



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Elisson Brum Dutra da Rocha

Avaliação de sistema duplo de reforço contendo fibra mineral lã de rocha e negro de fumo em composições de borracha nitrílica

Rio de Janeiro

2021

Elisson Brum Dutra da Rocha

Avaliação de sistema duplo de reforço contendo fibra mineral lã de rocha e negro de fumo em composições de borracha nitrílica



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Coorientadora: Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

R672 Rocha, Elisson Brum Dutra da.
Avaliação de sistema duplo de reforço contendo fibra mineral lã de rocha e negro de fumo em composições de borracha nitrílica.– 2021.
130 f.

Orientador(a): Ana Maria Furtado de Sousa
Coorientador(a): Cristina Russi Guimarães Furtado

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Borracha nitrílica – Teses. I. Sousa, Ana Maria Furtado de. II. Furtado, Cristina Russi Guimarães. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.7

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

23/03/2022

Data

Elisson Brum Dutra da Rocha

**Avaliação de sistema duplo de reforço contendo fibra mineral lã de rocha e negro
de fumo em composições de borracha nitrílica**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Banca examinadora:



Profa. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ



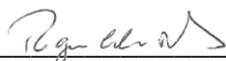
Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Dra. Viviane Alves Escócio
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Marcos Vinícius Colaço Gonçalves
Instituto de Física – UERJ



Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa
Universidade Federal do Paraná

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos filhos Nathan Macedo Brum da Rocha e
Elisa Macedo Brum da Rocha

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo a Deus, pois sem ele, nada eu seria.

Aos meus pais Stefferson Dutra da Rocha e Eliana Brum da Rocha pelo amor incondicional desde sempre; à minha esposa Vanessa Macedo da Silva por todo o amor, carinho e dedicação e por sempre me incentivar a ir além das minhas expectativas; aos meus filhos Nathan Macedo Brum da Rocha e Elisa Macedo Brum da Rocha, que me ensinaram que o amor é ainda mais profundo do que o que eu sentia antes de conhecê-los.

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa, por ser a principal responsável pelo meu crescimento acadêmico, por todo o conhecimento compartilhado comigo, por me incentivar a participar de todos os desafios que me tornaram mais capaz, por acreditar em mim e por toda a ajuda nos momentos que eu achava que seria impossível; à minha coorientadora Profa. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado por estar sempre disponível em me ajudar em diversos assuntos relacionados à minha pós graduação e também nas minhas produções acadêmicas durante os cursos de mestrado e doutorado.

Ao Professor Marcos Colaço do instituto de física da UERJ e ao professor Liebert Nogueira da universidade de Oslo por tornarem possíveis os testes de microtomografia computadorizada e refinar os dados morfométricos que foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos e colegas que participaram da minha trajetória durante curtos ou longos períodos e que de alguma forma contribuíram para minha formação como aluno e como pessoa. Em especial à Daniele Rosendo de Lima e ao Italo Rennan Sousa Vieira que trilharam a mesma estrada desde as primeiras aulas do curso de mestrado até o final do curso de doutorado. Compartilhamos histórias felizes outras nem tanto, mas eu sempre senti que pude contar com vocês. Sem vocês teria sido muito mais difícil.

A Nitriflex não somente por doar a borracha nitrílica, mas também por apoiar a pesquisa disponibilizando sua excelente infraestrutura laboratorial para execução deste trabalho desde o início.

A Teadit pela doação dos aditivos utilizados na formulação e a Lapinus pela doação da fibra de lã de rocha.

RESUMO

Rocha, E. B. D da. *Avaliação de sistema duplo de reforço contendo fibra mineral lã de rocha e negro de fumo em composições de borracha nitrílica*. 2021. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

O uso de sistemas duplo de reforço tem se mostrado uma opção interessante para o desenvolvimento de novas composições de borracha. Este trabalho estudou o uso de um sistema duplo aplicado a borracha nitrílica (NBR) à base de negro de fumo e da lã de rocha, uma fibra inorgânica pouco explorada em composições elastoméricas. O trabalho foi dividido em duas partes. A primeira abordou a comparação de três tipos de lã de rocha, denominadas como R1, R2 e R3, com comprimentos diferentes (R1 e R2: 300 µm e R3:125 µm), com (R2) e sem (R1 e R3) modificação química superficial de enxofre-silano em compósitos de NBR. Foram preparadas dez formulações, onde nove variaram os três tipos de fibra cada uma com 10, 25 e 40 phr e a décima foi uma goma pura (GP) para ser usada como parâmetro de comparação. Os compósitos foram avaliados quanto aos seus aspectos morfológicos, via microscópio eletrônico de varredura e microtomografia computadorizada via raios-x, e quanto as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas. A análise morfológica indicou que as fibras não apresentaram uma orientação preferencial na matriz polimérica. Os outros resultados mostraram que a diferença de comprimento das fibras não interferiu nos resultados e o tipo de lã de rocha R2 foi o que obteve a melhor interação interfacial com a matriz polimérica apresentando melhorias nas propriedades de módulo a 100% de deformação, dureza *Shore A*, resistência ao rasgamento, efeito Payne e relaxação de tensão sob compressão. Ademais a formulação com 10 phr da lã de rocha do tipo R2 (R2-10) obteve relaxação de tensão sobre compressão similar a goma pura, o que foi considerado um destaque. Deste modo a fibra de lã de rocha R2 foi selecionada como a mais promissora. A segunda parte do trabalho fez uso da fibra R2 para avaliar a sua contribuição em compósitos com sistema duplo de reforço a base de negro de fumo e lã de rocha utilizando um planejamento experimental de misturas Simplex-Centroide aumentado de três pontos interiores. Foram preparadas dez formulações variando-se a quantidade de negro de fumo e lã de rocha de 0 a 40 phr. Os compósitos foram avaliados quanto as propriedades reológicas e mecânicas. Após a coleta e análise dos dados, foi possível obter modelos matemáticos que permitem predizer com bom nível de confiabilidade as propriedades avaliadas e como os componentes interagem isoladamente e se existe ou interação entre eles. O uso da fibra de lã de rocha no sistema duplo de reforço contribuiu para melhorias gerais nas propriedades de dureza *Shore A*, resistência ao rasgamento, delta torque e resistência à compressão. As propriedades de Módulo a 100% de deformação, efeito Payne e relaxação de tensão por compressão foram destaque, pois, a lã de rocha teve impacto significativo na melhora destes resultados. Por outro lado, as propriedades de tensão e alongamento na ruptura, características de cura e densidade de ligações cruzadas não foram afetados pela presença da lã de rocha.

Palavras-chave: Borracha nitrílica. Lã de rocha. Negro de fumo. Sistema duplo de reforço.

ABSTRACT

Rocha, E. B. D da. *Rockwool mineral fiber and carbon black dual-filler systems assessment on nitrile rubber composites*. 2021. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

The use of dual-filler systems has proved to be an interesting option for the development of new rubber composites. This work assessed the use of a dual-filler system on nitrile rubber (NBR) based on carbon black and rockwool fiber, an inorganic fiber not often used in elastomeric compositions. This work is divided in two parts. The first addressed the comparison of three types of rockwool fibers, coded as R1, R2 and R3, with different lengths (R1 and R2: 300 μm and R3:125 μm), with (R2) and without (R1 and R3) sulfur-silane chemical surface modification in NBR composites. Nine out of ten formulations were prepared varying the three types of fiber each with 10, 25 and 40 phr and the tenth was a pure gum (GP), which was used as a comparison parameter. The composites were evaluated for its morphological aspects, via scanning electron microscopy and computerized microtomography via x-ray, and for its thermal, rheological and mechanical properties. The morphological analysis indicated that the fibers did not assume a preferential orientation in the polymer matrix. The other results showed that the difference in fiber length did not interfere in the results and the R2 rockwool fiber was the one that achieved the best interfacial interaction with the polymer matrix, improving some properties such as modulus at 100% of strain, Shore A hardness, tear strength, Payne effect and stress relaxation under compression. Furthermore, the formulation with 10 phr of R2 rockwool fiber (R2-10) obtained similar stress relaxation when compared to the pure gum, which was considered an outstanding result. Thus, the R2 rockwool fiber was selected as the most promising. The second part of this work used the fiber R2 to evaluate its contribution in composites with dual-filler systems based on carbon black and rockwool. A Simplex-Centroide augmented by three interior points experimental design was applied. Ten formulations were prepared varying the amount of carbon black and rockwool from 0 to 40 phr. The composites were assessed for its rheological and mechanical properties. After collecting and analyzing the data, it was possible to obtain mathematical models that allow predicting, with good reliability level, the properties studied and also how the components contributed to the properties on its own and if there was any interaction between them. The use of the rockwool fiber in the dual-filler system studied contributed to overall improvements in Shore A hardness, tear strength, delta torque and compressive strength. The properties of Modulus at 100% of strain, Payne effect and stress relaxation by compression were highlighted, because the rockwool fiber had a significant impact on improving results. On the other hand, the properties of stress and elongation at break, cure characteristics and crosslink density were not affected by the rockwool presence.

Keywords: Nitrile rubber. Rockwool fiber. Carbon black. Dual-filler system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Molécula de borracha nitrílica.....	18
Figura 2 –	Micrografias (MEV) de agregados de negro de fumo com tamanhos variados produzidos em diferentes temperaturas.....	20
Figura 3 –	Imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) do agregado e da partícula primária de negro de fumo Cabot REGAL® 250 e uma representação ilustrativa da unidade estrutural básica gráfica hipotética com um exemplo simplificado da presença de heteroátomos.....	22
Figura 4 –	Tipos de fibras minerais sintéticas.....	29
Figura 5 –	Produção da fibra de lã de rocha.....	29
Figura 6 –	Diagrama da metodologia experimental da 1ª Parte.....	42
Figura 7 –	Planejamento experimental de mistura Simplex-Centroide aumentado com três pontos interiores.....	44
Figura 8 –	Representação gráfica do design Simplex-Centroide aumentado com três pontos interiores aplicado a mistura NBR, lã de rocha e negro de fumo (unidade phr).....	46
Figura 9 –	Curvas reométricas sobrepostas (160 C por 30min).....	55
Figura 10 –	Viscosidade complexa versus taxa de cisalhamento das amostras não vulcanizadas.....	59
Figura 11 –	Comportamento idealizado do módulo complexo (G^*) de uma composição elastomérica.....	60
Figura 12 –	Gráfico do efeito Payne. Varredura de deformação após a vulcanização.....	61
Figura 13 –	Valores calculados para o efeito Payne após a vulcanização.....	62
Figura 14 –	Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa.....	63
Figura 15 –	Gráfico tensão versus deformação para os compósitos com 25 phr de fibra e orientação no sentido longitudinal.....	67
Figura 16 –	Curvas de tensão normalizadas versus tempo do teste de relaxação de tensão por compressão.....	70

Figura 17 – Gráficos de pizza das frações (A1, A2 e A3) de relaxamento de tensão da GP e compósitos NBR/lã de rocha.....	71
Figura 18 – Micrografias de MEV das fibras utilizadas com 10 μm e 2 μm	73
Figura 19 – Micrografias de MEV das fibras e da matriz polimérica com 100 μm	74
Figura 20 – Micrografias de MEV de compósitos com 5 μm	75
Figura 21 – Orientação em relação ao eixo Z das fibras R2 em R2-10.....	77
Figura 22 – Imagens 3D das amostras (volume de 1,0 mm^3) de compósitos NBR/lã de rocha.....	77
Figura 23 – Histograma da razão de aspecto e distribuição lognormal ajustada (linha azul).....	79
Figura 24 – Módulo elástico (G') e ângulo de fase (δ) versus frequência para GP e compósitos contendo R1 e R2.....	80
Figura 25 – Comparação dos dados experimentais e os respectivos valores preditos para G' pela equação de Guth-Gold (Eq. 9).....	82
Figura 26 – Comparação dos dados experimentais e os respectivos valores preditos para G' pela equação de Guth-Gold modificada (Eq. 10)	84
Figura 27 – Curvas reométricas sobrepostas (160°C por 30min).....	87
Figura 28 – ML: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	89
Figura 29 – ΔM : (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	90
Figura 30 – ts1: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	92
Figura 31 – Viscosidade complexa (η^*) versus taxa de cisalhamento das composições não vulcanizadas.....	94
Figura 32 – η^* a 0,43°: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	95
Figura 33 – Módulo Complexo (G^*) em função da deformação e Efeito Payne	98
Figura 34 – Efeito Payne após a vulcanização – 2° Varredura: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	99
Figura 35 – Dureza Shore A: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	102

Figura 36 – Resistência ao rasgo: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	103
Figura 37 – Resiliência: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) Gráfico de Pareto.....	105
Figura 38 – Gráfico tensão <i>versus</i> deformação.....	108
Figura 39 – M100% (MPa): (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	110
Figura 40 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação sob compressão.....	111
Figura 41 – Tensão ou módulo de 30% (Mc 30%): (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	113
Figura 42 – Tensão retida (σ_{∞}/σ_0): (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades típicas do negro de fumo em função do tipo de processo.....	20
Tabela 2 –	Propriedades das fibras de lã de rocha estudadas.....	39
Tabela 3 –	Quantidades em phr de NBR e Fibra de lã de rocha utilizadas nas formulações.....	41
Tabela 4 –	Componentes de vulcanização comum em todas as formulações.....	41
Tabela 5 –	Formulações do Simplex-Centroide com 3 pontos interiores (phr).....	45
Tabela 6 –	Parâmetros reométricos e densidade de ligações cruzadas.....	56
Tabela 7 –	Parâmetros cinéticos de vulcanização.....	56
Tabela 8 –	Propriedades obtidas através das curvas termogravimétricas...	63
Tabela 9 –	Dureza <i>Shore A</i> e resistência ao rasgamento.....	65
Tabela 10 –	Propriedades obtidas da curva tensão <i>versus</i> deformação nos sentidos longitudinal (L) e transversal (T).....	66
Tabela 11 –	Parâmetros do modelo de decaimento exponencial para as curvas de relaxação de tensão.....	69
Tabela 12 –	Parâmetros morfométricos da fibra R1 e R2 gerados por micro-CT.....	78
Tabela 13 –	Propriedades reométricas e densidade de ligações cruzadas...	88
Tabela 14 –	Dureza <i>Shore A</i> , resistência ao rasgamento e resiliência.....	100
Tabela 15 –	Propriedades obtidas da curva tensão <i>versus</i> deformação.....	107
Tabela 16 –	Tensões (ou módulos) de compressão em MPa.....	112
Tabela 17 –	Parâmetros do modelo de decaimento exponencial (Equação 8) para as curvas de relaxação de tensão por compressão.....	114

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	13
1	OBJETIVOS.....	15
1.1	Objetivo geral.....	15
1.2	Objetivos específicos.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Elastômeros.....	16
2.1.1	<u>Borracha Nitrílica (NBR).....</u>	17
2.2	Materiais de reforço adicionados a formulações elastoméricas.....	18
2.2.1	<u>Negro de fumo.....</u>	19
2.2.2	<u>Fibras curtas.....</u>	24
2.3	Lã de rocha.....	28
2.4	Compósitos elastoméricos contendo sistemas duplo de reforço à base de fibras e negro de fumo.....	31
3	METODOLOGIA.....	37
3.1	Equipamentos.....	37
3.2	Materiais.....	38
3.3	Planejamento experimental.....	40
3.3.1	<u>Planejamento experimental da parte 1.....</u>	40
3.3.2	<u>Planejamento experimental da parte 2.....</u>	43
3.4	Preparo das composições.....	47
3.5	Caracterizações.....	47
3.5.1	<u>Caracterização reométrica.....</u>	47
3.5.2	<u>Comportamento reológico e Efeito Payne.....</u>	49
3.5.3	<u>Densidade de ligações cruzadas (DLC).....</u>	50
3.5.4	<u>Análise termogravimétrica.....</u>	51
3.5.5	<u>Dureza Shore A.....</u>	51
3.5.6	<u>Resistência ao rasgamento.....</u>	51
3.5.7	<u>Tensão versus deformação.....</u>	51
3.5.8	<u>Compressão versus deformação.....</u>	52
3.5.9	<u>Relaxação de tensão por compressão.....</u>	52

3.5.10	<u>Morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	53
3.5.11	<u>Microtomografia computadorizada por raios-x</u>	53
3.5.12	<u>Resiliência</u>	54
3.6	Análise estatística dos dados	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE 1	55
4.1	Vulcanização e densidade de ligações cruzadas	55
4.2	Comportamento reológico em varredura de deformação	58
4.3	Comportamento térmico	62
4.4	Comportamento mecânico: dureza <i>Shore A</i>, resistência ao rasgamento e resistência à tração	64
4.5	Comportamento mecânico: relaxação de tensão sob compressão	68
4.6	Análise morfológica das fibras de lã de rocha e da superfície de fratura do ensaio de resistência à tração dos compósitos	72
4.7	Caracterização de microdispersão de fibras de lã de rocha por microtomografia computadorizada (micro-CT) nos compósitos de NBR	76
4.8	Uso dos parâmetros morfométricos gerados por micro-CT na predição do comportamento reológico dos compósitos de NBR ...	80
	CONCLUSÕES PARCIAIS DA PARTE 1	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE 2	87
5.1	Vulcanização e densidade de ligações cruzadas	87
5.2	Comportamento reológico em varredura de deformação	93
5.3	Comportamento mecânico: dureza <i>Shore A</i>, resistência ao rasgamento e resiliência	100
5.4	Comportamento mecânico: tração <i>versus</i> deformação	106
5.5	Comportamento mecânico: compressão <i>versus</i> deformação	111
5.6	Comportamento mecânico: relaxação de tensão sob compressão	114
	CONCLUSÕES	118
	REFERÊNCIAS	121

INTRODUÇÃO

Composições elastoméricas à base de borracha nitrílica (copolímero de butadieno-acrilonitrila – NBR) são usualmente utilizadas na produção de vários artigos técnicos, tais como: tubos, mangueiras, correias transportadoras, anéis de vedação, revestimentos de cilindros (ou rolos), foles e peças que trabalham com fricção entre outras aplicações. A sua excelente resistência química a óleos e solventes apolares, como também a temperaturas elevadas, faz com que a NBR seja amplamente utilizada nas indústrias química, petroquímica, têxtil, alimentar, automotiva e de mineração [1,2]. Borrachas nitrílicas são produzidas pelo processo de polimerização em emulsão [3], e o teor de acrilonitrila nestes copolímeros varia na faixa de 15% a 50%, porém a borracha nitrílica mais usada comercialmente possui 33%.

Para que um artefato à base de NBR possua propriedades desejáveis, a adição de cargas de reforço se faz necessário [4]. O negro de fumo é a carga de reforço mais antiga e a mais utilizada nas composições de borracha até hoje devido ao ótimo desempenho que proporciona ao produto final atrelado ao baixo custo [5]. Por causa da sua importância, a literatura é rica em trabalhos que buscam caracterizar, descrever e entender este tipo de carga e a sua interação com a matriz polimérica [6–8].

Apesar do grande uso do negro de fumo em composições de borracha, outros tipos de materiais reforçantes também vêm sendo estudados, visando a obtenção de produtos com propriedades diferenciadas. Exemplos desses estudos são os compósitos elastoméricos com fibras de comprimento curto [9–11], que em comparação com cargas particuladas, apresentam características de reforço mesmo quando usadas em menores quantidades. Contudo, o grau de reforço dependerá da natureza de seus componentes básicos (fibra e matriz polimérica), o que torna imprescindível a boa compatibilidade para que exista a maior interação superficial possível [12]. O uso de fibras de comprimento curto quando bem orientadas em composições de borracha é favorável em amplo espectro, desde antes da vulcanização, conferindo estabilidade dimensional, até depois da cura, pois melhora as propriedades mecânicas do elastômero. Algumas destas propriedades são os módulos em baixa deformação e baixa relaxação de tensão [10]. O reforço de

borrachas com o uso de fibras de comprimento curto combina a elasticidade da borracha com a rigidez das fibras, que podem ser de origem sintética (aramida, vidro, nylon etc.) [9] ou natural (folha de abacaxi, óleo de palmeira, celulose etc.) [10]. Dentre as fibras disponíveis para uso no mercado está a lã de rocha, que é uma fibra oriunda da mistura de rochas basálticas e de outros minerais que são fundidos à aproximadamente 1500 graus célsius [13]. Esta fibra mineral e inorgânica é usada principalmente como isolamentos acústico e térmico em construções civis, veículos ou equipamentos industriais. Possui alto módulo, altas resistência à tração, química e térmica e alta estabilidade dimensional [14].

Uma tecnologia relacionada ao design de materiais que surgiu com o intuito de produzir produtos com propriedade diferenciadas é o sistema duplo de cargas (ou híbrido) que consiste na adição de duas cargas à uma matriz polimérica. Nesta técnica deseja-se que a presença simultânea das cargas na matriz de borracha promova um efeito sinérgico fazendo com que o produto final tenha o melhor balanço nas propriedades de desempenho, quando comparado a mesma formulação contendo as cargas separadamente. O sistema duplo de cargas mais conhecido e usado na indústria de borracha é a mistura negro de fumo e sílica para a produção do pneu verde [15,16].

Considerando o fato que não foram encontrados na literatura trabalhos com lã de rocha em composições elastoméricas, as vantagens técnicas que podem ser conseguidas com o uso do sistema duplo de reforço e a procura contínua pelo desenvolvimento de materiais inovadores com propriedades diferenciadas, este trabalho visou estudar as vantagens técnicas da produção de composições de borracha nitrílica contendo lã como carga única e em sistemas duplos de reforço à base de lã de rocha e negro de fumo. Desta forma, espera-se que os resultados desta presente pesquisa contribuam para o desenvolvimento da tecnologia dos elastômeros e que pesquisas futuras sejam incentivadas.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem por objetivo geral desenvolver tecnologia no que tange ao design de composições de borracha nitrílica contendo um sistema duplo de reforço à base de fibra de lã de rocha e negro de fumo. Para isto os seguintes objetivos específicos foram traçados.

1.2 Objetivos específicos

- Estudar o efeito do tamanho das fibras de lã de rocha no processamento e nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas das composições de NBR.
- Estudar o efeito da modificação da fibra de lã de rocha com silano nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas das composições de NBR.
- Produzir e caracterizar as propriedades mecânicas, e reológicas dos compósitos de NBR contendo sistema duplo de reforço à base lã de rocha (previamente escolhida) e negro de fumo.
- Obter modelos matemáticos que permitam prever as propriedades mecânicas das composições em função dos teores do sistema duplo de reforço à base de lã de rocha (0 - 40 phr) e negro de fumo (0 - 40 phr), sendo a quantidade máxima de carga/fibra no sistema duplo de reforço igual a 40 phr (*per hundred rubber* – partes por cem de borracha).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elastômeros

O elastômero é uma classe de polímeros de grande utilidade. Estes materiais após passarem pelo processo de vulcanização (ou de cura) são capazes de sofrer grandes deformações quando sujeitos a ação de tensões, e de retornar rapidamente as dimensões originais após essas tensões serem retiradas. Para que um polímero tenha comportamento de elastômero, é necessário que suas cadeias tenham flexibilidade, possibilitando um grande número de conformações devido à baixa barreira de energia rotacional. Para isto, as interações intermoleculares devem ser as mais fracas possíveis, permitindo que as moléculas possam mudar reversivelmente de conformação. Além disso, é necessário que as cadeias poliméricas estejam ligadas umas às outras, formando uma estrutura tipo rede [17].

Existem vários tipos de elastômeros no mercado e a escolha do tipo a ser utilizado deve ser feita em função da aplicação do produto final e do valor disponível para ser aplicado. Dentre as possibilidades de escolha que os elastômeros fornecem aos desenvolvedores de formulações destacam-se as resistências à temperatura, aos esforços mecânicos por tempos prolongados e ao meio em que o material estará exposto, sendo estas características dependentes do tempo. Exemplos de produtos técnicos fabricados com elastômeros são: *o-rings*, solados, bandas de rodagem, mangueiras, luvas, entre outros [18].

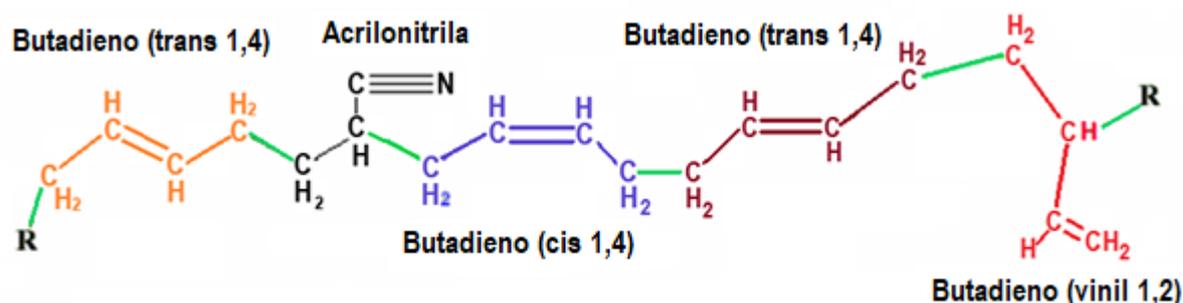
Para atender os diferentes requisitos técnicos, os produtos à base de borracha são projetados em formulações complexas, contendo muitos componentes e que devem ser adequadamente adicionados, dispersos e distribuídos na matriz de alta viscosidade. De fato, uma formulação típica de borrachas contém uma maior quantidade de componentes quando comparado com outros materiais de engenharia. De um modo em geral, a formulação é composta pela borracha (ou mistura de borrachas), sistema de cura (ou vulcanização), cargas de reforço (em dimensões macro ou nanométrica), cargas de enchimento, sistema de proteção e auxiliares de processo [19,20].

2.1.1 Borracha nitrílica (NBR)

São borrachas produzidas a partir da copolimerização randômica dos monômeros de butadieno e acrilonitrila (Figura 1) e popularmente conhecidas como borrachas nitrílicas (NBR). São principalmente fabricadas pelo processo de polimerização em emulsão via radical livres em baixas ou altas temperaturas e é uma classe de elastômero que apresenta polaridade devido à funcionalidade do monômero de acrilonitrila. Quando reagidas em temperaturas acima de 30 graus célsius, recebem a nomenclatura de “*hot nitriles*” e apresentam uma maior quantidade de ramificações em suas cadeias devido ao maior grau de desordem no sistema reacional que proporciona um maior número de encontros dos radicais livres em propagação. Por outro lado, quando reagidas em baixas temperaturas, entre 5 e 30 graus célsius, recebem o nome de “*cold nitriles*” e apresentam um controle maior do crescimento de suas cadeias durante a polimerização. O teor de acrilonitrila nas borrachas nitrílicas varia de 15 a 50% impactando as propriedades, e por isso, geralmente está associado ao uso que o polímero terá. Conforme o teor de acrilonitrila aumenta, a resistência a óleos e combustíveis, resistência à tração, dureza e resistência ao calor aumentam enquanto que a resiliência, deformação permanente por compressão, flexibilidade a baixas temperaturas e compatibilidade com plastificantes diminuem. Durante a propagação da cadeia polimérica, o monômero butadieno pode apresentar-se de três formas distintas: trans (1,4), cis (1,4) e vinil (1,2) (Figura 1) sendo a primeira forma muito mais presente que as outras [21,22].

As borrachas nitrílicas são amplamente comercializadas por apresentar boa processabilidade e propriedades mecânicas, impermeabilidade a gás e excelente resistência a óleos e solventes apolares. Entretanto, a resistência à temperatura dos elastômeros em geral, onde incluem-se as borrachas nitrílicas, não é tão satisfatória devido a presença da insaturação contida nos monômeros do butadieno. Os átomos de carbono adjacentes à ligação dupla são facilmente atacados e formam radicais que iniciam o processo de oxidação e reticulação da borracha [3,23–25].

Figura 1 - Molécula de borracha nitrílica



Fonte: O autor, 2017.

Uma série de pesquisas tem sido desenvolvidas visando melhorar as propriedades de composições elastoméricas a base de borracha nitrílica. Grande variedade de cargas são usadas para proporcionar reforço a matriz polimérica, entre elas estão o negro de fumo, sílica, fibras, nano materiais, entre outros [24,26,27].

2.2 Materiais de reforço adicionados a formulações elastoméricas

Existem diferentes abordagens na literatura para os diferentes tipos de carga, entretanto as formas mais usuais são as cargas de reforço, responsáveis pela melhoria de propriedades mecânicas, resultando em um produto final de melhor qualidade (com maior módulo, dureza, resistência à tração e ao envelhecimento) [28]. Para a carga de reforço representar vantagem técnica, deve-se buscar a melhor interação possível entre ela e a matriz polimérica, garantindo assim uma interface forte, para isto é necessário, em alguns casos, realizar modificações químicas superficiais nas cargas para que elas se tornem mais compatíveis com o elastômero [29].

De acordo com a norma ASTM D-1566, cargas são materiais sólidos geralmente na forma finamente dividida, podendo ser adicionados em proporções relativamente grandes às composições de borracha por razões técnicas ou econômicas. Esta definição não especifica o material pelo seu formato ou

composição química, como também se proporcionará reforço ou não, delimitando apenas que deve ser finamente dividida. Esta tese investiga o uso de dois materiais de reforço: a lã de rocha, uma fibra mineral, e o negro de fumo, uma carga cuja partícula elementar tem dimensões nanométricas. Os dois materiais se diferem tanto pela composição química, dimensão e razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra). Deste modo, nesta tese o termo “carga” será usado apenas para o negro de fumo, enquanto a lã de rocha será chamada como “fibra”.

2.2.1 Negro de fumo

O negro de fumo (CAS No. 1333-86-4) é notoriamente conhecido como a principal a carga de reforço para elastômeros [30–32]. De acordo com ASTM D1566–20, o negro de fumo é composto principalmente por carbono elementar de tamanho coloidal e formato quase esférico, produzido por combustão parcial ou decomposição térmica de matérias primas à base de hidrocarbonetos.

O negro de fumo foi produzido pela primeira vez na década de 1930 nos Estados Unidos pelo processo “*channel black*” que utilizava gás natural como matéria prima e pelo processo “*gas black*” na Alemanha que usava alcatrão de carvão. Entretanto, preocupações ambientais levaram à extinção do método “*channel black*” enquanto o processo “*gas black*” continuou devido à sua tecnologia ambientalmente favorável [33]. Atualmente, mais de 95% da produção de negro de fumo é obtido pela combustão incompleta em altas temperaturas (1300 – 1500°C) de hidrocarbonetos em um processo contínuo gerando partículas de carbono e subprodutos gasosos como H₂O, H₂, CH₄, e outros que são poluentes como CO₂, SO₂ e NO_x. O negro de fumo oriundo deste tipo de produção é chamado de “*furnace black*”, entretanto, existe outra categoria de obtenção através da decomposição térmica de hidrocarbonetos que usa preferencialmente o gás metano como matéria prima. O gás é injetado em fornos refratários pré-aquecidos na ausência de oxigênio e o calor decompõe o gás em carbono e água. Esses negros de fumos recebem o nome de “*thermal black*”. Dependendo do tipo de processo empregado, diferentes características tais como tamanho de partícula, área específica, morfologia e concentração de grupos funcionais são conferidas ao negro

de fumo [33–36]. Exemplos de produtores de negro de fumo incluem (apresentados em ordem alfabética): Birla Carbon, Cabot Corporation, Continental Carbon, Imerys Graphite & Carbon, Monolith e Orion Engineered Carbon [32]. A Tabela 1 apresenta as principais características dos negros de fumo em função dos tipos de processos.

