

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**USO DE FIBRAS ARAMIDAS PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES
DE COMPOSTOS DE BORRACHAS NITRÍLICAS**

Fabiane Trombetta

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre
2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**USO DE FIBRAS ARAMIDAS PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES
DE COMPOSTOS DE BORRACHAS NITRÍLICAS**

Fabiane Trombetta
Química Bacharel

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Engenharia da UFRGS e no Laboratório da empresa Weatherford, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2012

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

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

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Adriana Tedesco (VIPAL)

Prof^a. Dra. Bianca Bairros Rabello da Silva (EENG/UFRGS)

Prof^a. Dra. Ruth Campomanes Santana (PPGEM/UFRGS)

Prof^o. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

“A mente que se abre a uma nova idéia, jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dra. Maria Madalena, pela orientação, paciência, confiança e amizade, imprescindíveis para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

A Weatherford por disponibilizar a infra-estrutura e as matérias-primas para realização da parte experimental e em especial ao Lino Silva pela aprovação do estudo.

A todos os colegas do laboratório da Weatherford e em especial a minha amiga Alessandra Fontes pelo incentivo e colaboração em todas as etapas do trabalho.

Ao meu atual gerente Luiz Roberto Pinto pelo incentivo, compreensão e apoio para a conclusão do mestrado.

Aos colegas do LAPOL, especialmente a Paula e ao Pedro pela colaboração nas análises de DSC, TGA e DMA.

Ao CME por disponibilizar a infra-estrutura para as análises de Microscopia Eletrônica.

A Rhein Chemie pela doação das amostras de fibra aramida, sem as quais não seria possível a realização de meu trabalho.

Aos meus pais por sempre terem me incentivado e apoiado em todas as etapas de minha vida.

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

TRABALHOS PUBLICADOS OU APRESENTADOS EM CONGRESSOS E AFINS

TROMBETTA, F.T., FONTES, A.K., SILVA, L.F., FORTE, M.M.C. Uso de fibras aramidas para melhoria das propriedades de compostos de NBR. 10º CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR, 2009.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Bombas de Cavidade Progressiva.....	5
2.2 Elastômeros.....	7
2.2.1 Elastômeros Nitrílicos.....	9
2.2.2 Propriedades dos Vulcanizados de NBR.....	10
2.3 Materiais Compósitos.....	11
2.4 Fibra Aramida.....	12
2.5 Elastômeros reforçados com fibras.....	16
3 OBJETIVO.....	22
4 EXPERIMENTAL.....	23
4.1 Materiais.....	23
4.2 Equipamentos.....	23
4.3 Preparação dos compostos elastoméricos.....	24
4.4 Obtenção dos corpos-de-prova.....	25
4.5 Caracterização dos Compostos Elastoméricos.....	25
4.5.1 Características de cura.....	25
4.5.2 Caracterização Morfológica.....	25
4.5.3 Caracterização Térmica.....	25
4.5.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	26
4.5.5 Ensaio Físico-Mecânicos.....	26
4.5.6 Ensaio de Resistência Química.....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 Avaliação do comportamento reométrico dos compostos.....	29
5.2 Propriedades Físico-mecânicas.....	31
5.3 Efeito do tipo de processo de mistura na orientação das fibras aramidadas....	33

5.4	Análise Dinâmico-mecânica dos compostos de NBR e NBR/FA.....	35
5.5	Análise Morfológica dos compostos	39
5.6	Efeito da FA no comportamento térmico dos compostos NBR e HNBR.....	41
5.7	Influência da FA na resistência química dos compostos de NBR e HNBR...	45
6	CONCLUSÕES.....	48
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático do sistema de levantamento artificial de petróleo utilizando Bomba de Cavidade Progressiva.....	1
Figura 2: Imagem da bomba BCP (a) e ilustração da região do estator em corte (b). 5	5
Figura 3: Estator (a) e rotor (b) de uma BCP, conjunto bombeador em corte (c) e ampliação da região de interferência entre o rotor e o elastômero (d).....	5
Figura 4: Formas físicas da fibra aramida comercializadas: (a) polpa, (b) segmentos e (c) flocos (d) (e) tecidos [32].....	13
Figura 5: Representação química da obtenção da fibra aramida [8].....	15
Figura 6: Estrutura microscópica da fibra aramida [8].....	15
Figura 7: Estrutura microscópica da polpa da fibra aramida [8].....	15
Figura 8: Fibra aramida dispersa no elastômero – Rhenogran® P91-40/NBR [8].....	16
Figura 9: Micrografias de MEV das secções transversais do composto reforçado com fibra aramida na direção longitudinal (a,b) e direção transversal (c,d) com ampliação de 100x e 1000x respectivamente [44].....	18
Figura 10: Micrografias de compósitos de borracha natural reforçados com fibra de bambu com 10 phr de fibra sem (a) agente de adesão e com (b) [39].....	19
Figura 11: Tensão x deformação de compostos de NR com enxofre (A) e EPDM com peróxido (B) com 5 phr de fibra aramida, na direção longitudinal da orientação da fibra (WF: sem fibra; Stf: acabamento padrão; RFL: resorcinol-formaldeído látex) [66].....	21
Figura 12. Desenho esquemático do dispositivo utilizado para o ensaio de deformação permanente sob compressão.	27
Figura 13: Resistência ao rasgo dos compostos de NBR (P91) e HNBR (P95) em função do teor de fibra aramida (5 e 10 phr) e tipo de processamento (MA = misturador aberto; MF = misturador fechado).	32
Figura 14: Módulo elástico dos compostos de NBR (P91) e HNBR (P95) em função do teor de fibra aramida (5 e 10 phr) e tipo de processamento (MA = misturador aberto; MF = misturador fechado).	33

Figura 15. Tensão vs deformação dos compósitos NBR e HNBR no sentido transversal e longitudinal do processamento em misturador aberto (a,c) e fechado (b,d).....	34
Figura 16: Curva de tensão versus deformação no sentido longitudinal do processamento dos compostos de NBR/FA (a) e HNBR/FA (b) em função do tipo de processo. (MA = Misturador Aberto e MF = Misturador fechado).....	36
Figura 17: Modulos de armazenamento (a) e de perda (b) versus deformação do composto NBR com (5P91) e sem (NBR) 2% de FA.	37
Figura 18 –Tan δ vs deformação do composto de NBR sem e com 2% de FA (5P91).....	38
Figura 19. Módulo de relaxação vs tempo de decaimento do composto NBR sem e com 2% da FA (5P91).	39
Figura 20. Micrografias de MEV do composto NBR 2% FA. (a) 100x; (b) 370x; (c)1200x.	39
Figura 21. Micrografias de MEV do composto HNBR com 2 % de FA. (a) 100x; (b) 500x; (c) 1000x; (d) 1500x.....	40
Figura 22: Curvas endotérmicas de DSC dos compostos (a) NBR e NBR/FA e (b) HNBR e HNBR/FA.	41
Figura 23: Curvas de TGA de perda de massa (a) e da derivada (DTG) (b) dos compostos (A) NBR/FA e (B) HNBR/FA obtidas em atmosfera de ar e N ₂	43
Figura 24: TGA da fibra aramida [81]	44
Figura 25: Variação percentual do volume dos compostos NBR/FA e HNBR/FA em diferentes fluídos comparativamente aos compostos sem FA.	45
Figura 26: Variação da dureza Shore A dos compostos NBR/FA e HNBR/FA após imersão em diferentes fluídos comparativamente aos compostos sem FA.....	46
Figura 27: Variação percentual da tensão de ruptura dos compostos NBR/FA e HNBR/FA após imersão em diferentes fluídos vs os compostos sem FA.	47
Figura 28: Variação percentual do alongamento dos compostos NBR/FA e HNBR/FA após imersão em diferentes fluídos vs os compostos sem FA.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades estruturais da fibra aramida.....	16
Tabela 2. Formulações utilizadas na preparação dos compostos em NBR	24
Tabela 3. Formulações utilizadas na preparação dos compostos em HNBR.....	24
Tabela 4: Especificações e propriedades típicas dos óleos de referência ASTM e IRM [75].....	28
Tabela 5. Parâmetros reométricos dos compostos de NBR e HNBR.....	30
Tabela 6. Propriedades físico-mecânicas dos compostos de NBR e HNBR.....	31
Tabela 7: Valores de Tg (DSC) dos compostos de NBR e HNBR com e sem FA.....	42
Tabela 8: Temperaturas DTG e perda de massa dos compostos de borracha nitrílica por TGA em atmosfera de N ₂ e ar.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACN	-	Acrilonitrila
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
BCP	-	Bomba de cavidade progressiva
DMA	-	Análise dinâmico-mecânica
DPC	-	Deformação permanente à compressão
DSC	-	Calorimetria exploratória de varredura
E'	-	Módulo de armazenamento
E''	-	Módulo de perda
EPDM	-	Borracha etileno propileno dieno
FA	-	Fibra aramida
G*	-	Módulo de cisalhamento complexo
G'	-	Módulo de cisalhamento elástico
G''	-	Módulo de cisalhamento viscoso
HNBR	-	Borracha nitrílica hidrogenada
L ₀	-	Comprimento inicial útil do corpo de prova
MA	-	Misturador aberto
MBT	-	2 – mercaptobenzotiazol
MBTS	-	2,2' – ditiobenzotiazol
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	-	Misturador fechado
MH	-	Torque máximo
ML	-	Torque mínimo
NBR	-	Borracha nitrílica
NR	-	Borracha natural
phr	-	Partes por cem de borracha (parts per hundred of rubber)
PPTA	-	Poli(parafenileno tereftalamida)
PVC	-	Cloreto de polivinila
RFL	-	Resorcinol-formaldeído látex
RPA	-	Rubber process analyser
SBR	-	Copolímero de estireno-butadieno
SEM	-	Microscopia eletrônica de varredura
t ₉₀	-	Tempo ótimo de cura
Tan δ	-	Tangente delta

T_f	-	Temperatura final
T_g	-	Temperatura de transição vítrea
TGA	-	Análise termogravimétrica
TMTD	-	Dissulfeto de tetrametiltiurã
TMTM	-	Monossulfeto de tetrametiltiurã
TR	-	Tensão de Ruptura
T_o	-	Temperatura inicial
T_p	-	Temperatura de pico
t_{s1}	-	Tempo de pré-vulcanização medido uma unidade de torque acima do torque mínimo
t_{sx}	-	Tempo de scorch ou pré-vulcanização
UV	-	Ultravioleta

RESUMO

Elastômeros com resistência química e mecânica elevada em altas temperaturas têm sido utilizados em Bombas de Cavidade Progressiva (BCP) para levantamento artificial de petróleo e o uso de fibras aramidas é uma alternativa promissora para modificação da performance destes materiais. O objetivo deste estudo é avaliar o efeito de fibras aramidas nas propriedades da borracha Nitrílica (NBR) e da borracha Nitrílica Hidrogenada (HNBR). Os pré-dispersos de fibra de aramida, Rhenogran® P91-40/NBR e Rhenogran® P95-50/HNBR foram incorporados nos elastômeros em misturador aberto e fechado em condições usuais de preparação de compostos de borracha. Os compostos nitrílicos com fibra aramida foram avaliados com relação às propriedades reométricas, físico-químicas, mecânicas, dinâmicas, térmicas e morfológicas. Os materiais apresentaram aumentos significativos nos valores de módulo elástico e resistência ao rasgo, em relação aos compostos de referência. Pela análise dinâmico-mecânica, verificou-se que o processamento dos compostos nitrílicos reforçados influencia na orientação da fibra na matriz elastomérica e nas propriedades dos compósitos. Tanto a análise morfológica quanto a análise dinâmico-mecânica revelou que houve boa adesão mecânica entre a fibra aramida e as matrizes elastoméricas NBR e HNBR. Este estudo demonstrou que o uso da polpa de aramida em baixos alongamentos cria um novo campo de aplicação para a concepção de materiais com alta resistência.

ABSTRACT

Elastomers with high chemical resistance and mechanical properties at high temperatures have been used in Progressive Cavity Pumps (PCP) for oil artificial lifting applications and aramid fibres may be an alternative route to rich reinforced material with better performance. The aim of this study is to improve the Nitrile Rubber (NBR) and Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR) properties by using aramid fibers. The aramid fibers masterbatches Rhenogran® P91-40/NBR and Rhenogran® P95-50/HNBR were dispersed in these elastomers in open and closed mixer under usual process conditions of the rubber compounds. The fiber-reinforced composites were evaluated regarding their rheometric, physico-chemical, mechanical, dynamic, thermal and morphological properties. The materials showed significant increases in elastic modulus and tear strength values, compared to the reference compounds. The dynamic mechanical behavior of the reinforced nitrile composites showed that the process influences the fibers orientation in the elastomeric matrices and on the final properties. Both morphological and dynamic-mechanical analyzes showed that there was a good mechanical adhesion between aramid fibers and NBR/HNBR elastomeric matrices. This study demonstrated that the use of aramid pulp at low elongations creates a new application field for the materials design with high strength.

1 INTRODUÇÃO

O bombeio de fluidos por cavidades progressivas (BCP) tem sido o método de maior expansão na indústria do petróleo em nível mundial. Este tipo de bomba, instalada no fundo do poço, é o método de elevação artificial mais indicado na produção de óleos altamente viscosos ou portadores de grandes teores de areia ou, ainda, em ambientes muito corrosivos. O elemento de transporte da bomba é constituído por um estator, que é um tubo de aço revestido internamente com elastômero, e um rotor helicoidal [1]. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do sistema de levantamento artificial de petróleo utilizando BCP.

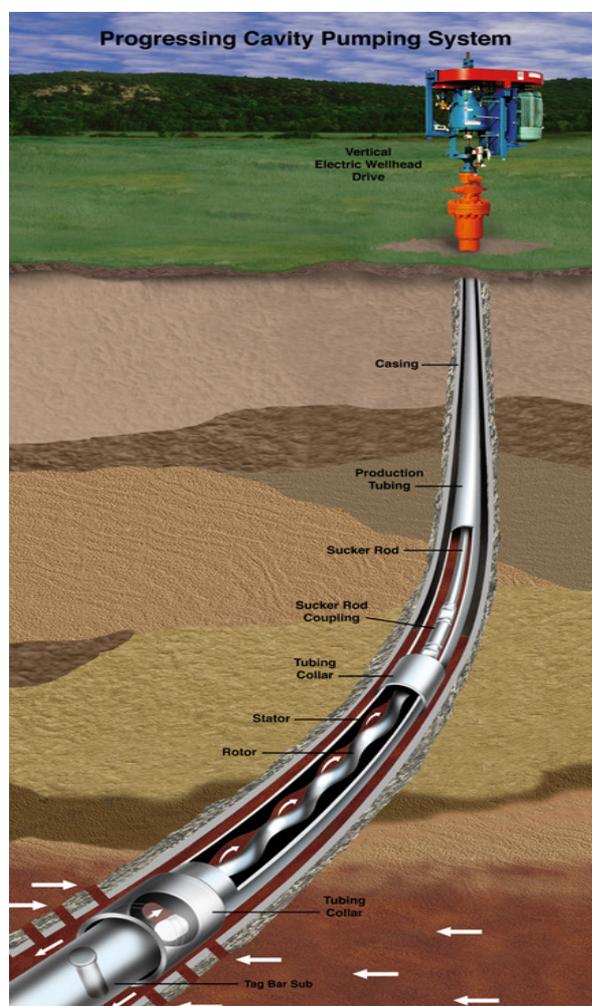


Figura 1: Desenho esquemático do sistema de levantamento artificial de petróleo utilizando Bomba de Cavidade Progressiva.

Em poços operados com sistemas BCP, parte das falhas ocorridas se atribui à incompatibilidade do elastômero a fluidos agressivos e altas temperaturas ou

pressões de operação. A borracha nitrílica (NBR) é o elastômero mais utilizado nesta aplicação em função da sua elevada resistência a óleos e a combustíveis, no entanto este elastômero apresenta limitações em aplicações dinâmicas e em temperaturas elevadas [2]. A borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) também é utilizada nestas aplicações, por possuir menor grau de insaturações apresenta maior resistência à temperatura, além de maior resistência ao ataque por H₂S. No Brasil, a utilização de bombas tipo BCP iniciou em 1982 no campo de Fazenda Belém, no Ceará, fabricadas pela empresa Irmãos Geremia, sendo esta fornecedora exclusiva da Petrobras durante muitos anos, tornando-se em seguida fornecedora mundial. Atualmente a empresa Geremia faz parte da multinacional Weatherford, instalada em São Leopoldo/RS, havendo ainda outra fornecedora local, a Netzsch de propriedade de um grupo alemão.

O uso de fibras curtas como reforço em elastômeros tem como finalidade melhorar o comportamento elástico do composto final, por conferir ao mesmo a resistência e rigidez da fibra [3-6]. Nos últimos anos, as fibras aramidas têm sido muito utilizadas em aplicações especiais como, por exemplo, na construção de barcos, onde se requer maior rigidez e leveza. Quando comparada com outros materiais, elas mostram uma resistência específica (resistência/densidade) superior a de qualquer outro tipo de fibra disponível no mercado, sendo cinco vezes mais resistente que o aço e duas vezes mais resistente que o vidro. As fibras aramidas se diferenciam de outras fibras sintéticas, e se assemelham mais às metálicas, sendo elástica em baixas deformações e quase perfeitamente plástica em altas deformações. Também apresentam elevada resistência mecânica e química em altas temperaturas, além de excelente estabilidade dimensional [7]. Dependendo da orientação das fibras, estas são capazes de conferir alto nível de reforço, especialmente em baixos níveis de deformação. A alta elasticidade destes materiais confere aumentos significativos no módulo elástico do composto, mesmo quando utilizadas em baixa concentração [8]. As propriedades dos compósitos reforçados com fibras curtas dependem da boa aderência ou interação destas com a matriz elastomérica. O aproveitamento em potencial das características da fibra aramida só acontece se a “polpa” for uniformemente dispersa no composto de borracha, ou seja, todas as fibrilas devem estar envoltas pelo polímero. O uso de fibra aramida pré-dispersa em masterbatch torna mais fácil e eficiente a sua dispersão e processamento do composto. A ancoragem mecânica da polpa da fibra na rede

polimérica confere alta resistência mecânica sem a necessidade de uso de promotores de adesão [8].

No presente trabalho foi realizado um estudo referente à incorporação da fibra aramida, na forma de pré-disperso, em compostos de NBR e HNBR para aplicação em estatores de bombas BCP. Este estudo foi motivado pela necessidade de aumentar a resistência mecânica e dinâmica destes compostos elastoméricos em aplicações agressivas, como por exemplo, no levantamento artificial de petróleo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O uso de bombas de cavidade progressiva (BCP) para elevação artificial de petróleo em poços de baixa e média profundidade está se tornando mais comum na indústria do petróleo devido, dentre outras características, à sua habilidade em bombear óleos pesados, produzir óleo com grandes concentrações de partículas sólidas, e tolerar grandes frações de gás livre [9].

Os elastômeros utilizados na fabricação dos estatores de bombas de cavidade progressiva, para aplicação na área de óleo e gás, necessitam de alta performance para resistir à fluidos quimicamente agressivos com alta concentração de sólidos e em altas temperaturas e pressões. Os elastômeros nitrílicos atendem a maioria das aplicações, contudo ainda apresentam algumas limitações em aplicações dinâmicas e em temperaturas elevadas, onde a resistência mecânica acaba sendo comprometida [10].

