NBR/FA

Nos compostos avaliados nesse trabalho foi observado o incremento do módulo elástico em função do aumento do teor de fibra aramida curta, conforme pode ser observado nas Figura 35 e Figura 36. Esse acréscimo no módulo elástico é mais pronunciado após a temperatura de transição vítrea, devido a maior resistência do elastômero em função da presença das fibras, que atuam como reforço. Esse comportamento foi observado para ambos os *masterbatches*.

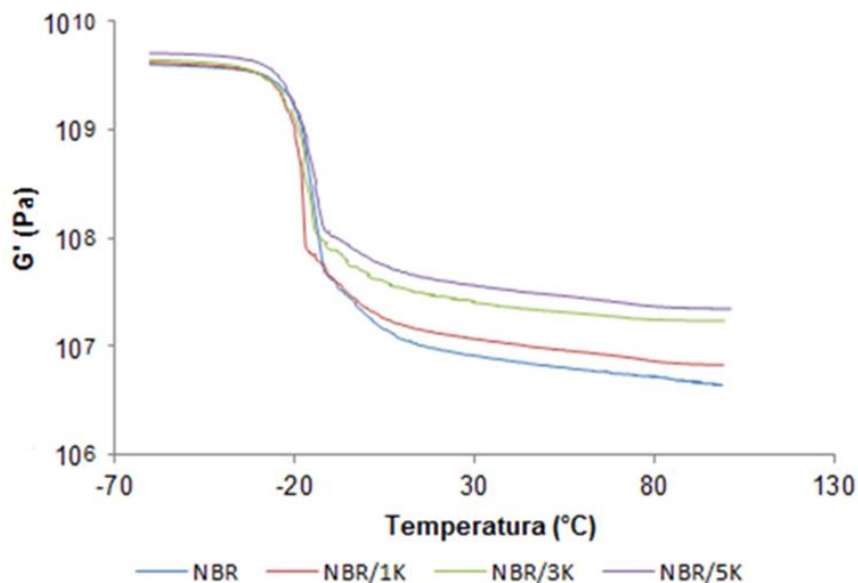
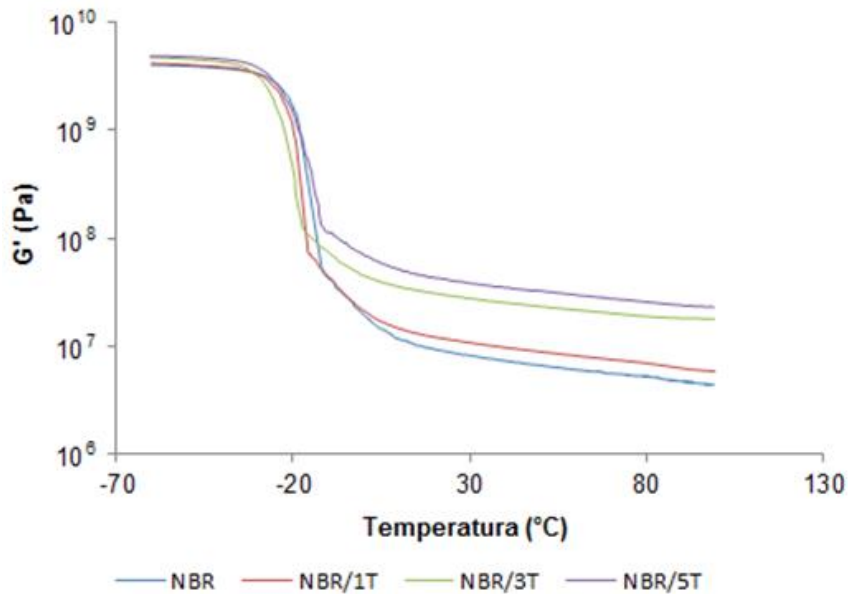
Figura 35 – Efeito do teor de fibras no módulo elástico dos compostos NBR/FA produzidos com *masterbatch* Merge 1F770

Figura 36 – Efeito do teor de fibras no módulo elástico dos compostos NBR/FA produzidos com Rhenogran® P91-40/NBR



O módulo viscoso dos compostos NBR/FA, após a temperatura de transição, aumentou com o teor de fibra aramida, conforme podem ser observados nas Figura 37 e Figura 38, para ambos os *masterbatches*. O acréscimo no módulo viscoso se deve a presença das fibras dispersas na matriz elastomérica que aumenta a resistência ao escoamento ou deformação do material.