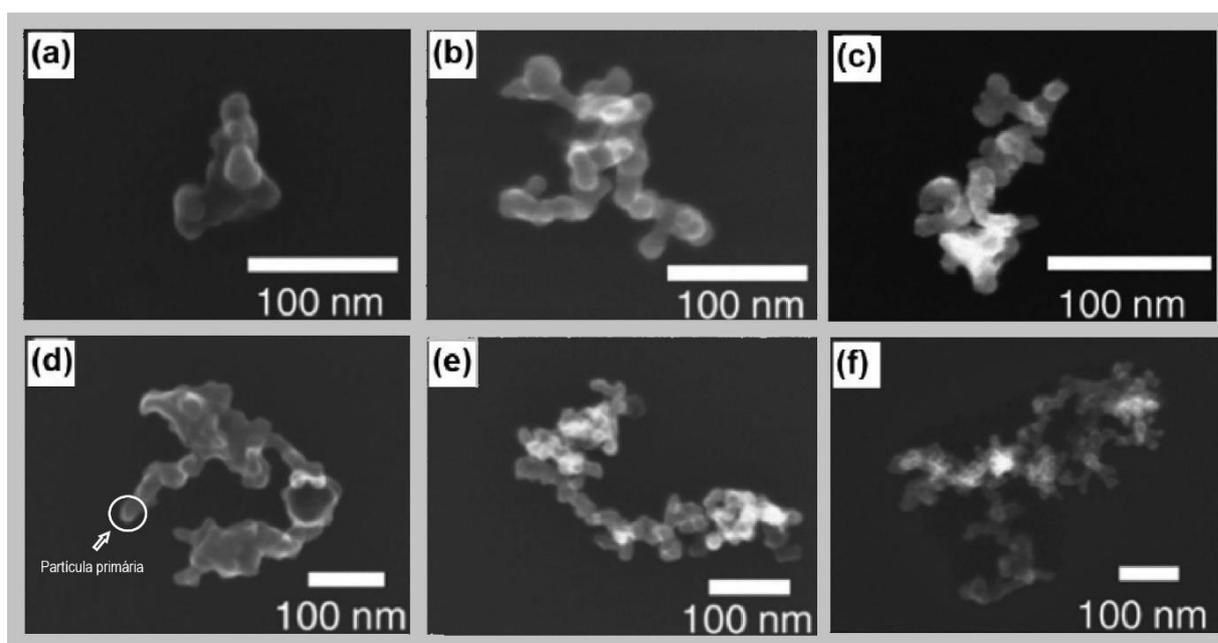
Tabela 1 - Propriedades típicas do negro de fumo em função do tipo de processo

Propriedades	Canal	Fornalha	Lampblack	Acetileno	Térmico
Tamanho de partícula (nm)	10-30	10-80	60-200	30-50	120-500
Diâmetro do agregado (nm)	50-200	50-400	300-600	350-400	400-600
Área Superficial específica: (m^2g^{-1})	90-500	12-240	15-25	15-70	6-15
OAN/DBPA ($\text{mL}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	-	60-50	100-120	150-200	32-47
pH	4-6	6-10	6-9	-	7-9
Material volátil (%)	4-24	0,5-6	1-2,5	-	0,5-1

Legenda: OAN: oil absorption number, DBPA: dibutylphthalate absorption.

Fonte: Adaptado de Okoye *et al.*, 2021. [30].

Figura 2 - Micrografias (MEV) de agregados de negro de fumo com tamanhos variados produzidos em diferentes temperaturas



Legenda: (a) e (d): 1300 °C, (b) e (e): 1400 °C, (c) e (f): 1500 °C. 100 nm (a, b, c); 180 nm (d, e, f).

Fonte: Adaptado de Khodabakhshi *et al.*, 2020. [32].

O negro de fumo é formado por agregados de partículas primárias esferoidais fundidas com diâmetro entre 10 e 500 nm. Esses agregados de nanopartículas são a menor unidade que pode ser dispersa na matriz da borracha e é considerada a estrutura primária do negro de fumo. A Figura 2 mostra imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) de agregados de negro de fumo produzidos a partir da pirólise de etileno em diferentes temperaturas.

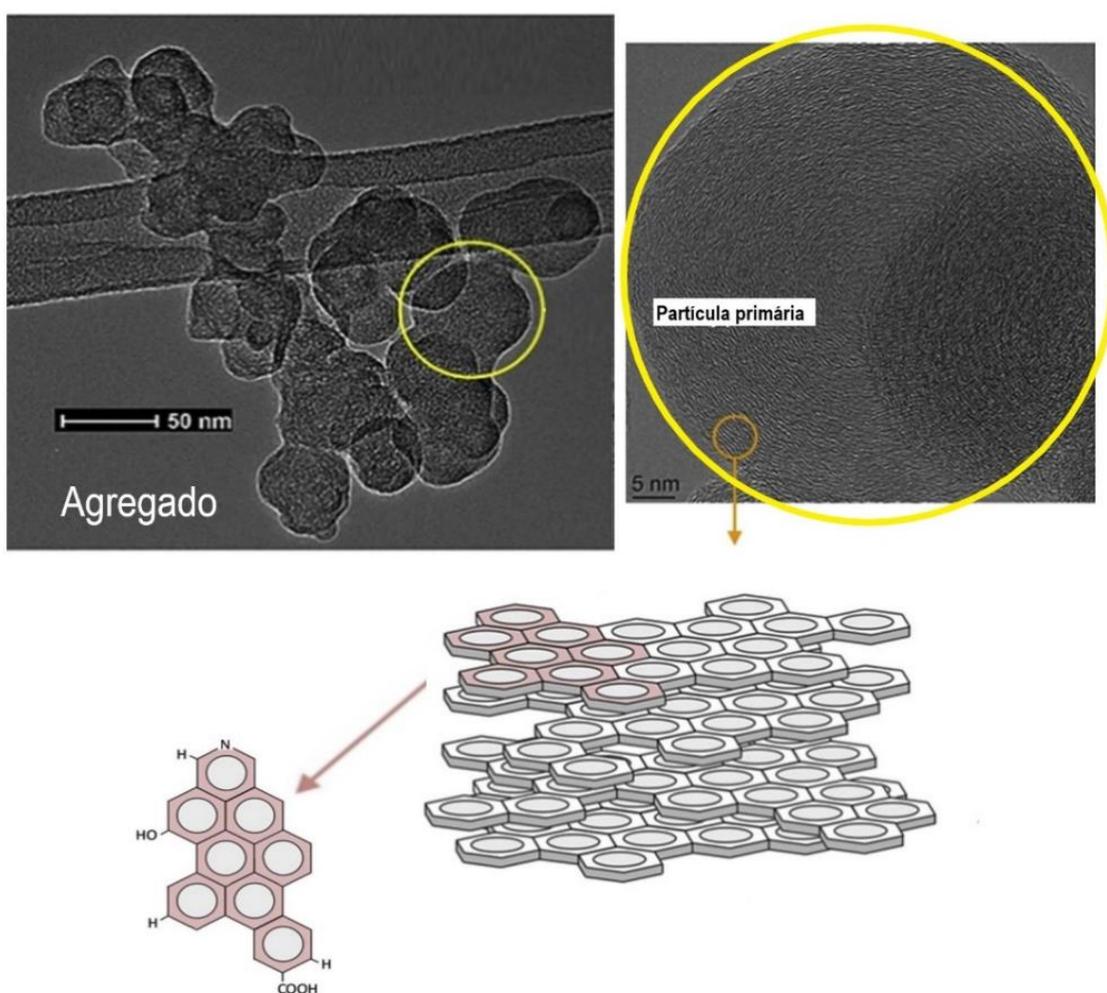
Os agregados existem nas formas esferoidal, elipsoidal, linear e ramificada, resultando em diferentes tipos de negro de fumo. Por exemplo, os graus do negro de fumo de alta estrutura têm agregados mais ramificados e lineares, enquanto os de baixa estrutura contêm o predomínio das variedades elipsoidais e esferoidais. Comparado as morfologias, a forma ramificada contribui mais para aumentar a porosidade do que o formato esferoidal. Os agregados estão ligados entre si por forças de Van der Waals, formando aglomerados, que são denominados estruturas secundárias. Além disso, dependendo da matéria-prima e do processo usado, o negro de fumo pode conter hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre quimicamente ligado [30–32,37,38].

As três características principais que conferem o caráter reforçante do negro de fumo são: área de superfície específica, estrutura e atividade de superfície ou energia. Resumidamente, a área de superfície fornece informações sobre a área disponível do negro de fumo que pode ser reticulada com as cadeias de borracha por fisissorção, embora alguns estudos argumentem que a quimissorção também pode ocorrer. A estrutura está relacionada à complexidade do agregado, ou seja, tamanho, forma e atividade, bem como ao número de partículas elementares dentro dele. Os negros de carbono com áreas de superfície mais altas geralmente têm menos partículas primárias e agregados menores [31,39].

O papel que a atividade superficial confere no comportamento de reforço do negro de fumo ainda é alvo de discussão, devido à sua complexidade inerente. A partícula primária de negro de fumo é esférica com um núcleo amorfo cercado por uma concha de domínios semelhantes ao grafeno empilhados, cada um feito de uma pilha nanométrica de folhas poliaromáticas. Além da presença de defeitos na estrutura, a superfície contém uma gama de grupos funcionais contendo oxigênio (ácido carboxílico, éter, éster, fenol, lactol e quinona), nitrogênio, enxofre (quimicamente ligado), como também os grupos vinil, alílico, e grupos metil (Figura 3).

Os grupos funcionais presentes no negro de fumo podem ser removidos por tratamento térmico feitos em altas temperaturas (em torno de 1000°C) com atmosfera inerte [31,32]. Exemplos dos métodos de teste padrão ASTM relacionados à caracterização do negro de fumo são: D3849-Characterização Morfológica do Negro de Fumo Usando Microscopia Eletrônica, D6556-Área de Superfície Total e Externa por Adsorção de Nitrogênio, D2414-Número de Absorção de Óleo (OAN), D1510-Número de Adsorção de Iodo e D3493-Número de absorção de óleo de amostra comprimida (COAN).

Figura 3 - Imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) do agregado e da partícula primária de negro de fumo Cabot REGAL® 250 e uma representação ilustrativa da unidade estrutural básica gráfica hipotética com um exemplo simplificado da presença de heteroátomos



Fonte: Adaptado de Khodabakhshi *et al.*, 2020. [33].

Apesar de ser a mais antiga e principal carga utilizada em composições de borracha, o negro de fumo ainda é objeto de diversos estudos que visam principalmente entender a complexidade inerente da sua capacidade de reforço e o papel por ele desempenhado nas características do produto final. É sabido que existe uma forte interação entre a o negro de fumo e as cadeias de borracha. Recente estudo correlacionou o comportamento mecânico de borracha natural com as propriedades (área de superfície específica, propriedades de adsorção, cristalinidade e energia livre de superfície) do negro de fumo N220, N330, N550 e N774. Os autores reportaram que a área de superfície específica e a cristalinidade dos negros de carbono foram consideradas inversamente proporcionais as propriedades mecânicas [40]. Outro estudo interessante mostra que a morfologia do negro de fumo tem papel significativo na condutividade térmica de compósitos de borracha natural, sendo esta propriedade favorecida pela presença de agregados ramificados [41].

Geralmente, o reforço mecânico conferido à borracha pelo negro de fumo é evidenciado pelo acentuado aumento das propriedades de tensão-deformação, resistência ao rasgo e à abrasão dos vulcanizados quando comparados com a borracha não preenchida. A amplificação da deformação no nível microscópico devido ao efeito do volume da carga, a presença da rede de carga-carga e das ligações formadas entre o negro de fumo e as cadeias de borracha são fatores que contribuem para aumentar as propriedades da borracha [42].

Fan e colaboradores [37] relataram que as hipóteses mais aceitas são o efeito do tamanho da partícula, o deslizamento da interface e a reação química na superfície. Na verdade, é bem conhecido que o tamanho das partículas influencia significativamente o mecanismo de reforço. À medida que o diâmetro da partícula do negro de fumo diminui, sua capacidade de reforço melhora. Além disso, o deslizamento molecular (deslizar, destacar e reconectar) das cadeias de elastômero ligadas à superfície do negro de fumo dissipa melhor a tensão dentro da matriz de borracha, o que contribui para melhorar o comportamento mecânico. Em relação às ligações entre o negro de fumo e borracha, é reconhecido que elas são formadas principalmente por interações físicas, mas algumas ligações químicas covalentes também são formadas. Embora vários mecanismos tenham sido propostos para explicar o reforço mecânico de borrachas preenchidas, este assunto ainda é de interesse, não só pela importância, mas pelo desafio de realizar estudos que

considerem simultaneamente o efeito dos diferentes fatores (físicos, químico, dinâmico e térmico) que o sistema de carga confere a borracha.

2.2.2 Fibras curtas

O uso de fibras de comprimento curto quando bem orientadas em composições de borracha é favorável em vários aspectos, desde antes da vulcanização, conferindo estabilidade dimensional, até depois da cura, modificando as propriedades mecânicas [10]. Geralmente, a adição de fibras curtas em composições de borracha produz um aumento na dureza, no módulo, na resistência à tração e ao rasgo, no entanto, há uma redução no alongamento na ruptura [43].

Os fatores que afetam a capacidade de reforço das fibras curtas em composições elastoméricas são a razão de aspecto, o teor de fibra em volume, a orientação e a adesão das fibras na matriz. O reforço de borrachas com o uso de fibras de comprimento curto combina a elasticidade da borracha com a rigidez das fibras que podem ser de origem sintética (aramida, vidro, poliamida etc.) e também de origem natural (folha de abacaxi, óleo de palmeira, celulose etc.) [9,10,43].

Pesquisa feita em setembro de 2021 na base de pesquisa “Scopus”, cujo acesso foi concedido pela CAPES por meio de conexão remota fornecida pela Comunidade Acadêmica Federada (CAFe), com *TITLE-ABS-KEY ("rockwool") AND TITLE-ABS-KEY (rubber)*, no período de 2010 até 2021, resultou em somente 5 documentos, sendo dois artigos fruto do trabalho da Parte 1 desta tese, dois trabalhos em conferência e um capítulo de livro. Deste modo, como não foi encontrado literatura técnica sobre o uso de lã de rocha em composições elastoméricas, decidiu-se fazer o levantamento do estado da arte sobre o uso de fibra curtas, independentemente do tipo.

A motivação pelo desenvolvimento de pesquisas com o viés de sustentabilidade vem atraindo a atenção para o uso das fibras naturais em compósitos poliméricos sendo observado desafios a serem vencidos [44]. As fibras naturais têm larga distribuição de tamanho, podendo variar de 200 até 500 μm , e isso é um fator limitante, por exemplo, na resistência à tração, já que o tamanho da fibra é geralmente maior que o tamanho de iniciação de fratura, o que acaba

transformando a fibra em um concentrador de tensão. Este tipo de falha é geralmente associado ao baixo alongamento na ruptura de compósitos de borracha com fibras naturais [10]. No entanto, vale ressaltar que este comportamento também ocorre com fibras sintéticas que estejam nesta faixa de tamanho (200 até 500 μm).

A busca por artigos que estudaram o uso de fibras curtas naturais em composição de borracha mostrou um destaque especial para as fibras oriundas da folha do abacaxi (PALF) [10,11,44–46].

Wisittanawat e colaboradores (2014) [10] estudaram o uso da fibra curta oriunda da folha de abacaxi em composições de NBR. Os compósitos com 10, 20 e 30 phr de fibra de PALF foram preparados visando avaliar o efeito da orientação das fibras nas propriedades mecânicas. Para isso amostras foram preparadas considerando as orientações longitudinais e transversais da fibra no sistema. A análise das curvas de tensão-deformação na direção longitudinal da fibra mostrou que o maior valor de resistência à tração foi de aproximadamente 10 MPa para 30 phr de fibra. Contudo, os autores reportaram que houve uma diminuição no alongamento com a adição das fibras. Na direção transversal o efeito foi menos pronunciado, confirmando o alto alinhamento da fibra de folha de abacaxi. Além disto, o efeito dos agentes de compatibilização (resorcinol, éter hexametoximetil-melamina e sílica precipitada) também foram avaliados, sendo reportado que o seu uso proporcionou a adesão interfacial entre a fibra e a borracha, resultando em melhor comportamento mecânico.

Prukkaewkanjana e colaboradores (2015) [11] relataram que as fibras da PALF, após serem tratadas, podem ser usadas como reforço em NBR, porém os compósitos não apresentaram resultados tão bons em baixas deformações, o que é um problema típico em compósitos de borracha com fibras.

Hariwongsanupab e colaboradores (2017) [45] estudaram as propriedades mecânicas de borracha natural (NR) reforçadas com fibras curtas da PALF. Em virtude da baixa afinidade da fibra empregada, que possui natureza polar, e a NR, apolar, foi acrescentada a mistura a borracha nitrílica. A quantidade de NBR nas composições estudadas variou entre 0 e 20% em peso. As propriedades mecânicas do sistema foram melhorando conforme a NBR foi substituindo a NR na formulação, sendo esse comportamento associado pela introdução da NBR no sistema. Os melhores resultados foram obtidos com a dispersão previa da fibra curta de PALF em NBR, que em seguida foi misturada a matriz de NR. Os autores atribuíram que a

NBR recobriu a fibra, o que proporcionou uma melhor transferência de tensão da matriz para a fibra, resultando no aumento do módulo a 100% e 300% de deformação.

Surajarusarn e colaboradores (2020) [44] publicaram um trabalho comparando o uso da fibra de PALF com a fibra de aramida (Kevlar) em composições de NBR/aramida e NBR/PALF preparadas com quantidades de 2, 5, and 10 phr das fibras. Os autores entusiasmados com os resultados enfatizaram que foi a primeira vez que foi evidenciado o caráter de reforço desta fibra. Os bons resultados obtidos foram graças ao tratamento (desfibrilamento) feito nas fibras de PALF, dividindo os feixes em microfibras, aumentando a razão de aspecto. Além deste tratamento, também foi utilizado um silano como agente de acoplamento. Ainda segundo os autores, o mecanismo de reforço da fibra de PALF foi afetado pela quantidade presente na borracha, ou seja, o módulo da fibra domina reforço para baixos teores, enquanto a razão de aspecto tem papel mais relevante para altos teores de fibra.

De um modo geral, as fibras de origem sintéticas produzem compósitos com melhores propriedades, pois é mais fácil controlar o tamanho e a distribuição de tamanho das fibras durante a sua fabricação. Rajesh e colaboradores (2004) [9] estudaram características de processamento e propriedades mecânicas de compósitos de NBR reforçados com fibras de poliamida. O sistema borracha/fibra foi analisado em função do comprimento (2mm, 6mm e 10mm) e da quantidade de fibra (6, 9, 12 e 15 phr) bem como do sistema de cura (peróxido de dicumila e sistema de vulcanização à base de enxofre). A adição de fibras de poliamida produziu um bom reforço a matriz, resultando na melhoria de propriedades mecânicas, sendo o comprimento de 6 mm considerado o tamanho ótimo, visto que os módulos a 20 e 40% tiveram valor máximo para o compósito além de exibir máxima resistência a tração. Em relação a quantidade de fibra, à medida que esta aumentou chegando a 15phr, apresentou uma distribuição tensão mais uniformemente, aumentando a resistência do compósito. O sistema de cura utilizando peróxido apresentou melhores propriedades mecânicas quando comparado ao sistema com enxofre.

Similar trabalho foi feito por Soltani e colaboradores (2014) [47] que preparou compósitos de borracha nitrílica (NBR) contendo fibras de poliamida 6,6 virgem e pós-consumo. Neste trabalho foram avaliados o efeito do teor, do comprimento da fibra (3, 6, 9 mm) e do uso do agente de acoplamento nas propriedades finais.

Independente se a fibra utilizada era virgem ou pós-consumo e se tinha ou não agente de acoplamento, as propriedades foram maiores no sentido longitudinal do que no transversal, mostrando que houve uma orientação preferencial das fibras na matriz de NBR, que foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura. A resistência ao rasgo apresentou relação linear com a quantidade de fibra na matriz. Maior aumento nos módulos elástico e complexo foram observados para a composições com a fibra virgem. Similar ao trabalho de Rajesh e colaboradores (2004) [9] e Soltani e colaboradores (2014) [47] que também concluíram que as fibras com comprimento de 6 mm foram as que produziram o melhor balanço de propriedades.

Yu e colaboradores (2021) [48] apresentaram um trabalho que estudou composições de borracha (não reportou o tipo) reforçada com diferentes teores de fibra de aramida (AFRC) para aplicação como elemento de vedação. O trabalho foi voltado ao estudo do desempenho de fadiga frente a diferentes amplitudes de tensão, sendo medida a tensão residual após diferentes ciclos de fadiga, e os resultados experimentais foram comparados a modelos propostos. Após a fratura, a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura sendo verificado que os principais modos de dano foram descolamento interfacial, formação de trincas na matriz ou fratura da fibra. Além disso, também foi observado que à medida que a amplitude da tensão no ensaio de fadiga aumentou, a fratura ocorreu preferencialmente por descolamento interfacial, e o principal modo de dano quando a fração de massa da fibra foi de 10% foi a coexistência de trinca da matriz e o descolamento interfacial entre a fibra e matriz.

Matsubara e colaboradores (2021) [49] apresentaram um recente e interessante estudo sobre o efeito da adição de fibras de PET em composições de borracha natural aplicadas como amortecedores ou atenuadores, ou seja, materiais que tem como função reduzir ou eliminar ruídos e vibrações em estrutura mecânicas e de dissipar energia durante a deformação. A avaliação foi feita através da caracterização do fator de perda ou *damping* (tangente delta) por análise dinâmica mecânica feita no modo de tração, sendo os corpos de prova retirados nos sentidos longitudinal (orientada 0°) e transversal (orientada 90°). Outra técnica interessante usada neste trabalho foi a tomografia computadorizada por raios-X. Os autores observaram que o fator de perda da amostra de NR/PET com as fibras orientadas a 0° (longitudinal) foi maior do que a amostra com as fibras orientadas a 90°

(transversal), mostrando que a orientação da fibra afeta as características de amortecimento. Os autores verificaram com o auxílio de tomografia que ocorre uma maior deformação local nas amostras de NR/PET com a fibra orientada a 0° em comparação com o de 90°, ou seja, que a orientação da fibra afeta o comportamento de deformação dentro do material.

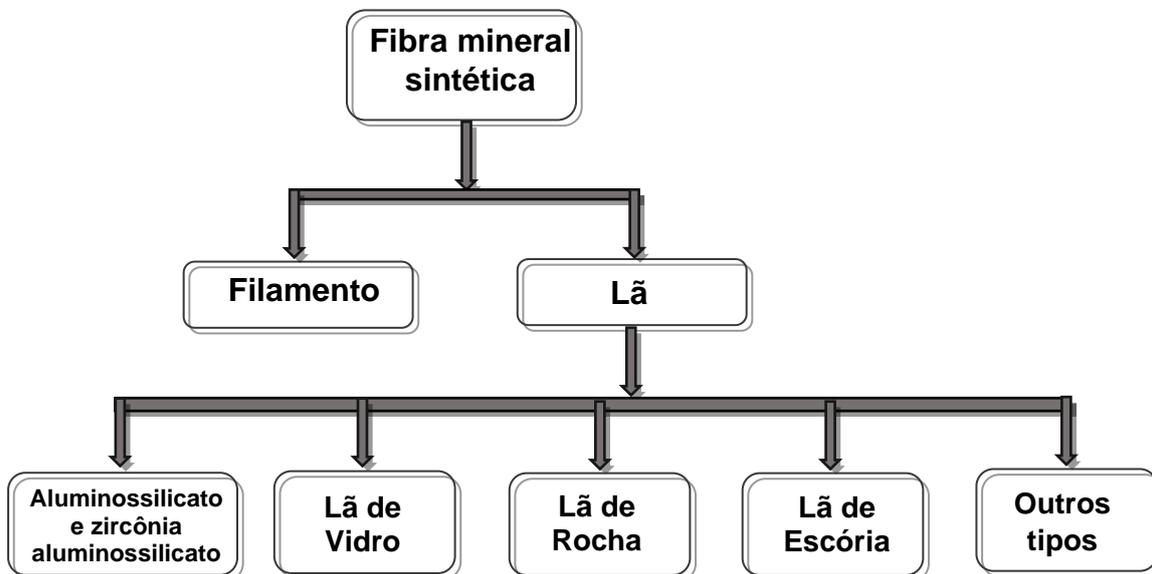
2.3 Lã de rocha

As fibras podem ser classificadas de várias maneiras, como naturais versus sintéticas, orgânicas versus inorgânicas e cristalinas versus amorfas. As fibras minerais artificiais ou de aluminossilicato são fibras amorfas pertencentes a uma classe de materiais denominados de fibras vítreas sintéticas (*“man-made vitreous fibers – MMVF”*). A Figura 4 apresenta os tipos que são classificados como fibras minerais artificiais [50,51].

O mercado de lã é segmentado por tipo de fibra, formato de produto e usuário final. Por tipo, o mercado contempla principalmente a lã de vidro e a lã de rocha. Os formatos comercializados são: a lã propriamente dita, placas, mantas entre outros. O mercado final é segmentado em automotivo, transporte, construção, industrial, eletrodomésticos entre outros. Os principais *“players”* de fibras minerais são: Knauf Insulation, Rockwool International A/S, Owens Corning, Johns Manville e Byucksan (www.mordorintelligence.com). O grupo Rockwool é o líder mundial na produção de lã de rocha, atuando no mercado de isolamento e industrial, aplicações marítimas e offshore, soluções personalizadas para aplicações industriais, isolamento acústicos, controle de vibração, substrato de horticultura e fibras de engenharia [52]. A Lapinus, parte do grupo Rockwool, produz lã de rocha voltadas a fabricação de pastilhas de freios, gerenciamento de água da chuva (captura, retenção e infiltração), juntas de vedação, isolamento térmico e acústico aplicados em edifícios, veículos e equipamentos industriais [53]. Os três tipos de lã de rocha utilizados no desenvolvimento desta tese foram doados pela Lapinus. Além desses exemplos de uso industriais, recente estudo feito por Medeiros et al (2021) [54] abordou a lã de rocha como substrato para a produção hidropônica, devido ao seu um perfil de frenagem lento e constante, retendo a água e auxiliando crescimento do vegetal

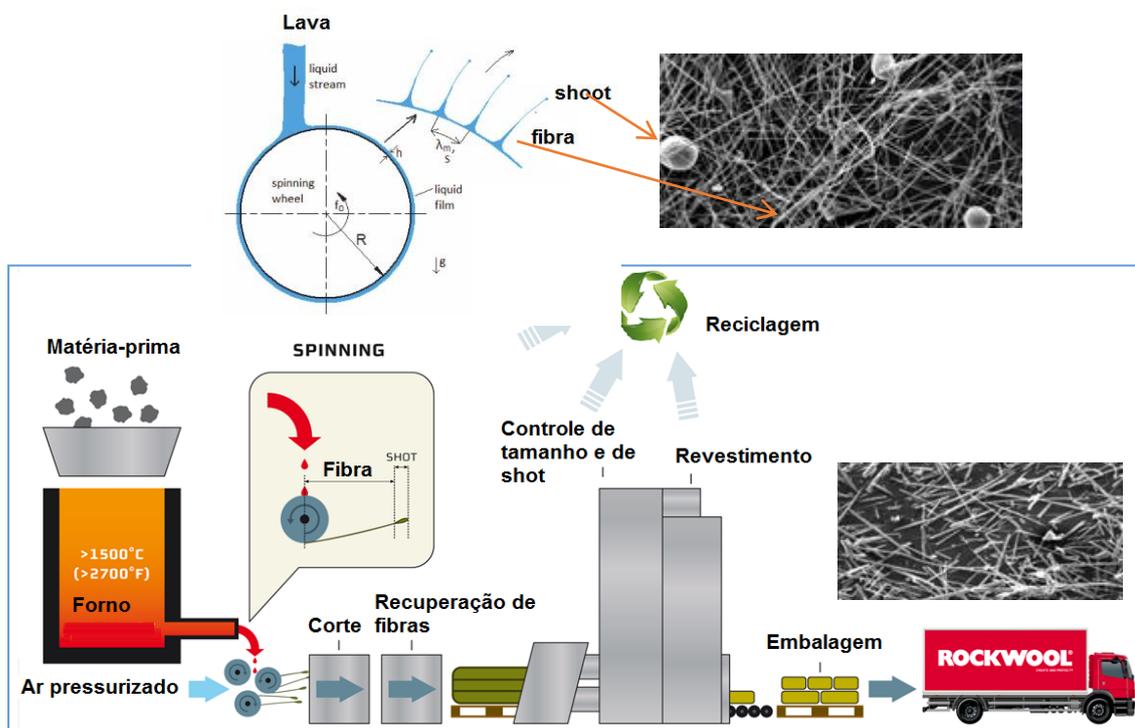
[55]. Outro trabalho recente mostra que o resíduo de lã de rocha tem potencial de substituir o cimento Portland na produção de argamassas [54].

Figura 4 - Tipos de fibras minerais sintéticas



Fonte: Adaptado de Maxim; Utell, 2014. [51].

Figura 5 - Produção da fibra de lã de rocha



Fonte: Adaptado de Lapinus, 2017.

A lã de rocha é uma fibra produzida à partir da mistura de rochas basálticas com outros minerais, que são fundidos em um forno a aproximadamente 1500 graus célsius [13], formando uma massa homogênea. Esta lava é então bombeada pela parte inferior do forno, com vazão controlada, para o processo de “*spinning wheels*” onde as fibras e os “*shoots*” são formados, sendo separados posteriormente. As fibras produzidas passam em seguida por um processo de corte onde tem seus tamanhos ajustados de acordo com o especificado. As fibras que recebem tratamento químico passam por uma etapa de revestimento após a etapa de controle de tamanho. A Figura 5 ilustra o processo.

A lã de rocha possui alto módulo, resistência à tração, resistência química e estabilidade dimensional [14], que é interessante em composições poliméricas. A fim de expandir a busca sobre o uso de lã de rocha, já que não foram encontrados trabalhos com borracha, nova pesquisa foi feita na base de pesquisa “Scopus”, acesso concedido pela CAPES por meio de conexão remota CAFE usando a seguinte estratégia de busca: *TITLE-ABS-KEY (rockwool) AND TITLE-ABS-KEY (polymer)* no período de 2010 até 2021. Esta busca resultou em somente 12 documentos, sendo 9 artigos e 3 trabalhos apresentados em conferências. No entanto, dentre os nove artigos encontrados, somente quatro foram voltados para produção de compósitos poliméricos [13,56,57].

Nofal e Zihlif (2010) [13] avaliaram o comportamento dielétrico dos compósitos de poliestireno e lã de rocha (3 mm de comprimento) com teores de 10, 20, 40 e 70%. Neste trabalho, os autores usam as palavras “lã de rocha” e “fibras de basalto” como sinônimos. Os autores observaram a redução da impedância e o aumento da constante dielétrica e perda dielétrica com o aumento do teor de lã de rocha.

Ene e colaboradores (2020) [56] fizeram um estudo teórico sobre sistemas de isolamento térmico de fachada compostos por camadas de lã de rocha e painéis isolantes de poliestireno, sendo preditas as propriedades de resistência térmica, permeabilidade ao vapor e consumo de energia em condições definidas. Os valores teóricos foram correlacionados com as medições reais do consumo de energia dos edifícios, sendo o estudo usado como ferramenta geral para avaliar a eficiência de sistemas de isolamento.

Ahmad e Salih (2020) [57] estudaram o uso da lã de rocha e nanocaulim na fabricação de placas à base da mistura resina epóxi/poliéster visando conseguir um

balanço satisfatório entre a durabilidade mecânica, o isolamento acústico e o térmico. Neste trabalho foram produzidas composições com cinco razões de resina epóxi/poliéster (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10 % em massa). Também foram produzidos compósitos epóxi/poliéster contendo 5% de nanocaulim, 7,5% de nanocaulim, 5% de nanocaulim e 10% de lã de rocha e 7,5% de nanocaulim e 10% de lã de rocha. A avaliação do teste de impacto mostrou que a composição ótima de epóxi/poliéster foi a 80:20 % em massa. A composição contendo 7,5 % em massa de nanocaulim foi a que apresentou o melhor isolamento acústico. A adição do sistema de reforço duplo de nanoargila e lã de rocha contribuiu para aumentar o isolamento térmico.

O quarto artigo encontrado nesta busca aborda o uso da lã de rocha em compósitos de borracha nitrílica fruto do trabalho da Parte 1 desta Tese [58].

2.4 Compósitos elastoméricos contendo sistemas duplo de reforço à base de fibras e negro de fumo

O levantamento do estado da arte feito em setembro de 2021 referente ao uso da mistura de negro de fumo e fibras em composições elastoméricas foi feito em setembro de 2021 na base Scopus” – acesso concedido pela CAPES por conexão remota CAFe – usando a estratégia de busca *TITLE (“carbon black”) AND TITLE (fiber) OR TITLE (fibre) AND TITLE (rubber)* aplicado no período de 2015 até 2021. Esta busca resultou em nove artigos, no entanto um foi desconsiderado porque o termo fibra estava sendo aplicado ao formato final do produto de borracha. A seguir serão apresentados os trabalhos em ordem cronológica.