A aplicação de novos materiais compósitos incentiva o crescimento de novos mercados em vários setores como: transporte, construção, infra-estrutura, elétrico, aeronáutico e aeroespacial. As vantagens de usar materiais compósitos incluem: resistência mecânica elevada, leveza, resistência a corrosão, flexibilidade e durabilidade.

Durante muitos anos as fibras curtas têm sido usadas para reforçar vários tipos de borrachas e elastômeros termoplásticos. Estas fibras curtas proporcionam ao formulador de borracha e ao fabricante de componentes um potente ingrediente para expandir a performance dos produtos de borracha em suas aplicações usuais. A performance dos artefatos de borracha pode ser melhorada pela adição de pequenas quantidades dessas fibras, que seria praticamente impossível com cargas de partículas convencionais.

As fibras aramidas são fiadas a partir de poliamidas aromáticas e a excelência das propriedades mecânicas obtidas se deve ao alinhamento da cadeia polimérica com o eixo das fibras e a alta rigidez dos núcleos aromáticos. Devido à baixa densidade, o grande atrativo das fibras aramidas se deve ao alto valor das propriedades específicas (módulo e resistência divididos pelo peso específico), sendo cinco vezes mais resistentes que o aço. Também pela sua alta resistência ao impacto são utilizadas principalmente em balística e segurança pessoal [11].

2.1 Bombas de Cavidade Progressiva

O bombeio por cavidades progressivas é um método de elevação artificial em que a transferência de energia ao fluido é feita através de uma bomba de cavidades progressivas. A bomba de cavidades progressivas foi concebida no final da década de 1920 por Rene Moineau, a qual consiste de um rotor no formato de uma helicóide simples externa que, quando gira dentro de um estator moldado no formato helicoidal que produz uma ação de bombeio. Os primeiros aperfeiçoamentos da bomba se deram no estator, revestido inicialmente de borracha natural, sendo na década de 40 substituída pela borracha sintética.

A bomba de cavidade progressiva é uma bomba de deslocamento positivo constituída de dois elementos principais, o rotor e o estator. Ela é similar às bombas de parafuso, mas, neste caso, o deslocamento do fluido é realizado através do movimento excêntrico do rotor. Por esse motivo essas bombas também são conhecidas como bombas de parafuso excêntrico [10]. A Figura 2 apresenta uma imagem da bomba BCP e desenho ilustrativo da região do estator em corte. A Figura 3 apresenta os dois elementos constituintes de uma BCP de um lóbulo: estator e rotor e o conjunto bombeador em corte onde pode-se observar a ampliação na região de interferência entre o rotor e o elastômero.



Figura 2: Imagem da bomba BCP (a) e ilustração da região do estator em corte (b).

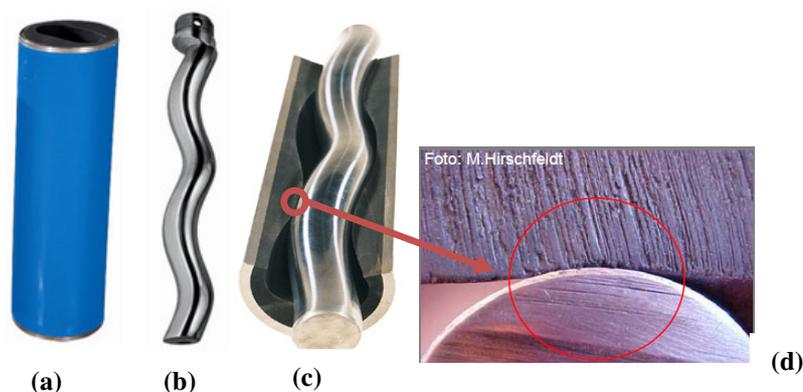


Figura 3: Estator (a) e rotor (b) de uma BCP, conjunto bombeador em corte (c) e ampliação da região de interferência entre o rotor e o elastômero (d).

O estator e o rotor são concêntricos e o movimento do rotor é combinado, rotacional sobre o seu próprio eixo e rotacional ao redor do eixo do estator (em direção oposta ao seu próprio eixo). A geometria do conjunto é tal, que forma uma série de cavidades idênticas e separadas entre si. Quando o rotor gira no interior do estator estas cavidades se movem axialmente desde o fundo do estator (sucção) até a descarga, gerando desta maneira, o bombeio por cavidades progressivas. Devido ao fato das cavidades estarem seladas hidráulicamente entre si, o tipo de bombeio, é de deslocamento positivo.

A capacidade da bomba BCP para vencer uma determinada pressão é dada pelas linhas de selo hidráulico formados entre rotor e estator. Para obter essas linhas de selo, é preciso que haja uma interferência entre rotor e estator, ou seja, uma compressão entre as partes [9].

A bomba de cavidade progressiva, no início, foi usada para transferências de fluidos em geral e somente a partir de 1970 houve aplicação desta na indústria do petróleo. Em poços de baixa profundidade e vazão apresentam alto desempenho, obtendo-se grande sucesso nos campos de produção de fluidos com altos teores de areia. Com o avanço da tecnologia ao longo do tempo, pôde-se aplicar este sistema em poços mais profundos e de maiores vazões. No fim da década de 70, após os bons resultados obtidos com o uso de bombas BCP, como sistema de elevação em campos de petróleo, os fabricantes buscaram desenvolver avanços em termos de eficiência e elevação de óleo e da resistência do elastômero.

A BCP apresenta limitações a determinadas condições de operação, as quais podem provocar danos aos seus componentes, principalmente ao elastômero do estator. As principais limitações encontradas neste sistema de elevação artificial são:

- ✓ Limite da capacidade de volume produzido, máximo 500 m³/dia;
- ✓ Altura máxima da elevação, máximo 2000 m;
- ✓ Temperatura máxima de operação (sensibilidade do elastômero), máxima 150 °C;
- ✓ Teor admissível de hidrocarbonetos aromáticos e de H₂S (incompatibilidade do elastômero com alguns fluidos);
- ✓ Teor de gás na bomba;
- ✓ Bombeamento a seco (queima do elastômero).

2.2 Elastômeros

Os elastômeros são a base do sistema BCP em que está moldado o perfil helicoidal do estator. Da sua correta determinação e interferência com o rotor dependem a vida útil da bomba. Propriedades requeridas para os elastômeros utilizados em bombas BCP:

- ✓ Resistência a fadiga de até 500.000.000 de ciclos acumulados de deformação cíclica;
- ✓ Resistência ao descolamento que depende da adesão borracha-metal;
- ✓ Resistência ao rasgamento;
- ✓ Resistência à abrasão e ao desgaste;
- ✓ Resiliência que afeta a velocidade de recuperação da forma original, e assim voltar a selar as cavidades;
- ✓ Baixa Permeabilidade o que evita a descompressão explosiva, em poços com gás livre na sucção da bomba;
- ✓ Elevada resistência térmica;
- ✓ Elevada resistência química ao fluido de transporte.

A metodologia de seleção de elastômeros para estatores BCP contempla três níveis de seleção. O primeiro nível está relacionado com a seleção do tipo genérico de elastômero de acordo com as condições de operação. O segundo nível envolve a pré-seleção dos sistemas comerciais que se consideram apropriados levando em consideração as propriedades particulares de cada material. O terceiro nível contempla a validação do comportamento dos elastômeros mediante testes de compatibilidade simulando as condições de operação [10]. Os principais elastômeros utilizados nos estatores BCP são NBR, HNBR e Fluorelastômero. Dos três materiais, o elastômero nitrílico é a alternativa de maior uso para aplicações em BCP. O uso dos fluorelastômeros é bastante limitado devido o material apresentar baixo desempenho mecânico, difícil processamento e alto custo.

Dentre os materiais poliméricos, os elastômeros se distinguem pela sua característica única de permitir grande alongamento, seguido instantaneamente de quase completa retração, especialmente quando estes possuem cadeias reticuladas. Este fenômeno foi observado na borracha natural e passou a ser conhecido como

elasticidade [12].

Os elastômeros, também conhecidos como borrachas, são macromoléculas poliméricas possuindo grande mobilidade e movimento quando submetidos à ação de uma força ou deformação [13]. Estes materiais possuem características próprias únicas, como a elasticidade, que é a capacidade que certas estruturas químicas possuem de sofrer grandes deformações mesmo quando submetidas a baixas tensões, que quando removidas, retornam quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível. Após sofrerem baixo grau de reticulação, as cadeias poliméricas ficam imobilizadas e impedidas de escoar, o que diminui a deformação permanente, conferindo as características elastoméricas acentuadas ao material. A reação de reticulação das cadeias promovida pelo enxofre recebeu o nome de vulcanização [13].

Quando a borracha é estirada, sem sofrer ruptura, o material se deforma e esquenta. Quando cessa a ação da força, o material retorna a situação inicial e esfria. Esse comportamento termomecânico é explicado pela ocorrência de dois efeitos: o efeito Joule, entrópico, e o efeito Histerese, friccional. O efeito Joule é a mudança da condição desordenada das macromoléculas, devido às vibrações térmicas, para a condição de ordem parcial por estiramento, com perda de energia sob a forma de calor. O efeito histerese é a perda de energia mecânica sob a forma de calor, causada pelo atrito entre as macromoléculas ao serem estiradas e após, sofrerem retração espontânea. Assim, diferentemente de outros materiais, como por exemplo, o aço, a borracha revela um comportamento único: ao ser estirada esquenta; ao retrair, esfria [12].

Os elastômeros têm performance elástica limitada quando aplicados sob uma grande faixa de temperatura. Baixas temperaturas aumentam a rigidez dos mesmos, sendo que, abaixo de sua temperatura de transição vítrea, o material perde completamente a capacidade de deformar-se e perde sua elasticidade, torna-se frágil e quebradiço.

Os materiais elastoméricos apresentam uma ampla faixa de propriedades, dependendo da formulação do composto e não somente do tipo de elastômero utilizado. Propriedades essenciais, tais como dureza e alongamento, resistência à ruptura, resiliência e rigidez são obtidas através da utilização de aditivos como cargas de reforço, plastificantes e agentes de cura.

2.2.1 Elastômeros Nitrílicos

A primeira referência à borracha nitrílica foi no ano de 1931 num documento de patente francês descrevendo a polimerização de butadieno e acrilonitrila para obtenção da mesma [14]. A borracha nitrílica pertence à classe das borrachas especiais resistentes a óleo sendo um copolímero de butadieno e acrilonitrila, obtida por um processo em emulsão, podendo ser realizado a quente ou a frio [15].

A produção de NBR em escala industrial iniciou em 1934 em Leverkusen Alemanha [16] tendo o primeiro tipo de NBR o nome de Buna N e, mais tarde, Perbunan N. Os diferentes graus (ou tipos) de NBR distinguem-se pelo teor de acrilonitrila (ACN) o qual varia em geral de 18 a 51 % e pela viscosidade [14-18]. Na produção de NBR muitos parâmetros podem ser variados originando uma grande diversidade de tipos comerciais de borracha. Alguns desses parâmetros são [16]:

- ✓ Teor em acrilonitrila que influencia diretamente na resistência ao óleo e à gasolina, bem como a flexibilidade a baixa temperatura;
- ✓ Modificador da cadeia que causa diferenças na viscosidade Mooney e no processamento;
- ✓ Estabilizador que origina diferenças na cor e na estabilidade durante a armazenagem.

A borracha nitrílica (NBR) oferece um bom balanço entre resistência à baixa temperatura (entre -10°C e -50°C), à óleo, e à solventes, resistência essa que é função do teor de acrilonitrila. Estas características combinadas com uma boa resistência a alta temperatura e à abrasão, tornam a borracha de NBR adequada para uma grande variedade de aplicações. Apresenta também boa resistência à fadiga dinâmica, baixa permeabilidade ao gás e a possibilidade de ser misturada com materiais polares como o PVC [17].

A borracha Nitrílica Hidrogenada (HNBR) é obtida pela reação de hidrogenação da NBR, deixando um baixo grau de insaturação no polímero – 0,8 a 6%. Durante a hidrogenação, as insaturações (ligações duplas carbono-carbono) são reduzidas, eliminando o problema de oxidação e gerando um elastômero com melhores propriedades químicas, e conseqüentemente, maior desempenho e qualidade. Desta forma, a HNBR passa a ter excelente resistência ao calor e à oxidação. Os graus com menos de 3,5% de insaturação são curados com peróxidos, enquanto os outros

podem ser vulcanizados também com enxofre. As principais propriedades da HNBR são: a resistência a óleos, resistência ao calor até 150 °C e resistência ao ozônio. Da mesma forma que a borracha nitrílica convencional, a resistência aos hidrocarbonetos das nitrílicas hidrogenadas depende do conteúdo de acrilonitrila presente no copolímero [16].

2.2.2 Propriedades dos Vulcanizados de NBR

A resistência ao óleo é a propriedade mais importante da borracha nitrílica. A grande maioria das propriedades dos vulcanizados de NBR depende do teor em ACN e do tipo e quantidade de plastificante usado na formulação. Uma maior resistência ao óleo, à benzina ou a qualquer outro líquido, traduz-se num menor aumento de volume (menor inchamento) dos corpos-de-prova de NBR quando mergulhados nos líquidos referidos. O aumento de volume ou inchamento da borracha de NBR é maior quanto maior for o conteúdo aromático do óleo ou do combustível no qual o vulcanizado de NBR é mergulhado. Deve-se considerar que a maioria dos plastificantes usados para melhorar a resistência a baixa temperatura é extraível, o que pode influenciar no inchamento, o qual depende também da densidade de reticulação do vulcanizado [14-18].

A borracha de NBR combinada com cargas reforçantes, negro de fumo ou sílica, permite a obtenção de vulcanizados com excelentes propriedades físicas, sendo que as propriedades mecânicas dependem da temperatura de vulcanização [16]. A resistência à deformação por compressão depende principalmente do conteúdo em ACN do tipo de NBR usado e do sistema de vulcanização escolhido, conseguindo-se obter excelentes valores para esta propriedade [14-18]. Quanto maior for a resistência à deformação por compressão, menor será, obviamente, o valor obtido nos ensaios de DPC.

A resistência à abrasão dos vulcanizados de NBR formulados com cargas reforçantes é cerca de 30% superior à de vulcanizados comparáveis de NR e cerca de 15% superior à de vulcanizados comparáveis baseados em SBR [16]. Por outro lado a dureza dos vulcanizados de NBR com baixo e médio teor em ACN, mantém-se constante num largo intervalo de temperatura (70 °C a 130 °C) enquanto a tensão de ruptura diminui significativamente com o aumento da temperatura [17]. Embora seja superior à da borracha natural (NR) a borracha nitrílica tem uma fraca resistência ao ozônio, ao envelhecimento e à intempérie.

2.3 Materiais Compósitos

Compósitos são materiais multifásicos que possuem propriedades diferenciadas com relação a cada uma das fases de forma isolada. As fases deste material devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Muitos materiais compósitos são formados por duas fases; sendo uma a matriz, que é contínua e envolve a segunda fase dita dispersa. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes. O reforço adicionado à matriz muda suas características como: aumento da resistência mecânica, diminuição da fragilidade, proteção contra degradação, aumento da condutividade térmica e diminuição de custos [19-23].

As propriedades mecânicas de um compósito (fibra e matriz) dependem da concentração e orientação das fibras, distribuição das fases de fração volumétrica (razão entre o volume ocupado por uma fase e o volume total do compósito), geometria (forma e tamanho) [24-26], além da adesão entre matriz e fibra [27]. O comportamento mecânico do compósito reflete a interação entre as várias fases, e se não houver ligação entre os dois componentes, seja química ou física, a resposta do material, para pequenas deformações, será como se a matriz tivesse descontinuidades em tamanhos idênticos às dimensões do reforço. Se houver adesão entre as duas fases, o reforço irá compartilhar a tensão e, fazendo isso, agirá como um agente de reforço [28]. Se a interface entre os componentes é muito rígida por causa da forte interação, existe uma possibilidade de aumento de deterioração de algumas propriedades que requerem alguma flexibilidade da interface, a fim de dissipar o excesso de energia, como a tenacidade à fratura.

No caso de fraca adesão entre os componentes de um compósito, o processo de fratura destaca as fibras da matriz, enquanto para forte adesão há um menor arrancamento da fibra. Certas propriedades, como a resistência ao impacto, são favorecidas por uma baixa adesão interfacial, uma vez que o processo de arrancamento da fibra pode absorver certa quantidade de energia. Outras propriedades, como resistência transversal do compósito, melhoram com uma melhor adesão interfacial [29].

Segundo Levy Neto [11] os compósitos poliméricos podem ser divididos em naturais e sintéticos. Os diferentes tipos de compósitos apresentam características bem diversas entre si, e os seus usos, em diferentes aplicações, dependem de

fatores, tais como desempenho estrutural, preço e disponibilidade de matérias-primas, meios de fabricação, entre outros. Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, fibras picadas e na forma de partículas. As fibras ou filamentos são o elemento de reforço que suportam o carregamento mecânico [30].

As fibras se constituem em um meio efetivo de reforço porque apresentam menor número de defeitos que em sua forma mássica. À medida que se tornam mais finos, os materiais tendem a apresentar defeitos menores que possam induzir à falhas e, dessa forma, a resistência tende a se aproximar da resistência teórica do material, representada pela resistência coesiva das camadas adjacentes de átomos [31]. As fibras, de uma maneira geral, podem ser divididas em sintéticas (rayom, aramidas, vidro, etc.) e naturais (juta, fibra de coco, sisal, bambu, etc.).

2.4 Fibra Aramida

A fibra aramida é uma fibra sintética encontrada sob diversas formas e com diferentes seções transversais. Sua designação decorre da junção de ambos termos da sua denominação de poliamida aromática, que expressa sua composição química. A definição fibra de Aramida dada pela “Federal Trade Commission” (EUA) é que esta é uma fibra manufaturada cuja substância componente é formada por uma longa cadeia de poliamida sintética, com pelo menos 85% de ligações amida (-CO-NH-) ligadas diretamente a dois anéis aromáticos.

As Poliamidas aromáticas foram introduzidas pela primeira vez em aplicações comerciais no início dos anos 1960, com uma meta-aramida produzida pela DuPont com o nome “Nomex”. Esta caracteriza-se pela sua excelente resistência ao calor, uma vez que não derrete, nem inflama em níveis normais de oxigênio. É amplamente utilizada na produção de vestuário protetor, filtragem de ar, isolamento térmico e elétrico, bem como um substituto do amianto. As Para-Aramidas são utilizadas em muitas aplicações “*High-Tech*”, como aplicações aeroespaciais, militares, de balística, em armaduras corporais e em coletes à prova de bala.

Com base em pesquisas anteriores da Bayer e da Monsanto, uma para-aramida com muito maior tenacidade e módulo elástico também foi desenvolvida na década de 1960 e 1970 pela DuPont e pela Akzo Nobel, beneficiando ambas dos seus conhecimentos de processamento de poliéster, Nylon e Rayon. A DuPont foi a

primeira a introduzir uma para-aramida com o nome Kevlar no mercado em 1973. Uma fibra semelhante chamada Twaron com aproximadamente a mesma estrutura química foi introduzida pela Akzo em 1978. A Twaron é atualmente detida pela empresa Teijin [32].