Figura 37 – Efeito do teor de fibras no módulo viscoso dos compostos de NBR/FA produzidos com *masterbatch* Merge 1F770

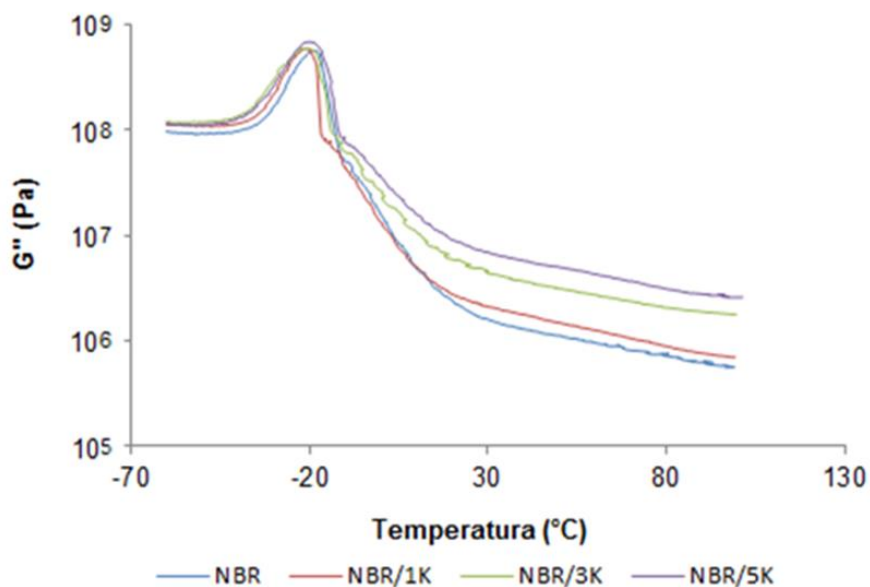
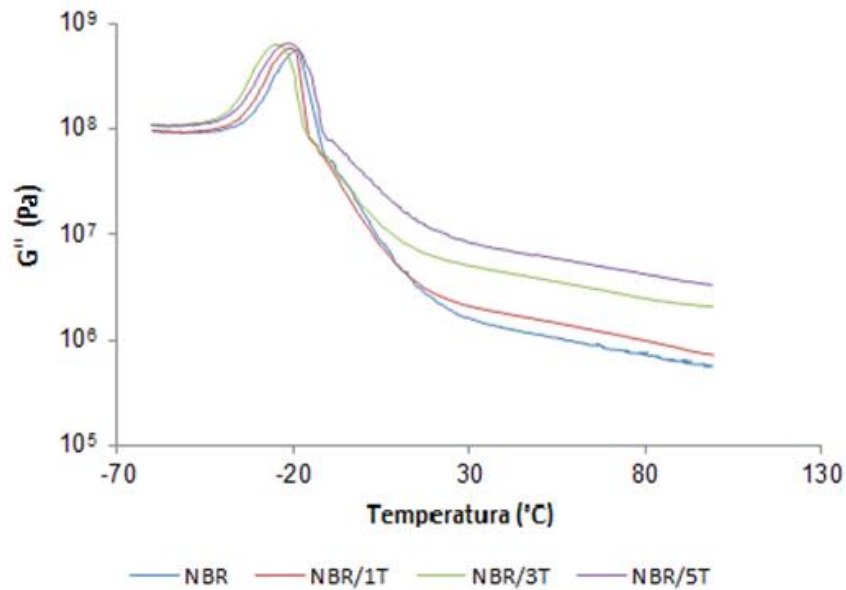


Figura 38 – Efeito do teor de fibras no módulo viscoso dos compostos NBR/FA produzidos com *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR



As Figura 39 e Figura 40 apresentam as curvas de $\tan \delta$ dos compostos NBR/FA. O $\tan \delta$ reduz gradualmente com aumento do teor de fibras, contudo não há um deslocamento significativo do pico da $\tan \delta$, o que indica que não houve alteração da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) dos compostos. A redução da amplitude do pico da $\tan \delta$ evidêcia que os compostos contendo fibra aramida irão apresentar menor desenvolvimento de calor quando submetidos a esforços cíclicos.