Wang e colaboradores (2015) [59] estudaram o efeito do sistema de carga à base de negro de fumo e fibra de carbono na condutividade térmica de composições de borracha de silicone (SR), comparando com as composições contendo às respectivas cargas puras. As composições foram preparadas em misturador de cilindros, a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), utilizado a seguinte ordem de adição: borracha de silicone, as cargas sozinhas ou a mistura a fibra, e por último o agente de cura. As composições foram curadas a 175°C e 10 MPa de pressão por 10 minutos e a pós-cura feita a 200°C por 4 horas para eliminar o excesso do agente de

cura. Os autores reportaram que, isoladamente, a fibra de carbono tem maior efeito sobre a condutividade térmica do que as composições contendo similar teor de negro de fumo. A condutividade térmica das composições de SR contendo as cargas puras, ou seja, 40 phr de negro de fumo e 40 phr de fibra carbono foram $0,426 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $0,576 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente. Eles atribuíram esses resultados a maior condutividade térmica da fibra de carbono ($8\sim 70 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e a maior razão de aspecto frente ao negro de fumo. Com relação ao sistema duplo de carga, os autores reportaram um efeito sinérgico na condutividade térmica, sendo atribuído à formação de uma rede condutora aprimorada onde os agregados de negro de fumo formam o caminho condutor e as fibras de carbono atuam como pontes.

Prukkaewkanjana e colaboradores (2015) [11] também fizeram uso de um sistema dual à base de fibras de folha de abacaxi (PAFL, quantidade fixa em 10phr) e negro de fumo (quantidades de 10, 20 e 30phr) em composição de borracha nitrílica, sendo os resultados comparados a composições contendo somente negro de fumo (quantidades de 10, 20, 30 e 40 phr). Em relação ao comportamento na cura, os autores observaram que o tempo de indução (*scorch time*) foi dependente somente da quantidade de negro de fumo, mas não da presença de PALF e que as composições com negro de fumo/PALF apresentaram maior torque máximo do que os sistemas equivalentes em phr contendo apenas negro de fumo. A avaliação dos corpos de prova nos sentidos longitudinal (paralelo ao eixo da fibra) e transversal (perpendicular ao eixo da fibra) mostraram que as composições apresentaram anisotropia em relação aos módulos a 10% e 50% de deformação, sugerindo que houve uma orientação das fibras no sentido longitudinal. Diferentes perfis foram produzidos para as curvas tensão *versus* deformação, sendo observado que as fibras da folha de abacaxi exercem maior efeito no comportamento mecânico em baixa deformação, enquanto que o negro de fumo tem maior contribuição em altas deformações. Um ponto importante reportado foi que a resistência ao rasgo dos compósitos NBR/negro de fumo/PALF foi ligeiramente maior na direção longitudinal do que na direção transversal, no entanto, essa diferença diminuiu à medida que a quantidade de negro de fumo aumentou no sistema duplo de cargas, indicando que o negro de fumo tem maior impacto nestas propriedades. Segundo os autores [11], durante a deformação do corpo de prova, as extremidades das fibras funcionam como concentradores de tensão, iniciando nesta região a formação das trincas por descolamento. No entanto, como o negro de fumo torna a borracha mais resistente,

ele atenua o efeito gerado na região das extremidades, aumentando a capacidade da borracha de se deformar e suportar a tensão geradas na região das extremidades das fibras sem que haja o descolamento. Como resultado, a resistência ao rasgo é aumentada. A dureza dos compósitos NBR/negro de fumo/PALF foi maior do que as respectivas composições equivalentes em quantidade de negro de fumo, sendo a diferença entre os grupos de aproximadamente 12 Shore A [11].

Ham e colaboradores (2016) [60] estudaram o efeito da orientação nas propriedades de compósitos de borracha natural (NR) contendo o sistema duplo de cargas à base de 6phr de fibra de carbono e 40 phr de negro de fumo. As misturas foram preparadas em misturador aberto de cilindros de modo a produzir compósitos com alinhamento da fibra de carbono nos sentidos longitudinal, transversal e aleatório. Os resultados mostraram que a composição com as fibras orientadas no sentido longitudinal apresentou um aumento das propriedades de tensão e de rasgo devido a contribuição do módulo da fibra de carbono. Este resultado sugere que se a orientação das fibras for devidamente controlada, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas.

Pittayavinai e colaboradores (2016) [61] publicaram um trabalho que teve como objetivo mostrar que é possível manipular o comportamento das propriedades de tensão de composições de borracha natural contendo o sistema dual à base de negro de fumo e PALF através da alteração da densidade de ligações cruzadas e da quantidade de negro de fumo. De fato, este estudo é similar ao publicado por Prukkaewkanjana e colaboradores [11], mudando somente o tipo de borracha. Os compósitos estudados também foram preparados com quantidade fixa de PALF em 10 phr e teores de negro de fumo variando de 0 a 30 phr. Para alterar a densidade da reticulação, os autores variaram a quantidade de enxofre de 2 a 4 phr. Segundo o estudo, tanto o enxofre quanto o negro de fumo contribuem para o aumento da densidade de ligações cruzadas, no entanto por meio de mecanismos diferentes. O enxofre forma as ligações químicas da rede tridimensional, enquanto o negro de fumo aprisiona as cadeias de borracha adjacentes as partículas. Ao aumentar os teores de enxofre e negro de fumo, a densidade de reticulação efetiva aumentou. A presença de negro de fumo permitiu que a matriz se deformasse sem que a ruptura ocorresse devido ao aumento a resistência mecânica da matriz na região vizinha as extremidades das fibras (concentrador de tensão). Do mesmo modo que o trabalho de Prukkaewkanjana e colaboradores [11], Pittayavinai e colaboradores (2016) [61]

também reportaram que a PALF afeta o comportamento da curva de tensão-deformação em baixas deformações, e que enxofre e negro de fumo contribuem para o comportamento mecânico na região de moderada a altas deformações.

Yantaboot e Amornsakchai (2017) [46] também fizeram uso de um sistema híbrido à base de PALF e negro de fumo em compósitos de borracha natural. As fibras de folha de abacaxi foram tratadas em laboratório através de um processo de moagem e esmagamento até que se formasse uma pasta, que foi posteriormente secada, possibilitando separar o material não fibroso. Comportamentos em relação a vulcanização e as propriedades mecânicas foram investigados. Os autores concluíram que todas as propriedades da borracha natural foram significativamente melhoradas com a presença do sistema duplo de reforço estudado e que a fibra da folha de abacaxi proporcionou o aumento do módulo em baixas deformações.

He e colaboradores (2018) [62] estudaram compósitos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com sistema duplo de reforço à base de fibras de aramida de 3 mm de comprimento (0, 3 e 6 phr) e negro de fumo (65 e 80 phr) voltados a produção de *packers*. Estes são peças técnicas aplicadas em poços de petróleo sujeitas a altas pressões, temperatura e fluidos agressivos. Esta condição de aplicação altamente rigorosa demanda uma formulação contendo grande um *grade* de negro de fumo de alto reforço de modo a ser produzidos produtos com alta rigidez e resistência mecânica. Estas formulações são desenhadas com alto teor de modo a ser atingido os requerimentos técnicos, no entanto esta quantidade impacta diretamente na formação da rede interação carga-carga que é dependente da temperatura e, como consequência, tanto a resistência à tração quanto a compressão são reduzidas. Como exemplo, é reportado que o aumento da temperatura de 23 para 150°C leva a uma redução de aproximadamente 50% nos valores destas propriedades. Como solução alternativa, foi então proposto pelos autores o uso do sistema duplo de reforço. Além da composição do sistema duplo de reforço, os autores também avaliaram o efeito da orientação da fibra. Segundo os autores, a adição da fibra causou o aumento da dureza e uma melhora significativa nos módulos de tração e compressão, tanto na temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), quanto elevada. Com relação ao efeito da orientação, os autores reportam que para os ensaios de tração o melhor é a orientação paralela à direção da deformação, enquanto que a orientação perpendicular é a preferida para a compressão. Adicionalmente, foi observado que os efeitos de histerese e *stress softening*

aumentaram com o aumento do teor de fibra. Os autores observaram que houve descolamento da fibra-matriz, afetando mais o comportamento mecânico em esforço de tração. Esta questão foi levantada como sendo crítica para o desempenho do *packer*, merecendo ser mais explorada.

Zhou e colaboradores (2018) [63] estudaram o comportamento de fadiga de composições borracha de estireno-butadieno (SBR) contendo o sistema duplo de reforço à base de fibra aramida e negro de fumo. Estudo feito com corpos de prova entalhados mostrou que o tempo para produzir a falha aumentou em 25.5 vezes com a adição de uma pequena quantidade de fibra aramida. Os autores também reportaram uma redução no Efeito Payne para as composições com o sistema duplo de reforço, quando comparadas com a composição contendo somente negro de fumo. Independente do sistema de carga usado, o módulo complexo diminuiu com o aumento dos ciclos de fadiga (até 30000 ciclos), no entanto valores cerca de 1,73 vezes maiores foram reportados para a composição de SBR/negro de fumo/fibra aramida em comparação a composição SBR/negro de fumo. Os autores observaram por meio da microscopia eletrônica de varredura que a interação fibra e borracha foi destruída após o ensaio de fadiga.

Recente estudo feito Seong e colaboradores (2020) [64], em borracha acrílica avaliou o efeito do sistema duplo de reforço com fibra aramida/negro de fumo (10 phr/20 phr e 5 phr/20 phr) comparado com as composições contendo somente fibra aramida (10 phr e 30 phr) e somente negro de fumo (20 phr e 30 phr). Os autores reportaram que a composição contendo o sistema duplo de reforço fibra-carga (10 phr/20 phr) apresentou efeito antagônico. Como exemplo, os autores reportaram um módulo cerca de 10% maior para a composição com sistema duplo, no entanto esse ganho foi comprometido pela perda no alongamento, quando comparado a formulação contendo somente 20 phr de negro de fumo. De um modo em geral, houve uma redução na resistência à tração e do alongamento quando comparados a composição contendo somente negro de fumo. A análise dinâmico-mecânica mostrou que a temperatura de transição vítrea (t_g) da composição contendo o sistema fibra aramida/negro de fumo 10 phr/20 phr foi menor do que a composição contendo somente 10 phr de fibra aramida, sendo proposto pelos autores a partir desse comportamento, que o negro de fumo contribuiu para o aumento da mobilidade do sistema. Através da análise da superfície de fratura, os autores propuseram que o negro de fumo ficou aprisionando com as fibras contribuindo para

o aumento da rigidez dos compósitos devido o atrito gerado por ele com a fibra de aramida. No entanto os agregados de negro de fumo aprisionados entre a borracha/fibras contribuíram para o aumento da tenacidade devido a ação lubrificante por ele gerada.

3 METODOLOGIA

3.1 Equipamentos

Além da vidraria normalmente utilizada na rotina de laboratório, foram empregados no desenvolvimento desta tese os seguintes equipamentos:

- × Analisador de processamento de borracha, RPA 2000, Alpha Technologies. ^(b)
- × Analisador termogravimétrico – Perkin Elmer, modelo TGA 4000. ^(a)
- × Durômetro Shore A – Parabor. ^(a)
- × Máquina Universal de Ensaio – EMIC, modelo DL2000. ^(a)
- × Misturador de cilindros – Luxor, modelo BML 150. Aquecimento a vapor e resfriamento a água, 150mm de diâmetro e 300mm de comprimento. ^(b)
- × Molde tipo flash de 300 x 150 x 2mm. ^(b)
- × Prensa hidráulica – Luxor. Placas aquecidas eletricamente, capacidade 37 toneladas. ^(b)
- × Resiliômetro – Zwick, modelo D-T400. ^(b)
- × Medidor de espessura digital – Marca Parabor
- × Microscópio Eletrônico de Varredura – JEOL, modelo JSM 6510. ^(a)
- × Microtomografo – SkyScan 221 Multiscale X-ray Nano-CT System, Bruker micro-CT, Kontich, Belgium. ^(c)

Localização:

(a) Universidade do Estado do Rio de Janeiro; e

(b) Nitriflex Indústria e Comércio SA;

(c) Department of Biomaterials, Oral Research Laboratory, Institute of Clinical Dentistry, University of Oslo, Norway

3.2 Materiais

As principais matérias-primas empregadas no desenvolvimento desta tese, usadas como recebidas, estão relacionadas abaixo:

- × Aceleradores: N-Ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), Dissulfeto de Tetrametil Tiuram (TMTD), Dissulfeto de Tetraetil Tiuram (DPTH), doados pela Teadit Indústria e Comercio LTDA.
- × Antioxidante: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina-polimerizado (Banox H), doado pela Teadit Indústria e Comercio LTDA.
- × Ativadores: Óxido de Zinco (ZnO), Óxido de Magnésio (MgO), Ácido Esteárico (AE), doados pela Teadit Indústria e Comercio LTDA.
- × Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) NTC-3355, procedência Nitriflex S.A. Indústria e Comércio com 33% de acrilonitrila e viscosidade Money 50-70 MML1+4 (100°C).
- × Negro de fumo (NF) N300, procedência da Cabot, densidade 1,7-1,9 g/cm³.
- × Três grades de fibra de lã de rocha, procedência Lapinus, denominados nesta tese por R1, R2 e R3. Segundo o fabricante as lãs de rocha por eles fabricadas estão em conformidade com os novos padrões de biossolubilidade e segurança e cumprem os regulamentos da União Europeia. Em testes feitos conforme a Nota Q (EU directive 97/69/EC) em laboratórios independentes como o RCC e o Fraunhofer ITEM, as fibras provaram sua alta biossolubilidade e podem justificadamente ser isentas da classificação de carcinogenicidade. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) também excluiu as fibras de qualquer classificação de carcinogenicidade (Lapinus). A Tabela 2 apresenta a composição e as propriedades típicas informadas pelo fabricante.

Tabela 2 - Propriedades das fibras de lã de rocha estudadas

Composição (% em massa)	R1	R2	R3
SiO ₂	42,7	42,7	42,7
Al ₂ O ₃	18,5	18,5	18,5
TiO ₂	1,3	1,3	1,3
Fe ₂ O ₃	7,7	7,7	7,7
CaO	20,6	20,6	20,6
MgO	6,0	6,0	6,0
Na ₂ O	2,2	2,2	2,2
K ₂ O	0,6	0,6	0,6
P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,2
MnO	0,2	0,2	0,2
Tratamento Químico	Não	Silano	Não
Propriedades Típicas			
Teor de <i>Shot</i> > 125µm, %wt	Max 0,2	Max 1	Max 1
Distribuição de comprimento de fibra	lognormal	lognormal	lognormal
Comprimento médio, µm	300 ± 50	300 ± 50	125 ± 25
Razão de aspecto	55	55	25
Cor	Cinza esverdeado	Cinza esverdeado	Cinza esverdeado
Umidade (%)	Max 0,1	Max 0,1	Max 0,1
Perda ao fogo (%)	Max 0,3	Max 0,3	Max 0,3
Dureza (moh)	6	6	6
Densidade (g/cm ³)	2,75	2,75	2,75
Módulo elástico (GPa)	100	100	100
Resistência à tração (MPa)	800	800	800
pH	7 – 8	7 – 8	7 – 8

Fonte: O autor, 2021.

3.3 Planejamento experimental

Visando atender aos objetivos desenhados, as atividades experimentais foram divididas em duas partes.

A primeira parte visou comparar os três tipos de lã de rocha em composições de NBR, para obter o conhecimento em relação ao efeito do tamanho das fibras e da modificação com silano nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas das composições de NBR, para selecionar o melhor tipo.

A segunda parte foi elaborada visando conhecer a contribuição da lã de rocha selecionada na primeira parte do trabalho no sistema duplo de cargas de reforço contendo negro de fumo em relação às diferentes propriedades das composições a base de NBR.

3.3.1 Planejamento experimental da parte 1

A Figura 6 apresenta um diagrama que descreve o planejamento experimental da Parte 1 desta tese. A proposta foi elaborada de modo a comparar os três tipos de fibra, que diferem entre si no tamanho (125 e 300 μm) e na presença ou não de tratamento com silano, e também no efeito da quantidade incorporada. Para isso foi elaborado um planejamento de realização com dez formulações, conforme apresentadas nas Tabela 3 e Tabela 4. A notação utilizada nos experimentos foi $RX-YY$, sendo X o tipo da fibra (Tabela 2) e YY as quantidades em partes por cem de borracha (phr) da fibra utilizada. Além das formulações com essas nomenclaturas, preparou-se uma composição sem fibra (goma pura) para ser usada como referência e que será chamada de GP.

Tabela 3 - Quantidades em phr de NBR e Fibra de lã de rocha utilizadas nas formulações

	R1-10	R1-25	R1-40	R2-10	R2-25	R2-40	R3-10	R3-25	R3-40	NBR
GP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
R1	10	25	40	-	-	-	-	-	-	-
R2	-	-	-	10	25	40	-	-	-	-
R3	-	-	-	-	-	-	10	25	40	-

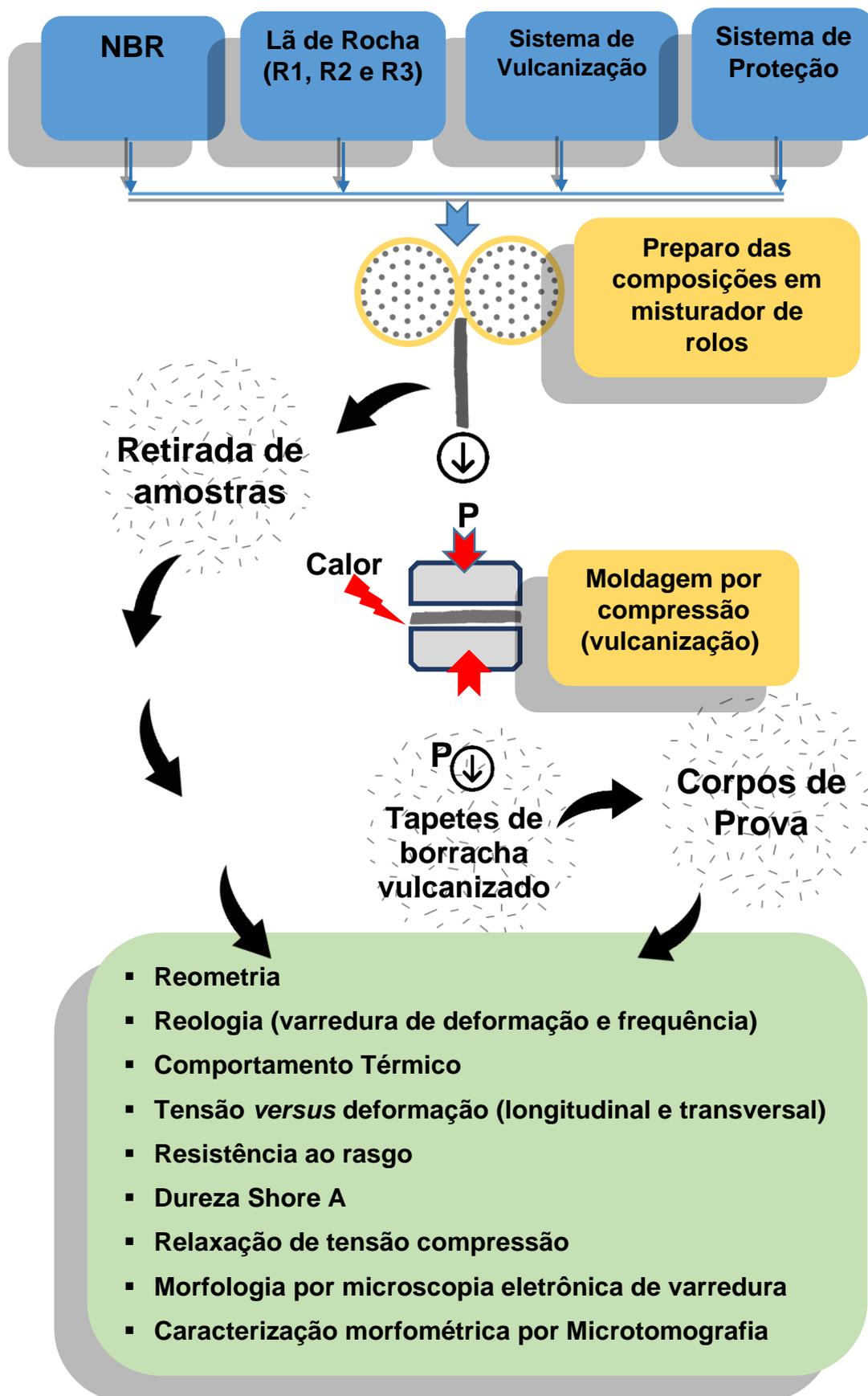
Fonte: O autor, 2021.

Tabela 4 - Componentes de vulcanização comum em todas as formulações

Componente	Função	Quantidade, phr
ZnO	Ativador	5,0
MgO	Ativador	10,0
AE	Ativador	1,0
CBS	Acelerador	2,0
TMTD	Acelerador doador de enxofre	1,3
DPTH	Acelerador doador de enxofre	0,6
AO	Antioxidante	1,5

Fonte: O autor, 2021.

Figura 6 - Diagrama da metodologia experimental da 1ª Parte



3.3.2 Planejamento experimental da parte 2

A Parte 2 desta tese teve o propósito de estudar a contribuição da lã de rocha no sistema duplo de cargas de reforço com o negro de fumo nas composições de NBR. Esta etapa não visava somente produzir e caracterizar, mas também obter modelos que pudessem ser usados para prever o comportamento da uma formulação base até o teor máximo do sistema duplo de cargas com o total de 40 phr. Para isso foi aplicado o planejamento experimental de mistura Simplex-Centroide (aumentado com três pontos interiores) (Figura 7). Esse planejamento é recomendado quando os fatores experimentais a serem estudados são componentes de uma mistura, e quando existe a hipótese de interação entre os componentes. A adição dos pontos internos leva a uma distribuição mais uniforme de informações sobre a superfície dentro do triângulo o que permite, a depender dos resultados da análise de variância, o ajuste dos dados experimentais aos um dos seguintes modelos: linear (Equação 1), quadrático (Equação 2) e especial cúbico (Equação 3).

$$Prop = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (1)$$

$$Prop = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (2)$$

$$Prop = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (3)$$

Onde x_i é a fração do pseudocomponente i na mistura, sendo o intervalo determinado pela equação 4, β_i representa a resposta esperada para a propriedade referente ao pseudocomponente i , β_{ij} representa a contribuição conjunta dos pseudocomponentes i e j sendo chamado de efeito sinérgico se o valor for positivo e antagônico se o valor for negativo, e β_{ijz} representa a contribuição dos três pseudocomponentes e caracteriza a existência de máximos e mínimos na superfície resposta.

$$x_i = \frac{X_i - L_i}{T - \sum_{i=1}^q L_i} \quad (4)$$

Onde: x_i é a fração do pseudocomponente i que varia no intervalo de 0 a 1, X_i é a fração real do componente i na mistura, L_i é o limite inferior ou quantidade mínima do componente i na mistura e T é o total da mistura.

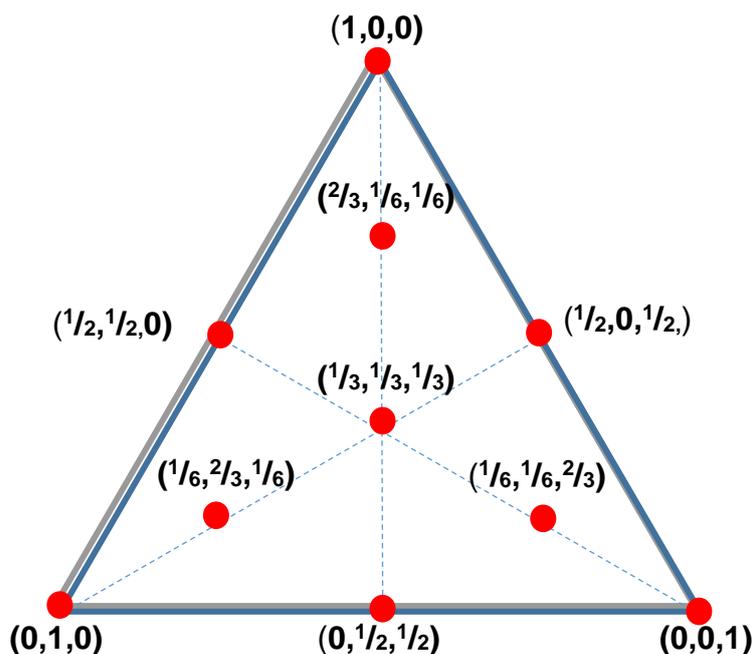
Esta tese contempla o preparo da borracha sem carga (goma pura), composições com uma única carga (negro de fumo “NF” ou lã de rocha “LR”) e composições com sistema duplo de cargas (NF e LR). Como o presente estudo contém restrições físicas para o design da formulação, por exemplo, não tem sentido fazer uma formulação com 100% de lã de rocha, foi adotado a quantidade máxima de carga de 40 phr, independentemente do sistema. A partir deste limite foram determinadas as frações reais dos componentes, ou seja:

NBR: $0,71$ (40 phr de carga) $< X_{NBR} < 1,0$ (goma pura),

NF: 0 (goma pura) $< X_{NF} < 0,29$ (40 phr de NF) e

LR: 0 (goma pura) $< X_{LR} < 0,29$ (40 phr de NF).

Figura 7 - Planejamento experimental de mistura Simplex-Centroide aumentado com três pontos interiores



Fonte: O autor, 2021.

Como não é usual na tecnologia de borracha o uso de formulações em fração (ou percentual), a representação gráfica do planejamento apresentado na Figura 8 e as formulações na Tabela 5 estão expressas em phr para facilitar o entendimento. A nomenclatura dos experimentos é (x, y, z) onde x, y e z são, respectivamente, as quantidades de NBR, negro de fumo e lã de rocha em phr. Vale reforçar novamente que os modelos matemáticos são relacionados as frações dos pseudocomponentes ($0 \leq x_i \leq 1$) sendo determinados por meio das Equações 5 a 7 para os componentes NBR, NF e LR, respectivamente.

$$x_{NBR} = \frac{X_{NBR} - 0,71}{1 - (0,71 + 0 + 0)} \text{ onde } 0,71 \leq X_{NBR} \leq 1,0 \quad (5)$$

$$x_{NF} = \frac{X_{NF} - 0}{1 - (0,71 + 0 + 0)} \text{ onde } 0 \leq X_{NF} \leq 0,29 \quad (6)$$

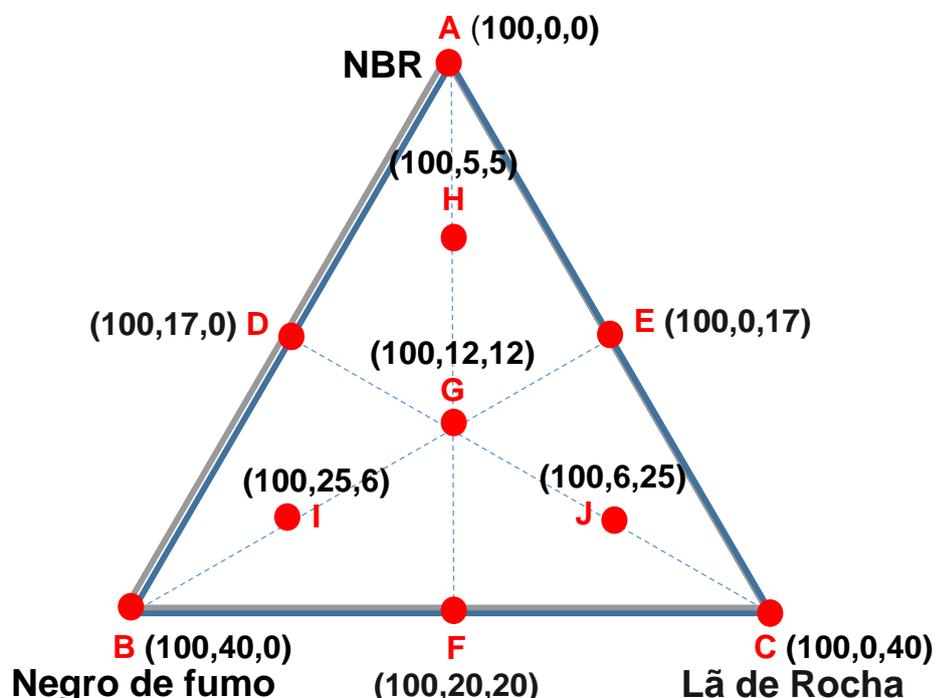
$$x_{LR} = \frac{X_{LR} - 0}{1 - (0,71 + 0 + 0)} \text{ onde } 0 \leq X_{LR} \leq 0,29 \quad (7)$$

Tabela 5 - Formulações do Simplex-Centroide com 3 pontos interiores (phr)

Formulação	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
(NBR, NF, LR)	(100,0,0)	(100,40,0)	(100,0,40)	(100,17,0)	(100,0,17)	(100,20,20)	(100,12,12)	(100,5,5)	(100,25,6)	(100,6,25)
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Negro de fumo (NF)	0	40	0	17	0	20	12	5	25	6
La de rocha (LR)	0	0	40	0	17	20	12	5	6	25
Componentes mantidos constantes em todas as formulações										
Sistema de ativação	ZnO: 5, MgO: 10, AE: 1									
Sistema de proteção	AO: 1,5									
Acelerador e doador de enxofre	CBS: 2, TMTD: 1,3, DPTH: 0,6									

Fonte: O autor, 2021.

Figura 8 - Representação gráfica do design Simplex-Centroide aumentado com três pontos interiores aplicado a mistura NBR, lã de rocha e negro de fumo (unidade phr)



Fonte: O autor, 2021.

O procedimento adotado no preparo das misturas foi o mesmo aplicado na Parte 1 (Figura 6). As composições foram caracterizadas quanto ao comportamento reométrico, densidade de ligações cruzadas, comportamento reológico em varredura de deformação e frequência e nas seguintes propriedades mecânicas: dureza Shore A, resistência ao rasgo, resiliência, propriedades de tração, relaxação por compressão e deformação permanente por compressão.

A análise do planejamento de experimento foi feita com o auxílio dos softwares Statgraphics e Statistica. Para cada propriedade estudada, o software gerou uma tabela de análise de variância comparando os modelos linear, quadrático e especial cúbico, sempre do maior para a menor complexidade (especial cúbico \rightarrow quadrático \rightarrow linear). A partir desta análise foram calculados os valores de “*F-ratio*” (consequentemente o *p-value*) que testaram a hipótese de que os termos adicionados para produzir o modelo mais complexo não são os necessários. O melhor modelo foi escolhido adotado o nível de significância de 5%, ou seja, o de

maior grau com “*p-value*” menor que 0,05. Os resultados das análises são apresentados da seguinte forma: o modelo ajustado com o respectivo coeficiente de determinação (R^2), que varia de 0% a 100% e mede o quão bem o modelo reproduz os dados experimentais, a superfície de resposta, o valor do erro padrão do valor predito e o gráfico de Pareto ilustrando se existe interações.

3.4 Preparo das composições

As composições elastoméricas foram preparadas à temperatura de $50 \pm 5^\circ\text{C}$, em misturador de cilindros, com razão de fricção de 1:1,4, baseando-se na norma ASTM D-3187. A sequência de adição foi:

Parte 1: NBR → AO → (AE + ZnO + MgO) → (CBS + TMTD + DPTH) → Lã de rocha.

Parte 2: NBR → AO → (AE + ZnO + MgO) → (Negro de fumo + Lã de rocha) → (CBS + TMTD + DPTH).

A mistura GP foi feita obedecendo a mesma ordem de adição dos aditivos. Ao final do processo de mistura, as composições de borracha foram armazenadas por 24 horas em sala com temperatura controlada em $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade não superior a 50%. Posteriormente os corpos de prova foram vulcanizados via moldagem por compressão em prensa hidráulica com pressão de 180 kgf/cm^2 e temperatura de 160°C , tendo como parâmetro de tempo de vulcanização o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), obtido através da caracterização das propriedades reométricas de cada formulação.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Caracterização reométrica

Os parâmetros de vulcanização de cada composição foram obtidos utilizando o analisador de processamento de borracha RPA 2000. O ensaio foi feito usando como referência a norma ASTM D2084 com temperatura de 160°C e arco de 1°. A partir das curvas de torque *versus* tempo determinou-se os seguintes parâmetros reométricos: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de indução da vulcanização (t_{s1}), tempo de vulcanização a 90% de cura (t_{90}).

Além dos parâmetros citados, também foi calculado a ordem, n , e a constante cinética, k , segundo o método apresentado por Dick e Pawlowski [65], que considera no cálculo somente os dados de conversão *versus* tempo para valores de tempo superiores àqueles em que a taxa de conversão é máxima. A Equação 8 descreve o modelo cinético adotado, onde, dx/dt é a taxa de conversão; k é a constante de velocidade; n é a ordem da reação, x é a conversão ($0 \leq x \leq 1$) e t é o tempo.