As fibras de aramida são fornecidas em diversas formas físicas, tais como fios, segmentos curtos, polpa, tecidos e não tecidos, como mostrado nas Figuras 4, e a principal diferença entre elas é a forma física que visa sua finalidade ou aplicação.

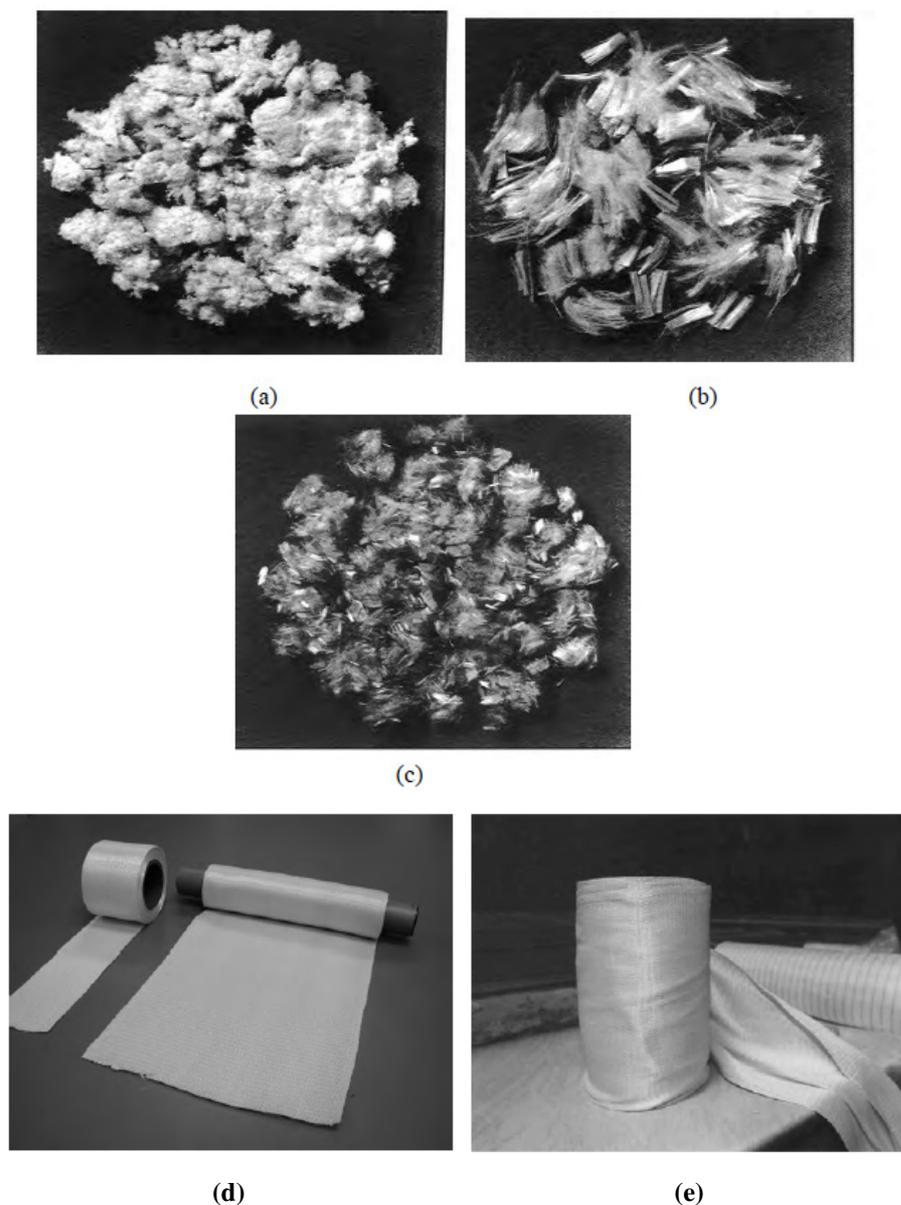


Figura 4: Formas físicas da fibra aramida comercializadas: (a) polpa, (b) segmentos e (c) flocos (d) (e) tecidos [32].

Os tecidos são utilizados principalmente na confecção de vestimentas

resistentes a impactos e ao fogo. São também empregados na laminação de estruturas como raquetes, capacetes e pranchas de windsurf, A fibra de aramida na forma de polpa é usada para melhorar o desempenho de elastômeros e resinas, principalmente quando resistências a altas temperaturas são requisitadas. Os segmentos de fibra, obtidos do corte de filamentos mais longos, com comprimento de pelo menos 6 mm, são utilizados na formação de fios torcidos de alta resistência ao desgaste ou na fabricação de feltros e não tecidos, com o intuito de criar elementos de isolamento acústico ou de amortecimento de vibrações. Já a aramida na forma de floco apresenta um comprimento inferior ao da forma de grampo em torno de 1 mm. É utilizada para aumento da resistência sem afetar significativamente a viscosidade do sistema [32].

De acordo com SALAVERRÍA e colab. [33], as fibras de aramida apresentam resistência à tração em torno de 3.150 MPa, módulo elástico de 125.000 MPa e nenhuma resistência à compressão. Tipicamente, a aramida é usada como reforço de pneus e de artigos mecânicos em borracha. Os raios UV solares degradam e decompõe a aramida, logo raramente é utilizado no exterior sem que tenha proteção contra a luz solar.

Rhenogran® P91-40/NBR e Rhenogran® P95-50/HNBR são produtos de uma série de pré-dispersos da Rhein Chemie. Nestes *masterbatches* a polpa da fibra curta aramida Twaron® foi incorporada à matriz elastomérica (NBR e HNBR) com o objetivo de melhorar a mistura e a qualidade da dispersão da fibra no composto elastomérico. Twaron®, conforme mencionado anteriormente, é uma fibra sintética feita a partir de poliamidas aromáticas de alta cristalinidade. Em Rhenogran® P91 e P95 todas as bobinas de fibras estão completamente abertas e, dessa forma, podem ficar homogeneamente dispersas no composto. Podem ser utilizados em vários sistemas de vulcanização como enxofre, peróxido e outros [8].

A aramida (poli(p-fenileno tereftalamida)) é obtida pela polimerização de dois monômeros, o p-fenileno diamina e o dicloreto de tereftaloilo, conforme representado na Figura 5. O processo de fabricação dos pré-dispersos consiste nas seguintes etapas:

- 1) A fibra aramida é obtida a partir de uma solução de ácido sulfúrico com obtenção de fios longos trefilados, conforme estrutura microscópica da fibra mostrada na Figura 6;

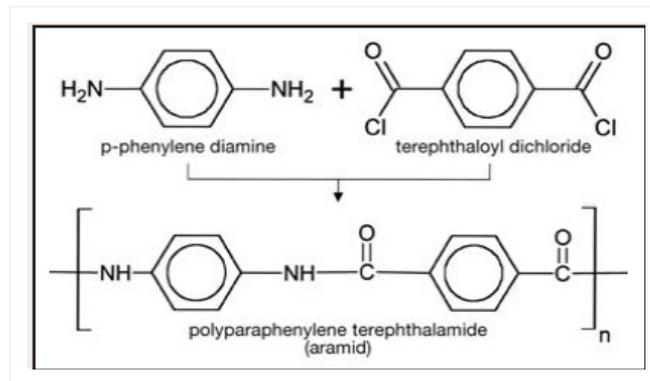


Figura 5: Representação química da obtenção da fibra aramida [8]

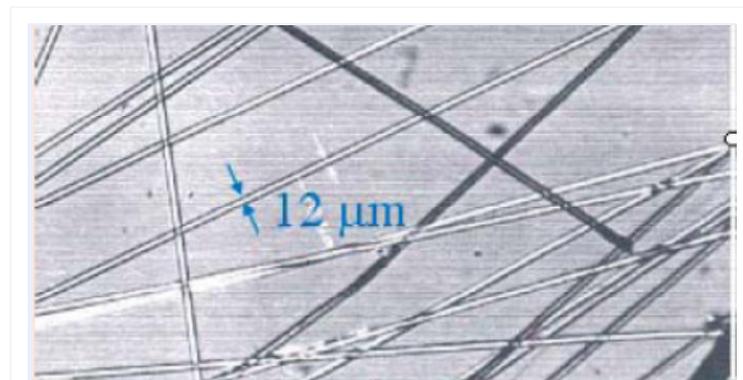


Figura 6: Estrutura microscópica da fibra aramida [8]

2) A partir destas fibras contínuas, as fibras curtas são obtidas cortando-as para o comprimento necessário (fibras picadas ou grampo);

3) A polpa da fibra é então produzida a partir das fibras curtas (picadas) por meio de um processamento mecânico especial. A Figura 7 mostra a estrutura microscópica da polpa da fibra e na Figura 8 é apresentada a fibra aramida dispersa no elastômero [8]. A Tabela 1 mostra as propriedades estruturais das fibras aramidas dispersas no elastômero.

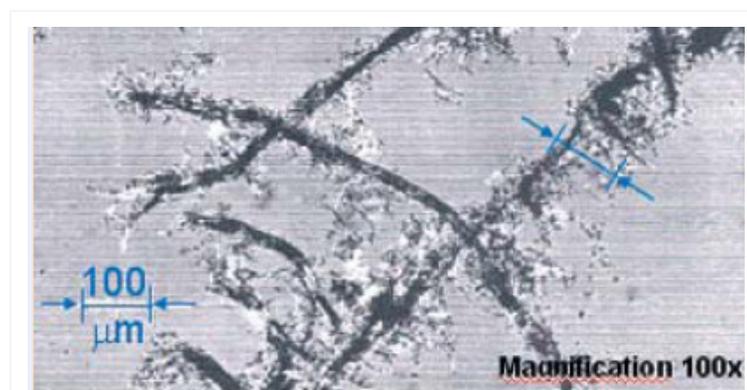


Figura 7: Estrutura microscópica da polpa da fibra aramida [8]



Figura 8: Fibra aramida dispersa no elastômero – Rhenogran® P91-40/NBR [8].

Tabela 1. Propriedades estruturais da fibra aramida

Parâmetro	Valores médios
Comprimento da Fibra	1 a 2 mm
Diâmetro (centro/fibrila)	10 μm /100 μm
Área Superficial Específica	Aprox. 14 m^2/g

2.5 Elastômeros reforçados com fibras

Poucos trabalhos têm reportado o uso ou incorporação de fibras curtas em elastômeros com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas em peças como mangueiras e correias [34-39]. O uso de fibras curtas em compostos elastoméricos depende de vários fatores, como, relação de aspecto estrutural e orientação das fibras, forte interação interfacial entre as fibras e a matriz polimérica, dispersão adequada e equilíbrio entre capacidade de processamento, rigidez e flexibilidade [34]. O reforço mecânico obtido em compostos fabricados em escala laboratorial, nem sempre é observado ou reproduzido em sistemas de produção convencionais [40].

Em uma tentativa para aumento da resiliência e redução da perda de energia em pneus, fibras de vidro e de carbono e areia, foram estudados como possíveis reforços em bandas de rodagem de borracha natural e sintética contendo negro de fumo ou sílica como cargas. Foi verificado que a areia é um promotor de resiliência eficaz, particularmente no caso da matriz de borracha natural com negro de fumo ou sílica, e os três materiais de reforço aumentaram tanto o módulo quanto a dureza Shore A do composto. O coeficiente de atrito em pavimento seco e a resistência ao

desgaste foram melhorados com a adição dos reforços considerados [41].

Pesquisas em compósitos de borracha têm buscado entender a relação química e física que afeta a tração, resistência ao desgaste e resistência a rolamento em pneus [42]. Em estudo, no qual parte do negro de fumo foi substituído por fibras aramidas curtas, a maior fonte de dissipação de calor em composto de borracha, revelou haver baixa histerese quando usado em pneus de caminhão, no entanto o efeito direto da fibra de aramida nas propriedades viscoelásticas desses compostos sem a redução do negro de fumo, não foi avaliado. Neste estudo, foram comparadas as fibras Twaron®, Conex® e Technora® e foi concluído que baixos níveis da fibra curta permitem modificações nos compostos que melhoram as propriedades de fadiga durante a flexão, resistência à abrasão, histerese e desenvolvimento de calor [43].

As propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de um composto típico de banda de rodagem de pneu, reforçado com fibra aramida curta, foram investigados por Kashani [44], a fim de verificar o efeito da adição das fibras sobre o desempenho dos pneus, nos ensaios de resistência ao rolamento e tração. O processamento da borracha, incluindo mistura e extrusão, foi realizado em escala industrial. A orientação das fibras, resultante do processo de extrusão, foi avaliada quantitativa e qualitativamente utilizando anisotropia mecânica no inchamento e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. O ensaio de tração unidirecional revelou maior módulo, mas a tensão de ruptura e o alongamento diminuíram levemente para os compósitos alongados na direção longitudinal e transversal (orientação) quando comparado com o composto de referência isotrópico sem adição da fibra aramida. As análises termo-mecânicas e dinâmicas mostraram que valores relativos do módulo de perda para os compósitos longitudinal e transversal e os compostos de referência dependem do estado de polímero no estado vítreo ou borrachoso. Portanto, um alto fator de perda ($\tan \delta$) em mais baixas temperaturas e um baixo fator de perda em altas temperaturas revela uma melhoria equilibrada na resistência ao rolamento e na tração de bandas de rodagem, como resultado da adição da fibra. O desenvolvimento de calor e os ensaios de abrasão mostraram que a adição de fibra não prejudica outras propriedades nas bandas de rodagem dos pneus. A Figura 9 mostra as micrografias de MEV da superfície de fratura do composto típico de banda de rodagem reforçado com fibra aramida. As imagens revelaram que houve orientação das fibras no sentido longitudinal e o arrancamento da fibra na superfície

da fratura ou falha do compósito. Este mecanismo de falha foi atribuído a maior resistência das fibras de aramida em comparação com a força de ligação entre a borracha e as fibras revestidas [44].

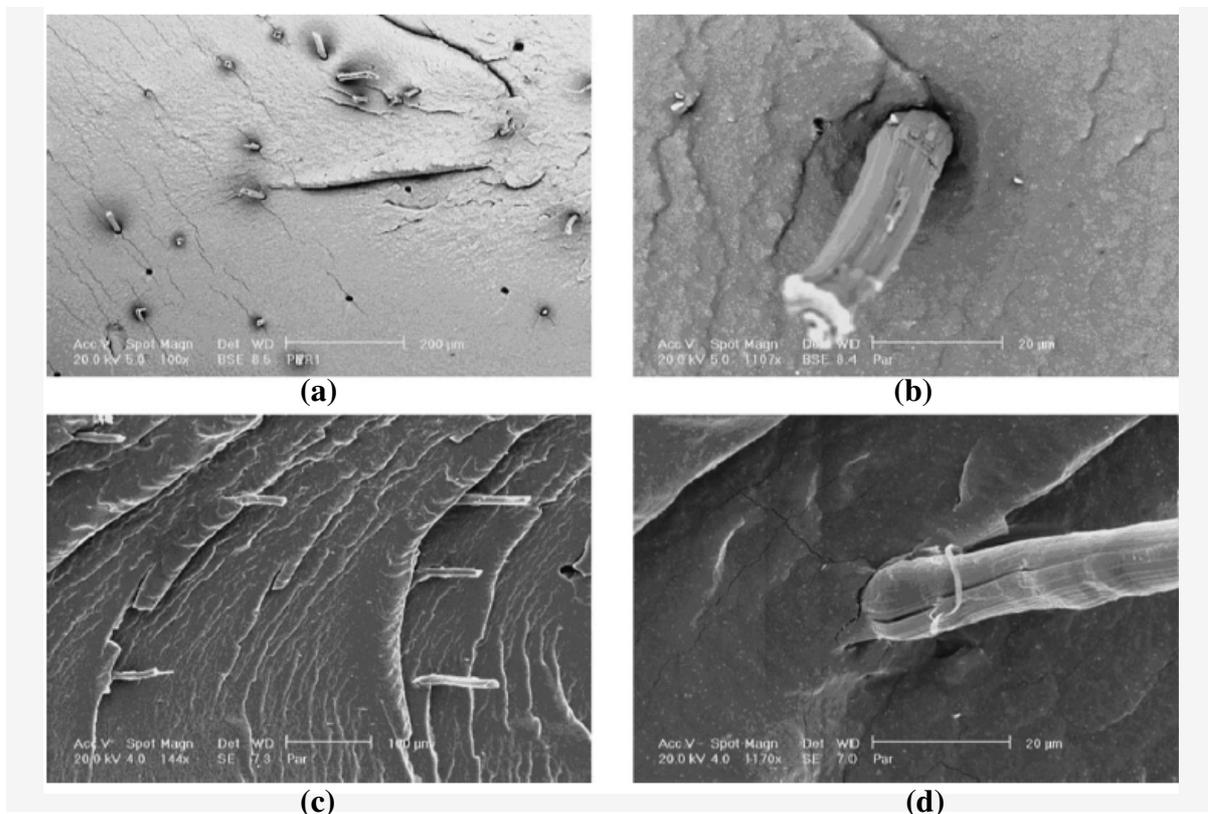


Figura 9: Micrografias de MEV das secções transversais do composto reforçado com fibra aramida na direção longitudinal (a,b) e direção transversal (c,d) com ampliação de 100x e 1000x respectivamente [44].

Em outros trabalhos, fibras curtas de Nylon foram empregadas em diferentes matrizes elastoméricas, como borracha natural (NR), acrilonitrila-butadieno (NBR) e estireno-butadieno (SBR) [45-47]. Foi mostrado que o módulo, a resistência ao rasgamento e a resistência à abrasão aumentam com a adição da fibra curta, enquanto que o desenvolvimento de calor diminui. O alongamento na ruptura na direção uniaxial diminui em todos os casos, o que tem sido considerado uma indicação de que a fibra está aderida na matriz de borracha [35-48]. Também o grau de inchamento do extrudado diminui significativamente com a adição de fibras [49], o qual pode ser usado como uma medida confiável da adesão entre a matriz elastomérica e as fibras curtas [50]. No entanto, o aumento da resistência à tração depende da matriz elastomérica e da quantidade de fibras utilizada, sendo que para

a borracha natural, verificou-se que a resistência à tração aumenta com o teor de fibras de Nylon [45]. Uma diminuição da resistência à tração para baixas concentrações de fibra aramida (aproximadamente 5% em peso) foi observada em compostos de SBR, cujo comportamento foi atribuído à diluição das partículas de carga de reforço usada nos compósitos [34,51].