Figura 39 – Efeito do teor de fibras na $\tan \delta$ dos compostos NBR/FA produzidos com *masterbatch* Merge 1F770

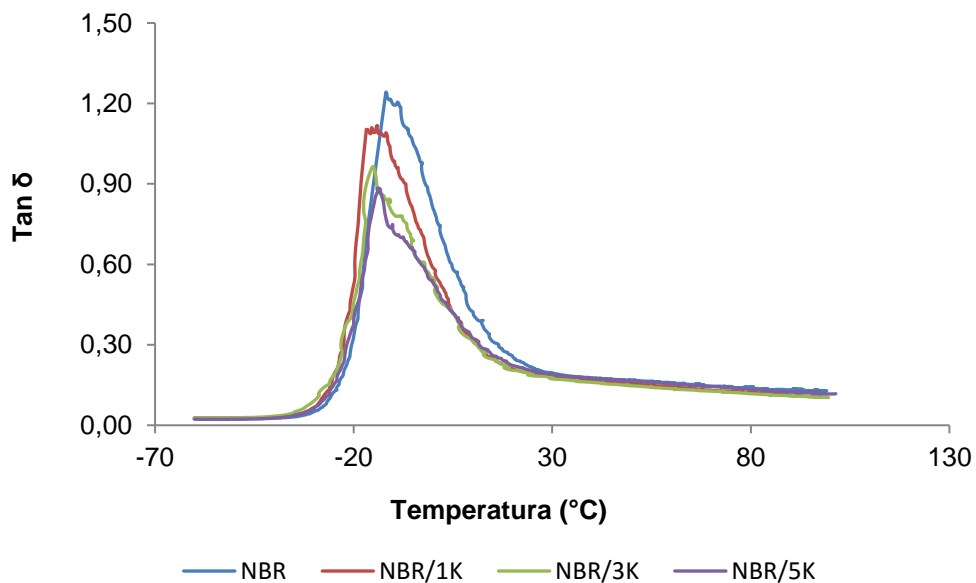
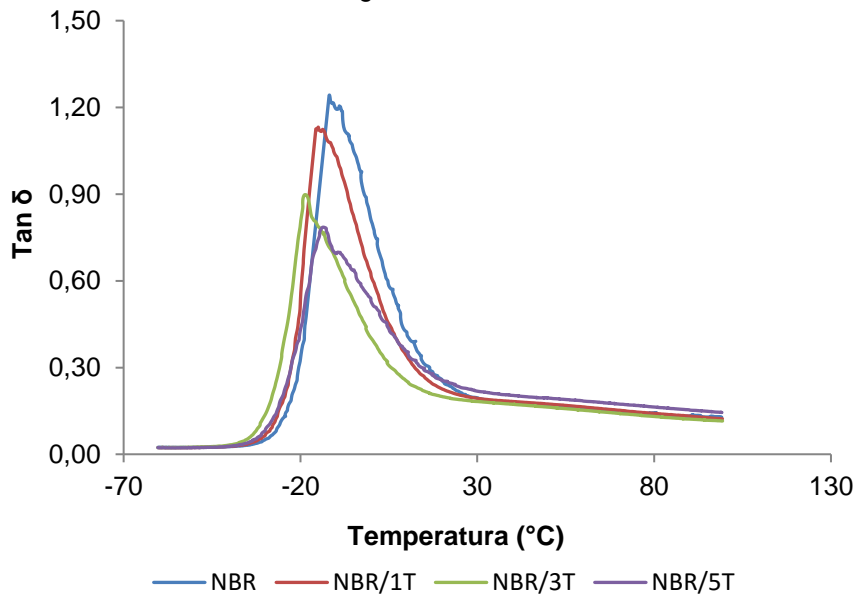


Figura 40 – Efeito do teor de fibras na $\tan \delta$ dos compostos NBR/FA produzidos com *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR



Através da avaliação das propriedades dinâmicas dos compostos foi possível observar a influência das fibras curtas no comportamento viscoelásticos dos compostos NBR/FA. Os compostos com os *masterbatches* Merge 1F770 e Rhenogran® P91-40/NBR apresentaram comportamento viscoelástico semelhante. Houve um aumento dos módulos elástico e viscoso, e redução da $\tan \delta$ em função do teor de fibra aramida, apesar das fibras presentes nos *masterbatches* Merge 1F770 e Rhenogran® P91-40/NBR apresentarem comprimento diferentes, sendo em torno 1 mm e 1-2 mm, respectivamente.