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^n \quad (8)$$

Quando a reação segue a cinética de 1ª ordem, então $n = 1$ e, integrando-se a Equação 8 tem-se a Equação 9 onde t_i é o tempo de indução. Então, plotando-se $\ln(1-x)$ *versus* $(t-t_i)$ tem-se uma reta de coeficiente angular igual a $(-k)$.

$$\ln(1 - x) = -k(t - t_i) \quad (9)$$

No entanto, quando a ordem da reação é diferente de 1 ($n \neq 1$), a integral da Equação 8 resulta na Equação 10 que é resolvida por métodos iterativos para a determinação de k e n , adotando como parâmetro de resolução um valor mínimo de 0,99 para o fator de correlação da reta obtida.

$$\frac{(1-x)^{(1-n)}}{(1-n)} = \frac{1}{(1-n)} - k(t-t_i) \quad (10)$$

3.5.2 Comportamento reológico e Efeito Payne

O estudo do comportamento reológico frente a varreduras de deformação e de frequência foi feito usando o RPA 2000. As análises foram feitas em duplicatas, seguindo os seguintes protocolos:

A) Varredura de deformação:

- Pré-acondicionamento da amostra feito a 1 Hz, 2,8%; 60°C por 2 minutos.
- Varredura de deformação (antes da vulcanização) de 0,7% a 89,9%, a 60°C e 1Hz.
- Aumento da temperatura de 60°C até 160°C.
- Vulcanização da amostra a 160°C e tempo t_{90} em 0 Hz e ângulo de 0°.
- Redução da temperatura de 160°C até 60°C.
- Varredura de deformação (após da vulcanização) de 0,7% a 89,9, a 60°C e 1Hz.

B) Varredura de frequência:

- Vulcanização da amostra a 160°C e tempo t_{90} da formulação em 0 Hz e ângulo de 0°.
- Redução da temperatura de 160°C até 60°C.
- Pré-acondicionamento da amostra feito a 1 Hz, 2,8%; 60°C por 2 minutos.
- Varredura de frequência após da vulcanização de 0,1 a 33 Hz na deformação de 7% e 60°C (parte 1) e 60°C, 75°C e 90°C (parte 2).

Em cada análise foram determinadas as seguintes propriedades reológicas: módulo complexo (G^*), módulo elástico (G'); módulo viscoso (G''); tan delta ($\tan \delta$) e viscosidade complexa (η^*).

O Efeito Payne foi determinado a partir dos dados de G^* obtidos no ensaio de varredura de deformação, sendo o intervalo de deformação de cálculo estabelecido

no comportamento observado para composição sem carga (GP), ou seja, o intervalo onde o onde G^* é independente da deformação [7] (Equação 11).

$$\Delta G^* = G^*_{16,4\%} - G^*_{0,7\%} \quad (11)$$

3.5.3 Densidade de ligações cruzadas (DLC)

A densidade de ligações cruzadas das composições foi determinada com base na técnica do inchamento dos compósitos em equilíbrio com tolueno, princípio que se baseia na Equação desenvolvida por Flory-Rehner [66]. Três corpos de prova (20 mm x 20 mm x 2 mm) de cada formulação foram pesados no ar e no tolueno para medir suas massas e calcular as densidades iniciais. Em seguida, cada corpo de prova foi imerso em tolueno em recipientes vedados e ao abrigo da luz até que o equilíbrio do meio fosse atingido. Para os cálculos foram utilizadas as Equações 12 e 13.

$$V_r = \frac{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right)}{\left\{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right) + \left[\frac{(M_2 - M_3)}{\rho_1}\right]\right\}} \quad (12)$$

Onde: V_r = Volume de borracha inchada; M_1 = Massa da amostra antes do inchamento; M_2 = Massa da amostra inchada; M_3 = Massa da amostra seca após o inchamento; M_c = Massa da carga/fibra na amostra; ρ_1 = Densidade do solvente; ρ_2 = Densidade da amostra; ρ_c = Densidade da carga/fibra.

Através do volume de borracha presente na rede inchada é possível então determinar a quantidade de ligações cruzadas no elastômero, conforme a Equação 13.

$$\mu = \frac{-\ln(1 - v_r) + v_r + \alpha \cdot v_r^2}{\left[V_0 \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2}\right)\right]} \quad (13)$$

Onde: μ = densidade de ligações cruzadas, v_r é a fração de volume da borracha no equilíbrio, V_0 é o volume molar do solvente ($106,3 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$), e α é o parâmetro de interação entre o elastômero e o solvente (NBR/tolueno) cujo valor é 0,435 [67].

3.5.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi feita em atmosfera inerte de nitrogênio, na faixa de temperatura de 25 a 600°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O equipamento utilizado foi equipamento Q500, TA *Instruments*.

3.5.5 Dureza Shore A

A Dureza Shore A foi determinada de acordo com a norma ASTM D-2240. Foram realizadas um total de 20 medições em 4 corpos de prova para cada formulação.

3.5.6 Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento foi determinada de acordo com a norma ASTM D-624, utilizando a máquina universal de ensaios EMIC DL2000 equipada com uma célula de carga de 500N e velocidade de ensaio de 500 mm/min. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C o sentido longitudinal das fibras. Foram realizadas 06 medições para cada composição estudada.

3.5.7 Tensão *versus* deformação

O ensaio de tensão *versus* deformação foi feito na máquina universal de ensaios EMIC DL2000 equipada com uma célula de carga de 500N e velocidade de ensaio de 500 mm/min, de acordo com a norma ASTM D-412. Os corpos de prova foram cortados no sentido longitudinal e transversal das fibras na primeira parte do estudo e na segunda parte somente no sentido longitudinal. Foram realizadas 06 medições para cada compósito estudado.

3.5.8 Compressão *versus* deformação

O ensaio de compressão *versus* deformação foi feito na máquina universal de ensaios EMIC DL2000 segundo a norma ASTM D-575 – método A. Os corpos de prova passaram por três ciclos de compressão até 50% de sua espessura inicial e ao final da terceira etapa de compressão o valor de tensão apresentados foram registrados. A célula de carga utilizada foi de 20 kN e a velocidade de aproximação e separação dos pratos foi de 12 mm/min. Os corpos de prova utilizados neste teste são cilíndricos com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 12,5 mm de espessura. O resultado final desta propriedade foi a média de cinco determinações.

3.5.9 Relaxação de tensão por compressão

Os ensaios de relaxação de tensão foram feitos na máquina universal de ensaios EMIC DL2000. As análises foram feitas em duplicata.

O protocolo do ensaio aplicado constitui em comprimir o corpo de prova com velocidade de aproximação dos pratos de 12 mm/min até que uma deflexão de 30% é atingida, a partir deste ponto a tensão necessária para manter a deflexão constante em 30% é medida e registrada por 60 minutos.

Gráficos de tensão normalizada *versus* tempo foram construídos e as curvas obtidas foram ajustadas para o modelo exponencial de decaimento com três parâmetros de tempo de relaxamento (Equação 14).

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_0} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0} + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (14)$$

Onde, σ_∞/σ_0 é a tensão residual retida quando o tempo tende para o infinito, A_1 , A_2 e A_3 são parâmetros que expressam a relaxação de tensão em seus respectivos tempos de relaxação τ_1 , τ_2 e τ_3 .

3.5.10 Morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta tese foi usado o microscópio Jeol JSM-6510LV. O preparo das amostras consistiu-se em fixá-las em suportes por fitas de carbono e em seguida recobri-las com uma camada de ouro. Foram feitas a investigação da morfologia das fibras R1, R2 e R3 individualmente visando identificar diferenças entre elas. Para os compósitos, a análise foi feita na superfície de fratura após ensaio de resistência à tração, permitindo verificar se houve uma orientação preferencial e a interação das fibras com a matriz de borracha.

3.5.11 Microtomografia computadorizada por raios-x

As análises de microtomografia computadorizada por raios-x (Micro-CT) foram gentilmente feitas pelo Professor Liebert Nogueira do Departamento de Biomateriais, no laboratório *Oral Research*, do *Institute of Clinical Dentistry* da Universidade de Oslo. As amostras foram digitalizadas usando o microtomografo *SkyScan 2211 Multiscale X-ray Nano-CT System (Bruker micro-CT, Kontich, Belgium)* com uma fonte de raio-X de tungstênio de 20 – 190 kV e uma Câmera-CCD resfriada de 4032 X 2670 pixels. O escaneamento foi feito com 45 kV, 300 μ A e 750 ms sem o uso de

um filtro físico. As amostras foram escaneadas a 360°, dividida em intervalos de 0,31°. Cada projeção foi calculada em média por 2 quadros, o que levou a uma duração total de varredura de cerca de 30 minutos para cada amostra e um tamanho de final de *voxel* (unidade 3D que designa profundidade na imagem) de 0,9 µm. As projeções da micro-CT foram feitas usando o software NRecon (*version 1.7.4.6*), e analisados com o CTAn (*Bruker micro-CT, Kontich, Belgium, version 1.18.4.0*) e AvizoVR 9.0 (*Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA*). Recebemos dados em planilhas de Excel e as fotografias utilizadas.

3.5.12 Resiliência

O teste de resiliência baseado na norma ASTM D-1054 foi feito em um resiliômetro da marca Zwick, modelo D-T400. Um pêndulo é abandonado a partir do repouso com uma altura inicial e se movimenta em uma trajetória circular até atingir o corpo de prova montado no equipamento. No momento do impacto parte da energia acumulada pelo pêndulo durante o seu movimento de descida é dissipada em forma de calor e outra parte é absorvida pelo corpo de prova que instantaneamente retransfere pro pêndulo essa energia. O pêndulo passa a se movimentar em sentido contrário ao que fizera anteriormente até atingir uma altura final no trajeto de subida. O valor de resiliência registrado é o valor percentual da altura final que o pêndulo atinge em relação a sua altura inicial.

3.6 **Análise estatística dos dados**

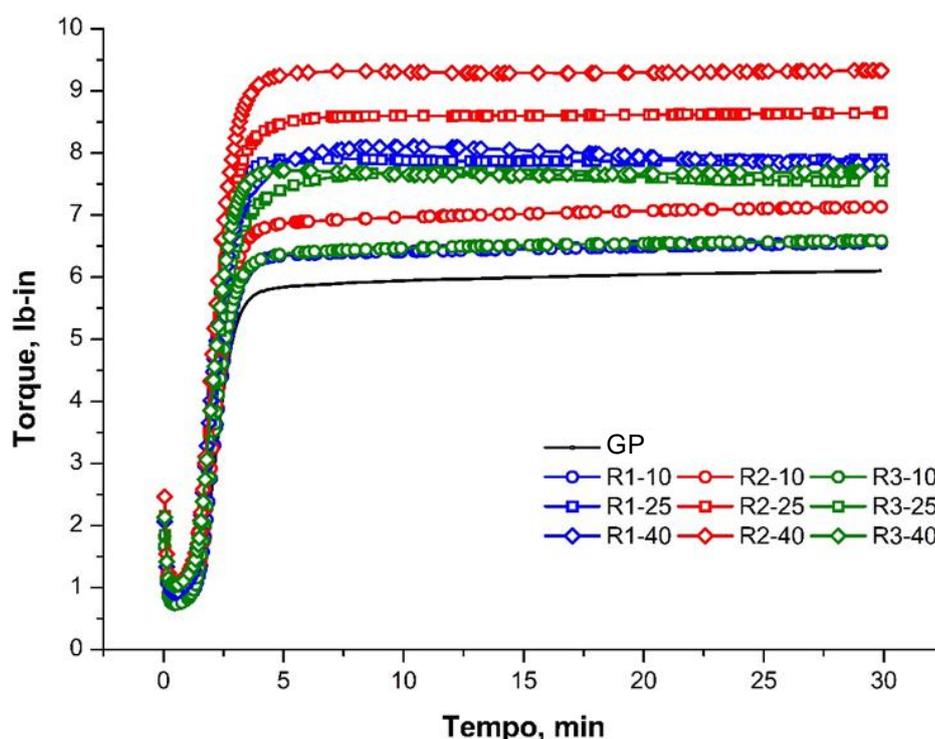
A análise dos dados e planejamento de experimentos foi feita auxílio do software Statistica 10 e Statgraphics Centurion 18.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE 1

4.1 Vulcanização e densidade de ligações cruzadas

A Figura 9 apresenta a comparação das curvas reométricas obtidas a 160°C por 30 minutos. A partir destes dados foram determinados os parâmetros reométricos (Tabela 6) e cinéticos (Tabela 7) do processo de vulcanização.

Figura 9 - Curvas reométricas sobrepostas (160 C por 30min)



Fonte: O autor, 2021.

Observa-se na Tabela 6 que praticamente não há diferença entre os valores dos tempos pré-cura (t_{s1}) e ótimo de vulcanização (t_{90}), como também entre elas e a goma pura (GP). Comportamento idêntico é observado para os parâmetros de vulcanização (Tabela 7), ou seja, as composições apresentaram uma ordem da reação (n) de 1 e uma constante cinética (k) de aproximadamente $2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$. Deste modo, a partir do comportamento observado, pode-se inferir que as composições tiveram comportamento similar no processo de vulcanização. Este resultado é

interessante porque indica que os tempos de processamento da composição de NBR foram independentes do comprimento das fibras, da presença da modificação química e da quantidade de fibra incorporada.

Tabela 6 - Parâmetros reométricos e Densidade de ligações cruzadas

Composição	ts1 (min)	t90 (min)	M _L (lb-in)	$\Delta M = (M_L - M_H)$ (lb-in)	DLC (10 ⁻⁴ mol.cm ⁻³)
GP	1,8	3,4	0,6	5,4	2,13 ± 0,02
R1-10	1,7	3,3	0,7	5,8	2,15 ± 0,02
R1-25	1,6	3,1	1,0	6,9	1,72 ± 0,02
R1-40	1,5	3,6	1,1	7,0	1,63 ± 0,03
R2-10	1,7	3,4	0,8	6,4	2,42 ± 0,01
R2-25	1,6	3,3	1,0	7,7	2,03 ± 0,01
R2-40	1,5	3,2	1,1	8,3	2,02 ± 0,01
R3-10	1,7	3,3	0,7	5,9	2,02 ± 0,01
R3-25	1,6	3,6	0,9	6,8	1,84 ± 0,01
R3-40	1,6	3,0	1,0	6,7	1,58 ± 0,01

Legenda: DLC: densidade de ligações cruzadas.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de vulcanização

Composição	$k \cdot 10^{-2}$ (s ⁻¹)	<i>n</i>	R ²
GP	2,4	1	0,999
R1-10	2,5	1	0,999
R1-25	2,6	1	0,995
R1-40	1,8	1	0,997
R2-10	2,4	1	0,998
R2-25	2,2	1	0,998
R2-40	2,4	1	0,997
R3-10	2,4	1	0,999
R3-25	1,9	1	0,998
R3-40	2,6	1	0,996

Fonte: O autor, 2021.

A literatura [68–70] reporta que o torque mínimo (M_L) é usualmente relacionado com a viscosidade de um composto de borracha, ou seja, quanto menor for o valor do M_L , menor é a viscosidade do composto. Conforme esperado, já que a presença das fibras atrapalha a mobilidade das cadeias de borracha [71,72], observa-se a tendência de aumento do M_L ao passo que a quantidade de fibra aumenta nos compósitos, sendo mais pronunciado de 10 a 25 phr (Tabela 6).

Conforme apresentado Figura 9 e Tabela 6, independentemente do tipo de fibra, todos os compósitos de NBR/lã de rocha apresentaram maior delta torque (ΔM) em comparação com a borracha sem carga (GP). De um modo em geral, observa-se que o ΔM aumentou ao passo que maiores quantidades de fibra foram adicionadas à matriz polimérica, sendo este efeito mais pronunciado para as composições com a fibra R2 (Figura 9 e Tabela 6), que é a fibra modificada com silano. Conforme reportado na literatura [71–73], o aumento do delta torque (ΔM) é associado ao acréscimo da rigidez da matriz polimérica não somente gerado pela formação das ligações cruzadas, mas também por contribuições das cargas de reforço presentes nas composições. Deste modo, para melhor entender esse efeito, é necessário analisar juntamente os valores de densidade de ligações cruzadas (DLC).

De um modo em geral, observa-se na Tabela 6 que a DLC das composições contendo R1 e R3 com 10 phr foram similares a composição GP, sofrendo sutil decréscimo desta propriedade à medida que mais fibra foi adicionada a matriz. Por outro lado, as composições contendo R2 tiveram de um modo em geral, valores de DLC mais próximos dos apresentados pela GP, onde a R2-10 apresentou um ligeiro aumento e as composições R2-25 e R2-40 não apresentaram decréscimo de propriedade, mostrando que o tratamento químico com silano fez diferença nesta propriedade, não sendo observado o efeito significativo do tamanho da fibra. A densidade de ligações cruzadas geralmente aumenta à medida que quantidades maiores de fibras são adicionadas a uma matriz elastomérica sendo este aumento atribuído à interação das fibras com a matriz elastomérica [74–76]. Entretanto, existem outros relatos [9,77] que coincidem com o presente estudo, no entanto não apresentam uma explicação, apenas reportam o observado. Ibarra e colaboradores [75] relataram que as formulações de NBR com 10 phr, 20 phr e 30 phr de fibra de PET apresentaram quase o mesmo valor de DLC da goma pura. Cao e

colaboradores [78] também narrou apenas sutis incrementos de densidade de ligações cruzadas ao adicionar 5 phr, 10 phr, 15 phr e 20 phr de nanofibra de celulose à NBR. Rajesh e colaboradores [9] reportaram uma diminuição da densidade de ligações cruzadas ao passo que adicionou fibras de nylon nos compósitos a base de NBR. Por outro lado, compósitos que fizeram uso da fibra com modificação química apresentaram resultados de densidade de ligações cruzadas maiores devido à maior interação da fibra com a matriz polimérica [76].

Partindo do exposto, acredita-se que as interações formadas entre a fibra R2 e a matriz de NBR tenham contribuído para o aumento da DLC, quando comparado com as composições contendo R1 e R3. Além disso, a análise da DLC ajudou a entender que o aumento no delta torque observado para as composições contendo a lã de rocha não modificada quimicamente (R1 e R3), é atribuído majoritariamente à presença de fase rígida na matriz NBR. No caso dos compósitos com a fibra R2, a melhor interação com a matriz NBR somado com o exposto anteriormente contribuem para os maiores valores observados.

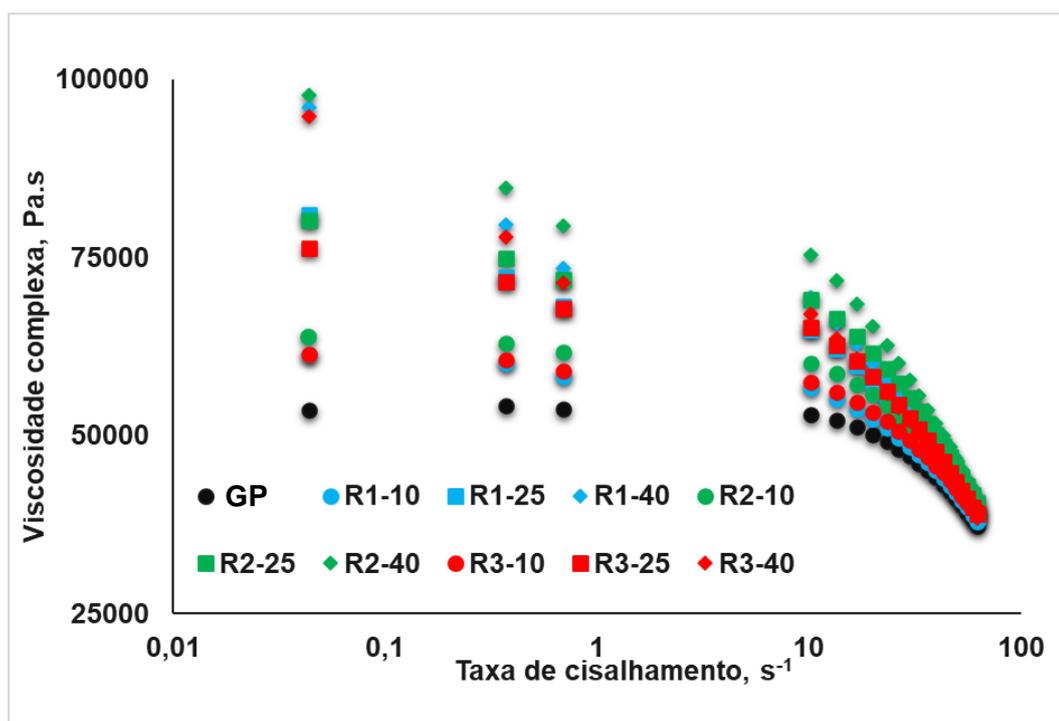
4.2 Comportamento reológico em varredura de deformação

A Figura 10 apresentam as curvas de viscosidade complexa (η^*) *versus* taxa de cisalhamento antes do processo de vulcanização. Observa-se que a viscosidade dos compósitos aumentou sensivelmente com o aumento do teor de fibra, independentemente do tipo, quando comparado a borracha sem carga (goma pura). Este comportamento observado para a viscosidade corrobora os resultados de torque mínimo (subseção 6.1). Apesar de fazer uso de tipos diferente de fibras, os resultados obtidos também apoiam dados de literatura, pois Sareena e colaboradores [79] e Ismail e colaboradores [80] relataram que a utilização das fibras de casca de coco e de palmeira, respectivamente, foram responsáveis pelo aumento do torque mínimo e, conseqüentemente, da viscosidade dos compósitos de borracha natural.

Observa-se também uma tendência de maiores viscosidades para os compósitos contendo a fibra R2, e similaridades de viscosidades dos compósitos contendo as fibras R1 e R3, mostrando novamente que o tamanho da fibra não

afetou a viscosidade. Este resultado de maior viscosidade para as composições com R2 é muito interessante, porque mostra que esta fibra já tem maior interação com as cadeias de borracha mesmo antes do processo de vulcanização.

Figura 10 - Viscosidade complexa versus taxa de cisalhamento das amostras não vulcanizadas



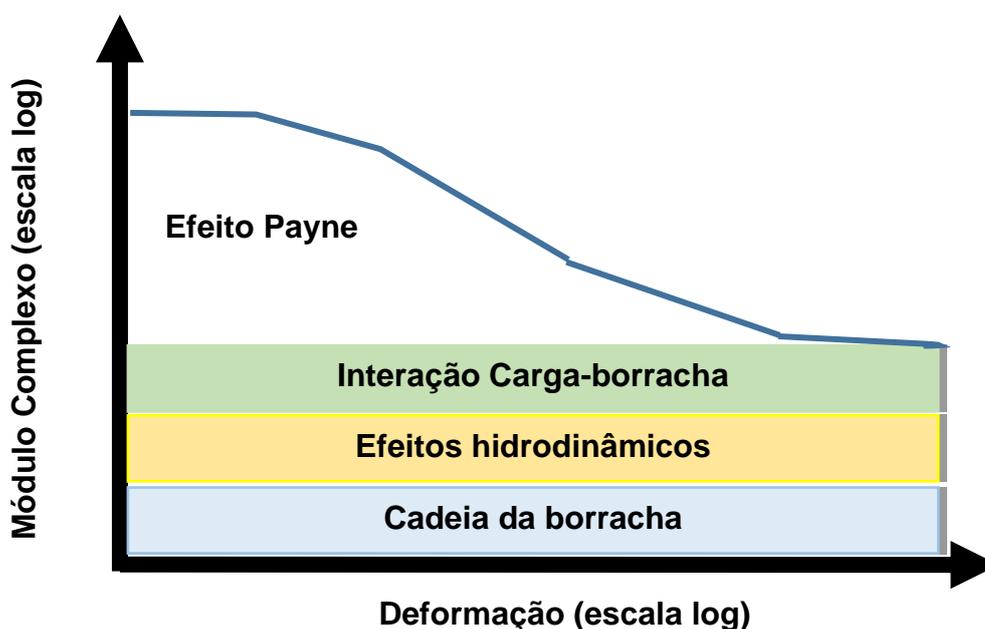
Fonte: O autor, 2021.

A adição de cargas em compostos elastoméricos tem um forte impacto no comportamento dinâmico e estático do polímero. Segundo Fröhlich e colaboradores [6], as principais contribuições da carga para o módulo complexo se originam do: (a) efeito hidrodinâmico, (b) da interação polímero-carga e (c) da interação carga-carga. A Figura 11 apresenta o comportamento idealizado do módulo complexo (G^*) de uma composição elastomérica e as respectivas contribuições.

A contribuição do efeito hidrodinâmico resulta do fato de que as cargas não podem ser deformadas porque são fases rígidas, e para compensar essa impossibilidade, as cadeias de borracha sofrem uma deformação intrínseca maior do que a deformação externa aplicada. Como resultado, há um aumento no módulo do compósito quando comparado com a borracha sem carga. A interação polímero-carga pode ser medida pela quantidade de borracha que é aprisionada pelas cargas (borracha ligada) e que, por este motivo, não pode ser deformada, resultando no

aumento do módulo. Tanto o efeito hidrodinâmico, quanto a interação polímero-carga, são fatores que são independentes da deformação aplicada. Já o efeito Payne, caracterizado pela redução do módulo em pequenas deformações, é atribuído à quebra da interação carga-carga (rede de carga), verificando-se, portanto, uma relação não linear entre módulo complexo e a deformação [6].

Figura 11 - Comportamento idealizado do módulo complexo (G^*) de uma composição elastomérica

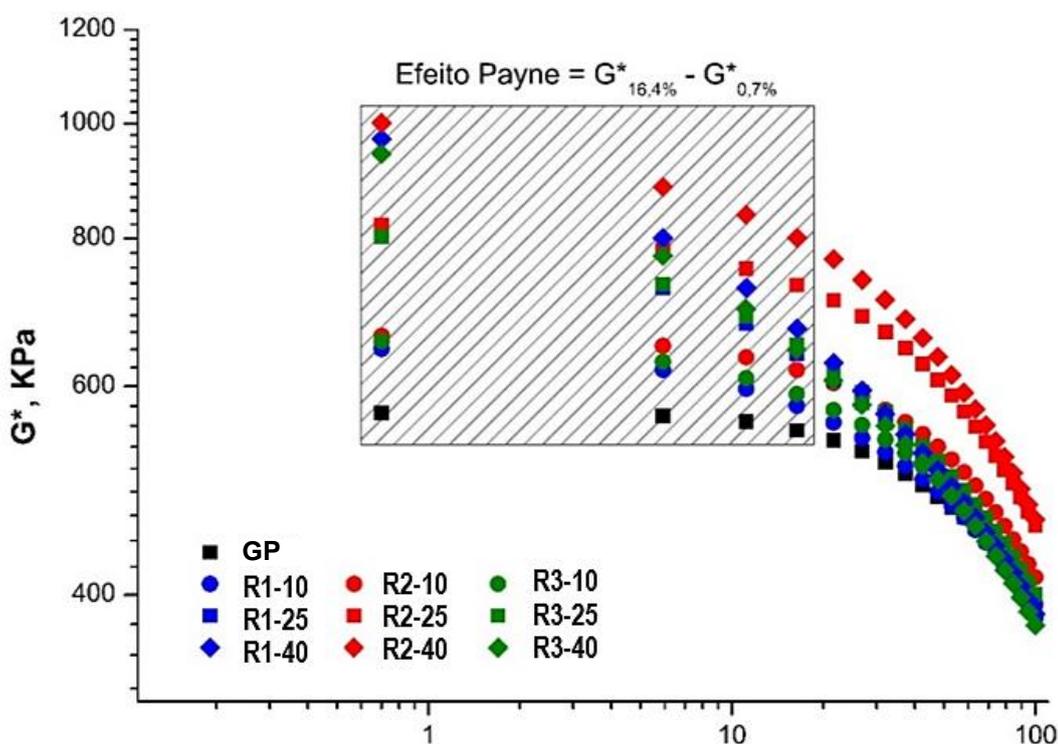


Fonte: Adaptado de FRÖHLICH et al., 2005 [6].

A Figura 12 apresenta as curvas módulo complexo (G^*) *versus* deformação (%) das composições após a vulcanização. Observa-se que a goma pura (GP) praticamente não apresenta uma redução no G^* até a deformação de 16% sendo esse valor escolhido como deformação máxima para a quantificação do efeito Payne (área hachurada), cujos valores estão apresentados Figura 13. Observa-se que todos os compósitos apresentaram efeito Payne, contudo esse efeito foi muito mais acentuado para os compósitos contendo R1 e R3. Acredita-se que isto ocorreu pelo fato de a fibra R2 ser modificada com silano, promovendo uma reação com a borracha, resultando no aumento da interação da R2 com a NBR, reduzindo, portanto, a interação fibra-fibra. Wang e colaboradores [61] avaliaram o efeito da modificação da fibra de cânhamo com silano (Si-69) atuando como agente de

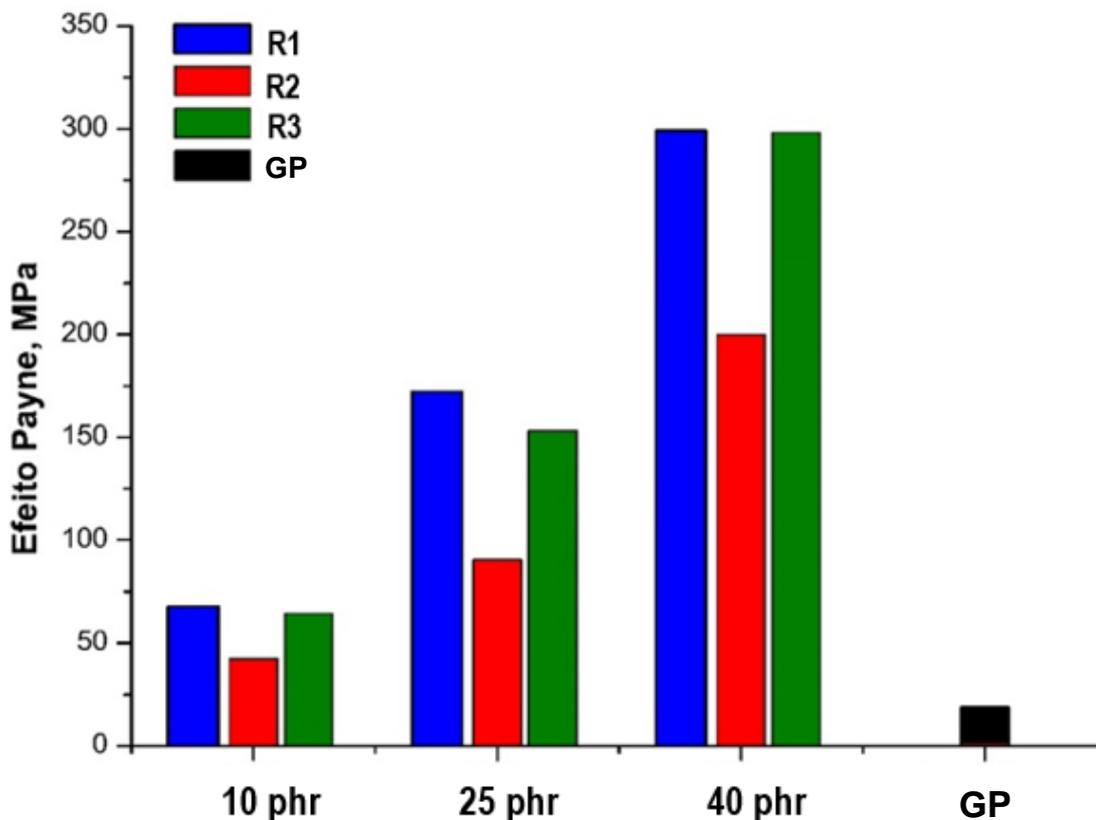
compatibilidade em formulações de borracha de estireno-butadieno (SBR) e relatou que os compósitos que faziam uso da fibra modificada apresentavam um decréscimo de módulo em baixas deformações menor que os compósitos que não apresentavam modificação, ou seja, de forma muito parecido com os resultados apresentados no presente trabalho. Como as fibras R1 e R3 não são modificadas com silano espera-se que elas tenham menor interação com a matriz polimérica, resultando em maiores interações fibra-fibra. Com relação a influência do comprimento das fibras, nenhuma tendência foi observada quando comparado os valores de efeito Payne entre as composições com fibras R1 (300 μm) e R3 (125 μm) (Figura 12).

Figura 12 - Gráfico do efeito Payne. Varredura de deformação após a vulcanização



Legenda: Condições de análise: 60°C, 1Hz de frequência, 0,7% a 100% de deformação.
Fonte: O autor, 2021.