Além das fibras sintéticas, outras fibras naturais, como celulose, vidro, carbono, coco, sisal e bambu têm sido empregadas em compostos de NR, SBR utilizados em pneus [52-59]. O reforço mecânico da borracha observado com as fibras sintéticas também foi observado nos compósitos com fibras naturais, porém para promover uma melhor adesão fibra-matriz, faz-se necessário o uso de modificadores de superfície. Compósitos de borracha natural reforçados com fibra de bambu incorporada em diferentes concentrações foram estudados com e sem agente de adesão. A adesão entre a fibra de bambu e a borracha natural foi superior com o uso do agente de adesão, conforme visto na superfície de fratura à tração dos compósitos analisada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 10). O agente de adesão também acelerou a velocidade de cura e melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos. [39]

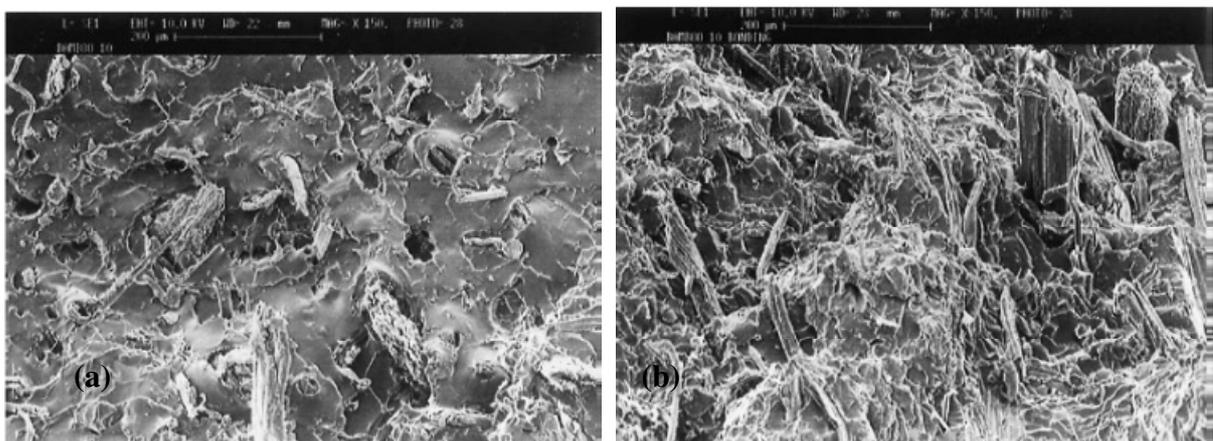


Figura 10: Micrografias de compósitos de borracha natural reforçados com fibra de bambu com 10 phr de fibra sem (a) agente de adesão e com (b) [39].

Em estudo comparativo, fibras curtas de vidro, aramida e celulose foram adicionadas aos elastômeros NR, SBR e EPDM, e melhores resultados nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e módulo, dureza, resistência ao rasgo e a abrasão foram obtidos para altas concentrações de fibras aramidadas (10% e

20%). No entanto, a elasticidade destes compostos, especialmente daqueles carregados com fibra aramida, diminuiu. Este comportamento levou à redução da resiliência e elevação da deformação permanente à compressão destes compósitos [60]. O mesmo estudo mostra que elevadas concentrações de fibras curtas, especialmente aramida, diminuem o tempo de segurança e o tempo de cura, devido à maior taxa de cura do composto na presença de fibras. O grau de orientação das fibras tem um efeito importante sobre as propriedades dos compósitos, com maior ganho em compósitos contendo fibras orientadas longitudinalmente quando existe ligação interfacial apropriada entre a fibra e a matriz elastomérica (62,63).

Análises dinâmico-mecânicas de fibras curtas incorporadas em elastômeros mostraram que tanto o módulo de armazenamento quanto o módulo de perda dos compósitos são superiores aos compostos não carregados, e este efeito é mais pronunciado na direção da orientação das fibras [48,52,55,63,64]. Entretanto, a extensão do aumento destes módulos e seus valores relativos, como fator de perda ($\tan \delta$), dependem do tipo e força de ligação entre a fibra e a borracha. Foi mostrado que a fraca ligação interfacial no compósito tende a aumentar o pico do fator de perda, enquanto que a forte adesão da fibra na matriz diminui este fator [54,64,65].

Shirazi e Noordermeer investigaram o efeito da incorporação de fibras aramidadas nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compostos à base de NR e EPDM. As fibras aramidadas foram submetidas a dois diferentes tipos de tratamentos superficiais, acabamento padrão (Stf) e resorcinol-formaldeído látex (RFL) – revestimento que resulta em diferentes interfaces matriz-fibra. Com relação ao revestimento da fibra e ao sistema de cura, à base de peróxido ou enxofre, diferentes mecanismos de reforço foram observados, onde a combinação do EPDM curado com peróxido e sistema RFL de tratamento da fibra de aramida foi o único caso onde apareceram sinais claros de adesão química, conforme pode-se observar no gráfico de tensão versus deformação (Figura 11). Em todas as outras combinações estudadas houve somente interação mecânica das fibras com as matrizes, devido à flexão/deformação das fibras e rugosidade da superfície devido ao revestimento RFL [66].

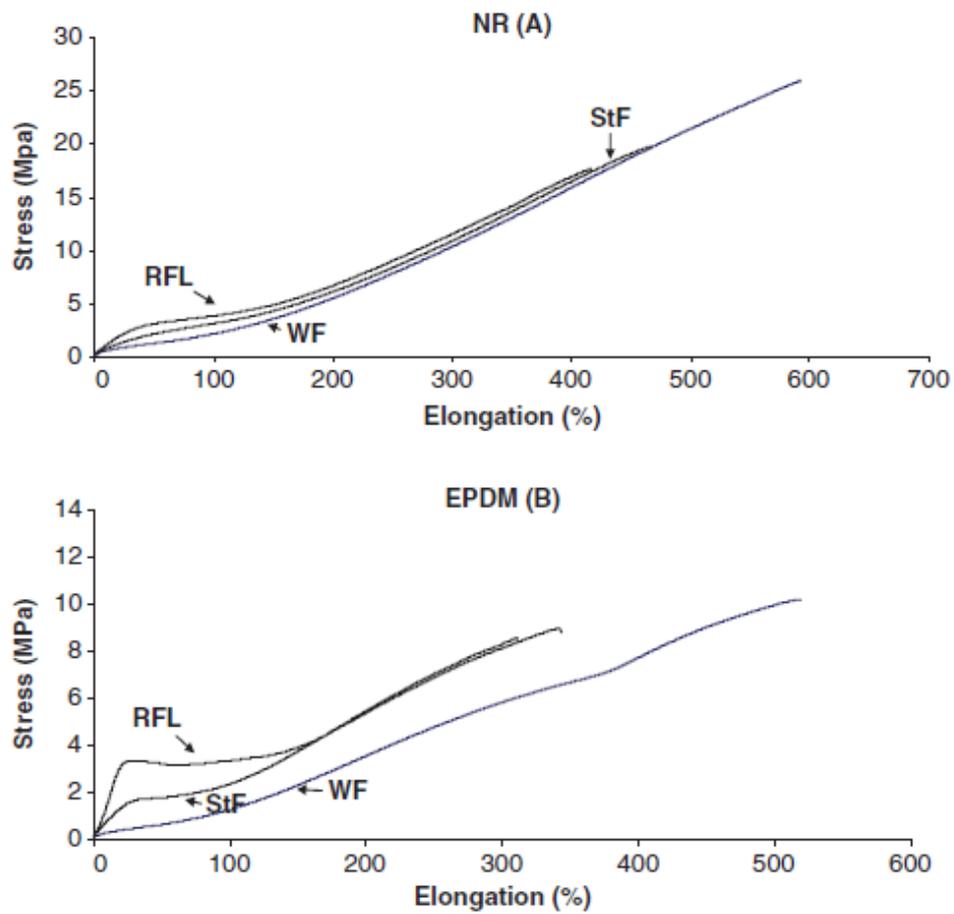


Figura 11: Tensão x deformação de compostos de NR com enxofre (A) e EPDM com peróxido (B) com 5 phr de fibra aramida, na direção longitudinal da orientação da fibra (WF: sem fibra; Stf: acabamento padrão; RFL: resorcinol-formaldeído látex) [66].

3 OBJETIVO

O objetivo geral deste estudo foi melhorar a performance de compostos de borracha Nitrílica e Nitrílica Hidrogenada em Bombas de Cavidade Progressiva, utilizadas no levantamento artificial de petróleo.

Os objetivos específicos do trabalho foram aliar a resistência química à óleos e fluidos agressivos da borracha Nitrílica à resistência mecânica e rigidez conferida pela fibra aramida curta ao composto, bem como avaliar o efeito do tipo de processamento na qualidade da dispersão da fibra na matriz elastomérica.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Neste estudo foram escolhidos elastômeros nitrílicos com alto teor de ACN, por se tratarem dos tipos normalmente utilizados nos compostos para fabricação de estatores de BCPs. Borracha nitrílica (NBR) contendo 45% de ACN, fornecida pela Nitriflex S.A e Borracha nitrílica hidrogenada com 43% da ACN, fornecida pela Lanxess. *Masterbatch* de NBR com 40% da fibra aromática curta (Rhenogran® P91-40/NBR e *Masterbatch* de HNBR com 50% da fibra aromática curta (Rhenogran® P95-50/HNBR), fornecidos pela Rhein Chemie-Lanxess. Os demais ingredientes utilizados nos compostos de NBR e HNBR (Vide Tabelas 1 e 2) foram adquiridos no mercado e pela empresa Weatherford.

4.2 Equipamentos

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e dispositivos:

Misturador interno Banbury (Copé);

Misturador aberto cilindro (Babbini);

Prensa Hidráulica (FKL);

Reômetro de cavidade oscilante MDR (TechPro);

Microscópio Eletrônico Varredura (MEV) (JEOL Modelo JSM-6060) (UFRGS/LAPOL);

Analizador Termogravimétrico (TGA) (Q500 da TA Instruments) - (UFRGS/LAPOL);

Analizador Dinâmico-Mecânico (DMA) (Modelo 2050 da TA Instruments) - (UFRGS/LAPOL);

Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) (Modelo 2010 da TA Instruments) - (UFRGS/LAPOL);

Durômetro (Parabor);

Estufa de ar circulante (Quimis);

Dispositivo para teste de deformação permanente (Weatherford);

Dinamômetro (Comten);

Abrasímetro (Heckert);

Vazadores de corpos-de-prova de borracha padrão ASTM (Weatherford).

4.3 Preparação dos compostos elastoméricos

As Tabelas 2 e 3 mostram a composição das formulações elastoméricas sendo as NBR e HNBR as formulações dos compostos de referência atualmente utilizados na fabricação de estatores para bombas de cavidade progressiva.

Tabela 2. Formulações utilizadas na preparação dos compostos em NBR

Ingredientes	Quantidades (phr)			
	Referência	5P91	10P91	5P91
	(NBR)	MA	MA	MF
NBR (45% de ACN)	100	100	100	100
Negro de Fumo	60	50	40	50
Ativadores	6	6	6	6
Auxiliar de processo, antioxidante e antiozonante	5,2	5,2	5,2	5,2
Plastificante	10	10	10	10
Aceleradores	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre	1	1	1	1
Rhenogran® P91-40/NBR	-	10	20	10
Total	183,7	183,7	183,7	183,7

Tabela 3. Formulações utilizadas na preparação dos compostos em HNBR

Ingredientes	Quantidades (phr)			
	Referência	5P95	10P95	5P95
	(HNBR)	MA	MA	MF
HNBR (43% ACN)	100	100	100	100
Negro de Fumo	55	46,8	38,6	46,8
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Auxiliar de processo, antioxidante e antiozonante	13,5	13,5	13,5	13,5
Plastificante	10	10	10	10
Agentes de Cura (Cura Peroxídica)	8	8	8	8
Rhenogran® P95-50/HNBR	-	8,2	16,4	8,2
Total	191,5	191,5	191,5	191,5

MA: Misturador Aberto; MF: Misturador Fechado

P91 e P95 → // P91 = Pré-disperso de NBR // P95 = Pré-disperso de HNBR

Foram preparados quatro compostos sendo dois para cada tipo de elastômero (NBR e HNBR), com 2% e 4% de fibra aramida (FA) dos pré-dispersos Rhenogran® P91-40/NBR e Rhenogran® P95-50/HNBR, identificados como 5P91, 10P91, 5P95 e 10P95, respectivamente. Os compostos foram preparados em misturador aberto de

dois rolos segundo formulações padrão, especificadas e em condições usualmente empregadas na preparação de compostos de borracha. Foram também produzidos compostos de NBR e HNBR com 2% de FA em misturador fechado tipo Banbury. Os compostos foram laminados em cilindro após o processamento da mistura.

4.4 Obtenção dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova utilizados para os ensaios foram obtidos a partir de placas dos compostos vulcanizados a 170°C durante 30 min em prensa hidráulica sob 200 kgf/cm² de pressão.

4.5 Caracterização dos Compostos Elastoméricos

4.5.1 Características de cura

Para determinar as características de vulcanização, as medidas foram realizadas em um reômetro de cavidade oscilante, equipamento MDR, modelo Rheotech MD+ da marca TechPro, de acordo com a norma ASTM D 2084 [67]. Os parâmetros de cura, tais como, torque mínimo e máximo, tempo de segurança (t_{s2}), e tempo ótimo de cura (t_{90}) foram avaliados. Os ensaios foram realizados sob uma temperatura de 170°C por 10 min.

4.5.2 Caracterização Morfológica

A morfologia dos compostos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura, as amostras foram obtidas por fratura criogênica e após recobrimento com ouro. A voltagem de operação foi de 10 kV. As imagens obtidas foram analisadas com o auxílio de um software analisador de imagem (Image Tool) com o objetivo de avaliar a distribuição e a adesão das fibras na matriz elastomérica.

4.5.3 Caracterização Térmica

A estabilidade térmica dos compostos elastoméricos foi avaliada através de termogravimetria de 23°C a 1000°C sob taxa de aquecimento de 20°C/min e atmosfera de N₂. Acima de 550°C utilizou-se atmosfera de oxigênio para combustão completa do negro-de-fumo. A temperatura de decomposição máxima e as perdas mássicas correspondentes foram determinadas.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DSC no intervalo

de temperatura de -100°C à 100°C , sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de nitrogênio.

4.5.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [68]. Para avaliar comparativamente a dispersão da fibra aramida nos compostos, preparados em misturador aberto e fechado e o reforço no sentido da orientação das fibras nos compostos de NBR e HNBR, foi realizado ensaio de tensão-deformação por DMA utilizando rampa de força de zero a 18N a 2 N/min.

Devido ao maior interesse da indústria nas borrachas nitrílicas, pois proporcionam o melhor custo-benefício, somente os compostos de NBR, com e sem a fibra aramida, foram avaliados quanto aos módulos de perda e de armazenamento e valor $\text{Tan } \delta$ em uma varredura de deformação de 0 a 4%, frequência de 20 Hz e temperatura de 30°C . O módulo de relaxação de tensão também foi determinado para estes compostos através de varredura no tempo de 0 a 2 h, com deformação de 5,5% e temperatura de 100°C .

4.5.5 Ensaios Físico-Mecânicos

O ensaio de dureza Shore A foi realizado conforme norma ASTM D2240 [69] com auxílio de durômetro analógico da marca Parabor.

As propriedades de tensão-deformação foram determinadas através de testes realizados à temperatura ambiente em dinamômetro utilizando célula de carga de 5000N e velocidade de afastamento das garras de 500 mm/min. Foram analisados 3 corpos-de-prova para cada amostra e foram avaliadas as propriedades de tensão de ruptura, alongamento, módulo a 100% e resistência ao rasgo. Os ensaios foram feitos conforme normas ASTM D412 [70] e ASTM D624 [71] (corpo-de-prova rasgo tipo Trouser). O resultado reportado é o valor médio das amostras testadas.

Figura 12 mostra o dispositivo utilizado no ensaio de deformação permanente sob compressão, realizado de acordo com a norma ASTM D395 [72]. A temperatura utilizada nos ensaios foi de 100°C para NBR e 150°C para HNBR e o tempo de deformação foi de 70 horas.

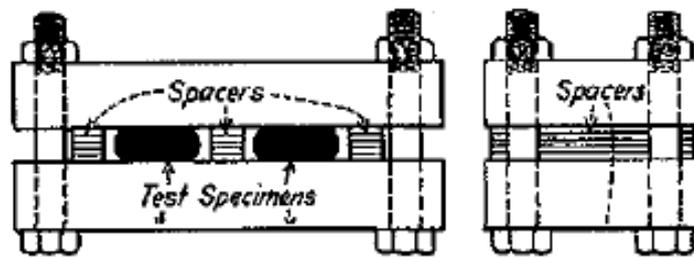


Figura 12. Desenho esquemático do dispositivo utilizado para o ensaio de deformação permanente sob compressão.

O ensaio de resistência à abrasão dos compostos foi realizado de acordo com a norma DIN ISO 4649 [73] utilizando borracha padrão da marca Bann Química. A abrasão mede a capacidade de resistência dada de uma composição de borracha ao ser submetida ao desgaste pelo contato com uma superfície abrasiva. Geralmente é medida sob condições definidas de carga e velocidade e comparada com uma composição conhecida.

4.5.6 Ensaios de Resistência Química

Foram realizados testes de compatibilidade com os fluidos: água, óleo padrão IRM903, óleo padrão ASTM N°01 e Diesel. Os corpos-de-prova ficaram imersos durante 168 horas a 100°C. Foram medidas as variações percentuais nas propriedades de Tensão de Ruptura (TR), Alongamento (AR) e Volume antes e após a imersão dos corpos-de-prova. As variações de dureza foram expressas na unidade de dureza Shore A e os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D471 [74].

Os óleos ASTM e IRM são óleos de referência à base de petróleo e têm seu ponto de anilina próximo ao do óleo com o qual se espera que o vulcanizado entre em contato. O ponto de anilina de um óleo de petróleo caracteriza a ação de inchamento deste óleo na borracha vulcanizada. Em geral, quanto mais baixo for o ponto de anilina, mais severa será a ação de inchamento pelo óleo. Analisando em particular o aumento de volume da borracha de NBR, podemos referir que quanto maior for o conteúdo aromático do óleo ou do combustível, no qual o vulcanizado de NBR é mergulhado, maior será o inchamento (variação de volume) por ele sofrido.

Na Tabela 4 estão especificados os óleos que cobrem um intervalo de ponto de anilina comumente encontrado em óleos lubrificantes [75].

Tabela 4: Especificações e propriedades típicas dos óleos de referência ASTM e IRM [75].

Propriedades	Óleo ASTM nº 1	Óleo ASTM nº 5	IRM 902	IRM 903	Método ASTM
Específicas					
Ponto de Anilina, °C	124	115	93	70	D611
Grau API, 16°C			19,0-21,5	21,0-23,0	D287
Viscosidade (gravidade constante)			0,860-0,870	0,875-0,885	D2140
Ponto de chama COC, °C	243 min	243 min	240 min	163 min	D92
Naftênicos, Cn (%)			35 máx	40 máx	D2140
Parafínicos, Cp (%)			50 máx	45 máx	D2140
Típicas					
Ponto de Fluidez, °C		-15	-12	-31	D97
Cor ASTM		L1.0	L2.5	L0.5	D1500
Índice de Refração		1,4808	1,5105	1,5026	D1747
Absorbância UV, 260 nm			4.0	2.2	D2008
Aromáticos, C _A (%)		4	12	14	2140

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram objetos de estudo os compostos NBR e HNBR, cujas formulações de referência já são utilizadas atualmente na fabricação de estatores de bombas de cavidade progressiva. Para melhoria das propriedades foi avaliado o uso de fibra aramida curta na formulação desses compostos. Para se verificar a viabilidade de fabricação dos compósitos em escala industrial foram utilizados os dois métodos de processamento de compostos de borracha, misturador aberto e misturador fechado, uma vez que o método de fabricação é de extrema importância para análise da viabilidade econômica no desenvolvimento de um novo material.