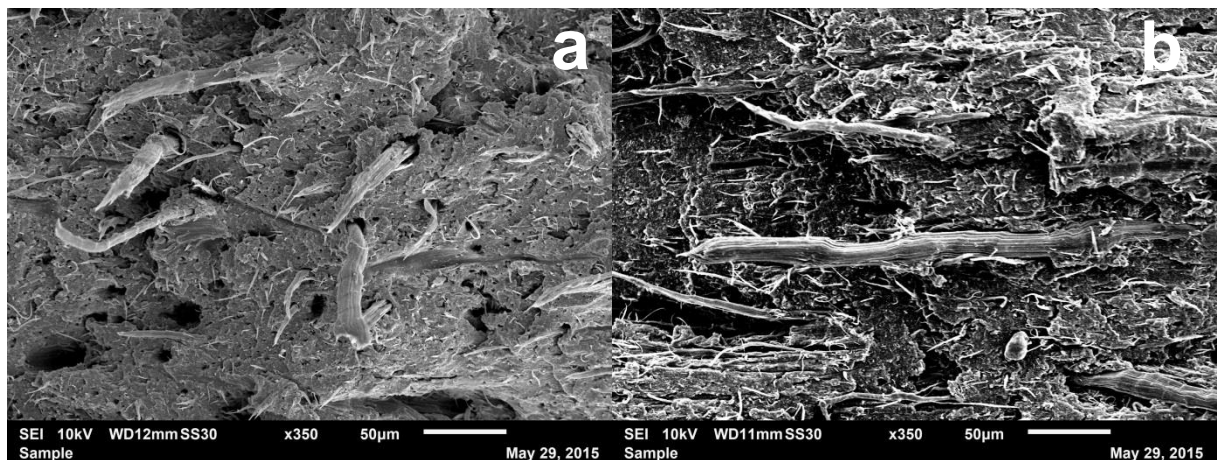
5.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS COMPOSTOS NBR/FA

A polpa de aramida, presente nos *masterbatches*, é uma forma altamente fibrilada da fibra aramida curta. A polpa de aramida permite a produção de compostos elastoméricos de elevado módulo. A dispersão da polpa na matriz elastomérica pode ser analisada nas micrografias, sendo possível observar a orientação preferencial e a interação entre a fibra e matriz elastomérica.

A Figura 41(a) mostra a micrografia da superfície de fratura após o teste de tração no sentido longitudinal do composto NBR/5K. É possível observar o alinhamento das fibras, que estão saindo do plano da folha, no sentido da laminação realizada no misturador aberto. Também é possível observar a presença de fibras