Figura 13 - Valores calculados para o efeito Payne após a vulcanização

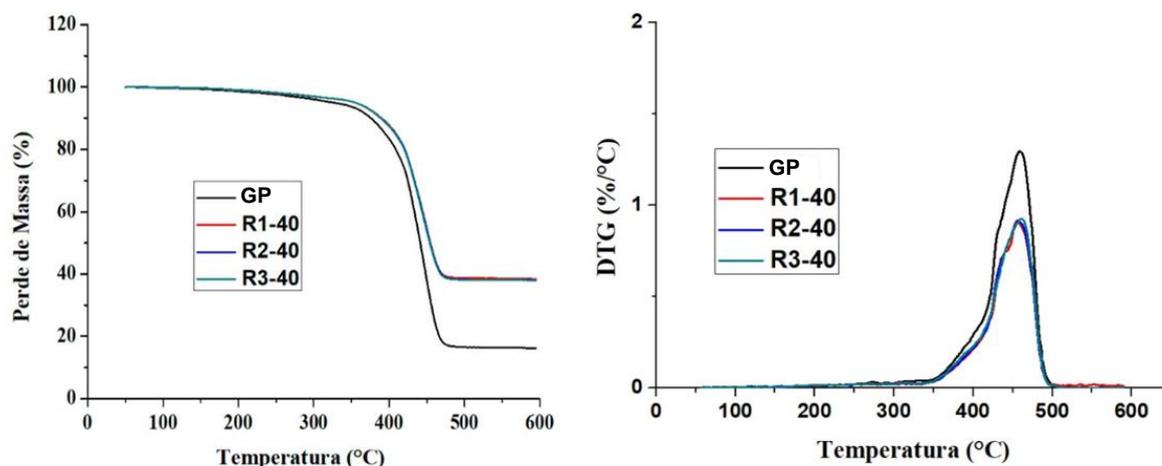


Fonte: O autor, 2021.

4.3 Comportamento térmico

A contribuição dos tipos de lã de rocha no comportamento térmico foi feita através da comparação das composições contendo 40 phr (R1-40, R2-40 e R3-40) com a borracha sem carga (GP). A Figura 14 apresenta as curvas da perda de massa (TG) e a derivada de perda de massa (DTG). Observa-se para cada amostra, como esperado, um único evento de degradação. A Tabela 8 apresenta as propriedades térmicas.

Figura 14 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 8 - Propriedades obtidas através das curvas termogravimétricas

Propriedades	GP	R1-40	R2-40	R3-40
Resíduo em 600°C, % ^(a)	16,2	38,4	38,0	38,0
Temperatura a 5% de perda de massa, °C ^(a)	350	370	369	367
Temperatura na taxa de 1%.min ⁻¹ , °C ^(b)	352	358	358	357
Temperatura na taxa máxima de decomposição, °C ^(b)	460	457	458	461
Taxa de degradação máxima, %.min ⁻¹ ^(b)	26,0	18,6	18,6	18,8

Notas: (a) determinada na curva de perda de massa, (b) determinados na curva da derivada %/tempo. Incerteza dos valores de temperatura é de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Fonte: O autor, 2021.

Observa-se que o valor do resíduo foi de 38% para todos os compósitos contendo a lã de rocha, sendo esse valor bem próximo ao teórico que é de 37%, que para esta formulação é soma do resíduo carbonáceo da NBR (3%), ZnO (3%), MgO (6%) e a lã de rocha (25%). Este resultado mostra que não houve perda significativa da matéria-prima durante a etapa de mistura.

Com relação ao comportamento térmico, é interessante observar que a temperatura referente a 5% de perda de massa aumentou em aproximadamente 20°C com a adição de 40 phr de lã de rocha, quando comparado a GP. Similar comportamento foi observado para a temperatura referente a taxa de degradação de 1%/min. Este resultado sugere que a lã de rocha retardou o início do processo de degradação, mas aparentemente não afetou a forma com que o processo ocorre

uma vez que não houve diferença na temperatura na máxima taxa de decomposição, como também uma mudança significativa no perfil das curvas de DTG. Uma razão que pode explicar esse comportamento é a capacidade de isolamento térmico que a lã de rocha possui [81], retardando a transferência de calor na matriz de borracha. Resultados similares em resistência térmica foram reportados na literatura para compósitos a base de poliuretano reforçados com pó de basalto [82] e blendas de poliamida/polipropileno reforçados com fibras basálticas e fibra de vidro [83].

4.4 Comportamento mecânico: dureza *Shore A*, resistência ao rasgamento e resistência à tração

A Tabela 9 apresenta os resultados de dureza *Shore A* e resistência ao rasgamento dos compósitos estudados.

A dureza dos compósitos aumentou ao passo que maiores quantidades de fibras foram adicionadas, sendo os maiores resultados observados para a fibra R2. Este aumento na dureza com o teor de fibra é atribuído a natureza mais rígida da fibra quando comparada com a matriz de NBR. Além disso, para a fibra R2, modificada com silano, existe também o efeito causado pela maior interação desta com a matriz polimérica [84,85].

O teste de resistência ao rasgamento foi feito com as amostras cortadas no sentido longitudinal da mistura. Observa-se uma redução sutil da resistência ao rasgo para os compósitos NBR/R1 e similar comportamento para o compósito NBR/R3 quando comparados a goma pura. Por outro lado, os compósitos NBR/R2 apresentaram um aumento de aproximadamente 30% na resistência ao rasgamento. De um modo geral, não foi observado uma tendência consistente do efeito do teor quando comparado os três tipos de fibra. Segundo Joseph e colaboradores [86], quando grandes quantidades de fibra são adicionadas a uma matriz polimérica, elas tendem a se aglomerar, passando a atuar como concentradores de tensão. Deste modo, baseado nos resultados, pode-se inferir que a modificação com silano contribuiu para essa melhoria desta propriedade mecânica. Sreeja e colaboradores [87] testaram fibras de nylon de comprimento curto em compósitos à base de NBR e

também reportaram uma melhoria na resistência ao rasgo, atribuindo o resultado ao fato de as fibras atuarem como dificultadores da propagação da trinca.

Tabela 9 - Dureza Shore A e resistência ao rasgamento

	Dureza Shore A	Resistência ao rasgamento, N/mm²
GP	46 ± 0.1	17 ± 1
R1-10	47 ± 0.3	16 ± 1
R1-25	49 ± 0.3	15 ± 1
R1-40	51 ± 0.3	14 ± 1
R2-10	51 ± 0.3	22 ± 1
R2-25	55 ± 0.3	22 ± 1
R2-40	59 ± 0.3	21 ± 1
R3-10	47 ± 0.3	18 ± 1
R3-25	49 ± 0.3	19 ± 1
R3-40	50 ± 0.3	15 ± 1

Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 10 apresenta as propriedades mecânicas determinadas a partir das curvas tensão *versus* deformação: módulos a 100% (M100%) e 300% (M300%), tensão na ruptura (TR) e alongamento na ruptura (AR) dos compósitos e da NBR nos sentidos longitudinal e transversal da laminação. Para ilustrar o comportamento dos compósitos é apresentado na Figura 15 as curvas de tensão versus deformação das composições contendo 25 phr e da GP com orientação longitudinal.

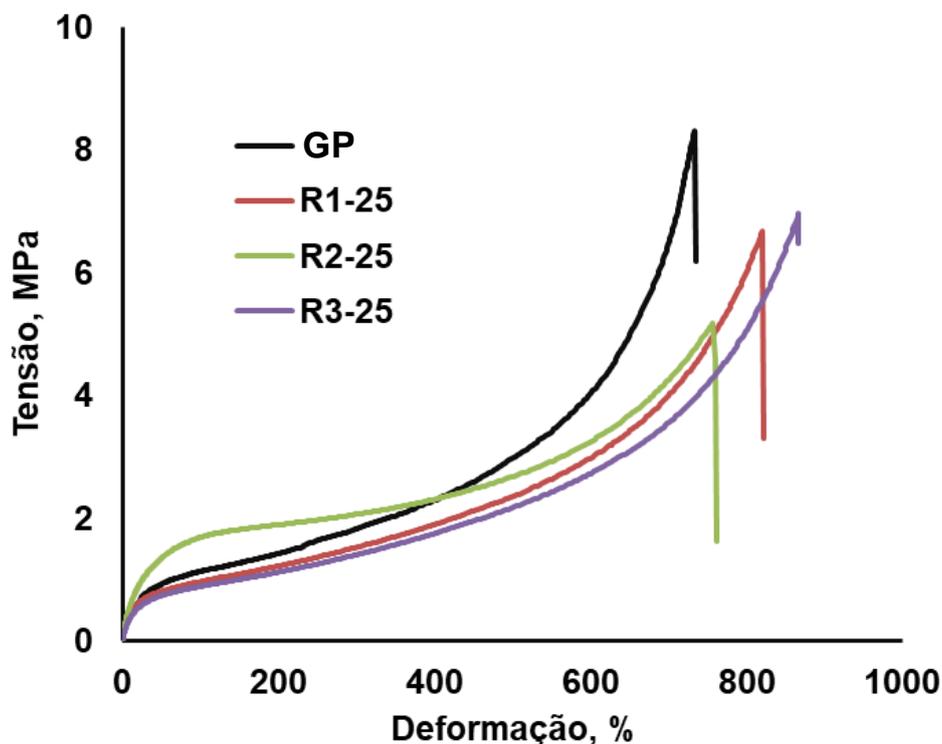
De um modo geral, observa-se que as propriedades mecânicas sob esforço de tração não foram muito diferentes em relação aos sentidos longitudinal e transversal, indicando que as fibras estão arrançadas aleatoriamente na matriz, apesar dos cuidados tomados para se obter uma orientação preferencial longitudinal das fibras durante o processo de mistura e preparo de corpos de prova.

Tabela 10 - Propriedades obtidas da curva tensão versus deformação nos sentidos longitudinal (L) e transversal (T)

Amostra	M100%, MPa	M300%, MPa	TR, MPa	AR, %
Longitudinal				
GP	1,15 ± 0,02	1,9 ± 0,1	8,0 ± 1,3	745 ± 30
R1-10	1,06 ± 0,01	1,5 ± 0,1	7,7 ± 1,1	770 ± 30
R1-25	0,99 ± 0,08	1,8 ± 0,4	6,6 ± 1,1	820 ± 30
R1-40	0,93 ± 0,01	1,3 ± 0,1	5,8 ± 1,1	860 ± 30
R2-10	1,53 ± 0,15	2,0 ± 0,2	8,4 ± 1,1	750 ± 30
R2-25	1,70 ± 0,03	2,0 ± 0,1	5,7 ± 1,1	790 ± 30
R2-40	1,92 ± 0,09	2,1 ± 0,1	6,8 ± 1,1	880 ± 30
R3-10	1,14 ± 0,01	1,7 ± 0,1	8,0 ± 1,1	750 ± 30
R3-25	0,89 ± 0,01	1,4 ± 0,1	7,1 ± 1,1	880 ± 30
R3-40	0,84 ± 0,02	1,1 ± 0,1	5,3 ± 1,1	910 ± 30
Transversal				
GP	1,20 ± 0,04	2,1 ± 0,1	7,1 ± 1,3	695 ± 30
R1-10	1,08 ± 0,01	1,7 ± 0,1	6,7 ± 0,9	730 ± 30
R1-25	0,98 ± 0,03	1,5 ± 0,1	5,4 ± 0,9	805 ± 30
R1-40	0,85 ± 0,01	1,1 ± 0,1	6,6 ± 0,9	910 ± 30
R2-10	1,53 ± 0,01	2,2 ± 0,1	6,3 ± 0,9	690 ± 30
R2-25	1,55 ± 0,05	1,9 ± 0,1	6,9 ± 0,9	870 ± 30
R2-40	1,47 ± 0,06	1,7 ± 0,1	6,4 ± 0,9	915 ± 30
R3-10	1,14 ± 0,01	1,9 ± 0,1	9,0 ± 0,9	760 ± 30
R3-25	0,89 ± 0,02	1,4 ± 0,1	5,3 ± 0,9	820 ± 30
R3-40	0,82 ± 0,02	1,1 ± 0,1	6,3 ± 0,9	965 ± 30

Fonte: O autor, 2021.

Figura 15 - Gráfico tensão versus deformação para os compósitos com 25 phr de fibra e orientação no sentido longitudinal



Fonte: O autor, 2021.

Comparando os compósitos contendo os três tipos de fibra e a composição sem carga (GP), observa-se que somente os compósitos NBR/R2 apresentaram um aumento no módulo em deformações de aproximadamente 400% (Tabela 10 e Figura 15). Não se observa uma diferença significativa nos valores de M100% e M300% entre as composições NBR/R1 e NBR/R3, sendo observado uma tendência de redução destas propriedades com o aumento do teor de fibra quando comparados a GP. Quando um compósito contendo fibras sofre um esforço em modo de tração, as fibras podem ajudar a distribuição da tensão na matriz de modo uniforme, entretanto a eficácia dessa distribuição pode ser afetada pela quantidade e orientação das fibras na matriz. Em pequenas quantidades a distribuição da tensão pode não ser efetiva, enquanto em grandes quantidades existe a possibilidade de formação de aglomerados, o que também prejudica a transferência de tensão [68,69]. Partindo dessas premissas, acredita-se que o melhor desempenho da fibra R2 em relação ao módulo se deu devido a interface fibra-matriz gerada pela

modificação com silano, contribuindo para uma melhor dispersão das fibras e, portanto, melhor distribuição da tensão na matriz. Resultados semelhantes em relação ao aumento do módulo em baixas taxas de deformação usando compósitos com fibras já foram relatados na literatura [89,90].

Observa-se ainda que todos os compósitos apresentaram uma redução na tensão na ruptura acompanhado de aumento no alongamento na ruptura, sendo esse efeito acentuado com o aumento do teor de fibra (Tabela 10 e Figura 15). Esse comportamento sugere que, a partir de deformações de aproximadamente 500%, as fibras atrapalham o alinhamento das cadeias de borracha.

4.5 Comportamento mecânico: relaxação de tensão sob compressão

Um compósito à base de borracha quando submetido a uma deformação fixa por um período específico, apresenta o fenômeno conhecido como relaxação de tensão. Isso acontece por causa dos mecanismos de relaxação físicos e alterações químicas que ocorrem em função do tempo e do ambiente exposto [91,92]. O teste de relaxação de tensão é muito importante para medir a resistência que os materiais de borracha, tais como juntas de vedações, têm quando instalados em uma conexão mecânica e sujeitos a ação de pressão. A exposição a líquidos, calor e a força de compressão que atuam nessas aplicações provoca a relaxação de tensão que, dependendo da intensidade do decaimento, pode comprometer a integridade das conexões [92].

A investigação do efeito das fibras na relaxação de tensão sobre esforço compressivo foi feita à temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), para não ter a influência de um ambiente degradativo, logo apenas os mecanismos de relaxação físicos foram considerados na discussão. Os parâmetros de relaxação de tensão obtidos pelo ajuste das curvas de tensão normalizada *versus* tempo ao modelo de decaimento exponencial (Equação 8) são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros do modelo de decaimento exponencial para as curvas de relaxação de tensão

	σ_{∞}/σ_0 (10 ⁻²)	A_1 (10 ⁻²)	τ_1 (min)	A_2 (10 ⁻²)	τ_2 (min)	A_3 (10 ⁻²)	τ_3 (min)	R^2
GP	67,17 ± 0,01	12,51 ± 0,04	0,2	9,19 ± 0,02	2,4	8,66 ± 0,01	24	0,999
R1-10	66,98 ± 0,01	12,98 ± 0,04	0,2	9,09 ± 0,02	2,3	8,40 ± 0,01	23	0,999
R1-25	63,22 ± 0,01	14,96 ± 0,04	0,2	10,03 ± 0,03	2,1	8,91 ± 0,01	23	0,998
R1-40	61,18 ± 0,01	16,63 ± 0,05	0,1	10,01 ± 0,03	2,0	8,95 ± 0,01	22	0,998
R2-10	69,21 ± 0,01	11,99 ± 0,03	0,2	8,51 ± 0,02	2,4	7,93 ± 0,01	24	0,999
R2-25	65,55 ± 0,01	13,65 ± 0,04	0,2	9,50 ± 0,02	2,3	8,75 ± 0,01	24	0,999
R2-40	65,61 ± 0,01	14,06 ± 0,04	0,2	9,21 ± 0,02	2,2	8,45 ± 0,01	23	0,999
R3-10	66,64 ± 0,01	12,97 ± 0,04	0,2	9,18 ± 0,02	2,3	8,61 ± 0,01	23	0,999
R3-25	64,90 ± 0,01	14,15 ± 0,04	0,2	9,45 ± 0,02	2,2	8,73 ± 0,01	23	0,999
R3-40	61,24 ± 0,01	15,92 ± 0,05	0,2	10,19 ± 0,03	2,1	9,08 ± 0,01	22	0,998

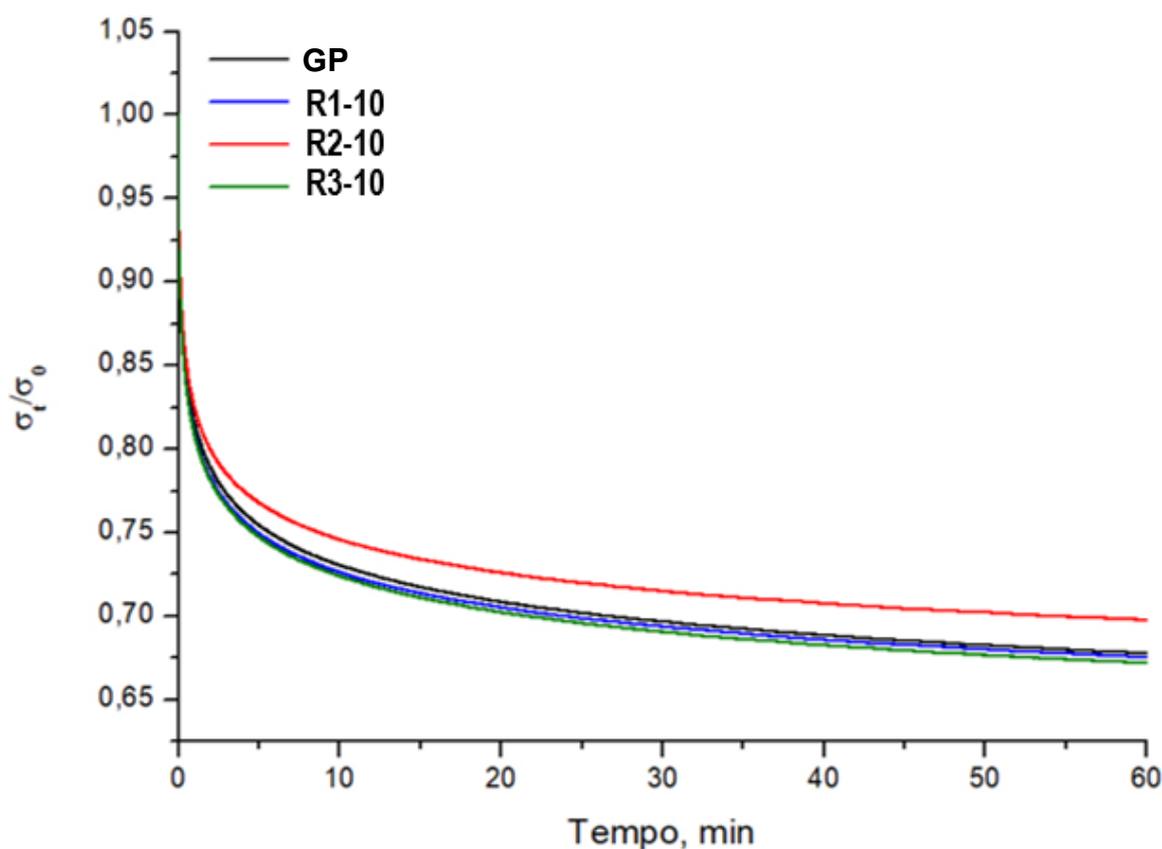
Fonte: O autor, 2021

Observa-se que os compósitos contendo as fibras R1 e R3 tiveram um comportamento muito similar, apresentando uma redução na tensão retida (σ_{∞}/σ_0) de aproximadamente 8% com o aumento do teor de fibra de 10 para 40 phr, e de aproximadamente 9% quando comparado a GP. Deste modo, os resultados sugerem que a diferença no comprimento das fibras R1 e R3 não interferiram significativamente nesta propriedade.

Por outro lado, um comportamento muito interessante foi observado para os compósitos contendo R2. Primeiramente, observa-se que o compósito R2-10 apresentou um valor de tensão retida (σ_{∞}/σ_0) maior do que o da GP (Figura 16), especificamente de 3%. Além disso, os valores observados para a R2-25 e R2-40 foram praticamente o mesmo, e aproximadamente 2% inferiores ao da GP. Esse comportamento observado para os NBR/R2 corrobora o relatado feito por Geethamma e colaboradores [92], que atribuíram a menor relaxação de tensão em compósitos de borracha natural com fibras curtas de coco à boa interface fibra/matriz, que foi capaz de impedir o processo de relaxação presente no composto não carregado. Bhagawan e colaboradores [93] e Varghese e colaboradores [94] estudaram a relaxação de tensão em modo de tração em compósitos com fibra de

juta a base de NBR e com fibra de sisal a base de NR, respectivamente, e relataram achados semelhantes. Este efeito benéfico da interação fibra/matriz explica o melhor desempenho observado para os compósitos NBR/R2 quando comparados as NBR/R1 e NBR/R3.

Figura 16 - Curvas de tensão normalizadas versus tempo do teste de relaxação de tensão por compressão

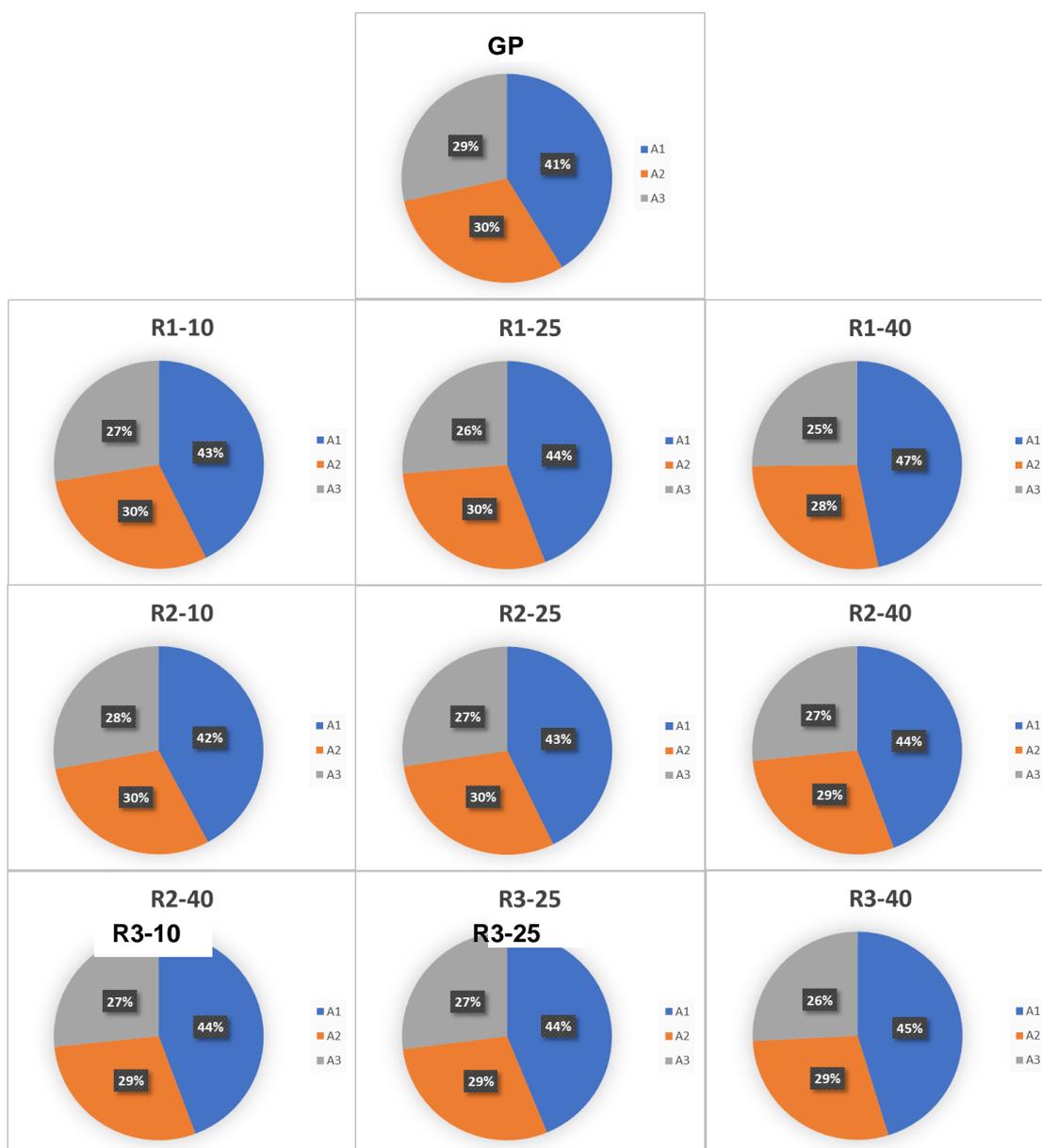


Fonte: O autor, 2021

Com relação ao modo como a relaxação ocorreu, primeiramente observa-se que os eventos de relaxação (A1, A2 e A3) aconteceram praticamente nos mesmos tempos de relaxação (τ_1 , τ_2 e τ_3), independentemente do tipo e teor de fibra, sendo praticamente similar a borracha sem carga. A Figura 17 mostra a contribuição em percentual das parcelas de relaxamento (A1, A2 e A3). Observa-se que de 41% a 45% da tensão é perdida instantaneamente (A1 e τ_1), de 25% a 29% no tempo τ_2 (A2) e de 28% a 30% no tempo τ_3 (A3). Ainda com relação as frações de relaxação, verifica-se para todas as fibras que a fração de perda instantânea A1 foi um pouco maior que o valor da GP, sendo atribuído esse incremento aos mecanismos de

relaxação relacionados a reorientações na interface fibra/matriz e a ruptura da interação fibra-fibra (efeito Payne). A contribuição da borracha no valor de A1 é associada à ruptura de ligações altamente tensionadas, desentrelaçamento e reformação de emaranhados das cadeias [91,92]. Vale aqui ressaltar que os maiores efeitos Payne foram observados para as composições NBR/R1 e NBR/R3, como também com o aumento do teor de fibra (10 a 40 phr), o que, de certo modo, segue a tendência observada para os valores de A1 (Figura 17).

Figura 17 - Gráficos de pizza das frações (A1, A2 e A3) de relaxamento de tensão da GP e compósitos NBR/lã de rocha



Fonte: O autor, 2021

E por fim, as parcelas de perdas A2 e A3 são está exclusivamente relacionada aos efeitos de relaxação das cadeias de borracha, como o estiramento e o deslizamento dos emaranhados e a movimentação das cadeias de borracha para atingir um estado de menor energia [91,92]. Deste modo, os resultados mostram que o melhor desempenho para as composições NBR/R2 foi devido ao menor Efeito Payne e a maior interação com a borracha que, aparentemente, restringiu a movimentação das cadeias de borracha.

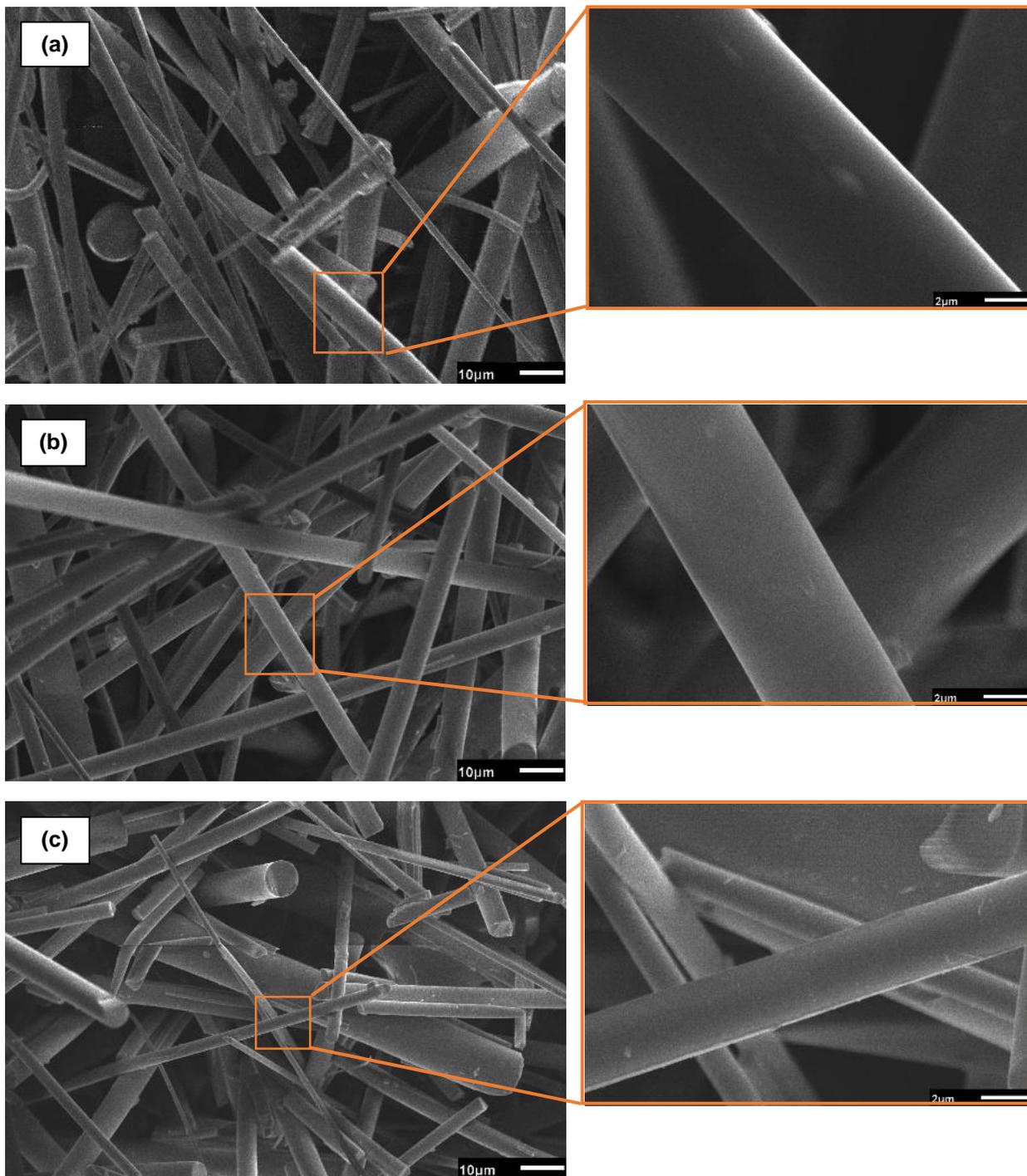
4.6 Análise morfológica das fibras de lã de rocha e da superfície de fratura do ensaio de resistência à tração dos compósitos

As fotomicrografias (Figura 18) mostram que as fibras R1, R2 e R3 possuem um formato cilíndrico ou de bastonete com superfície lisa, não sendo evidenciada nenhuma diferença morfológica entre elas.

Como mostrado na Figura 19 e na Figura 20 apresentam a superfície de fratura dos corpos de prova de tração dos compósitos contendo 25 phr de fibra com aumentos de 100 μ m e 5 μ m, respectivamente.