Foram preparados compostos de NBR e HNBR contendo 2% e 4% de fibra de aramida (FA), sendo que o composto com 4% foi preparado somente em misturador aberto para referência. A fibra aramida na forma de *masterbatch* foi dispersa nos elastômeros em misturador aberto e fechado e os compostos de NBR e HNBR com e sem a adição da FA foram avaliados quanto às propriedades reométricas, físico-químicas, mecânicas e dinâmicas. Análise morfológica (MEV) e térmica (DSC e TGA) foram realizadas somente nos compostos NBR e HNBR contendo 2% da FA, preparados em misturador aberto, uma vez que os compostos com este teor de fibra aramida apresentaram melhores propriedades mecânicas.

5.1 Avaliação do comportamento reométrico dos compostos

As fibras aromáticas utilizadas nos compostos de NBR e HNBR provocaram alterações nas propriedades reológicas dos materiais, conforme pode ser observado nas curvas reométricas dos ensaios realizados a 170°C, cujos dados se encontram na Tabela 5.

O tempo de pré-cura (T_{s_2}) referente à vulcanização prematura, ou seja, a reticulação da composição durante o estágio de processamento foi superior ao observado para a amostra referência para todas as composições. Um maior T_{s_2} significa menor plasticidade da composição o que interfere na operação de moldagem do produto final. Um maior tempo de pré-cura indica maior tempo disponível para a moldagem do artefato antes do início da vulcanização, em uma dada temperatura. O tempo ótimo de cura (T_{90}) foi superior ao da amostra referência, indicando a necessidade de um tempo maior para a vulcanização de uma dada quantidade de ligações cruzadas que permita se alcançar valores de

propriedades dentro do nível desejado. O maior valor de T_{90} mostra que a fibra aromática tende a retardar o processo de cura, efeito este também confirmado pelo aumento do tempo de segurança ou parâmetro T_{s_2} . Este efeito foi observado tanto nos compostos curados com enxofre (NBR) quanto nos compostos curados com peróxidos (HNBR).

Tabela 5. Parâmetros reométricos dos compostos de NBR e HNBR

Parâmetros Reométricos	NBR			
	Referência	5P91 MA	10P91 MA	5P91 MF
MH (torque máx.), lb.in	5,16	4,02	3,19	3,59
ML (torque mín.), lb.in	0,96	0,79	0,59	0,80
T90, min	1,10	1,79	1,40	1,34
TD (Tan Delta)@MH	0,24	0,27	0,20	0,29
T_{s_2} , min	0,87	1,02	1,30	1,16
Parâmetros Reométricos	HNBR			
	Referência	5P95 MA	10P95 MA	5P95 MF
MH (torque máx.), lb.in	16	12,41	11,15	11,67
ML (torque mín.), lb.in	1,08	1,05	0,88	0,73
T90, min	5,14	9,00	7,64	6,68
TD (Tan Delta)@MH	0,27	0,22	0,22	0,22
T_{s_2} , min	0,74	0,96	1,13	0,83

MA: Misturador Aberto; MF: Misturador Fechado

O torque mínimo (M_L) relacionado com a viscosidade ou plasticidade da composição não vulcanizada e o torque máximo (M_H) relacionado com densidade de ligações cruzadas ou, indiretamente, com o estado de cura foram reduzidos pela presença da fibra curta na matriz elastomérica. A diferença entre os torques máximo e mínimo pode ser relacionada com o grau de cura do elastômero, nota-se que a diferença entre eles apresenta um valor menor do que os compostos de referência (NBR e HNBR), evidenciando uma melhor processabilidade e menor grau de cura.

O efeito da fibra aramida nas propriedades de cura dos compostos nitrílicos foi diferente do efeito relatado para compostos de NR, SBR e EPDM, para os quais os tempos de cura e de segurança diminuíram com o aumento do teor de fibra no composto [61,62].

Os compostos de NBR e HNBR com 2% de FA (5P91 e 5P95) preparados em misturador aberto ou misturador fechado apresentaram valores de torque máximo, T_{s_2} e T_{90} diferenciados, sendo mais evidente para os compostos em HNBR. Este

comportamento pode ser atribuído a melhor dispersão da fibra no composto quando preparado em misturador fechado.

De um modo geral, a fibra aramida melhorou o processamento dos compostos de NBR e HNBR, visto que, diminuiu a plasticidade dos mesmos com o aumento do T_{s2} e diminuição dos torques máximo e mínimo. A desvantagem deste efeito está na necessidade de um maior tempo de vulcanização (T_{90}) para atingir as propriedades em um nível desejado.

5.2 Propriedades Físico-mecânicas

A Tabela 6 contém os valores das propriedades físico-mecânicas dos compostos de NBR e HNBR, a partir dos quais se nota que a adição da fibra aramida nos compostos proporcionou de um modo geral, efeito significativo nas propriedades especialmente no módulo elástico 100%, em relação aos compostos de referência.

Tabela 6. Propriedades físico-mecânicas dos compostos de NBR e HNBR

Propriedades Físico-Mecânicas	NBR			
	Referência	5P91 MA	10P91 MA	5P91 MF
Dureza Shore A (ASTM D2240)	74	80	79	77
Módulo 100% (MPa) (ASTM D412)	3,8	10,7	13,9	9,4
Tensão de Ruptura (MPa) (ASTM D412)	21,5	15,3	13,9	15,5
Alongamento na Ruptura (%) (ASTM D412)	650	450	140	530
Rasgamento Trouser (kgf/cm) (ASTM D624)	19,4	31,1	40,8	31,6
Rasgamento a quente (150°C) (kgf/cm)	5,0	6,2	10,0	5,8
Abrasão (mm ³)	144	146	165	133
DPC (100°C; 70 h) (%) (ASTM D395)	36	39	53	47
Propriedades Físico-Mecânicas	HNBR			
	Referência	5P95 MA	10P95 MA	5P95 MF
Dureza Shore A (ASTM D2240)	74	80	81	79
Módulo 100% (MPa) (ASTM D412)	4,6	9,0	11,3	9,2
Tensão de Ruptura (MPa) (ASTM D412)	20,8	18,7	15,1	16,0
Alongamento na Ruptura (%) (ASTM D412)	460	380	370	370
Rasgamento Trouser (kgf/cm) (ASTM D624)	14,2	16,9	19,7	19,1
Rasgamento a quente (150°C) (kgf/cm)	4,2	4,6	4,8	4,4
Abrasão (mm ³)	120	153	162	119
DPC (100°C; 70 h) (%) (ASTM D395)	74	80	81	79

A fibra aramida ocasionou um aumento na dureza e conseqüente diminuição do alongamento na ruptura dos compostos NBR/FA e HNBR/FA. O alongamento na ruptura na direção uniaxial diminuiu em todos os casos, o que tem sido atribuído a uma boa adesão entre a fibra e a matriz elastomérica [35,48]. Houve uma diminuição do valor de tensão de ruptura em todos os compostos com FA, o que caracteriza um comportamento típico de compostos reforçados com fibras curtas.

A resistência ao rasgo dos compostos NBR/FA e HNBR/FA a temperatura ambiente e a quente apresentou melhora significativa, indicando que a fibra exerce um efeito reforçante mesmo quando em baixas concentrações (2%). A Figura 13 mostra um comparativo da propriedade de resistência ao rasgo à temperatura ambiente dos compostos de NBR e HNBR com e sem a FA.

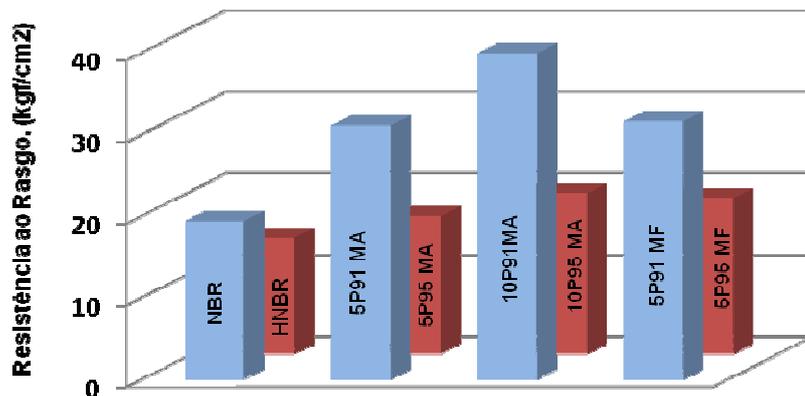


Figura 13: Resistência ao rasgo dos compostos de NBR (P91) e HNBR (P95) em função do teor de fibra aramida (5 e 10 phr) e tipo de processamento (MA = misturador aberto; MF = misturador fechado).

A Figura 14 mostra comparativamente os valores de módulo elástico em função da concentração de fibra aramida no composto e tipo de processamento utilizado na preparação deste.

Nota-se, avaliando os gráficos, que a fibra aramida exerce um efeito reforçante que tende a aumentar com o teor de fibra no composto. O módulo elástico aumentou consideravelmente com o aumento do teor de fibra aramida e este comportamento aconteceu tanto para os compostos de NBR quanto para os compostos de HNBR. Por outro lado, o efeito reforçante na propriedade de resistência ao rasgo foi mais significativo nos compostos de NBR.

O teor de 4% de FA foi utilizado para extrapolação dos resultados, o alto custo do *masterbatch* poderia inviabilizar a sua utilização em escala industrial.

Conforme esperado, o aumento do teor da fibra aramida provocou um declínio nas propriedades de DPC e resistência à abrasão.

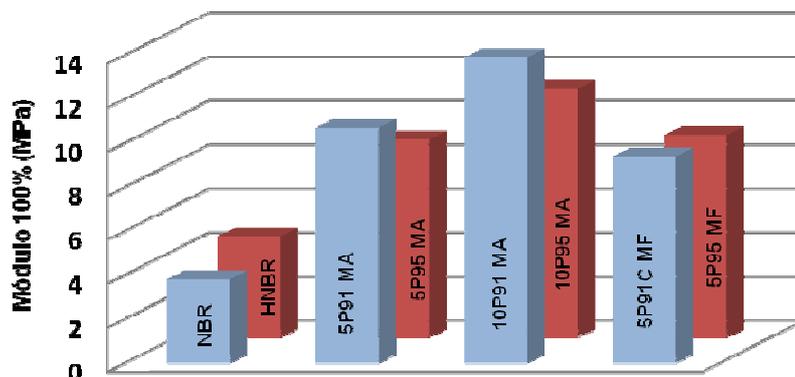


Figura 14: Módulo elástico dos compostos de NBR (P91) e HNBR (P95) em função do teor de fibra aramida (5 e 10 phr) e tipo de processamento (MA = misturador aberto; MF = misturador fechado).

As propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura, abrasão e DPC tendem a reduzir significativamente com aumento do teor de FA, entretanto com 2% de fibra estes valores alteraram pouco, ou seja, houve uma melhoria nas propriedades de módulo e resistência ao rasgo com a adição das fibras, sem prejudicar a performance dos compostos de referência.

Em função desta redução nas propriedades com aumento do teor de FA, somente as amostras contendo 2% foram analisadas por DMA, MEV, DSC e TGA.

5.3 Efeito do tipo de processo de mistura na orientação das fibras aramidadas

A habilidade que fibras curtas apresentam em proporcionar reforço direcional (anisotropia) em um composto é um dos principais benefícios do seu uso. Em muitas aplicações, a propriedade das fibras em favorecer o alongamento do composto ao longo do seu eixo tem sido explorada. A Figura 15 apresenta as curvas de tensão-deformação de corpos de prova cortados no sentido transversal e longitudinal do processamento dos compostos de NBR/FA e HNBR/FA em misturador aberto e fechado. Verificou-se que o composto no sentido longitudinal da orientação das fibras aramidadas apresenta maior resistência, o que pode ser atribuído ao efeito reforçante da FA nos compostos. Pelo perfil das curvas tensão versus deformação e valores das propriedades é possível se observar que há orientação preferencial da fibra aramida na matriz elastomérica em função do tipo de misturador utilizado, se aberto ou fechado, o que induz um processamento diferenciado dos compostos.

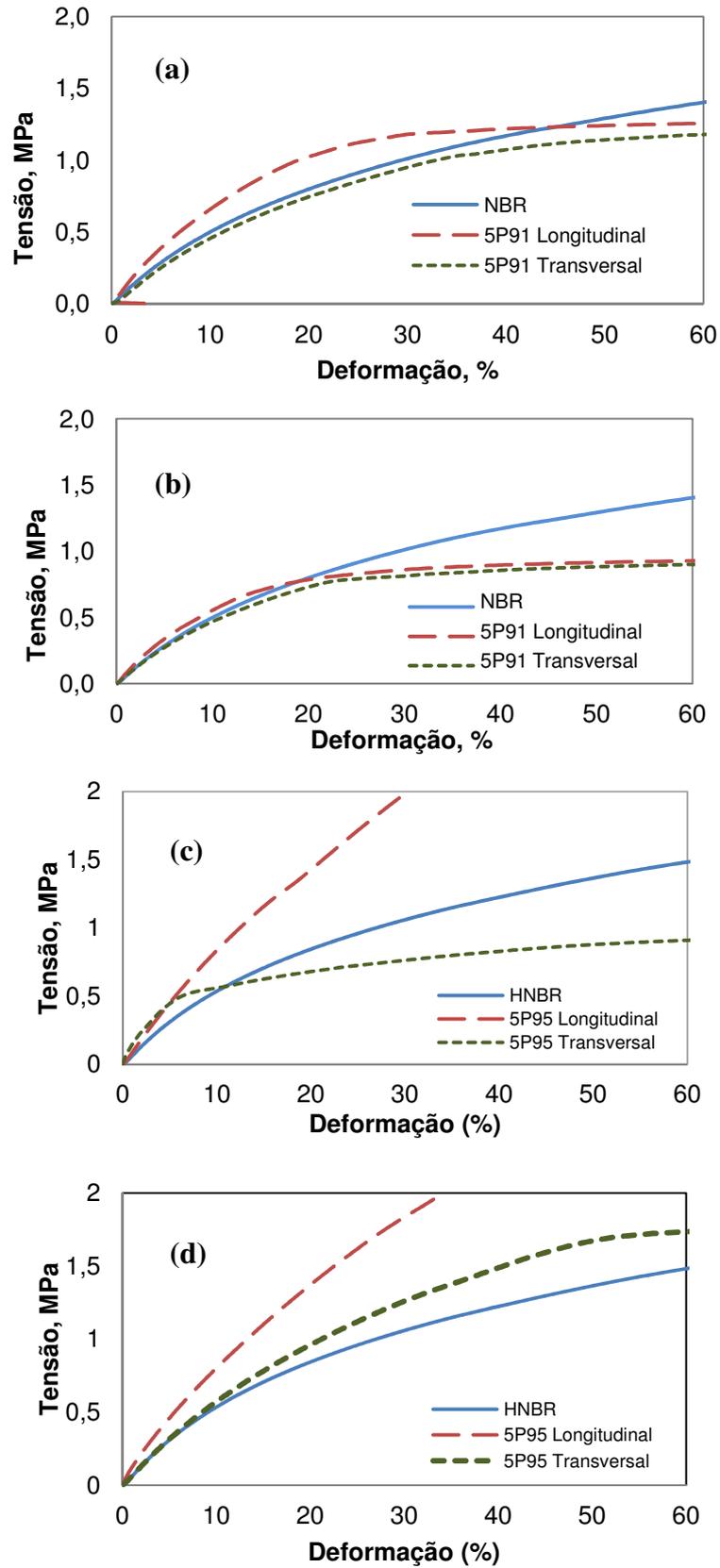


Figura 15. Tensão vs deformação dos compósitos NBR e HNBR no sentido transversal e longitudinal do processamento em misturador aberto (a,c) e fechado (b,d).

Quando o composto NBR/FA é preparado em misturador aberto, se observa que há um maior reforço do composto no sentido da laminação já que a curva de tração-deformação do composto no sentido longitudinal se deslocou para maiores valores de tensão comparativamente ao composto de NBR não reforçado. Por outro lado, pelas curvas de tensão-deformação dos materiais no sentido transversal ao processamento verifica-se que praticamente não houve reforço neste sentido, levando a uma piora da resistência da fibra em altas deformações, tanto para NBR/FA quanto para HNBR/FA. Pode-se observar que a fibra aramida causa um aumento do módulo especialmente em baixas deformações e que este efeito é anisotrópico. O significativo aumento anisotrópico no módulo leva a um aumento substancial nas forças de tração e compressão, sem limitar as propriedades elásticas de peças acabadas sob altas cargas dinâmicas. Dependendo da orientação dos feixes de fibra, a polpa da fibra aramida nos componentes elastoméricos produz um alto nível de reforço, em especial em baixos alongamentos [8].

A Figura 16 mostra as curvas de tensão versus deformação em misturador aberto e misturador fechado e no sentido longitudinal do processamento dos compostos de NBR e HNBR. Analisando a influência do tipo de processamento na orientação das fibras com relação ao sentido longitudinal, verifica-se nas curvas tensão-deformação dos compostos de NBR/FA que em misturador aberto há uma dispersão e orientação das fibras mais eficiente. O efeito do processamento em relação ao sentido longitudinal não foi significativo no composto HNBR/FA, que apresentou valores de tensão similares tanto para MA como para MF.

5.4 Análise Dinâmico-mecânica dos compostos de NBR e NBR/FA

A Figura 17 mostra os módulos de armazenamento e de perda versus deformação do composto NBR com e sem FA determinados por DMA. As medidas foram realizadas no modo de tração na direção longitudinal da orientação das fibras em temperatura ambiente. O composto com 2% de fibra aramida (5P91) apresentou aumento significativo nos módulos de armazenamento (G') e de perda (G''). A orientação e a redução da mobilidade molecular das cadeias macromoleculares na direção longitudinal e a amplificação da tensão local na interface entre a matriz elastomérica e a fibra podem ser consideradas a causa principal para o aumento do módulo elástico neste sentido [43].