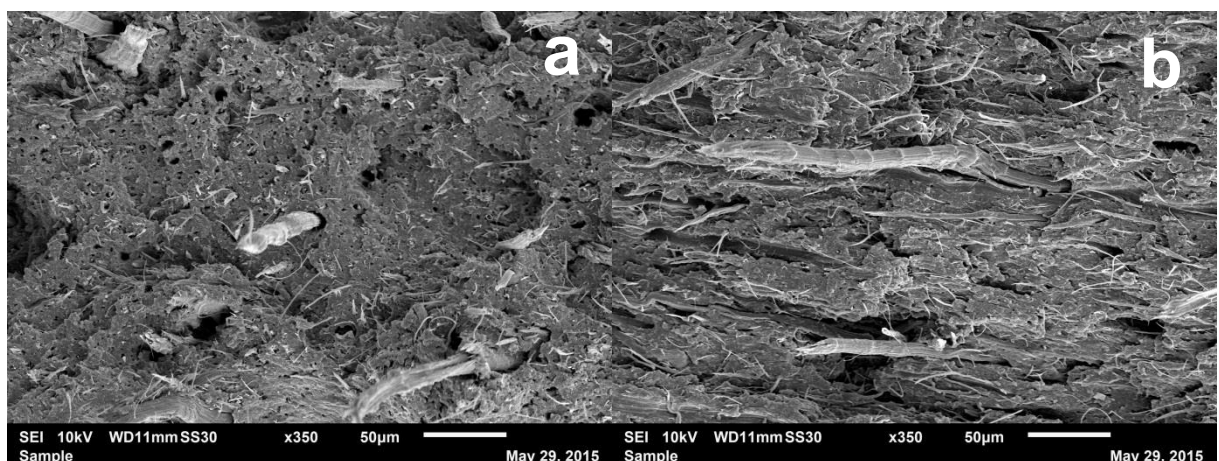
rompidas e de orifícios, promovidos pelo arranchamento das fibras. A presença de orifícios e de fibras sem recobrimento de borracha demonstra a baixa adesão da fibra-matriz. Na Figura 41-(b), referente à superfície de fratura após o teste de tração no sentido transversal do composto NBR/5K, também é possível observar o destacamento das fibras da matriz demonstrando uma baixa adesão das fibras na matriz.

Figura 41 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do composto NBR/5K. Sentido longitudinal (a) e transversal (b) do corpo de prova de tração



As Figura 42-(a) e Figura 42-(b) mostram a micrografias da superfície de fratura após o teste de tração no sentido longitudinal e transversal do composto NBR/5T produzido com o *masterbatch* Rhenogran® P91-40/NBR. Da mesma forma, é possível observar a orientação preferencial no sentido da laminação e baixa adesão fibra-matriz, sendo observados orifícios de arrancamento das fibras.

Figura 42 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do composto NBR/5T. Sentido longitudinal (a) e transversal (b) do corpo de prova de tração



Através das micrografias obtidas foi possível observar a baixa adesão entre a fibra e matriz para os dois *masterbatches* avaliados. A fraca adesão pode ser associada a superfícies lisas e quimicamente inertes da fibra aramida, que não favorece os mecanismos de adesão mecânica e de ligação química. A utilização de a utilização de aditivos como o sistema *dry bonding* ou tratamentos superficiais como o *dipping* podem ser uma alternativa para melhorar a interação entre fibra e matriz melhorado o desempenho dos compostos.

6 CONCLUSÕES

A utilização de fibras curtas em elastômeros é considerada nova quando comparada a utilização de fibras longas. As fibras conferem aos elastômeros elevado módulo à 100% de deformação, maior resistência ao rasgamento e menor inchamento em solventes.

Na avaliação do processamento em câmara de mistura e no ensaio de viscosidade Mooney foi observado um aumento mais pronunciado da viscosidade nos compostos produzidos com o *masterbatch* Merge 1F770. Essa variação de comportamento entre os *masterbatches* pode estar relacionada com elevada viscosidade inicial do *masterbatch* Merge 1F770. A maior viscosidade do *masterbatch* Merge 1F770 pode estar relacionado a maior massa molar do elastômero presente nesse *masterbatch*.

O comportamento reométrico demonstrou que a incorporação das fibras curtas dos *masterbatches* avaliados, aumenta o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}). Também foi observado um incremento no torque máximo dos compostos contendo fibra curtas demonstrando a maior rigidez desses.

O aumento da rigidez dos compostos em função da adição de fibra aramida também foi evidenciando através do aumento dos valores de dureza. A tensão de ruptura no sentido longitudinal e transversal foram reduzidas com a incorporação das fibras curtas em função do efeito da diluição. A resistência ao rasgamento no sentido longitudinal aumentou em função da concentração de fibra aramida curta. Na resistência ao desgaste não foi observado um incremento significativo em função do teor de fibra aramida.

A utilização de fibras curtas em elastômeros reduz a variação de volume dos compostos após imersão. Através dos resultados obtidos é possível observar que os compostos NBR/5K e NBR/5T, que possuem 5% de teor de fibras, apresentaram menor variação de volume quando comparado com os demais avaliadas.