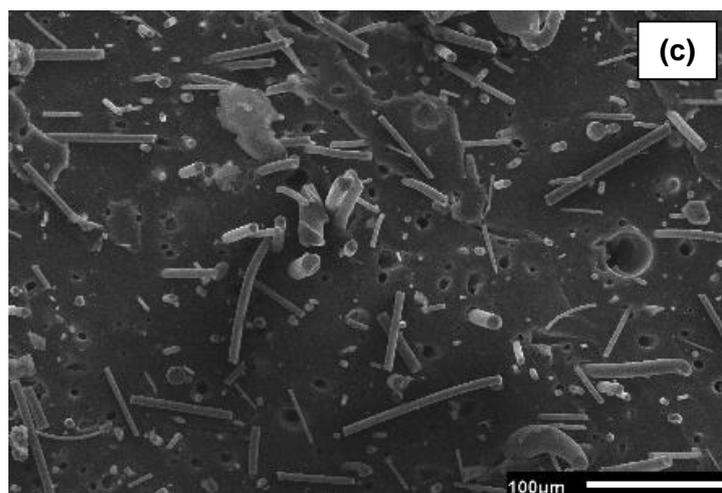
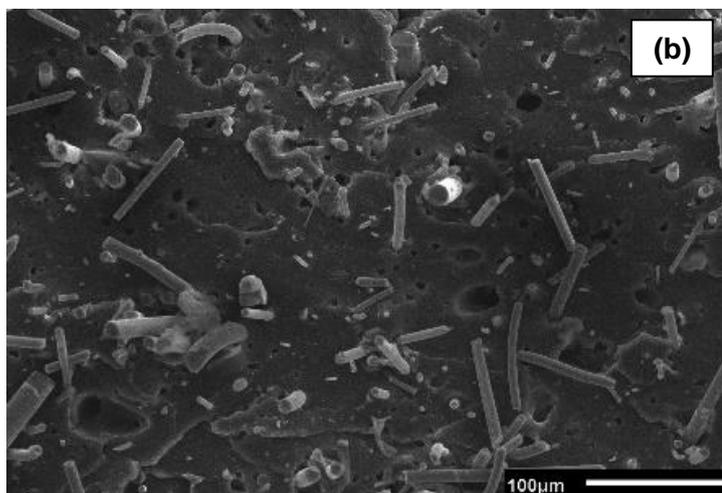
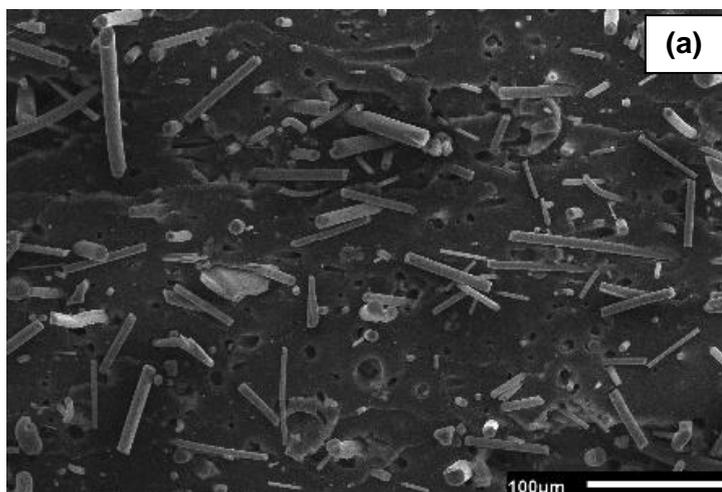
Observa-se na Figura 19 orifícios deixados pelas fibras que foram forçadas a sair da matriz de NBR durante o teste de resistência à tração, além da não orientação específica das fibras na matriz NBR, o que provavelmente contribuiu para a semelhança nos resultados de resistência à tração dos corpos de prova preparados no sentido longitudinal e transversal (seção 6.4). Na Figura 20.b é possível observar a interação entre a fibra R2 e a matriz de NBR, interação essa não é visível nos compósitos contendo as fibras R1 (Figura 20.a) e R3 (Figura 20.c).

Figura 18 - Micrografias de MEV das fibras utilizadas com 10 μm e 2 μm

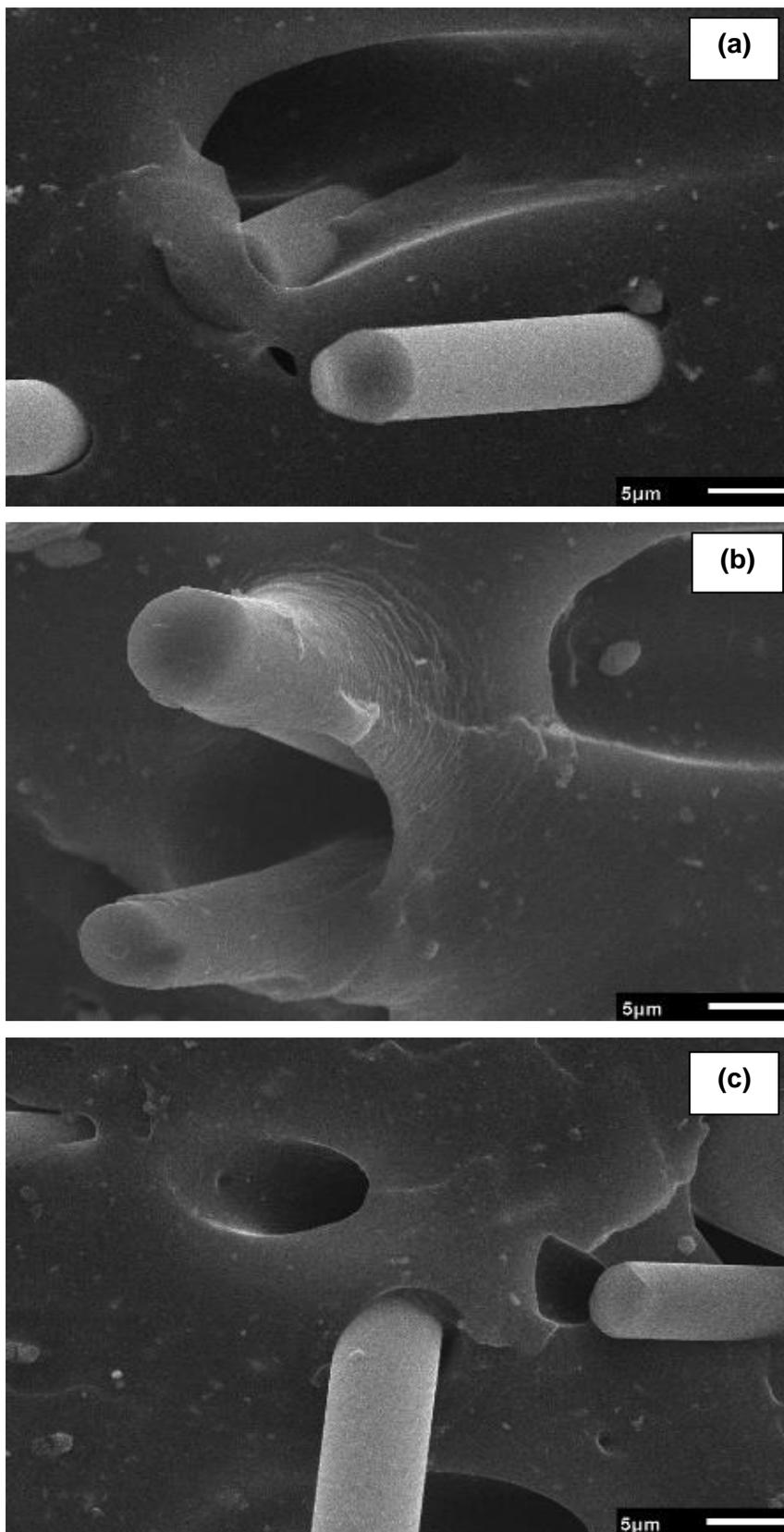


Legenda: (a) R1; (b) R2; (c) R3.
Fonte: O autor, 2021.

Figura 19 - Micrografias de MEV das fibras e da matriz polimérica com 100 μm



Legenda: (a) R1-25; (b) R2-25; (c) R3-25
Fonte: O autor, 2021.

Figura 20 - Micrografias de MEV de compósitos com 5 μ m

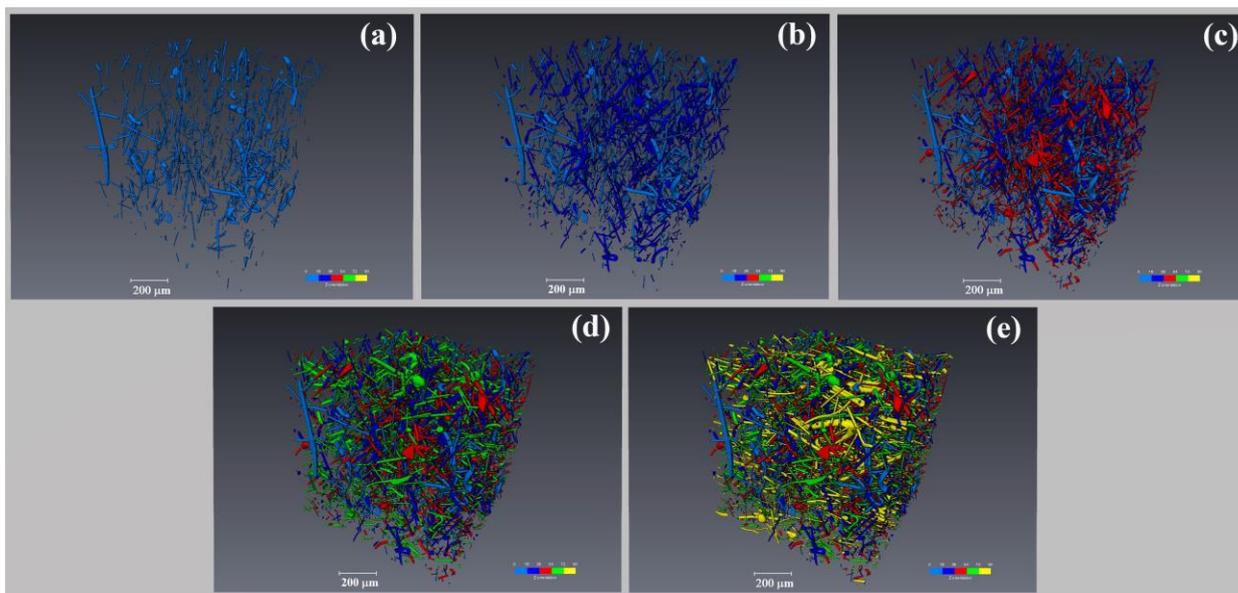
Legenda: (a) R1-25; (b) R2-25; (c) R3-25.
Fonte: O autor, 2021.

4.7 Caracterização de microdispersão de fibras de lã de rocha por tomografia microcomputadorizada (micro-CT) nos compósitos de NBR

A Figura 21 apresenta uma sequência de imagens 3D para o compósito R2-10, mostrando que as fibras estão bem distribuídas na matriz e sem uma orientação preferencial. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras, conforme mostrado nas imagens 3D da Figura 22. Além disso, a morfologia em forma de bastonete reproduzidas do micro-CT são equivalentes à morfologia observada nas Figuras 19 e 20. Vale ressaltar aqui que a avaliação por micro-CT foi feita somente para os compósitos contendo as fibras R1 e R2.

O tratamento computacional dos dados obtidos por micro-CT foi feito visando avaliar a estrutura tridimensional das fibras, permitindo a quantificação de alguns parâmetros morfométricos importantes das fibras na matriz de borracha, conforme apresentado na Tabela 12. A comparação entre pares de amostras com mesmo teor de fibra mostra que não há diferença significativa entre a média da distância entre fibras, indicando uma distribuição similar das fibras R1 e R2 na matriz NBR. Por outro lado, observa-se uma redução da distância com o aumento do teor das fibras, sendo essa redução mais significativa (em torno de 30%) com o aumento de 10 para 25 phr, independentemente do tipo.

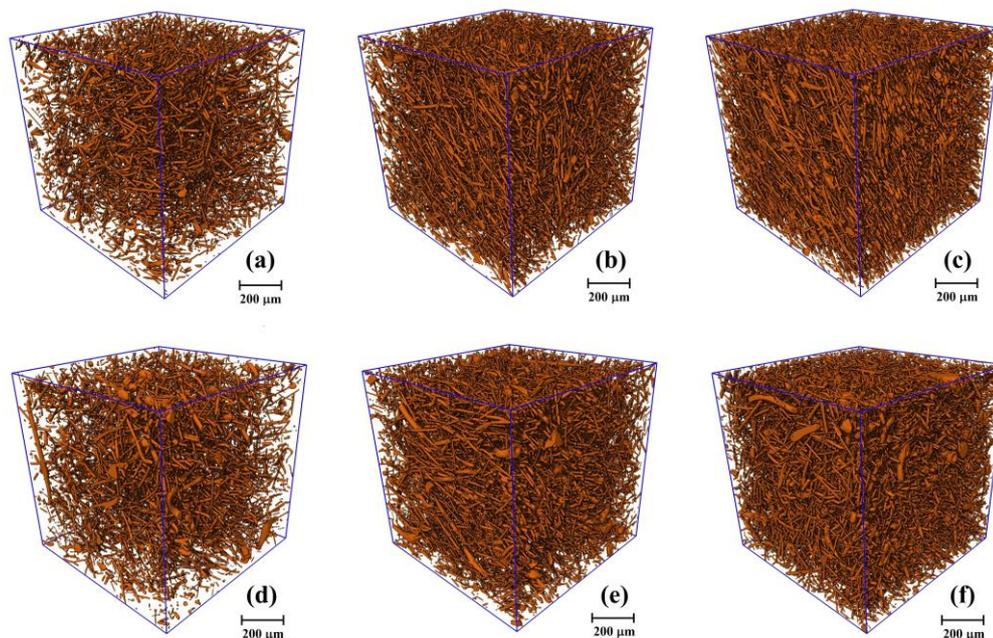
Figura 21 - Orientação em relação ao eixo Z das fibras R2 em R2-10



Legenda: (a) – azul claro: 0° - 18° ; (b) – azul escuro: 18° - 36° ; (c) – vermelho: 36° - 54° ; (d) – verde: 54° - 72° ; (e) – amarelo: 72° - 90° .

Fonte: O autor, 2021.

Figura 22 - Imagens 3D das amostras (volume de $1,0 \text{ mm}^3$) de compósitos NBR/lã de rocha



Legenda: (a) R1-10; (b) R1-25; (c) R1-40; (d) R2-10; (e) R2-25; (f) R2-40.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 12 - Parâmetros morfométricos da fibra R1 e R2 gerados por micro-CT

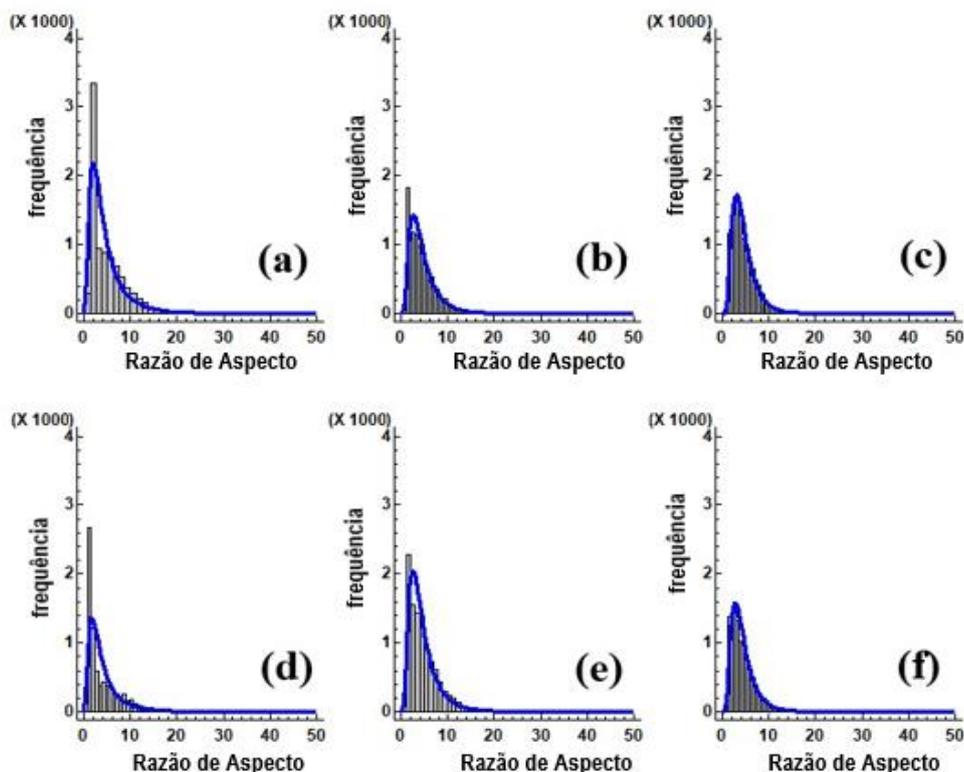
Amostra	Fração de volume (% v/v)	Distância entre fibras (μm)	Razão de Aspecto Média lognormal
R1-10	2,80 \pm 0,29	58 \pm 15	4,7
R1-25	5,82 \pm 0,69	39 \pm 11	4,6
R1-40	8,18 \pm 1,08	31 \pm 9	4,5
R2-10	3,08 \pm 0,29	61 \pm 16	4,1
R2-25	5,91 \pm 0,62	42 \pm 12	4,6
R2-40	7,99 \pm 0,98	35 \pm 11	4,3

Fonte: O autor, 2021.

A precisa quantificação da fração de volume de fibras ou cargas em compósitos é valiosa já que esta propriedade é usada na predição das propriedades mecânicas [95]. A fração de volume reportada na Tabela 12 foi estimada a partir do método feito por Otsu (1979) [96], onde o volume de cada fibra é quantificado por *voxels*, e a fração calculada pelo somatório de volume de todas as fibras dividido pela quantidade total de *voxels* dentro do volume de amostra de $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. Conforme pode ser visto na Tabela 12, não há diferenças significativa entre os valores da fração de volume comparando amostras contendo o mesmo teor de fibra.

Igualmente importante quanto a fração de volume é a razão de aspecto na predição do comportamento mecânico de compósitos. A razão de aspecto, ou forma de Feret, é a razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra. A Figura 23 apresenta os gráficos da distribuição de frequência da razão de aspecto das composições estudadas. Uma assimetria positiva é observada em todos os histogramas, sendo os dados da razão ajustados para uma distribuição lognormal (valores médios lognormal mostrados na Tabela 12). De acordo com a literatura [97], uma parcela das fibras pode quebrar durante a etapa de mistura devido à alta taxa de cisalhamento aplicada, o que diminui a razão de aspecto. Portanto, uma vez que não são observadas diferenças significativas nos valores da razão de aspecto (Tabela 12), independentemente do teor e tipo de fibras, pode-se supor que as fibras R1 e R2 se comportaram da mesma forma durante o processamento.

Figura 23 - Histograma da razão de aspecto e distribuição lognormal ajustada (linha azul):



Legenda: (a) R1-10; (b) R1-25; (c) R1-40; (d) R2-10; (e) R2-25; (f) R2-40.

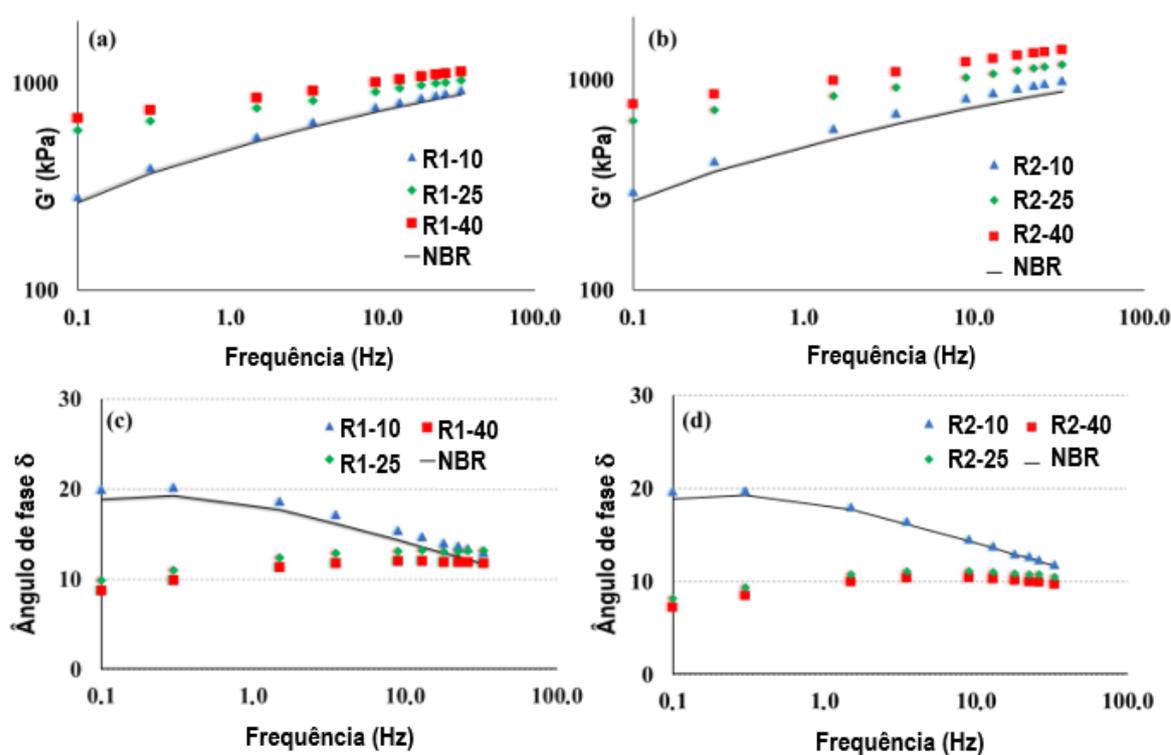
Fonte: O autor, 2021.

Fibras são geralmente adicionadas à borracha com o objetivo de contribuir para o reforço do material melhorando suas propriedades finais. A presença de partículas na matriz da borracha pode alterar as propriedades finais do produto, principalmente o comportamento mecânico [98]. Entretanto, o grau de reforço gerado por essa partícula é dependente de determinados parâmetros importantes, tais como: razão de aspecto, fração de volume, distribuição, orientação e interação interfacial com a matriz de borracha [99]. Assim, os dados dos parâmetros morfométricos quantificados do micro-CT (Tabela 3) são úteis para apoiar a investigação reológica descrita na seção 4.8.

4.8 Uso dos parâmetros morfométricos gerados micro-CT na predição do comportamento reológico dos compósitos de NBR

A Figura 24 apresenta a evolução do módulo de elástico (G') e ângulo de fase (δ) em função da frequência para a GP e compósitos com R1 e R2.

Figura 24 - Módulo elástico (G') e ângulo de fase (δ) *versus* frequência para GP e compósitos contendo R1 e R2



Legenda: (a,b) módulo elástico; (c,d) ângulo de fase. (a,c) R1; (b,d) R2.

Fonte: O autor, 2021

Observa-se um aumento sutil do G' com o aumento da frequência para todas as amostras, o que é um comportamento típico de materiais à base de borracha. Quando os materiais de borracha são deformados em altas frequências, o tempo necessário para que as cadeias do polímero relaxem diminui, resultando em um comportamento elástico mais pronunciado. Além disso, o pequeno aumento em G' com o aumento da frequência é devido à restrição causada principalmente pelas ligações cruzadas [100,101].

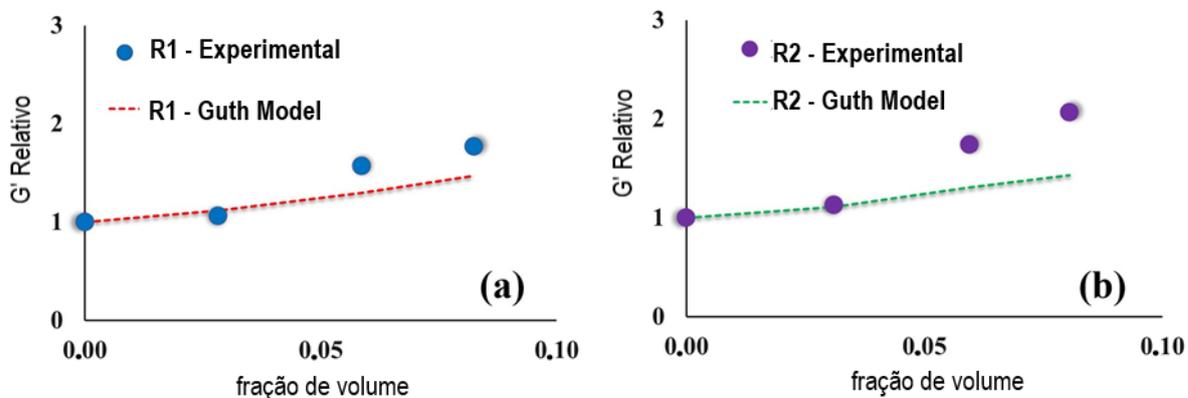
Observa-se ainda na Figura 24 que apesar de maiores valores de G' terem sido observados para os compósitos contendo 40 phr de lã de rocha (R1-40 e R2-40), o incremento mais significativo do módulo ocorreu quando o teor de fibra aumentou de 10 para 25 phr. O efeito do teor de fibra no comportamento elástico mais pronunciado dos compósitos também pode ser visto através do valor do ângulo de fase δ , já que este valor é zero para um material perfeitamente elástico [102]. Observa-se na Figura 24 uma redução de cerca 10° nos valores do ângulo de fase δ em frequências menores que 1 Hz com o aumento do teor de fibra de 10 para 25 phr. Neste ponto, é valioso ressaltar a correlação observada para o comportamento reológico com os valores das distâncias entre as fibras e fração de volume (Tabela 12). De acordo com Staniewicz e colaboradores (2014) [103], existe um limite para a fração de volume e, portanto, um limite de espaçamento entre partículas, no qual uma rede de percolação de carga pode ser formada, causando uma mudança significativa nas propriedades mecânicas dos compósitos de borracha. Portanto, baseado nesses resultados, pode-se supor que quando o teor de lã de rocha é próximo a uma fração de volume de 6% (25 phr), ou uma distância entre fibras de aproximadamente $40 \mu\text{m}$ (Tabela 12), uma rede de percolação de fibras na matriz de borracha foi formada.

Observa-se ainda que os compósitos NBR-R2 apresentaram maiores valores de G' do que os NBR-R1 em todo o range de frequência aplicado. Visando comparar o grau de reforço conferido por cada uma das fibras na matriz de NBR, os valores experimentais de G' na frequência de 1 Hz foram comparados aos respectivos valores preditos pela equação de Guth-Gold (Equação 15) modificada para cargas não esféricas, sendo os resultados apresentados na Figura 25. Vale ressaltar que este modelo foi desenvolvido para ser aplicado quando cargas possuem formato bastão e presentes em uma matriz continua [104].

$$G'_{\text{Relativo}} = \frac{G'_{\text{carga}}}{G'_{\text{sem carga}}} = 1 + 0.67 * f * \varphi + 1.62 * f^2 * \varphi^2 \quad (15)$$

onde G'_{carga} and $G'_{\text{sem carga}}$ são, respectivamente, os valores de G' para o compósito contendo lã de rocha e para a goma pura (GP), f é a razão de aspecto e φ é a fração volumétrica de fibra (Tabela 12).

Figura 25 - Comparação dos dados experimentais e os respectivos valores preditos para G' pela equação de Guth-Gold (Eq. 9)



Legenda: (a): NBR-R1; (b) NBR-R2. símbolo \circ : dados experimentais; linha tracejada: ajuste da curva da equação de Guth-Gold (Eq. 9).

Fonte: O autor, 2021.

Observa-se um bom ajuste dos dados experimentais ao predito pelo modelo para a fração de volume correspondente a 10phr de fibra e um desvio positivo para as frações de volume superiores, indicando que as duas fibras apresentam capacidade de reforço, contudo com desvio positivo mais pronunciado para a fibra R2, fato este que corrobora os resultados já apresentados. Vale aqui ressaltar que está análise reológica é feita em modo dinâmico submetida em deformação de 2,8%, valor este muito inferior aos discutidos nas propriedades mecânicas de módulo.

O não ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico de Guth-Gold para composições com alta fração em volume de negro de fumo foi relatado na literatura por Fukahori e colaboradores (2013) [105]. Segundo os autores, o modelo Guth-Gold é aplicável somente para sistemas onde as partículas estão totalmente dispersas em uma matriz de borracha, comportando-se de forma quase independente, ou seja, considera somente a presença da carga e não atribui a contribuição do aumento do módulo devido a existência da interação carga-borracha. Para poder aplicar o modelo a sistemas com negro de fumo, os autores propuseram modificar a equação de Guth-Gold, incluindo a existência da interação do negro de fumo com a borracha. Eles propuseram que a interação negro de fumo e borracha produz uma camada de cadeias de borracha imobilizadas e circundadas por agregados de negro de fumo e que os agregados de negro de fumo estão

interligados, comportando-se como uma estrutura de rede contínua. Como resultado os autores citaram que esses efeitos contribuem para aumentar a fração real do volume de carga (fração de volume efetivo).

Conforme discutido anteriormente, a fibra R2 possui um tratamento com silano que promoveu uma íntima interação com a borracha (Figura 20.b). Além disso, a discussão da distância entre fibras junto com o comportamento reológico indicou que uma rede percolada de fibras foi formada com a fração de carga de aproximadamente 6% (25 phr), o que pode impor restrições à movimentação das cadeias de borracha próximas as fibras e conseqüentemente contribuir para o aumento do módulo. Sendo assim, baseado nas considerações feitas por Fukahori e colaboradores (2013) [105], considerando que a porção de borracha imobilizada pela lã de rocha leva a um aumento na fração de volume e a formação da rede percolada de fibras, a Equação 15 foi reescrita substituindo a fração de volume (φ) pela fração de volume efetiva (φ_{eff}) e introduzido a terceira potência em φ_{eff} como mostrado na Equação 16.

$G'_{Relativo} = \frac{G'_{carga}}{G'_{sem\ carga}} = 1 + 0.67 * f * \varphi_{eff} + 1.62 * f^2 * \varphi_{eff}^2 + k * \varphi_{eff}^3$	(16)
--	------

Onde “k” é o fator de correção relacionado a capacidade de reforço da fibra e “ φ_{eff} ” é a fração de volume efetiva sendo postulado nesta tese como sendo a fração de volume da fibra φ determinada pelo micro-CT (Tabela 12) multiplicado por um fator R que leva em consideração a interação fibra-borracha, ou seja, $\varphi_{eff} = R * \varphi$.

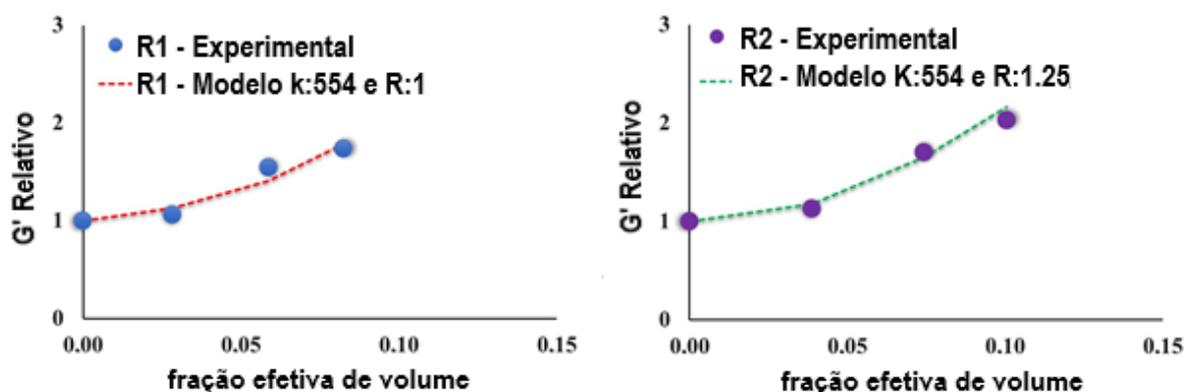
A fração de volume efetivo (φ_{eff}) será maior quando a interface entre a fibra e a matriz de borracha é mais forte. Deste modo, como existe interação entre a R2 e a NBR (Figura 20.b) criando uma camada de borracha imobilizada ao redor das fibras, assume-se que $R > 1$ para as composições NBR-R2. Por outro lado, uma vez que a fibra R1 não tem interação com a NBR (Figura 20.a) assume-se que $R = 1$ para compósitos NBR-R1.

Ademais, esta tese postula que o fator de correção “k” está associado ao reforço gerado pela distribuição das fibras na matriz de borracha. Deste modo, considerando a similaridade da estrutura de rede tridimensional das fibras R1 e R2 (Figura 22), bem como as razões de aspecto e distâncias entre fibras (Tabela 12)

obtidas na análise micro-CT, assume-se que o valor de “k” para os compósitos NBR-R1 e NBR-R2 deve ser o mesmo.

Deste modo, com base nas duas premissas acima apresentadas, os valores “k” e R foram determinados a fim de ajustar os dados experimentais à Equação 16. Conforme apresentado na Figura 26, a concordância dos dados experimentais (símbolo O) com o previsto (linha tracejada) foi atingido para valores de R iguais a 1 e 1,25 para R1 e R2, respectivamente, e K de 554 para ambas as fibras. Estes fatores mostram que as fibras R1 e R2 tem potencial de reforço a baixas deformações desde que a rede percolada seja formada, e que a maior capacidade de reforço da R2 é devido à interação formada com a borracha.