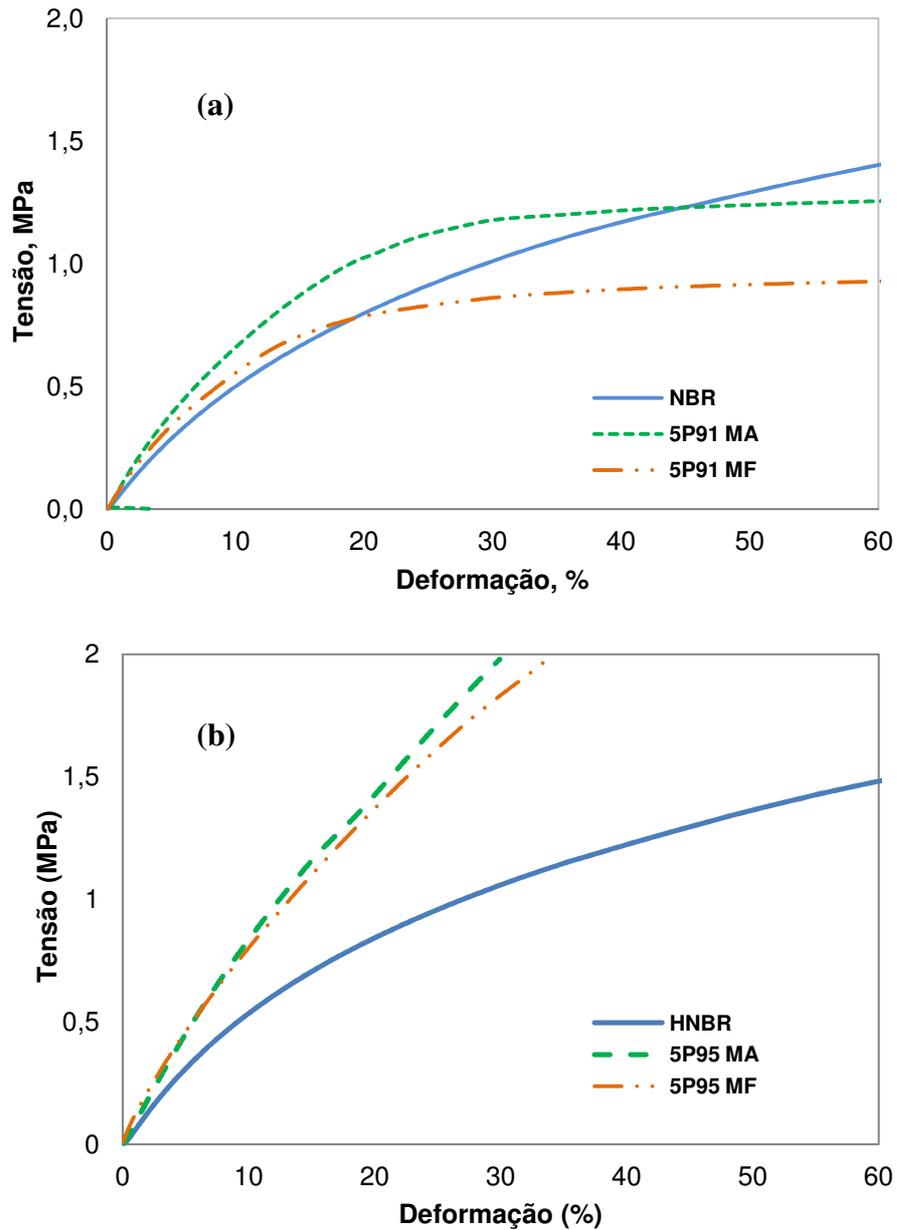


Figura 16: Curva de tensão versus deformação no sentido longitudinal do processamento dos compostos de NBR/FA (a) e HNBR/FA (b) em função do tipo de processo. (MA = Misturador Aberto e MF = Misturador fechado)

Nos materiais reforçados com fibra, o módulo G' representa a energia mecânica armazenada pelo material, enquanto que o módulo G'' representa a energia dissipada na forma de calor por ciclo, devido ao movimento de segmentos da cadeia principal, ou a relaxações de segmentos laterais. A componente elástica torna-se maior quanto maior for a interação entre a matriz e reforço, com conseqüente ganho em rigidez, e a componente viscosa torna-se também maior devido ao impedimento estérico que a fibra causa aos movimentos dos segmentos.

Assim há uma diminuição da deformação por escoamento e a energia é dissipada na forma de calor.

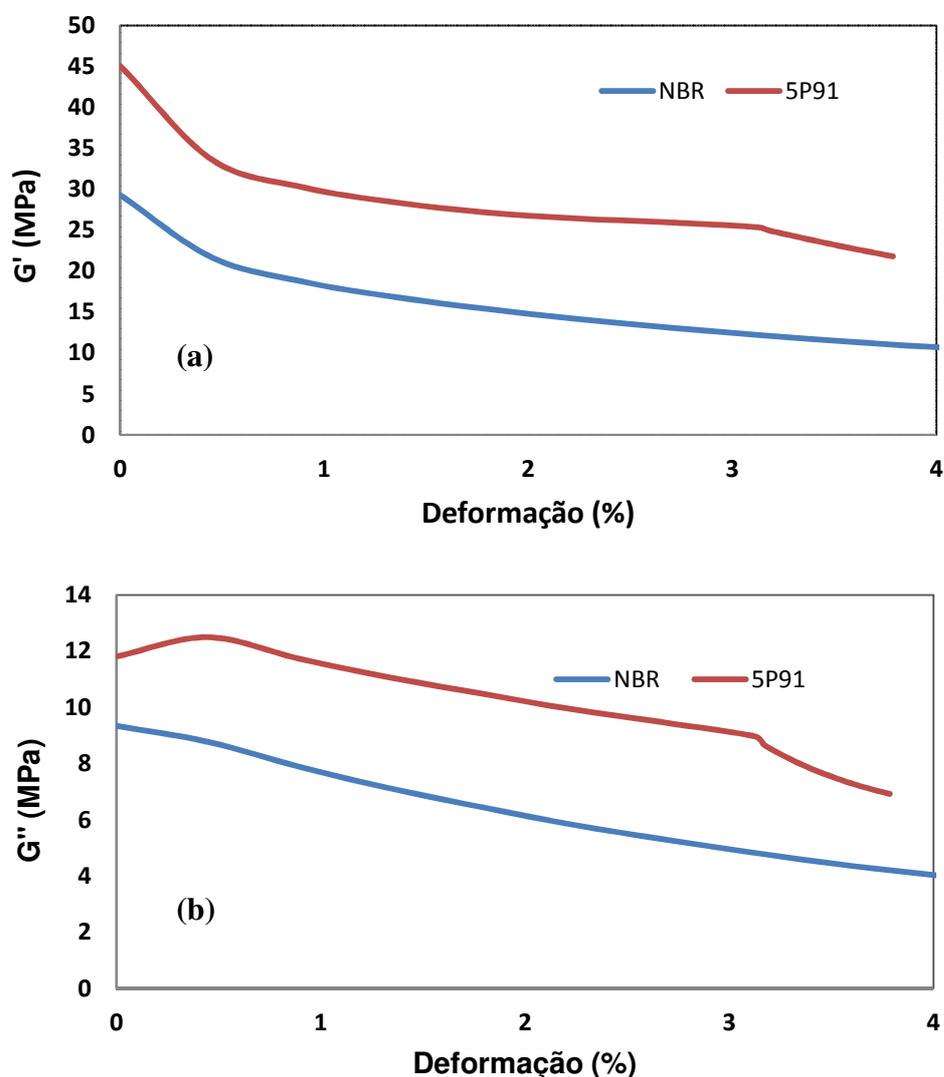


Figura 17: Modulos de armazenamento (a) e de perda (b) versus deformação do composto NBR com (5P91) e sem (NBR) 2% de FA.

A variação relativa entre ambos os módulos é dada pelo valor de $\text{Tan } \delta$ ($= G'/G''$), como pode ser observado na Figura 18, na curva $\text{Tan } \delta$ versus deformação do composto NBR/FA. $\text{Tan } \delta$ ou fator de perda ou de fricção interna, ou de amortecimento expressa a capacidade do material em converter energia mecânica em calor, de grande utilidade na avaliação de sistemas poliméricos [77,78]. A diminuição do valor de $\text{Tan } \delta$ em todo o intervalo mostra que a fibra aramida torna o composto mais rígido e elástico, melhorando a resistência e recuperação elástica do elastômero de NBR. Em experimentos dinâmico-mecânicos conduzidos isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas irão

absorver energia em faixas de frequência características. A absorção de energia pelo material ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que este sofra relaxação, ou esteja de acordo com o seu tempo de relaxação.

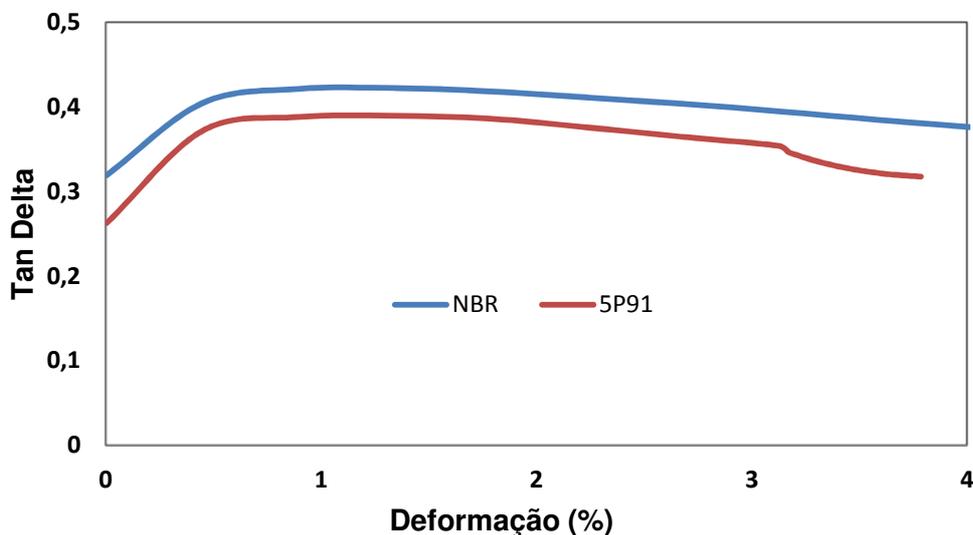


Figura 18 –Tan δ vs deformação do composto de NBR sem e com 2% de FA (5P91).

A absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de frequência ν ($1/\nu$ =tempo), que significa que o material apresenta um tempo de relaxação médio devido a relaxação de segmentos de cadeia em diferentes micro-ambientes. O tempo de relaxação depende da temperatura e diminui com o aumento desta. Numa situação hipotética, se o polímero é analisado a 10Hz, e o tempo de relaxação de um determinado grupo de átomos ou segmentos a uma temperatura de 1 s, esta relaxação não será observada, pois o tempo entre cada ciclo é de 0,10 s, tempo este menor que o necessário para que a relaxação ocorra. Entretanto, elevando-se a temperatura na qual os tempos de relaxação sejam da ordem de 0,10 s, a relaxação ocorrerá.

A Figura 19 mostra a variação do módulo de relaxação de tensão do composto de NBR com 2% de FA. A relaxação de tensões resulta do alívio dos esforços internos do material quando sujeitos a uma deformação constante, devido a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica pela rotação destes em torno de ligações químicas. O tempo de relaxação mede a mobilidade das cadeias e depende da estrutura em nível molecular e da temperatura. Desta forma a fibra aramida no composto de NBR retarda a mobilidade dos segmentos de cadeia e conseqüentemente a relaxação do composto NBR/FA.

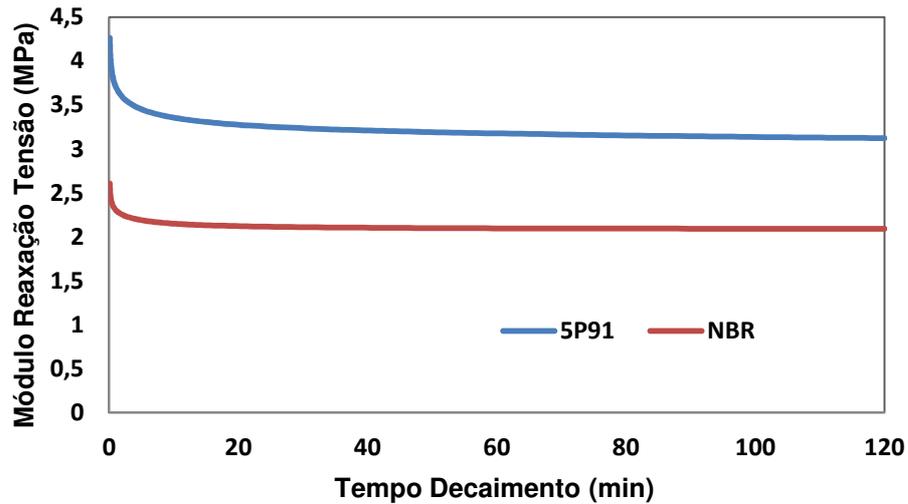


Figura 19. Módulo de relaxação vs tempo de decaimento do composto NBR sem e com 2% da FA (5P91).

5.5 Análise Morfológica dos compostos

A Figura 20 mostra as micrografias de MEV (amostras cortadas no sentido longitudinal) do compostos NBR/FA em diferentes aumentos. Nota-se a presença de vazios nas imagens (a) e (b).

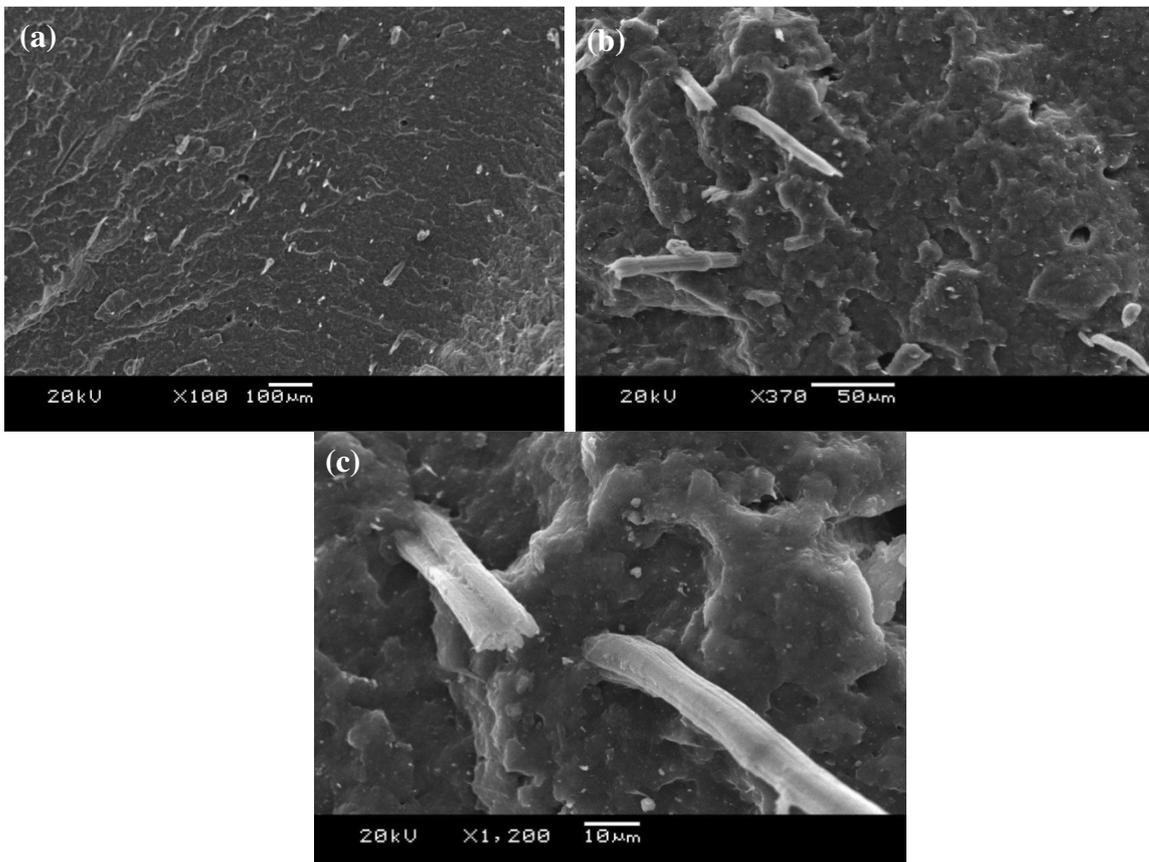


Figura 20. Micrografias de MEV do composto NBR 2% FA. (a) 100x; (b) 370x; (c)1200x.

A dispersão e a adesão das fibras na matriz elastomérica pode ser avaliada qualitativamente em micrografias da superfície de fratura criogênica dos compostos de NBR e HNBR com 2% de FA. A presença de vazios indica que a fibra foi arrancada da matriz devido à sua resistência elevada em comparação com a força de ligação desta com o elastômero [44]. A adesão das fibras à matriz de borracha aparece melhor na imagem (c), observando que houve uma ancoragem mecânica da polpa da fibra na matriz polimérica, sendo claramente visível a aderência da fibra na superfície do elastômero, o que mostra que houve boa adesão interfacial. Este comportamento foi observado para ambos os compostos, NBR e HNBR, como pode-se observar na Figura 21, que apresenta as micrografias de MEV para os compostos HNBR/FA em diferentes aumentos.

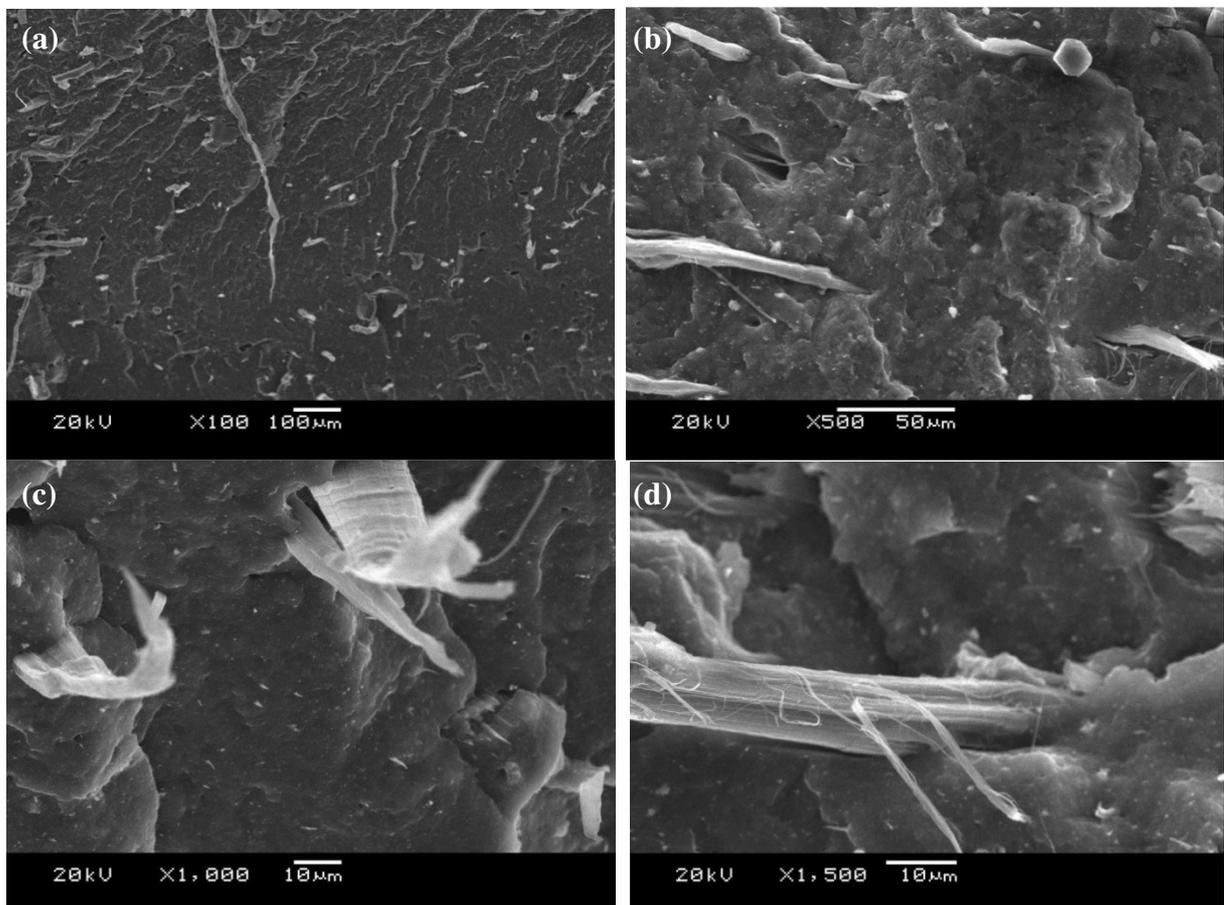


Figura 21. Micrografias de MEV do composto HNBR com 2 % de FA. (a) 100x; (b) 500x; (c) 1000x; (d) 1500x.