Com relação as propriedades dinâmico-mecânicas, a incorporação de fibra aramida curta nos compostos NBR/FA levou a uma diminuição dos valores de $\tan \delta$, demonstrando que o material passa a apresentar uma maior resposta elástica, com menor desenvolvimento de calor.

Através da microscopia eletrônica de varredura é possível observar o alinhamento das fibras no sentido de laminação em função do processamento em misturador aberto. Também foi possível observar orifícios formados pelo arrancamento das fibras da matriz, o qual ocorreu durante o ensaio de tração uniaxial, evidenciando uma baixa adesão da fibra na matriz.

Pelas propriedades físicas e dinâmico-mecânicas dos compostos estudados constata-se que há anisotropia nos compostos carregados com fibras curtas, apesar de diferenças no comprimento da fibra e viscosidade do *masterbatches* no intervalo de grandeza destes avaliado.

A uso de fibra aramida curta em compostos de NBR permite aperfeiçoar as propriedades do material como módulo, resistência ao rasgamento e resistência química, uma vez que houve um aumento destas propriedades com o aumento do teor de fibra.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo procurou demonstrar o efeito de reforço de fibra aramida curta em elastômeros nitrílicos e a influência do processamento nas propriedades desses. Entretanto, é importante que novos estudos sejam conduzidos, sendo recomendados:

- Avaliação da influência das condições de processamento no alinhamento das fibras, como por exemplo, distância entre cilindros diferença de velocidades entre cilindros;
- Utilização de outros processos de conformação como extrusão para alinhamento das fibras;
- Avaliar a utilização de promotores de adesão, como por exemplo, sistema *dry bonding*;
- Avaliar diferentes tamanhos de fibra aramida curta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIMA, C. A. F. Exploração de petróleo no mar: plano logístico para atendimento ao combate de derramamento de óleo no mar de um campo offshore de produção da Petrobrás no Estado do Espírito Santo. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.
2. SILVA, A.C.B.; SANTOS, I.C., CONCEIÇÃO, W.; SILVA, D.J.A.; NASCIMENTO, S.; SILVA, V.T. Operação offloading: análise preliminar de perigo e os impactos ambientais, Revista Novo Enfoque, ano 2011, V. 13, p. 207 – 221, 2011.
3. GONZALEZ, G. M. Estudo do comportamento estrutural de mangotes de descarga (*offloading*). Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013
4. COSTA, A.P.S. Estudo de uma nova concepção de linha de mangotes para transferência de óleo do mar. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
5. TROMBETTA, F.; FONTES A.K., SILVA, L.F.; FORTE, M.M.C. Uso de fibras aramidas para melhoria de propriedades de compostos de NBR. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009
6. SHIRAZI, M.S.; NOORDERMEER, J.W.M. Factors influencing reinforcement of nr and epdm rubbers with short aramid fibers. Rubber Chemistry And Technology, V. 84, p. 187–199, 2011.
7. SOLTANI, S.; NADERI, G.; MOHSENIYAN, S. Mechanical, morphological and rheological properties of short nylon fiber reinforced acrylonitrile-butadiene rubber composites. Fibers and Polymers, V. 15, p. 2360-2369, 2014.
8. WENNEKES, W.B.; DATTA R. N.; NOORDERMEER, J. W. M. Fiber adhesion to rubber compounds. Rubber Chemistry and Technology. V. 81, p. 523-540, 2008.

9. ROCHA, E.C.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J. Tecnologia de transformação dos elastômeros. 2 ed. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS, 2003.
10. CORAN, A.Y. Vulcanization: Conventional and dynamic. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 68, No. 3, p. 351-375. 1995.
11. CORAN, A.Y. Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 38, p. 1-14, 1965.
12. AKIBA, M.; HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, V. 22, p. 475-521, 1997.
13. BATEMAN, L.; MOORE, C. G.; PORTER, B. & SAVILLE, B. Chemistry of Vulcanization. In: Bateman, L., *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*. Londres: MacLaren & Sons, 1963. cap. 15, p. 449-561.
14. COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L. Y.; NUNES, R.C.R.; FURTADO, C.R.G Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
15. HEIDEMAN, G. Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds. Tese de Doutorado, University of Twente, The Netherlands, 2004.
16. GHOSH, P.; KATARE, S.; PATKAR, P; CARUTHERS, J. M., Venkatasubramanian, V. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From Reaction Mechanisms Rational Kinetic Model. In: *Rubber Chemistry Technology*, V. 76, p. 592, 2003.
17. RODRIGUES, E.B. Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo. Dissertação de Mestrado, Programa Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.
18. VIERA, E. R. Reticulação peroxídica de compostos elastoméricos utilizados na indústria de Pneus. Tese de Doutorado, Programa Pós-Graduação em Engenharia de

Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

19. RAJAN, R.; VARGHESE, S.; GEORGE, K.E. Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 86, p. 488–502, 2013.
20. LOAN L. D. Peroxide Crosslinking Reactions of Polymers. Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974, USA, 1967.
21. MARK, J.E., ERMAN, B.; EIRICH, F.B.; The science and technology of rubber. Elsevier Academic Press, Third Edition, 2005.
22. MODY, R.; GERRARD, D.; GOODSON, J. Elastomers in the oil field rubber. *Chemistry and Technology*, Vol. 86, N° 3, p. 449-469, 2013.
23. ROCHA; T.C.J.; SOARES, B.G.; COUTINHO, F.M.B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*, V. 17, nº 4, p. 299-307, 2007.
24. PAZUR, R. J.; CORMIER, J. G.; KORHAN-TAYMAZ, K. The effect of acrylonitrile content on the thermooxidative aging of nitrile rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 87, p. 53–69, 2014.
25. MORTON, M.; *Rubber Technology*, Editora Chapman & Hall. London, 3a ed., 1998.
26. MCMANUS, N.T.; REMPEL, G.L. Improvements in the hydrogenation of nitrile rubber using wilkinson's catalyst. *Rubber Chemistry and Technology*. V. 81, p. 227-243, 2008.
27. GARCÍA, J.M.; GARCÍA, F.C.; SERNA, F.; PEÑA, J.L.P. High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science*. V. 35, nº5, p. 623-686, 2010.
28. DU PONT. Du Pont de Nemours & Co. Inc., E.I Catálogo Técnico, 2000.
29. AHMED, M.K.; KHALED, F.E.N.; AMAN, I.K. Effect of short polyethylene terephthalate fibers on properties of ethylene-propylene diene rubber composites. *Journal of Polymer Research*, 2012.

30. SHIRAZI, M.S. Aromatic polyamide short fibres-reinforced elastomers: adhesion mechanisms and the composite's performance properties, Tese de Phd, University of Twente, The Netherlands, 2012.
31. SOBHY, M.S.; TAMMAM, M.T. The influence of fiber length and concentration on the physical properties of wheat husk fibers rubber composites. *International Journal of Polymer Science*, V. 2010, 2010.
32. BHOWMICK, A.K; STEPHENS, H.L. *Handbook of Elastomers: New developments and technology*. New York: Marcel Dekker, 1988.
33. RYU, S.R.; LEE; D.J. Effects of short-fiber shape on tensile properties of reinforced rubber. *Journal of Materials Science*, V. 43, p. 1019-1025, 2007.
34. RABELLO, M. *Aditivação de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2000.
35. ASHIDA, M. Composites of polychloroprene rubber with short fibres of poly(ethylene terephthalate) and nylon. In: DE, S. K. and WHITE. *Short fibre-polymer composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1996. cap. 5, p. 116-142.
36. XIAOMING YU, BOQIN GU, BIN ZHANG. Effects of short fiber tip geometry and inhomogeneous interphase on the stress distribution of rubber matrix sealing composites. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 132, 2015.
37. KHALIL, A.M.; EL-NEMR, K.F.; KHALAF A.I. Effect of short polyethylene terephthalate fibers on properties of ethylene-propylene diene rubber composites. *Journal of Polymer Research*, V. 19, 2012.
38. O'CONNOR, J.E. Short fiber reinforced elastomer composites. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 50, p. 945-958, 1977.
39. GUOXIN GAO, ZHICHENG ZHANG, YUANSUO ZHENG, ZHIHAO JIN. Effect of fiber orientation angle on thermal degradation and ablative properties of short-fiber reinforced EPDM/NBR rubber composites. *Polymer Composite*, V. 31, p. 1223–1231, 2010.
40. WISITTANAWAT, U.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Remarkable improvement of failure strain of preferentially aligned short pineapple leaf fiber