Figura 26 - Comparação dos dados experimentais e os respectivos valores preditos para G' pela equação de Guth-Gold modificada (Eq. 10)



Legenda: (a): NBR-R1; (b) NBR-R2. símbolo O: dados experimentais; linha tracejada: ajuste da curva da equação de Guth-Gold (Eq. 9).

Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÕES PARCIAIS DA PARTE 1

Após a avaliação e discussão dos resultados ficou comprovado que os diferentes tamanhos das fibras de lã de rocha utilizadas na primeira parte deste trabalho não tiveram influência sobre nenhuma das propriedades avaliadas. Isto pode ter acontecido pelo fato de a diferença de tamanho não ter sido suficiente para gerar diferentes comportamentos nos compósitos. Por outro lado, a presença da modificação química presente na fibra de lã de rocha R2 teve grande impacto sobre a maioria das propriedades avaliadas e por esse motivo a fibra R2 foi a escolhida para ser utilizada na Parte 2 deste trabalho.

O estudo da cinética de vulcanização mostrou que a adição das fibras não mudou o tempo de vulcanização e nem interferiu em como o processo de vulcanização ocorreu. A densidade de ligações cruzadas diminuiu ligeiramente ao passo que maiores quantidades das fibras sem modificação foram adicionadas à matriz polimérica. Entretanto, os compósitos contendo fibra R2 mantiveram a densidade de ligações cruzadas equiparadas à goma pura com destaque para o compósito com 10 phr que apresentou um sutil aumento. Desta forma, o aumento no delta torque observado para todos os compósitos em relação à goma pura foi atribuído essencialmente à adição de uma fase rígida à matriz polimérica e nos compósitos com a fibra R2, a melhor interação com a matriz polimérica contribuiu para valores ainda maiores.

A análise morfológica mostrou que a fibra R2 com modificação química superficial apresentou uma interface matriz polimérica/fibra mais forte quando comparada com as fibras sem modificação. Além disso, foi possível ver por MEV e micro-CT que as fibras estavam bem distribuídas na matriz polimérica e que não apresentaram uma orientação preferencial, fato que corroborou com os resultados da propriedade de resistência à tração que apresentou valores similares tanto no sentido longitudinal quanto transversal.

Através da análise dos dados das microtomografias, os compósitos com as fibras R1 e R2 apresentaram valores similares dos parâmetros morfométricos (fração de volume, distância entre fibras e razão de aspecto). Entretanto, a distância entre as fibras mostrou uma dependência da quantidade de fibra incorporada na matriz

polimérica quando o carregamento passou de 10 para 25 phr, o que sugere a ideia de uma rede de percolação das fibras a partir de 25 phr.

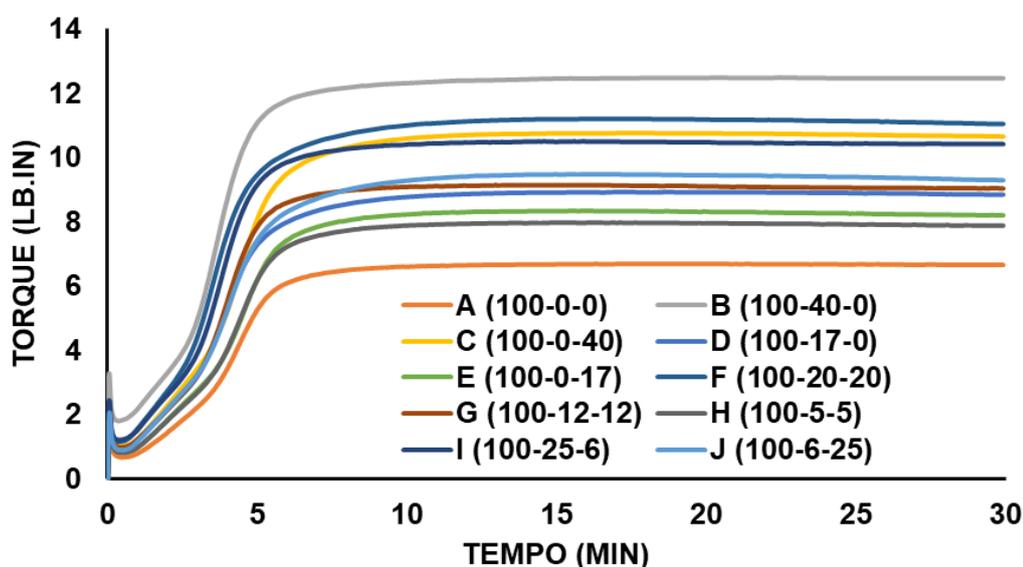
A melhor interação entre a fibra R2 e a matriz polimérica foi responsável pelos melhores resultados de módulos a 100% e 300% de deformação, efeito Payne, relaxação de tensão por compressão, dureza *Shore* “A” e resistência ao rasgamento. O alongamento na ruptura aumentou para todos os compósitos. A caracterização térmica confirmou que todas as fibras de lã de rocha aumentaram a estabilidade térmica dos compósitos em relação à goma pura, porém não afetaram o mecanismo da degradação térmica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE 2

5.1 Vulcanização e densidade de ligações cruzadas

As curvas e as propriedades reométricas estão apresentadas na Figura 27 e Tabela 13, respectivamente.

Figura 27 - Curvas reométricas sobrepostas (160°C por 30min)



Fonte: O autor, 2021.

Como já reportado na Parte 1, o M_L é relacionado a viscosidade do composto de borracha [68–70]. A Figura 28 apresenta os resultados gerados pela análise de planejamento para o torque mínimo (M_L). O melhor modelo para ajuste dos dados foi quadrático, que projeta o valor $0,68 \pm 0,05$ lb.in para o M_L da NBR sem carga.

Observa-se na superfície de resposta que a composição do sistema duplo de carga/fibra não afeta o comportamento de M_L para baixos teores de carga (parte superior do triângulo – região azul). No entanto, um aumento é observado à medida que mais negro de fumo e lã de rocha são adicionados, sendo este aumento mais pronunciado para sistema duplo com maior participação do negro de fumo. Os valores negativos dos coeficientes do modelo quadrático e o gráfico de Pareto

(Figura 28) revelam que são significativas as interações “NBR x NF” e “NF x LR”, porém de modo não sinérgico (efeito antagônico).

Tabela 13 - Propriedades reométricas e densidade de ligações cruzadas

Compósito	ts1 (min)	t90 (min)	M_L (lb-in)	ΔM (lb-in)	CRI (min⁻¹)	DLC (10⁻⁴ mol.cm⁻³)
A (100-0-0)	2,3	6,0	0,7	6,0	27,1	2,50 ± 0,02
B (100-40-0)	1,6	5,3	1,8	10,7	26,4	2,49 ± 0,02
C (100-0-40)	1,8	6,5	1,0	9,7	21,4	2,46 ± 0,02
D (100-17-0)	1,8	6,3	1,0	8,0	22,0	2,30 ± 0,02
E (100-0-17)	2,0	6,3	0,8	7,5	23,2	2,29 ± 0,02
F (100-20-20)	1,5	6,2	1,2	10,0	21,6	2,39 ± 0,02
G (100-12-12)	1,8	5,5	1,0	8,1	27,4	2,09 ± 0,02
H (100-5-5)	2,0	6,1	0,8	7,2	24,6	2,17 ± 0,02
I (100-25-6)	1,6	5,5	1,3	9,3	26,1	2,45 ± 0,02
I (100-25-6)	1,7	6,7	0,9	8,6	20,1	2,27 ± 0,02

Fonte: O autor, 2021.

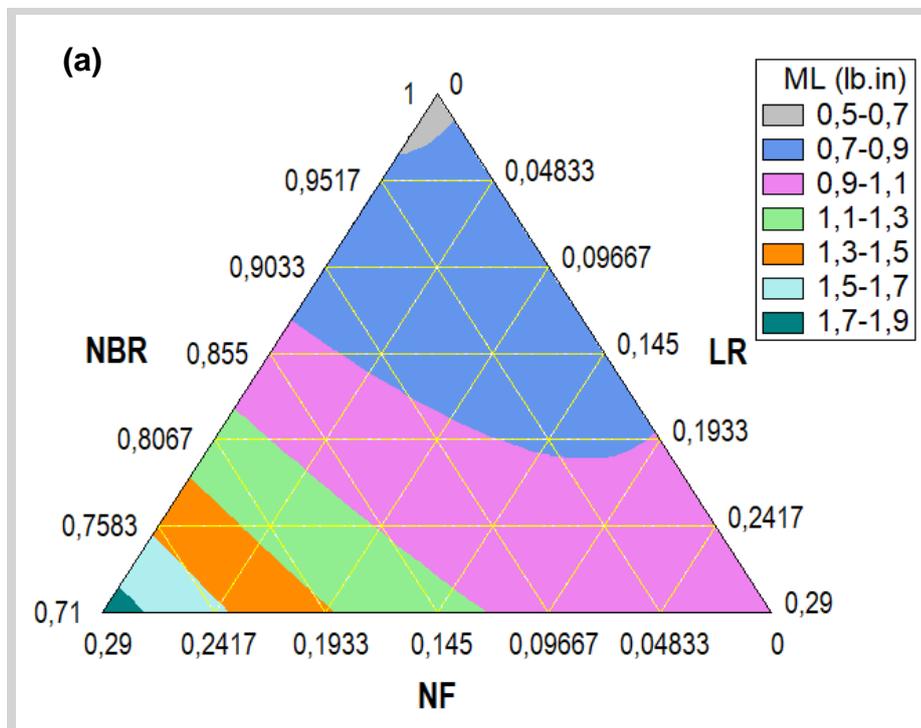
A presença das fibras impõe restrições ao movimento das cadeias de borracha [71,72]. Na Parte 1 foi observado que um aumento mais acentuado do M_L ocorreu com a mudança de 10 para 25 phr de lã rocha, que é justamente a transição da cor azul para rosa na Figura 28.a (aresta da superfície de resposta referente ao eixo da Lã de rocha). Já a contribuição do negro de fumo no aumento do M_L é devida a sua característica de aprisionar as cadeias de borracha ao formar uma rede de carga, sendo esta função da quantidade dele na composição [106].

Com relação ao efeito antagônico da interação NBR x NF, vale ressaltar que não foi encontrado relato semelhante na literatura, portanto é importante verificar se esse comportamento se repete nas análises reológicas. Em todo caso, ele pode estar associado a contribuição da rede de carga que é dependente da quantidade de negro de fumo. Já a interação negativa entre o NF e a LR sugere que possa estar ocorrendo uma competição pela interação com a borracha.

A Figura 29 apresenta a análise de planejamento para a variação do delta torque (ΔM). Embora o melhor modelo ajustado tenha sido quadrático, projetando o valor de 6,1 ± 0,2 lb.in para o ΔM da NBR sem carga, verifica-se que as interações

entre os componentes da mistura não foram consideradas significativas (Figura 29.c).

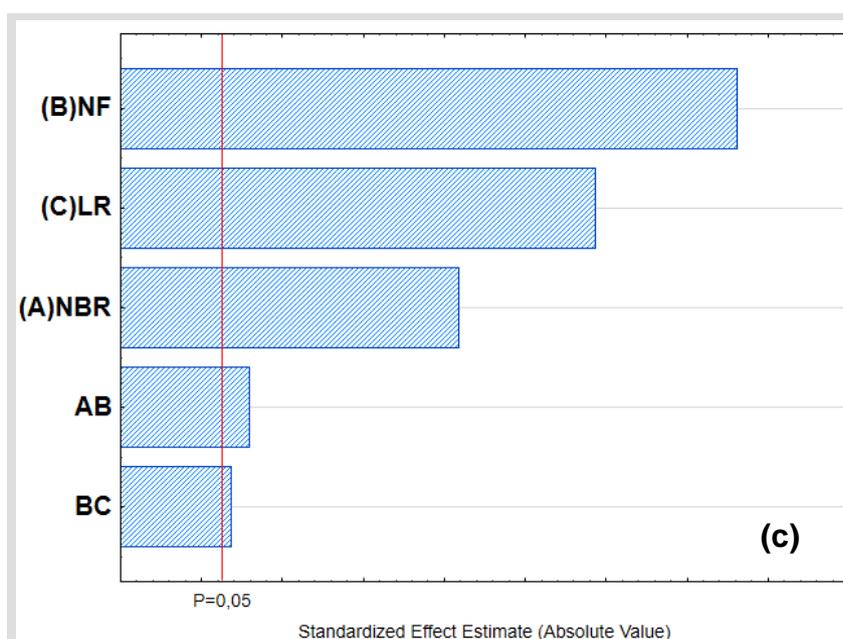
Figura 28 - ML: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



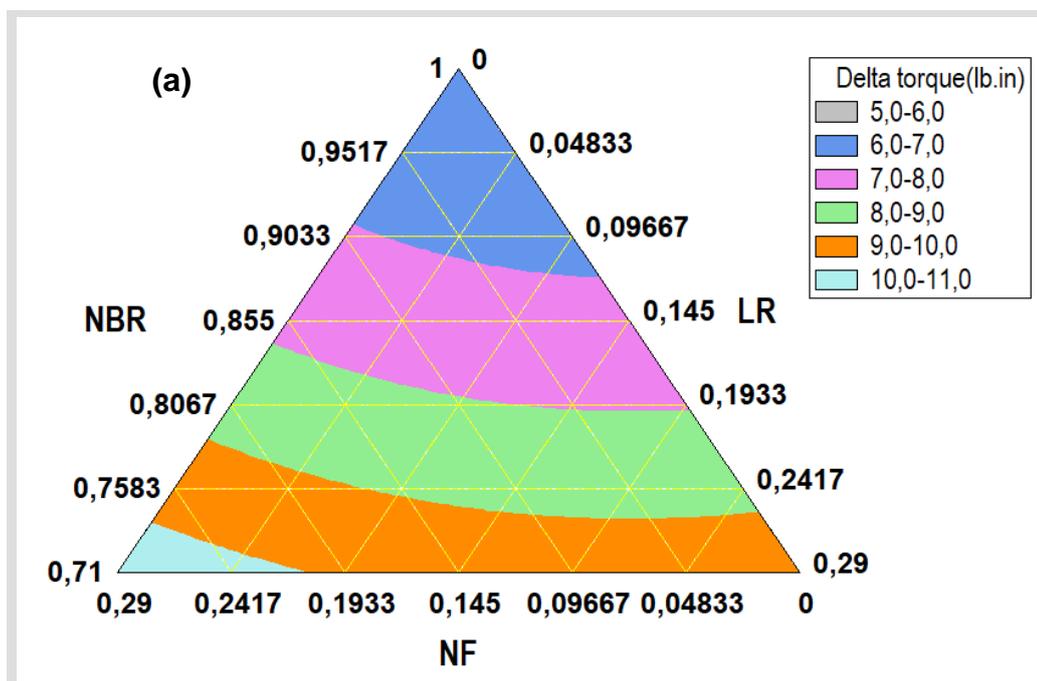
$$M_L \text{ (lb.in)} = 0,68 * X_{NBR} + 1,81 * X_{NF} + 1,02 * X_{LR} - 1,12 * X_{NBR} * X_{NF} - 1,04 * X_{NF} * X_{LR}$$

(R²: 99,1%) Erro padrão da estimativa = 0,04 lb.in

(b)



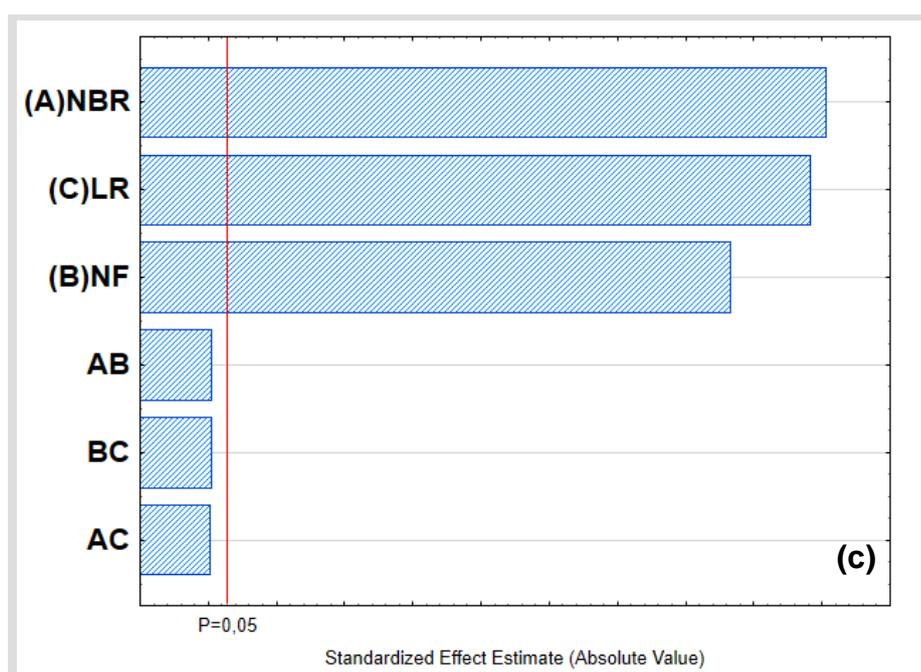
Fonte: O autor, 2021.

Figura 29 - ΔM : (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto

$$\Delta M \text{ (lb.in)} = 6,09 \cdot X_{NBR} + 10,68 \cdot X_{NF} + 9,68 \cdot X_{LR} - 2,39 \cdot X_{NBR} \cdot X_{NF} - 2,39 \cdot X_{NBR} \cdot X_{LR} - 1,96 \cdot X_{NF} \cdot X_{LR}$$

(R²: 99,3%) Erro padrão da estimativa = 0,2 lb.in

(b)



Fonte: O autor, 2021.

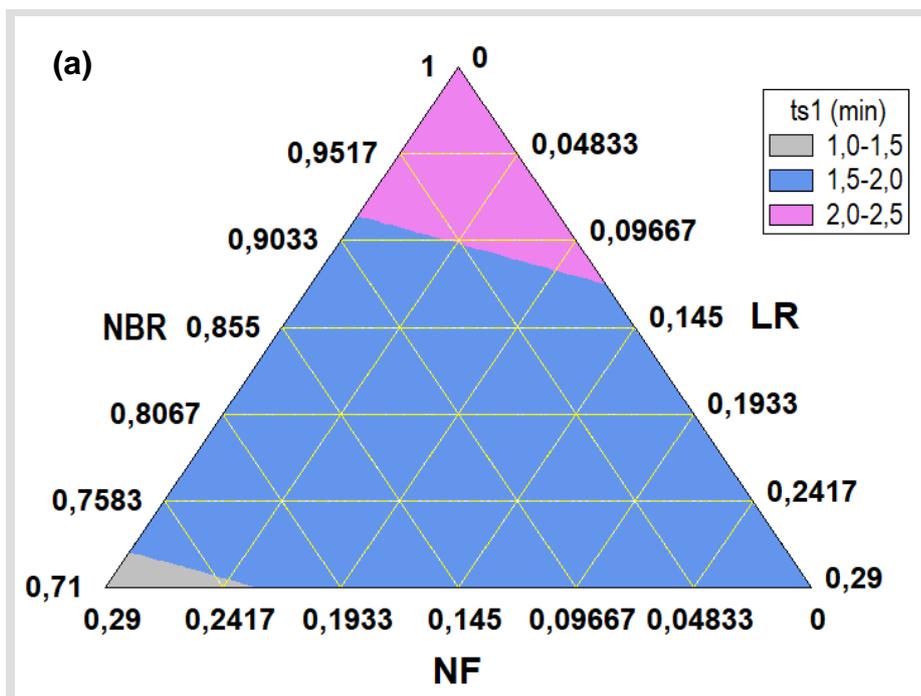
Observa-se na superfície de resposta (Figura 29.a) que há um incremento do ΔM à medida que os teores de NF e LR aumentam, sendo este mais pronunciado para maiores teores de negro de fumo (cor azul claro). Este comportamento está de acordo com o relatado para a composição com a lã de rocha R2 na Parte 1, onde foi reportado o aumento de ΔM com valores de DLC similares aos da NBR sem carga (GP).

A variação do torque entre os estados curado e não curado é associada a rigidez da matriz polimérica gerada pela formação de ligações cruzadas (DLC), a presença das cargas e interação carga/fibra e a matriz de borracha [71,73]. Com relação a DLC, observa-se na Tabela 13 que praticamente não existe diferença entre os valores dos experimentos. De fato, a análise do planejamento mostrou que não existe dependências dos componentes na DLC, ou seja, ela é influenciada somente pelo sistema de vulcanização empregado neste estudo (doador de enxofre). Baseado nos dados experimentais, o valor médio da DLC é $2,3 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ e a projeção de desvio padrão variou entre $0,1 \times 10^{-4}$ e $0,3 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

A partir do conhecimento de que o sistema carga/fibra aplicado neste estudo não afetou a DLC, é possível dizer que o comportamento observado para a ΔM está associado a interação negro de fumo/NBR e lã de rocha/NBR. Como já reportado na parte 1, a lã de rocha R2 é modificada com silano, resultando em uma interação fibra-borracha eficiente que foi comprovada por microscopia. Por outro lado, é reconhecido na literatura que a adição de negro de fumo aumenta a rigidez da matriz elastomérica, por causa da formação de interações entre as cadeias do polímero e a superfície do negro de fumo [31].

A Figura 30 apresenta a análise do planejamento para o t_{s1} . Usando o modelo linear, projeta-se uma redução do t_{s1} de 46 segundos para a composição com 40 phr de negro de fumo e 32 segundos para a composição com 40 phr de lã de rocha, quando comparado com a GP. Com relação ao t_{90} e o CRI, as análises do planejamento mostraram que nenhum dos três modelos são adequados para ajustar os dados experimentais. Deste modo, esse resultado mostra que a presença do negro de fumo e da lã de rocha não afetou a vulcanização da NBR, sendo projetado valores médios de t_{90} de $6,0 \pm 0,3 \text{ min}$ e CRI de $24 \pm 2 \text{ min}^{-1}$.

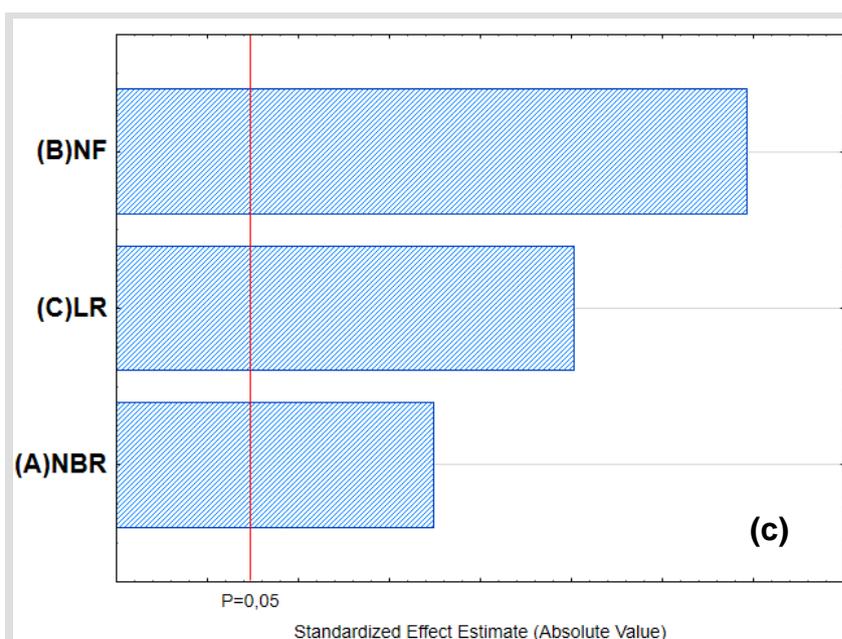
Figura 30 - t_{s1} : (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$t_{s1} \text{ (min)} = 2,22 \cdot x_{NBR} + 1,45 \cdot x_{NF} + 1,69 \cdot x_{LR}$$

(R^2 : 89,7%) Erro padrão do valor predito = 0,1 min

(b)



Fonte: O autor, 2021.

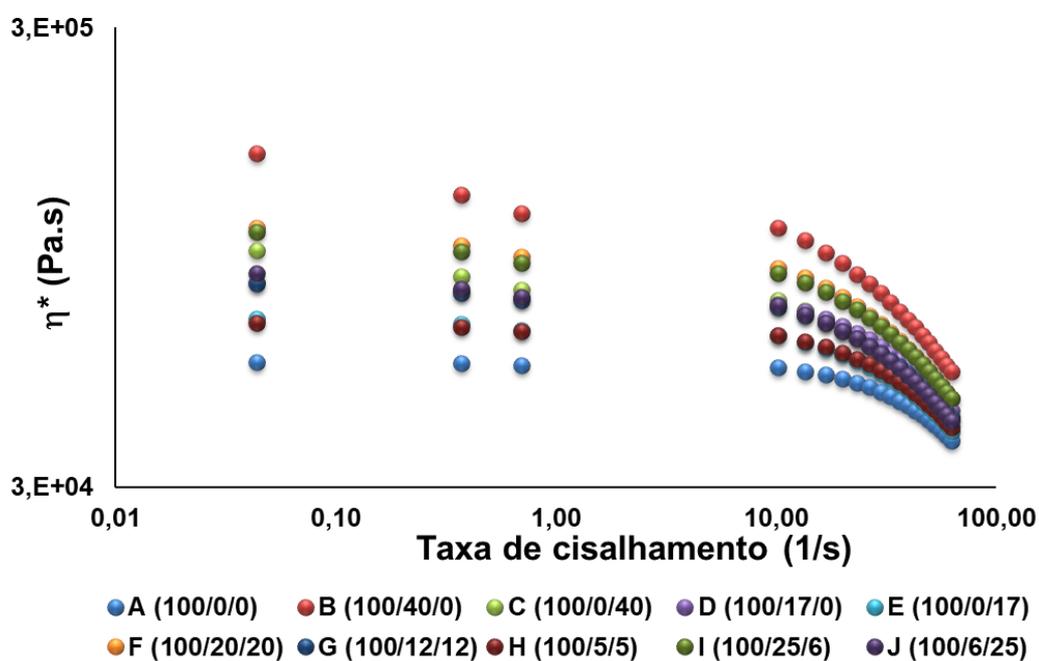
A não influência da lã de rocha no processo de vulcanização também foi reportada na Parte 1, e o mesmo comportamento visto na Parte 2 reforça o resultado. Com relação ao negro de fumo, Robertson e Hardman (2021) [31] reportaram que ele reduz o tempo de indução (t_{s1}) e também acelera o processo de vulcanização em composições para pneus. Manoj e colaboradores (2011) [107] somente observaram uma redução no tempo de indução para composições de NBR e EPDM com negro de fumo variando de 5 a 20 phr. Amin e colaboradores (2018) [108] reportaram uma redução do t_{s1} e t_{90} com a adição de negro de fumo em composições de NBR. Essas diferenças entre dados reportados na literatura sugerem que, ao comparar diferentes estudos, outras variáveis podem também contribuir para este comportamento, tais como: o sistema de vulcanização aplicado, o tipo de negro de fumo e a presença de outros aditivos. Vale ressaltar que nesta tese foi utilizado um sistema de vulcanização com doadores de enxofre e o negro de fumo N300.

5.2 Comportamento reológico em varredura de deformação

A Figura 31 apresenta as curvas de viscosidade complexa (η^*) *versus* taxa de cisalhamento das composições de NBR antes do processo de vulcanização. Observa-se grande diferença entre as viscosidades das composições, o que era esperado devido a diversidade das formulações. Por exemplo, maiores viscosidades em toda a extensão da deformação são observadas para a composição contendo 40 phr de negro de fumo (100/40/0) e uma sobreposição das curvas da composição contendo 40 phr de lã de rocha (100/0/40) com a composição do sistema duplo à base de 20 phr de negro de fumo e 20 phr de lã de rocha (100/20/20).

De modo a comprovar se existe, ou não, as interações antagônicas “NBR x NF” e “NF x LR” observadas no subitem 7.1 para o M_L e que foram relacionadas a viscosidade das composições no estado não curado, foi aplicada a análise do planejamento (Figura 32) para os valores de η^* na taxa de cisalhamento de $0,37 \text{ s}^{-1}$ que corresponde ao ângulo de deformação $0,43^\circ$, valor próximo ao utilizado na reometria ($0,5^\circ$).

Figura 31 - Viscosidade complexa (η^*) versus taxa de cisalhamento das composições não vulcanizadas

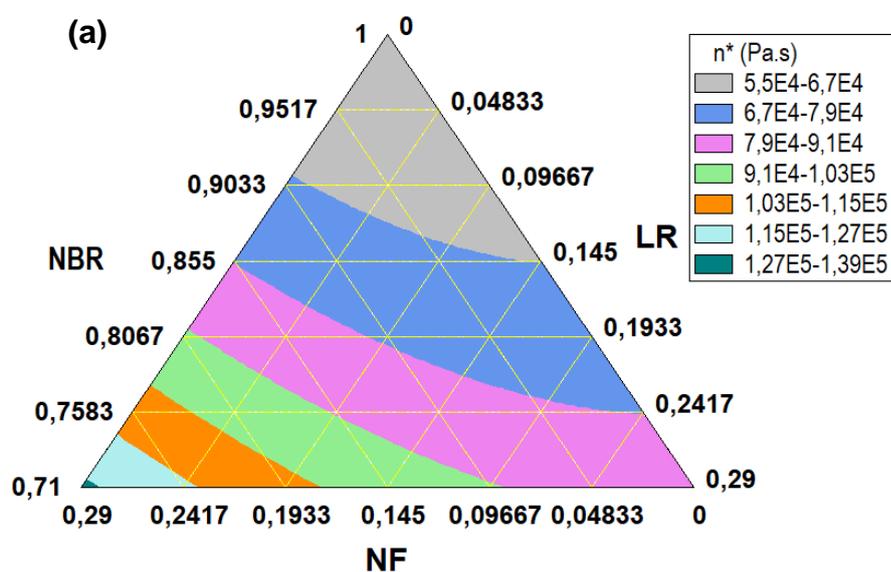


Fonte: O autor, 2021.

Assim como reportado para o M_L , os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo quadrático apresentando os coeficientes negativos para as interações “NBR x NF” e “NF x LR”, comprovando que realmente existem os dois efeitos antagônicos observados anteriormente. É importante ressaltar que apesar do modelo conter a interação “NBR x LR”, esta não é significativa conforme observado no gráfico de Pareto (Figura 32.c). Apesar de serem análises distintas, observa-se similaridade entre as superfícies de contorno do M_L (Figura 28.a) e da η^* (Figura 32.a).

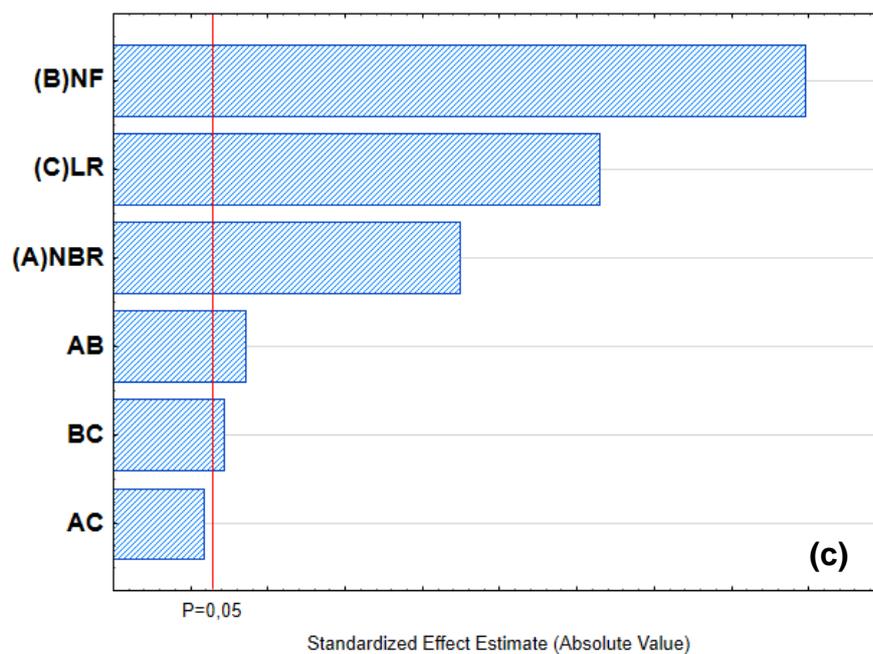
Na discussão sobre o M_L (subitem 7.1), foi levantada a hipótese de que a interação antagônica da “NBR x NF” possa ser explicada pela extensão da rede de carga que é dependente da quantidade de negro de fumo, ou seja, acima do valor de percolação [6,109–111]. O efeito Payne vem sendo usado como meio de quantificar a extensão da rede tridimensional de carga formada na matriz de borracha, entretanto, o desentrelaçamento de cadeias absorvidas na superfície do negro de fumo e a completa dessorção das cadeias também são levantados como processos que levam a queda do módulo complexo [112]. Deste modo, a análise do Efeito Payne pode ser útil para investigar a hipótese levantada.