A dispersão das fibras ocorreu de maneira uniforme em ambos compostos de NBR e HNBR e a laminação determinou uma orientação preferencial das fibras curtas. A interação mecânica entre uma borracha e uma FA segundo Shirazi e Noordermeer [66], é devido a rugosidade da superfície das fibras causada pela

flexão das mesmas, o que as torna ásperas quando dobrada devido a estrutura de camada altamente cristalina destas. A flexão/distorção acontece várias vezes durante a mistura, fazendo com que essa aspereza ocorra ao longo do contorno das fibras. A segunda causa da boa interação mecânica é devido a extremidades das fibras que foram deformadas no processo de corte, visto pelo diâmetro das fibras individuais, sendo consideravelmente maior nas extremidades, em função do corte. Assim as extremidades das fibras resistem ao arrancamento da matriz elastomérica, por atuarem como âncoras.

5.6 Efeito da FA no comportamento térmico dos compostos NBR e HNBR

A Figura 22 mostra as curvas endotérmicas de DSC dos compostos de NBR e HNBR com e sem a fibra aramida.

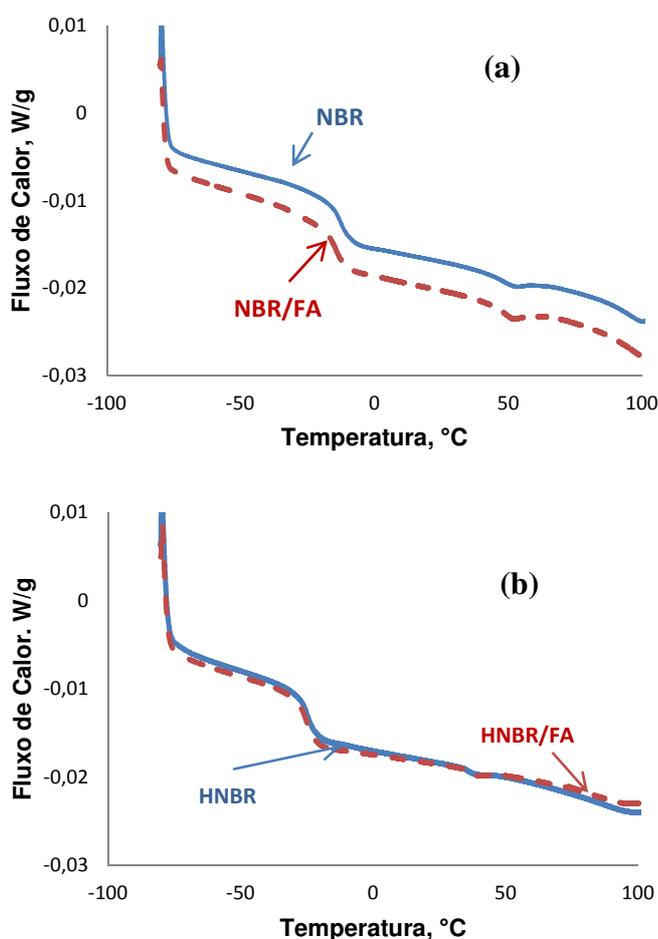


Figura 22: Curvas endotérmicas de DSC dos compostos (a) NBR e NBR/FA e (b) HNBR e HNBR/FA.

Verifica-se que o intervalo de temperatura relativo à transição vítrea do NBR

aumenta com a adição da FA que mostra haver uma interação entre a fibra e certos segmentos do elastômero, modificando a mobilidade deste. Nota-se a presença de um pico próximo à 50°C em ambos os compostos, o que pode ser atribuído à presença de algum ingrediente na formulação que apresenta baixo ponto de fusão.

A Tabela 7 apresenta o intervalo de temperatura da transição vítrea e o valor da Tg determinados por DSC. Observa-se que a fibra não causou alterações significativas na Tg dos compostos de NBR/FA e HNBR/FA, indicando que não há perda significativa na flexibilidade da matriz elastomérica.

Tabela 7: Valores de Tg (DSC) dos compostos de NBR e HNBR com e sem FA

Amostra	Teor de FA (%)	DSC (°C)	
		Tgi – Tgf*	Tg
NBR	0	-16 a -9	-13
NBR/FA	2	-18 a -11	-14
HNBR	0	-28 a -22	-23
HNBR/FA	2	-28 a -22	-25

*Temperatura no início (Tgi) e final (Tgf) do intervalo da Tg.

A Figura 23 mostra as curvas de TGA de perda de massa (a) e derivada (b) dos compostos de NBR e HNBR sem e com FA (NBR/FA e HNBR/FA) obtidas em atmosfera de ar e nitrogênio.

Observa-se que há perda de massa no intervalo de 400°C a 420°C relativa aos compostos de baixa massa molar como plastificantes, agentes protetores e auxiliares de processo, utilizados na formulação. Quando analisados em atmosfera de ar observa-se perda de massa relativa à oxidação e degradação do negro-de-fumo a 700°C, em torno de 30 a 35%, conforme o tipo de composto.

Nota-se na curva derivada (b) dos compostos NBR/FA e HNBR/FA que ocorre perda de massa em torno de 590°C. Este evento é relativo à decomposição da fibra aramida, conforme análise termogravimétrica da mesma descrita na literatura [79] (Figura 24), cuja perda de massa foi acentuada, de aproximadamente 50% do peso inicial da FA, na faixa de temperatura de 500°C a 650°C.

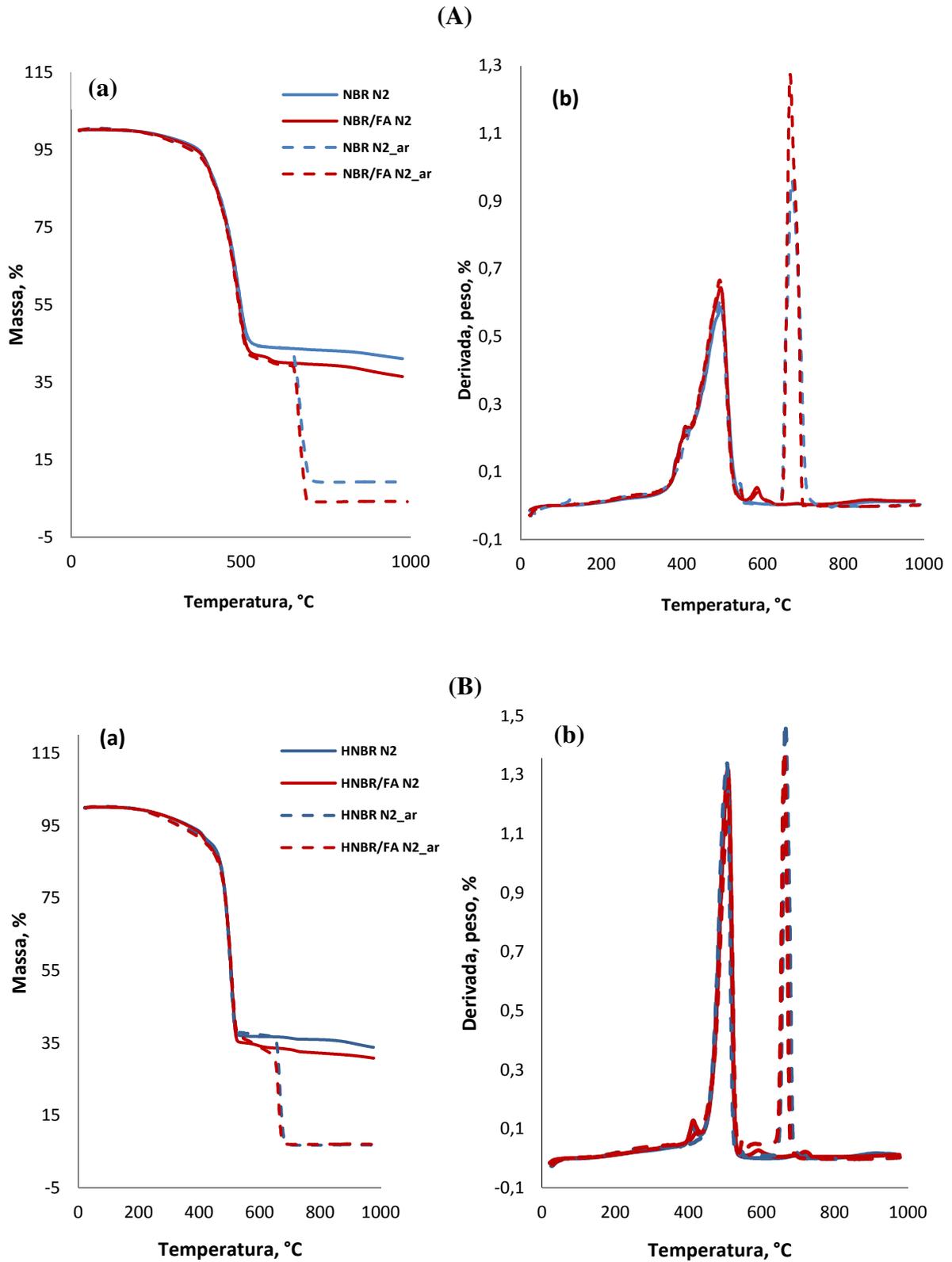


Figura 23: Curvas de TGA de perda de massa (a) e da derivada (DTG) (b) dos compostos (A) NBR/FA e (B) HNBR/FA obtidas em atmosfera de ar e N₂.

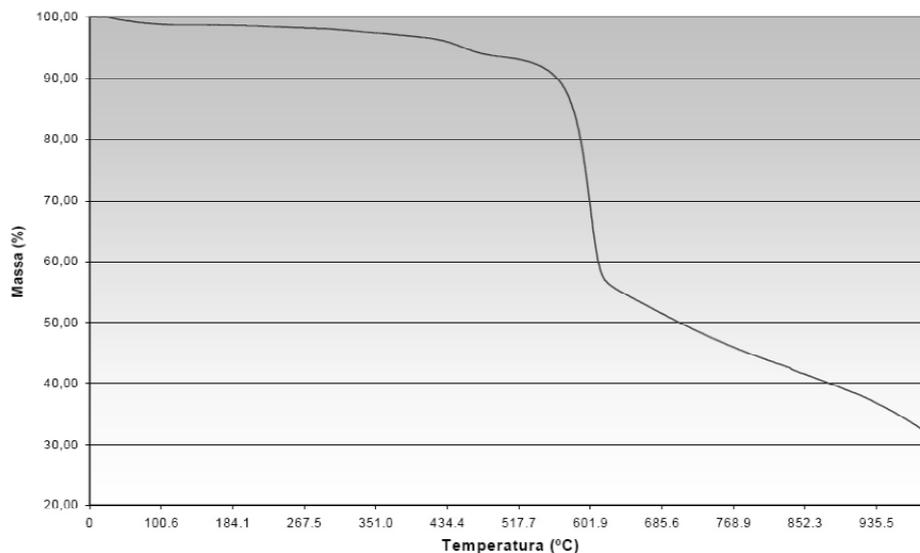


Figura 24: TGA da fibra aramida [81]

A Tabela 8 apresenta comparativamente os valores de temperatura de decomposição máxima (T) e percentual de perda de massa nesta temperatura, bem como o resíduo a 1000 °C dos compostos com e sem a FA.

Tabela 8: Temperaturas DTG e perda de massa dos compostos de borracha nitrilica por TGA em atmosfera de N₂ e ar.

	T1 (°C)	Perda de massa, %	T2 (°C)	Perda de massa, %	T3 (°C)	Perda de massa %	T4 (°C)	Perda de massa, %	Resíduo a 1000°C, %
NBR	416	14	498	42	-	-	672	35	9
NBR/FA	410	14	497	44	586	1,8	669	36	4,2
HNBR	411	9	507	53	-	-	666	31	7
HNBR/FA	413	9	507	53,6	591	1,4	662	29	7

A perda de massa das amostras e o resíduo na atmosfera de ar sintético, nos intervalos de temperatura analisados, foram coerentes com a formulação de cada composto. Nos compostos NBR/FA e HNBR/FA, ambos com 2% de fibra aramida, a perda mássica na temperatura de decomposição da fibra foi de 1,8 % e 1,4 %, respectivamente, uma vez que além da oxidação ocorre a carbonização da fibra, o que contribui na massa do resíduo a 1000 °C.

5.7 Influência da FA na resistência química dos compostos de NBR e HNBR.

A deterioração das propriedades dos compostos de NBR e HNBR com e sem FA foi acompanhada através da variação do volume, da tensão de ruptura, do alongamento e da dureza, antes e após imersão nos líquidos de teste. A Figura 25 mostra comparativamente a variação de volume dos compostos após imersão em água, nos óleos IRM 903 e ASTM N° 01 e em diesel. Nota-se que a fibra aramida não afetou significativamente a variação dos compostos, ou seja, a FA não interfere no grau de inchamento das borrachas nitrílicas, nem mesmo quando o fluido trata-se de água, com a qual a FA pode formar ligação tipo ponte de hidrogênio.

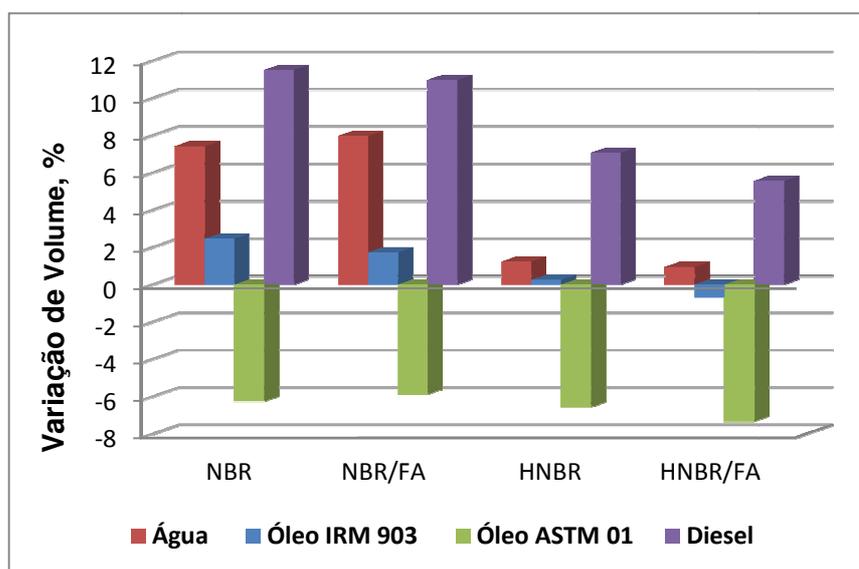


Figura 25: Variação percentual do volume dos compostos NBR/FA e HNBR/FA em diferentes fluidos comparativamente aos compostos sem FA.

Determinados fluidos podem causar degradação dos elastômeros e com isso comprometer o desempenho das bombas BCP. A deterioração das propriedades do elastômero dos estatores durante a exposição nos líquidos afeta a performance dos mesmos e pode ocasionar falha. A resistência ao óleo é uma das propriedades mais importantes a ser avaliada para a borracha nitrílica. A maioria das propriedades dos vulcanizados de NBR depende do teor em ACN e do tipo e quantidade de plastificante usado na formulação. Uma maior resistência aos óleos padrões, aos solventes ou a qualquer outro líquido, traduz-se num menor aumento de volume (menor inchamento) dos corpos-de-prova quando mergulhados nos líquidos referidos. Para as borrachas NBR e HNBR com alto teor de ACN, com relação ao aumento de volume, quanto maior for o conteúdo aromático do óleo ou do combustível maior será o inchamento ou a variação de volume [80, 81, 82]. O óleo

padrão ASTM nº 1 é o que apresenta a maior concentração de aromáticos.

A Figura 26 mostra a variação da dureza dos compostos nitrílicos com e sem FA após a imersão nos líquidos avaliados. Esta propriedade nos compostos contendo FA, após a imersão nos fluidos de teste, em relação aos compostos referências, foi diferenciada e dependeu do tipo de líquido. A variação de dureza do composto NBR/FA foi menor em água, no óleo IRM 903 e em diesel, sendo que o composto HNBR/FA apresentou menor variação desta propriedade em contato com água, óleo IRM 903 e óleo ASTM N°01.

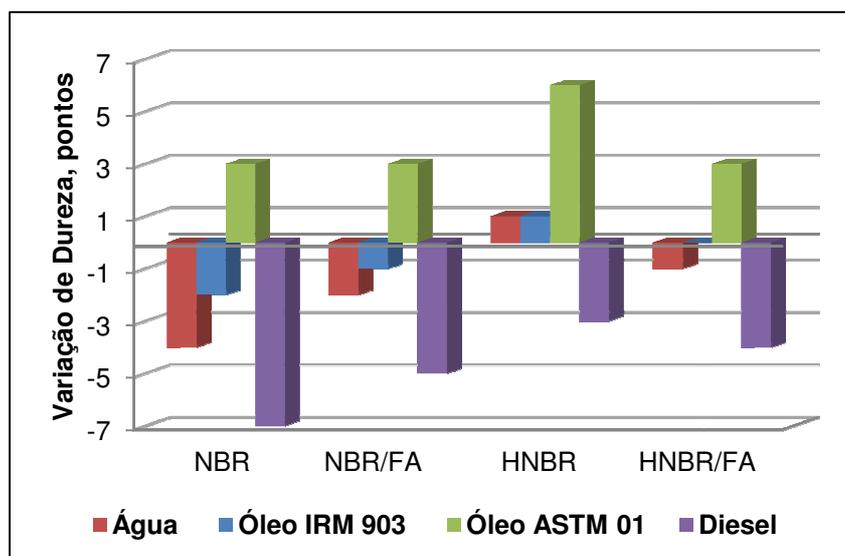


Figura 26: Variação da dureza Shore A dos compostos NBR/FA e HNBR/FA após imersão em diferentes fluidos comparativamente aos compostos sem FA.

As Figuras 27 e 28 apresentam a variação da tensão de ruptura e alongamento dos compostos nitrílicos nos diferentes líquidos testados. Nota-se que, em relação à tensão de ruptura, o composto NBR/FA apresentou menor variação após contato com o óleo IRM 903, já o composto HNBR/FA apresentou um leve aumento da resistência à tensão após contato com todos os fluidos testados. Em relação à variação do alongamento, verifica-se que o composto NBR/FA apresentou melhores resultados após contato com água e o óleo IRM 903. Para o composto HNBR/FA houve uma diminuição significativa do alongamento após o contato com água, óleo IRM 903 e diesel. Esta propriedade está diretamente associada à variação de dureza destes compostos, quanto mais rígido o composto, menor o alongamento.