- reinforced nitrile rubber composites with silica hybridization. *Polymer Testing*, V. 38, p 91-99, 2014.
41. WISITTANAWAT, U.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Mechanical properties of highly aligned short pineapple leaf fiber reinforced – nitrile rubber composite: effect of fiber content and Bonding Agent. *Polymer Testing*, V. 35, p 20-27, 2014.
42. HINTZE, C.; BOLDT, R.; WIESSNER, S.; HEINRICH, G. Influence of processing on morphology in short aramid fiber reinforced elastomer compounds. *Journal Applied Polymer Science*. V. 130, p. 1682-1690, 2013.
43. LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; Arroyo, M. Optimization of composites based on pp/elastomer blends and short pet fibers. *Rubber Chemistry and Technology*, V. 74, p. 189-197, 2000.
44. SANPRASERT, P.; SOMBATSOMPOP, N.; SAE-OUI, P.; SIRISINHA, C. Cotton fibers reinforcement of HNBR: Control of fiber alignment and its influence on properties of HNBR vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 131, 2014.
45. TROMBETTA, F. Uso de Fibras aramidadas para Melhoria de Propriedades de Compostos de Borracha Nitrílicas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.
46. SOLTANI, S.; NADERI, G.; MOHSENIYAN, S. Mechanical, morphological and rheological properties of short nylon fiber reinforced acrylonitrile-butadiene rubber composites. *Fibers and polymers*, V. 15, p. 2360-2369, 2014.
47. WENNEKES, W.B.; Adhesion of RFL-treated cords to rubber: new insights into interfacial phenomena. Tese de Phd, University of Twente, The Netherlands, 2008.
48. HINTZE, C.; SHIRAZI, M.; WIESSNER, S.; TALMA, A. G.; HEINRICH, G.; NOORDERMEER; W. M. Influence of fiber type and coating on the composite properties of EPDM compounds reinforced with short aramid fibers. *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 86, No. 4, p. 579–590, 2013.

49. BIPINBAL P.K.; SUNIL K.N.K. A Comparative study of short nylon fiber - natural rubber composites prepared from dry Rubber and latex masterbatch. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 109, p. 1484-1491, 2008.
50. WENNEKES, W.B.; DATTA R. N.; NOORDERMEER, J. W. M. Fiber adhesion to rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. V. 81, p. 523-540, 2008.
51. BROWN, R. *Physical Testing of Rubber*, 4 Ed, 2006, EUA.
52. FUKUMORI K.; KURAUCHI T.; KAMIGAITO O.; Swelling behaviour of rubber vulcanizates: 2. Effects of tensile strain on swelling. *Polymer*, 31, 2361-2367, 1990.
53. MARZOCCA A.J.; RODRIGUEZ G.A.L.; SORICHETTI P, MOSCA H.O.; Cure kinetics and swelling behaviour in polybutadiene rubber. *Polymer Testing*, 29, 477–482, 2010.
54. CIESIELSKI A.; *Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Ltd. Lodon, UK, 1999.
55. TAKESHITA, E. V. Propriedades de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.
56. MILLER-CHOU, B. A. e J. L. KOENIG. A review of polymer dissolution. *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.1223–1270. 2003.
57. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1646 - Standard test methods for rubber – viscosity, stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer). West Conshohocken: ASTM, 2012
58. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 5289 - Standard test method for rubber property – vulcanization using rotorless cure meters. West Conshohocken: ASTM, 2012.
59. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2240 - Standard test method for rubber property-durometer hardness. West Conshohocken: ASTM, 2010.

-
60. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 53504 - Determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test, 2009.
61. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 624 - Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. West Conshohocken: ASTM, 2012.
62. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN ISO 4649 - Rubber, vulcanized or thermoplastic - determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, 2002.
63. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 471 - Standard test method for rubber property - effect of liquids. West Conshohocken: ASTM, 2012.