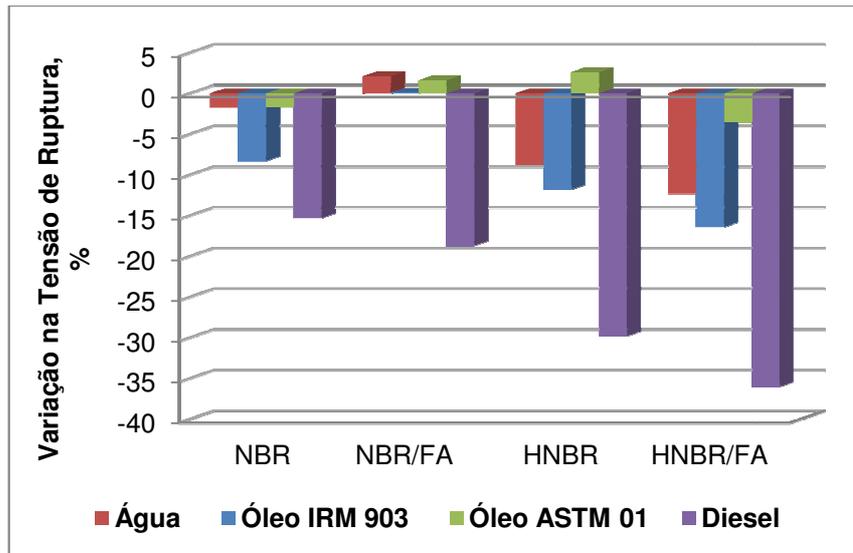


Figura 27: Variação percentual da tensão de ruptura dos compostos NBR/FA e HNBR/FA após imersão em diferentes fluídos vs os compostos sem FA.

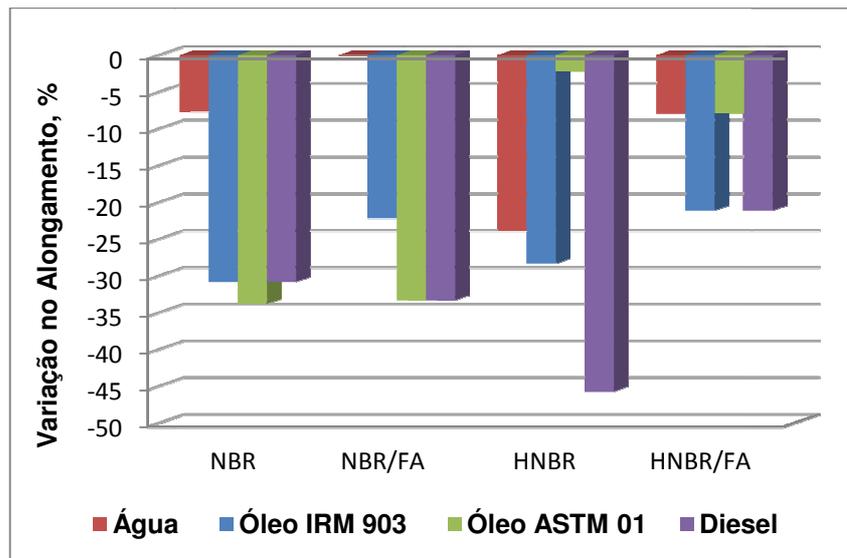


Figura 28: Variação percentual do alongamento dos compostos NBR/FA e HNBR/FA após imersão em diferentes fluídos vs os compostos sem FA.

6 CONCLUSÕES

Os compostos de NBR e HNBR reforçados com 2% de fibra aramida curta apresentaram incremento significativo nos valores de módulo elástico e resistência ao rasgo. O alto módulo da fibra aramida causou um grande aumento no módulo, dos compostos mesmo utilizando-se baixo teor da mesma. O efeito da anisotropia destes materiais pode ser confirmado pela análise de tensão-deformação por DMA de corpos de prova recortados no sentido transversal e longitudinal da laminação dos compostos de NBR e HNBR. A orientação das fibras aramidadas nos compostos NBR/FA e HNBR/FA foi mais significativa no sentido longitudinal, ou seja no sentido do processamento.

A preparação de compostos de NBR com fibra aramida na forma de pré-dispersos mostrou ser mais eficiente em misturador aberto, uma vez que neste houve orientação das fibras. A diminuição do valor de $\tan \delta$ nos compostos de NBR indicou também a formação de um composto mais flexível com aumento da resistência e recuperação elástica do elastômero.

A análise dinâmico-mecânica e a morfologia dos compostos mostraram que houve adesão mecânica entre fibra e matriz elastomérica para a NBR e HNBR. Para os compostos de NBR o intervalo de temperatura relativo à transição vítrea aumentou com a fibra aramida curta, o que indica uma melhor interação entre a fibra e certos segmentos do elastômero, modificando a mobilidade deste.

A resistência química das borrachas nitrílicas não foi afetada pela fibra aramida já que não houve variação de volume dos compostos em imersão em diversos fluidos, ou seja, a FA não interfere no grau de inchamento das borrachas nitrílicas.

Na pesquisa realizada não foi encontrado outro trabalho na literatura que abordasse o efeito de fibra aramida nas propriedades das borrachas nitrílicas. Neste estudo se observou que a fibra aramida melhora as propriedades dinâmicas e mecânicas de compostos de NBR e HNBR e que estes podem ser aplicados na fabricação de bombas de cavidade progressiva (BCP) para melhoria da performance destas e durabilidade em campo.

O uso de fibra aramida possibilita nova aplicação dos compostos de NBR e HNBR como materiais com alta resistência. A orientação uniaxial das fibras e a força anisotrópica associada é ideal para o uso em aplicações que necessite médio a baixo alongamento para altas cargas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor conclusão a cerca da performance das fibras aramidas em elastômeros nitrílicos, alguns pontos devem ser melhor estudados, como, o efeito da fibra aramida no composto em função do tipo de sistema de cura e o efeito da mesma no envelhecimento do elastômero. A influência do tipo de processamento também deve ser aprofundada, uma análise mais completa pode ser realizada para melhor entendimento das variações nas propriedades mecânicas e reométricas.

O próximo passo para a conclusão deste estudo é a avaliação da performance destes materiais em campo. Em curto e médio prazo, os compostos de NBR e HNBR com 2% de fibra aramida deverão ser fabricados em escala industrial e posteriormente utilizados na fabricação de estatores para bombas de cavidade progressiva. Desta forma, poderão ser avaliados durante os processos de injeção e vulcanização em autoclave.

Em longo prazo, será necessário à avaliação destes materiais em campo, onde deverá ser escolhida uma aplicação onde possa ser monitorada e avaliada a performance e a vida útil dos compósitos comparativamente aos compostos de referência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSMANN, B. W. Estudo de Estratégias de Otimização para Poços de Petróleo com Elevação por Bombeio de Cavidades Progressivas. Natal, 2008. 248p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
2. CLEGG, J. D. in Production Operations Engineering, L.W. lake, Ed.; Society of Petroleum Engineers, Richardson, 2007; Vol. IV, 757-839.
3. DATTA, R.; PARKER, S.; VAN DER MADE M.; PIERIK, B.; HUNTINK, N. Increasing fuel economy and durability in truck tires. Rubber World Magazine, p. 29, 2008.
4. SOLOMEN, T. S. Systems for Tire Cord-Rubber Adhesion. Rubber Chemistry and Technology, v.58, n.3, p.561-565, 1985.
5. BEGNOCHE, B. C.; KEEFE, R. L.; CAUSA A. G. Techniques for Observing Microfailure in the Aramid-adhesive-rubber Interface. Rubber Chemistry Technology, v.60, p.689-704, 1987.
6. KEEFE Jr, R. L. Predictive Indoor Wheel Testing of Heavy Duty Truck Tires. Rubber Chemistry Technology, v.58, p.458, 1985.
7. AMORNSAKCHAIA, T.; SINPATANAPAN, B.; BUALEK-LIMCHAROEN, S.; MEESIRI, W. Composite of aramid fibre (poly-m-phenylene isophthalamide)-thermoplastic elastomers (SEBS): enhancement of tensile properties by maleated-SEBS compatibiliser. Polymer, v.40, n.11, p.2993-2999,1999.
8. KLEINKNECHT, H., Rhenogran® P91 and Rhenogran® AFP – predispersed, polymer bound aramid short fiber pulp. Technical Report, n.74 (Rhein Chemie), 2009.
9. PESSOA, P.A.C. Simulação Computacional do escoamento em bombas de cavidades progressivas. Natal, 2009. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFRN.
10. CIULLA, F.P.A. Principios Fundamentales para Diseño de Sistemas con Bombas de Cavidad Progresiva. 1990.
11. NETO, F.L.; PARDINI, L.C. Compósitos estruturais – Ciência e Tecnologia. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 2006.

12. MANO E.B. Introdução a Polímeros. 2° Ed. Bucher, 2001.
13. GRISON, C.E.; HOINACKI, E.; BARCELLOS, J.A.M. Tecnologia da borracha, 1984.
14. MORTON, M. - Rubber Technology, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
15. BARLOW, FRED. ,Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988.
16. HOFMANN W. Rubber Technology Handbook, Hanser, New York, 1989.
17. MANUAL FOR THE RUBBER INDUSTRY, Development Section, Leverkusen, Bayer AG, 1993.
18. NAGDI, KHAIRI, Manuelle della Gomma, Tecniche Nuove, 1987.
19. SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v.39, p.1632-1637, 2008.
20. AMOR. I.B.; REKIK, H.; KADDAMI, H.; RAIHANI, M.; AROUS, M.; KALLEL, A. Studies of dielectric relaxation in natural fiber-polymer composites. Journal of Eletrostatics, v.67, p.558-565, 2009.
21. WINDLE, A.H.; KINLOCH, I.A.; LI, Q.; MOISALA, A. Thermal and electrical conductivity for single-and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. Composites Science and Technology. V.66, p.1285-1288, 2005.
22. CRUZ, M.E.; MATT, C.F.; Enhancement of the thermal conductivity of composites reinforced with anisotropic short fibers. Journal of Enhanced Heat Transfer, v.13, p.17-38, 2006.
23. PSARRAS, G.C. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v.37, p.1545-1553, 2006.
24. CARVALHO, L.H.; CAVALCANTI, W.; Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. Polímeros: ciência e Tecnologia, v.16, p.33-37, 2006.
25. FROLLINI, E.; TRINDADE, W. T.; PAIVA, J. M. F. Compósitos de matrix termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. Polímeros, v.9, p.1-9, 1999.

26. REUBMANN, T.; MIECK, K. P.; NECHWATAL, A. Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibers for composites. *Composites Science and Technology*, v.63, p.1273-1279, 2003.
27. MAZUMDAR, S. K. *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, CRC Press LLC, 2002.
28. SHELDON, R. P. *Composite Polymeric Materials*, Applied Science Publishers. London and New York, 1982.
29. OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAV, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press. London, 1979.
30. D'ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, D. W.; CALADO, V.; D'ALMEIDA, A. L. F. S. Flexural mechanical behavior of sponge gourd – resin matrix composites as a function of fiber's surface treatment. XI International Macromolecular Colloquium and 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2007, Gramado.
31. D'ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, D. W.; CALADO, V.; D'ALMEIDA, A. L. F. S. Acetilação da fibra de bucha (*Iuffa cylindrica*). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, p.59-62, 2005
32. BERNARDI, S.T., *Avaliação do Comportamento de Materiais Compósitos de Matrizes Cimentícias Reforçadas com Fibra de Aramida Kevlar*. Porto Alegre, 2003. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.
33. SALAVERRÍA, J. H.; CASAS, J. R.; APARICIO, A.C. Estudio experimental sobre El uso de fibras aramidicas para reparación y refuerzo de puentes existentes. IV Congreso Iberoamericano de Patologia das Construções, 1997.
34. GOETTLER, L. A.; SHEN, K. S. Short Fiber Reinforced Elastomers. *Rubber Chemistry Technology*, v. 56, n.3, p. 619-638, 1983.
35. GOETTLER, L. A. In *Short Fiber-Rubber Composites, Handbook of Elastomers, New Developments and Tech.*, BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L., Eds.; Marcel Dekker, Inc: New York, p. 215–248, 1988.
36. GOETTLER, L. A.; SEZNA, J. A.; DIMAURO, P. J. Short Fiber Reinforcement of Extruded Rubber Profiles. *Rubber World*, v.187, p.33-42, 1982.
37. FOLDI, P. Reinforcement of rubber compounds with short individual fibers.

Rubber World, v.196, p.19-26, 1987.

38. SCHULLER, Th. F. Kevlar Short Fiber Reinforcement of Elastomer Matrices. Internationale Kautschuk-Tagung v.24, n.27, p.41-44, 1991.

39. PREVORSEK, D. C.; KWON, Y. D. Prospects for short fiber reinforcements in tire and rubber technology, Proceedings of Rubbercon 92, Brighton, 211 (1992).

40. GOETTLER, L. A. Mechanical Property Enhancement in Short-Fiber Composites. Polymer Composites, v.5, p.60-71, 1984.

41. DANNENBERG, E.M. The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers. Rubber and Chemistry Technology, v.48, n.3, p.410-444, 1975.

42. Tires and Passenger Vehicle Fuel Economy-TRB Special Report, 286, 2006.

43. DATA, R. N. 165th ACS Rubber Division Meeting, Paper 26.

44. KASHANI, M. R. Aramid-Short-Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite. Journal Applied Polymer Science, v.113, p.1355-1363, 2009.

45. SREEJA, T. D.; KUTTY, S. K. N. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber--Short Nylon Fiber Composites. Journal Elastic Plastic, v.33, n.3, p.-225-238, 2001.

46. SREEJA, T. D.; KUTTY, S. K. N. Studies on Acrylonitrile Butadiene Rubber - Short Nylon Fiber Composites. Journal Elastic Plastic, v.34, n.2, p.-157-169, 2002.

47. SREEJA, T. D.; KUTTY, S. K. N. Styrene butadiene rubber-short nylon fiber composites. International Journal of Polymeric Materials, v.52, n.3, p.239-250, 2003.

48. WEBBER, M. E.; KAMAL, M. R. Mechanical and microscopic investigation of whisker-reinforced silicone rubber. Polymer Composites, v.13, n.2, p.133-145, 1992.

49. IBARRA, L.; CHAMORRO, C. Short fiber-elastomer composites. Effects of matrix and fiber level on swelling and mechanical and dynamic properties. Journal of Applied Polymer Science, v.43, n.10, p.1805-1819, 1991.

50. DAS, B.J. Restricted equilibrium swelling - A true measure of adhesion between short fibers and rubber. Journal of Applied Polymer Science, v.17, n.4, p.1019-1030, 1973.

51. ABDEL-BARY, E. M.; EMAN, W.; EL-NESR, M.; HELALY, F. M. Effect of

Gamma Radiation-grafted Aramid Chopped Fibers as the Reinforcing Filler in Styrene–Butadiene Rubber Mixtures. *Polymer for Advanced Technologies*, v.8, n.3, p.140-145, 1997.

52. ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. *Composites Science and Technology*, v.67, n.7-8, p.1627-1639, 2007.

53. RIOS, S.; CHICUREL, R.; DEL CASTILLO, L. F. Potential of particle and fibre reinforcement of tyre tread elastomers. *Materials and Design*, v.22, n.5. p.369-372, 2001.

54. GEETHAMMA, V. G.; MATHEW, K. T.; LAKSHMINARAYANAN, R.; THOMAS, S. Composite of short coir fibers and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fiber. *Polymer*, v.39, n.6, p.1483-1491, 1998.

55. GEETHAMMA, V. G.; KALAPRASAD, G.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.36, n.11, 1499-1506, 2005.

56. PRASANTHA KUMAR, R.; MANIKANDAN NAIR, K. C.; THOMAS, S.; SCHIT, S. C.; RAMAMURTHY, K. Morphology and melt rheological behavior of short-sisal-fiber-reinforced SBR composites. *Composites Science and Technology*, v.60, n.9, p.1737-1751, 2000.

57. MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Short sisal fiber-reinforced tire rubber composites: dynamic and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v.91, p.670-677, 2004.

58. LOVELY, M.; RANI, J. Mechanical properties of short-isora-fiber-reinforced natural rubber composites: Effects of fiber length, orientation, and loading; alkali treatment; and bonding agent. *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, n.3, p.1640-1650, 2007.

59. HANAFI, I.; EDYHAM, M. R.; WIRJOSENTONO, B. Bamboo fibre filled natural rubber composites: the effects of filler loading and bonding agent. *Polymer Testing*, v.21, p.139-144, 2002.

60. LOPEZ M. M. A.; ARROYO, M. Polymer Composites Short fibers as

reinforcement of rubber compounds, v.23, n.4, p.666-673, 2002.

61. PRASANTHA K. R.; GEETHAKUMARI A. M. L.; THOMAS, S. Short sisal fiber reinforced styrene-butadiene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.58, n.3, p.597-612, 1995.

62. MATHEW, L.; JOSEPH, R. Mechanical properties of short-isora-fiber-reinforced natural rubber composites: Effects of fiber length, orientation, and loading; alkali treatment; and bonding agent. *Journal of Applied Polymer Science*, v.103, n.3, p.1640-1650, 2006.

63. SAIKRASUNA, S.; AMORNSAKCHAIA, T.; SIRISINHAA, C.; MEESIRIB, W.; BUALEK-LIMCHAROENA, S. Reinforcement of polyolefin-based thermoplastic elastomer. *Polymer*, v.40, n.23, p.6437–6442, 1999.

64. RAJEEV, R. S.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. K. New composites based on short melamine fiber reinforced EPDM rubber. *Polymer Composites* n.23, p.574-591, 2002.

65. KUTTY, S. K. N.; NANDO, G. B. Short Kevlar fiber reinforced thermoplastic polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, v.43, n.10, p.1913-1917, 1991.

66. SHIRAZI, M.; NOORDERMEER, J. W. M. Factors influencing reinforcement of NR and EPDM rubbers with short aramid fibers. *Rubber Chemistry and Technology*, v.84, n.2, p. 187-199, 2011.

67. American Society for Testing and Materials. ** Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter ** ASTM D 2084-11 (2011).

68. CASSU, S. N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v.28, n.2, p.255-263, 2005.

69. American Society for Testing and Materials. ** Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness ** ASTM D2240 – 05. West Conshohocken, 2010.

70. American Society for Testing and Materials. ** Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension ** ASTM D412 - 06ae2. West Conshohocken, 2006.

71. American Society for Testing and Materials. ** Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers ** ASTM

D624 – 00. West Conshohocken, 2012.

72. American Society for Testing and Materials. ** Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set ** ASTM D395 – 03. West Conshohocken, 2008.

73. Deutsches Institut für Normung. ** Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device ** DIN ISO 4649:2006-11.

74. American Society for Testing and Materials. ** Standard Test Method for Rubber Property - Effect of Liquids ** ASTM D471 – 12. West Conshohocken, 2012.

75. ROCHA, E.C.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J. Tecnologia de Transformação dos Elastômeros. 2ª edição. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS, 2003, 348p.

76. DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ABRANTE, T. A. S.; DE CASTRO, D. F.; VISCONTE L. L. Y.; NUNES, R. C. R; FURTADO, C. R. G. Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. Polímeros, v. 14, n.1, p. 46-50, 2004.

77. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C.; Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, E-papers Serviços Editoriais Ltda.: Rio de Janeiro, 2001, Cap.11.

78. CANEVAROLO, S. V. Em Técnicas de caracterização de polímeros; Canevarolo, S. V., ed.; Artliber Ed. Ltda: São Paulo, 2004, p. 263.

79. ZANGIACOMI, M. H.; BITTENCOURT, E. Compósitos poliméricos reforçados com fibras de PANox e fibras de aramida. Recie, v.15, n.1/2, p.55-61, 2006

80. MORTON, M., Rubber Technology, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

81. BARLOW, FRED., Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988.

82. HOFMANN W., Rubber Technology Handbook, Hanser, New York, 1989.