Figura 32 - η^* a 0,43°: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$\eta^*(\text{Pa.s}) = 5,66\text{E}4 \cdot X_{\text{NBR}} + 12,97\text{E}4 \cdot X_{\text{NF}} + 8,62\text{E}4 \cdot X_{\text{LR}} - 5,72\text{E}4 \cdot X_{\text{NBR}} \cdot X_{\text{NF}} - 3,98\text{E}4 \cdot X_{\text{NF}} \cdot X_{\text{LR}} - 1,81\text{E}4 \cdot X_{\text{NBR}} \cdot X_{\text{LR}}$$

(b)



Fonte: O autor, 2021.

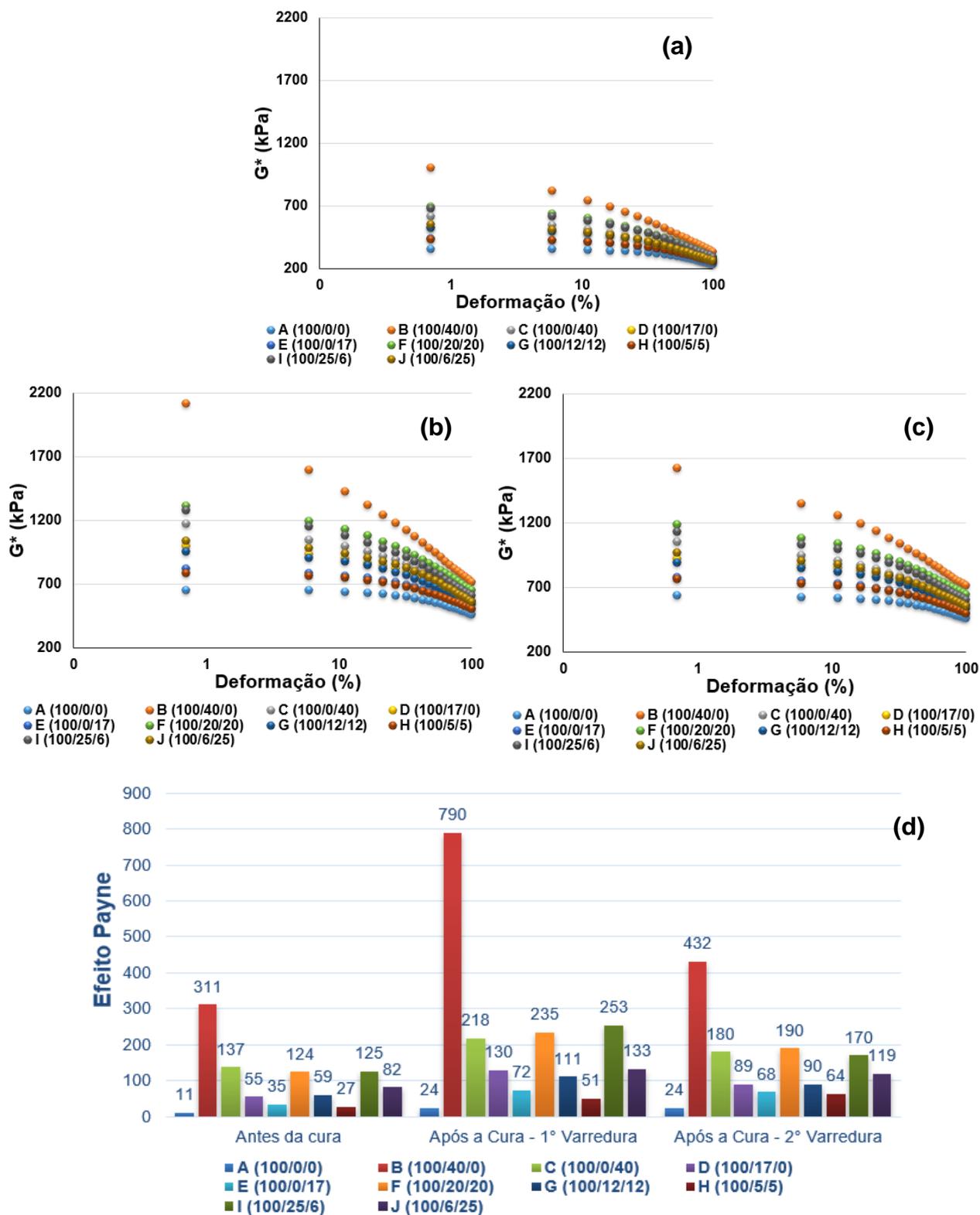
A Figura 33 apresenta as curvas de módulo complexo (G^*) em função da deformação para as composições antes da vulcanização (Figura 33.a), primeira (Figura 33.b) e segunda varredura (Figura 33.c) após a vulcanização. Vale ressaltar que não se observou mudança na ordem das curvas de G^* quando comparado as três condições de teste.

Para as três condições de teste observa-se que o G^* da composição NBR sem carga (100/0/0, Figura 33.a-c) possui um comportamento praticamente linear até a deformação de 16%. Deste modo, o cálculo do efeito Payne (Figura 33.d) foi feito no range de deformação entre 0,7% a 16%. De acordo com Roberston e Hardman (2021) [31], o efeito Payne é mais pronunciado no intervalo de 0,1 a 10% de deformação dinâmica.

Como esperado, menores valores de Efeito Payne são observados para a composição não curada. Apesar do Efeito Payne ser considerado um processo reversível [113], há uma redução na intensidade quando se compara os dados da primeira com segunda varredura após a vulcanização, porém mantendo-se a tendência, ou seja, observa-se uma redução do efeito Payne na seguinte ordem: $B > C \sim F \sim I > J > D \sim G > E \sim H > A$. Deste modo, foram escolhidos os dados da segunda varredura depois da vulcanização para serem analisados no planejamento do experimento do Efeito Payne. Esta diferença entre a primeira e a segunda varredura pode ser explicado pela alta deformação pelas quais as amostras passaram na primeira varredura, sendo estas deformações acima da região de linearidade apresentada pela composição sem carga (valores acima de 16% de deformação).

Conforme apresentado na Figura 34, observa-se que os dados experimentais do Efeito Payne foram ajustados ao modelo quadrático. Apesar dos coeficientes das interações “NBR x NF” e “NF x LR” serem negativos, neste teste em específico, eles não são caracterizados como efeitos antagônicos visto que valores muito elevados de efeito Payne não são interessantes. Segundo Nakaramontri e colaboradores (2017) [114], elevado efeito Payne significa uma tendência a aglomeração de cargas, resultando em perda de reforço. Gan e colaboradores (2016) [106] relatam que a redução do efeito Payne contribui na diminuição da histerese, o que é particularmente atraente para banda de rodagem. Deste modo, para esta propriedade o uso do sistema duplo de carga é vantajoso. Por exemplo, de acordo com a superfície de resposta (Figura 34.a), a composição contendo 32 phr de negro

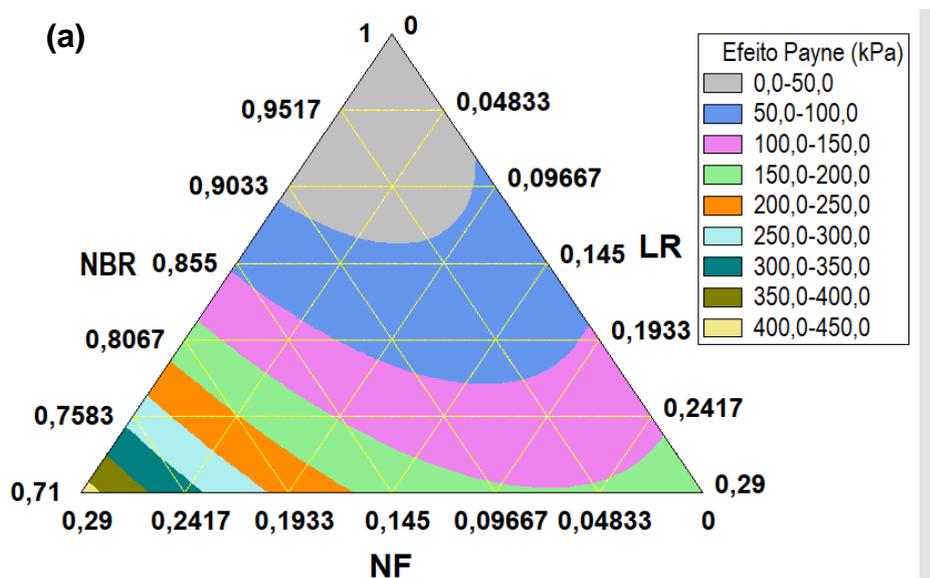
de fumo (0,758 de NBR e 0,241 negro de fumo) tem um efeito Payne de 250 – 300 kPa (cor azul claro) enquanto a composição com 32 phr de sistema duplo, sendo 19 phr de negro de fumo e 13 phr de lã de rocha, tem como predição um valor de efeito Payne de 100 - 150 kPa (cor rosa 0,758 de NBR, 0,145 de negro de fumo e 0,096 de lã de rocha). Vale ressaltar aqui que o coeficiente negativo para a interação “NBR x NF” observado no efeito Payne sustenta as hipóteses dos efeitos antagônicos observados para viscosidade complexa (η^*) e torque mínimo (M_L).

Figura 33 - Módulo Complexo (G^*) em função da deformação e Efeito Payne

Legenda: (a) antes da vulcanização, (b) primeira varredura após a vulcanização, (c) segunda varredura após a vulcanização, (d) Efeito Payne calculado.

Fonte: O autor, 2021.

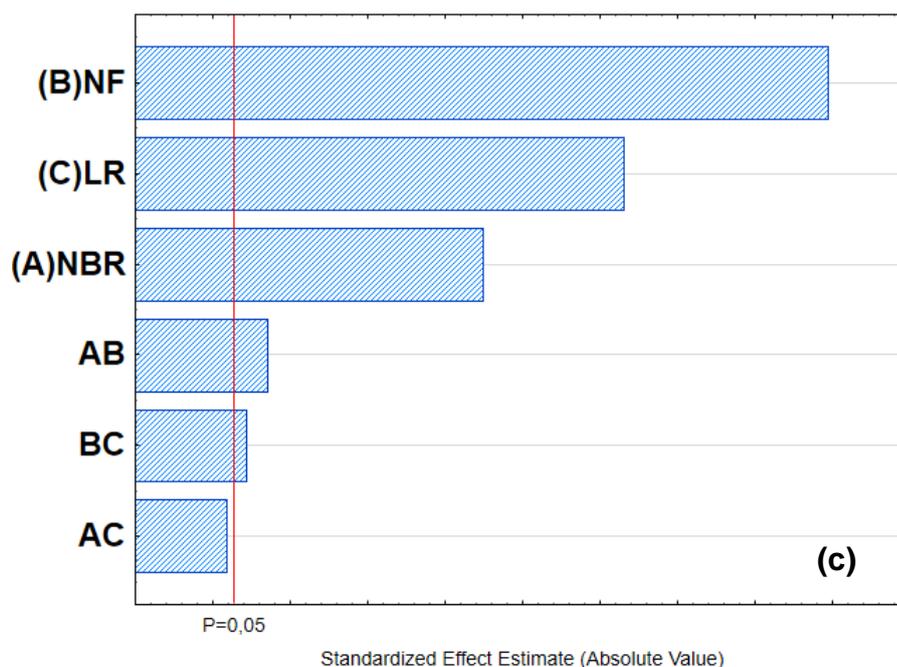
Figura 34 - Efeito Payne após a vulcanização – 2° Varredura: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$\text{Efeito Payne (kPa)} = 32 \cdot x_{\text{NBR}} + 423 \cdot x_{\text{NF}} + 180 \cdot x_{\text{LR}} - 536 \cdot x_{\text{NBR}} \cdot x_{\text{NF}} - 472 \cdot x_{\text{NF}} \cdot x_{\text{LR}} - 111 \cdot x_{\text{NBR}} \cdot x_{\text{LR}}$$

(R²: 98,6%) Erro padrão do valor predito = 21 kPa

(b)



5.3 Comportamento mecânico: dureza *Shore A*, resistência ao rasgamento e resiliência

A Tabela 14 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas de dureza Shore A, resistência ao rasgamento e resiliência.

Tabela 14 - Dureza Shore A, resistência ao rasgamento e resiliência

Compósito	Total de carga, phr	Dureza, Shore A	Resistência ao rasgamento, kN/m	Resiliência, %
A (100-0-0)	0	45 ± 1	15 ± 1	52,5 ± 0,5
B (100-40-0)	40	63 ± 1	34 ± 1	35,4 ± 0,5
C (100-0-40)	40	58 ± 2	27 ± 1	44,4 ± 0,5
D (100-17-0)	17	52 ± 1	18 ± 1	45,6 ± 0,5
E (100-0-17)	17	52 ± 1	22 ± 1	48,2 ± 0,4
F (100-20-20)	40	61 ± 1	29 ± 1	40,7 ± 0,5
G (100-12-12)	24	54 ± 1	23 ± 1	44,7 ± 0,5
H (100-5-5)	10	50 ± 1	18 ± 1	47,9 ± 0,6
I (100-25-6)	31	57 ± 1	26 ± 1	40,6 ± 0,5
J (100-6-25)	31	57 ± 1	24 ± 1	44,2 ± 0,4

Fonte: O autor, 2021.

A dureza é uma das propriedades mais amplamente usadas na caracterização e especificação de produtos de borracha em diferentes usos (Rattanasom et al, 2009). O-Rings de alta dureza são requeridos para as aplicações dinâmicas de altas pressões de modo a evitar a extrusão da peça de borracha quando comprimida pela ação da pressão do fluido contra o vão a ser vedado. Como exemplo, em aplicações dinâmicas é recomendado o uso de o-rings com dureza de 70 a 80 Shore A já que os com dureza 50 Shore A sofrem desgaste por abrasão e extrudam muito rapidamente. No caso de aplicações estáticas, a dureza irá depender da pressão interna. De igual forma, alta dureza é requerido para aplicações de alta pressão e quando existe um grande vão entre as partes a serem vedadas. Por outro lado, o-rings com menor dureza conseguem se acomodar mais facilmente nas ranhuras, rugosidades e imperfeições nas superfícies do elemento de vedação

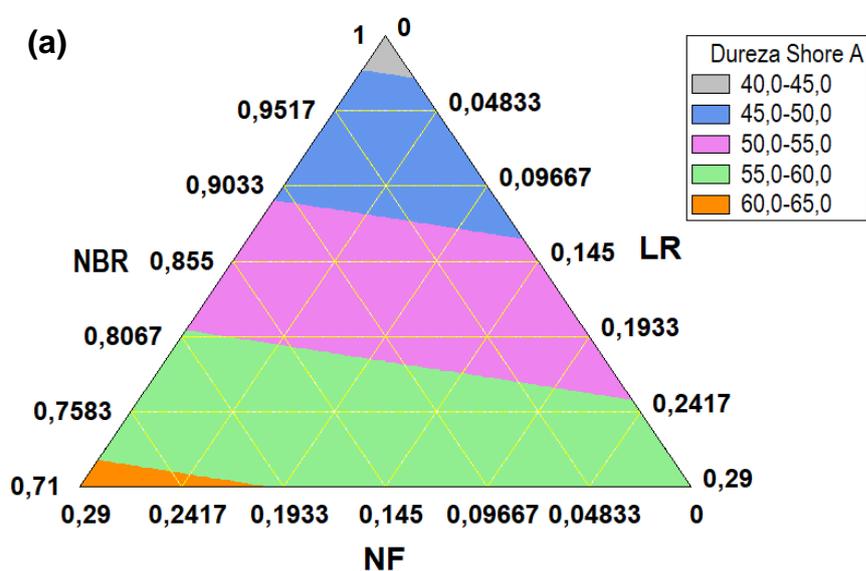
(sobreposta, furo, haste ou flanges), o que é especialmente importante para vedações de baixa pressão, já que eles não sofrem ação do fluido (Parker Hannifin Corporation, 2021).

Vale aqui ressaltar que como não foi encontrada variação significativa de densidade de ligações cruzadas entre as composições, as variações de dureza podem ser correlacionadas à variação da composição carga/fibra. O resultado da análise da dureza Shore A pelo planejamento de mistura está apresentado na Figura 35, sendo os dados ajustados ao modelo linear. A superfície de resposta foi construída com o intervalo de dureza de cinco pontos, que é o valor utilizado em especificações industriais (Parker Hannifin Corporation, 2021). Como esperado, a dureza da NBR sem carga (40 - 45 Shore A, Figura 35.a) aumenta com a adição de negro de fumo e lã rocha com diferentes intervalos, no entanto todos os resultados são caracterizados como baixa dureza.

A resistência ao rasgamento é uma propriedade que mede a força que o material de borracha suporta antes da sua ruptura. Esta propriedade pode ser correlacionada a falha repentina de um produto quando submetido a variados tipos de esforços [115]. Literatura técnica sobre O-Ring reporta que composições de borracha com baixa resistência ao rasgo irão falhar rapidamente quando sujeitas a esforços de tração ou flexão, caso uma trinca seja iniciada. Em aplicações de vedação dinâmica, baixa resistência ao rasgo também é indicativo de baixa resistência à abrasão o que pode levar ao desgaste prematuro e falha precoce do elemento de vedação. Compostos de borracha com valores de resistência ao rasgamento menor que 17,5 kN/m tem elevado perigo de sofrer danos mecânicos (mordeduras ou cortes) durante a instalação dos O-rings, como, por exemplo, quando pressionado sobre aristas afiadas (Parker Hannifin Corporation, 2021).

A análise do planejamento de experimento para os dados da resistência ao rasgamento está apresentada na Figura 36, com os dados ajustados no modelo quadrático. Observa-se na superfície de resposta (Figura 36.a) que a resistência ao rasgamento da NBR (14 – 16 kN/m) aumentou significativamente com a adição do sistema duplo à base de negro de fumo e da lã de rocha, como também da adição da carga e da fibra isoladamente. Composições de NBR com sistema duplo de carga/fibra abaixo da região de cor azul possuem projeções de resistência ao rasgamento maiores que o mínimo recomendado para uma formulação de O-Ring.

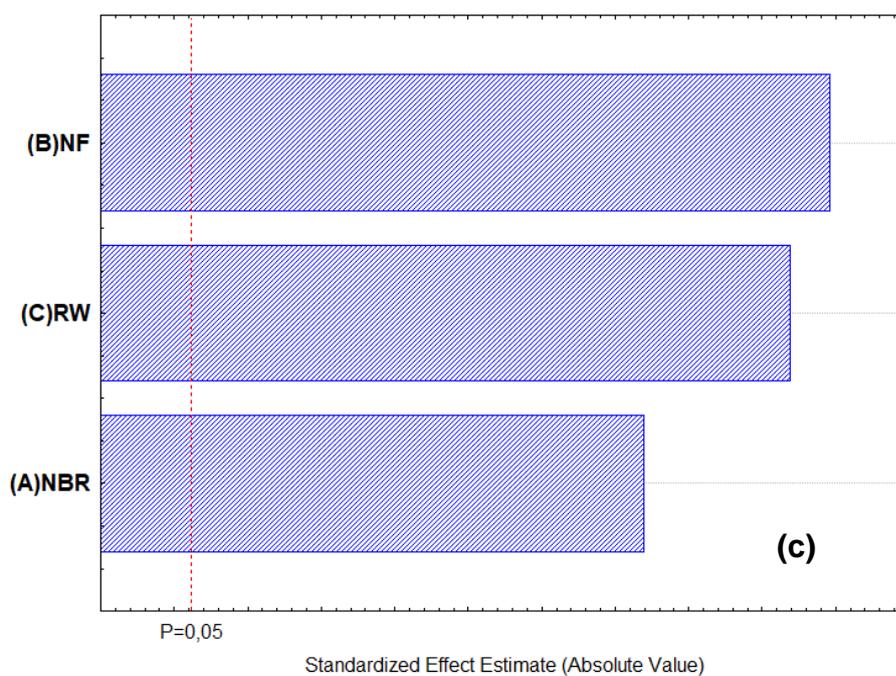
Figura 35 - Dureza Shore A: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$\text{Dureza Shore A} = 44 \cdot X_{\text{NBR}} + 61 \cdot X_{\text{NF}} + 58 \cdot X_{\text{LR}}$$

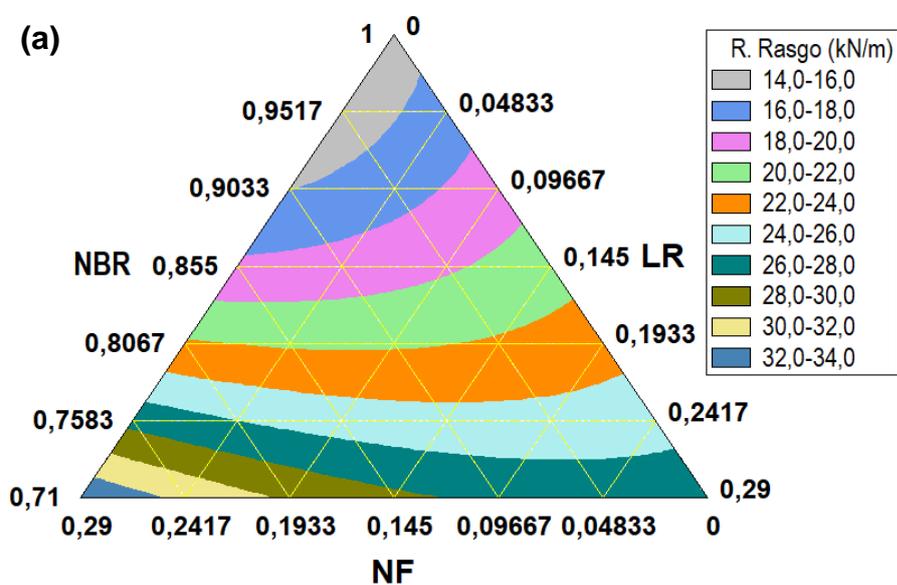
(R²: 93,4%) Erro padrão do valor predito = 2

(b)



Fonte: O autor, 2021.

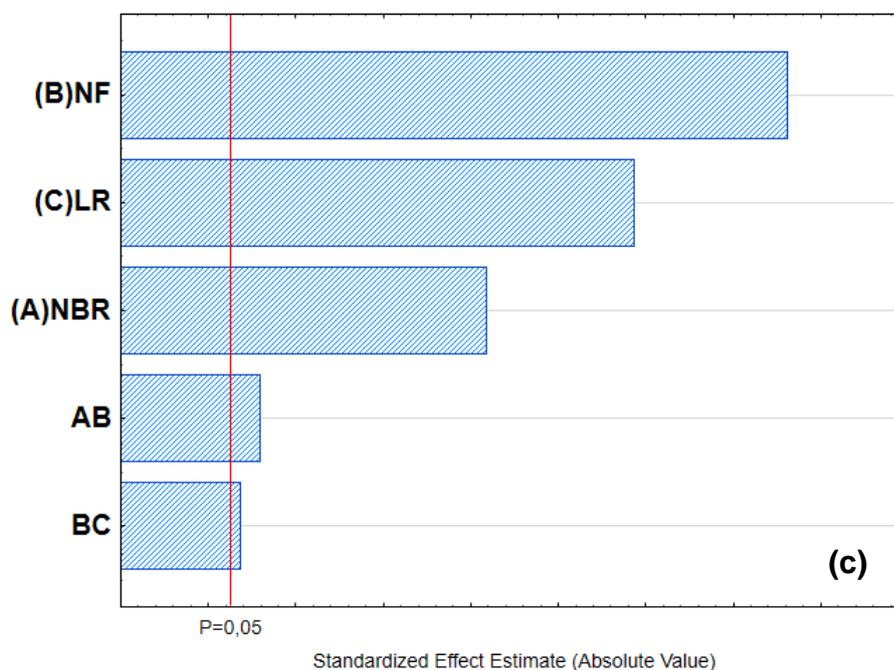
Figura 36 - Resistência ao rasgo: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$R. \text{ Rasgamento (kN/m)} = 15,0 \cdot x_{NBR} + 33,9 \cdot x_{NF} + 27,3 \cdot x_{LR} - 23,9 \cdot x_{NBR} \cdot x_{NF} - 8,5 \cdot x_{NF} \cdot x_{LR}$$

(R²: 98,1%) Erro padrão do valor predito = 0,5

(b)



Fonte: O autor, 2021.

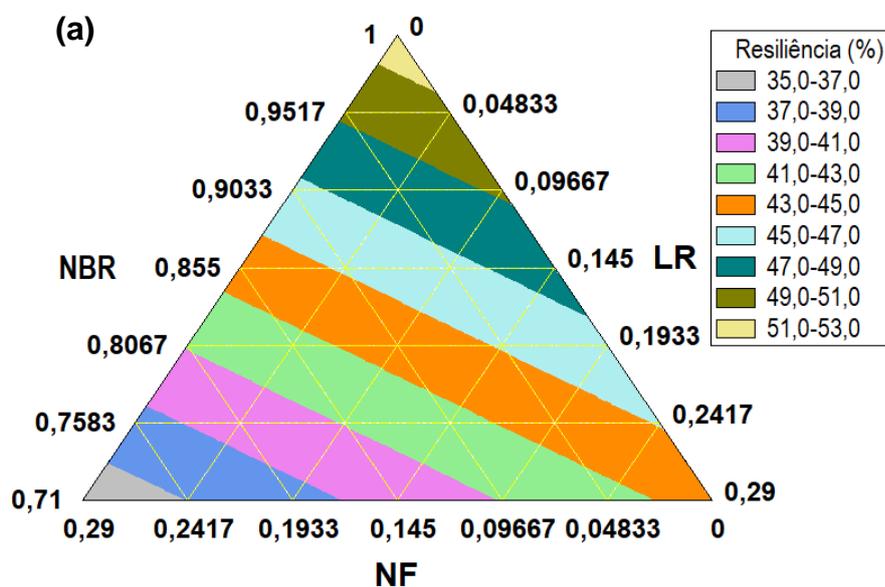
O gráfico de Pareto para a resistência ao rasgamento (Figura 36.c) mostra que as interações “NBR x NF” e “NF x LR” são significativas e os coeficientes do modelo são negativos (Figura 36.b). Apesar dos efeitos antagônicos das interações, o sistema duplo de carga/fibra contribui para o aumento da resistência ao rasgo, sendo atribuída a presença das partículas na matriz de borracha responsável por desviar, ou mesmo parar, a propagação das trincas. Deste modo, os efeitos antagônicos observados podem estar associados a formação da rede de carga, conforme discutido no efeito Payne, como também com a interação entre as partículas e a borracha que ajudam a melhor distribuir a tensão na matriz, o que resulta em maior resistência ao rasgo. O comportamento observado neste estudo difere do reportado para o sistema duplo à base de negro de fumo e fibra da folha do abacaxi estudado para borracha natural por Yantaboot (2017) [46] e para NBR por Prukkaewkanjana (2015) [11]. Ambos os trabalhos concluíram que a melhoria na resistência ao rasgo foi devida somente ao negro de fumo, não sendo evidenciada a contribuição da fibra.

Resiliência é a quantidade de energia, em porcentagem, que é devolvida por um corpo de prova de borracha que sofreu uma deformação ao voltar para sua forma original. A quantidade de energia que é perdida (histerese) é liberada na forma de calor. Resiliência também é definida como sendo a capacidade de um composto de borracha retornar rapidamente à sua forma original após uma deflexão temporária. Possuir boa resiliência é imprescindível para elementos de borracha usados em vedações dinâmicas garantindo que o elemento vedante estará sempre com contato com superfície a ser vedada, além de diminuir o calor gerado que leva a rápida deterioração. A resiliência é principalmente uma propriedade inerente do elastômero, ou seja, está relacionada à flexibilidade das cadeias da borracha, logo estruturas mais rígidas, ou seja, contendo maiores teores de carga, tendem a apresentar menor resiliência [116,117].

A Figura 37 apresenta análise do planejamento de experimento para a resiliência, sendo os dados experimentais ajustados para o modelo linear. O valor predito pelo modelo para a resiliência da NBR sem carga é de 51 a 54%. Observa-se que o negro de fumo é o componente que mais afeta a resiliência (Figura 37.c). Conforme dito anteriormente, quanto maior for teor de carga, menor será a resiliência, no entanto é possível se ter diferentes valores de resiliência para um

mesmo teor variando a composição do sistema duplo de carga/fibra. Por exemplo, um composto

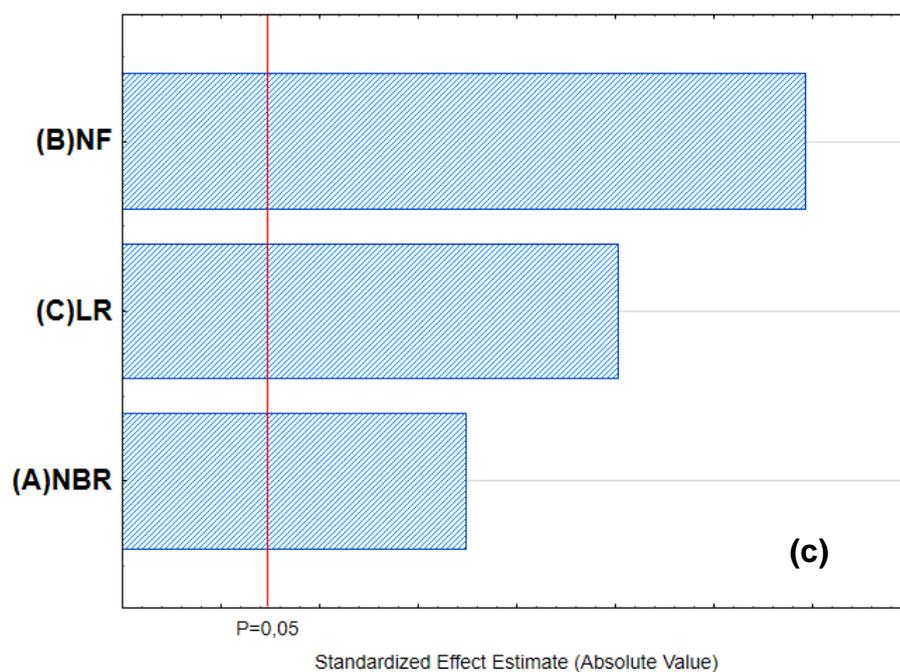
Figura 37 - Resiliência: (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) Gráfico de Pareto



$$\text{Resiliência (\%)} = 52,0 \cdot X_{\text{NBR}} + 35,7 \cdot X_{\text{NF}} + 43,7 \cdot X_{\text{LR}}$$

(R²: 98,1%) Erro padrão do valor predito = 0,7

(b)



de NBR com 40 phr de negro de fumo (NBR: 0,71 e NF: 0,29, cor cinza) possui 35 a 37% de resiliência enquanto a composição também com 40 phr de carga/fibra sendo 10 phr de negro de fumo e 30 phr de lã de rocha possui resiliência de 41 a 43%. Este comportamento observado pode ser atribuído ao fato da interação carga-borracha e do efeito Payne serem mais intensos para o negro de fumo do que a lã de rocha, produzindo uma estrutura rígida mais restritiva a movimentação das cadeias da borracha.

5.4 Comportamento mecânico: tração *versus* deformação

As propriedades mecânicas do ensaio de tração *versus* deformação selecionadas para avaliação foram as especificadas na norma EN ISO 23936-2:2001, ou seja, módulos a 50% (M50%) e 100% de deformação (M100%), resistência à tração (TR) e alongamento na ruptura (AR), sendo os valores obtidos apresentados na Tabela 15. A Figura 38 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação para auxiliar o leitor na visualização das diferenças de comportamento mecânico das composições.

Em relação a tensão na ruptura, conforme observado na Parte 1 deste trabalho, a lã de rocha não contribui para o aumento desta propriedade e tanto a Tabela 15 quanto a Figura 38 mostram que somente as composições com negro de fumo conferem melhoria. Yantaboot e colaboradores (2017) [46] reportaram características muito similares em composições de borracha natural com sistema duplo de cargas a base de fibras de folha de abacaxi e negro de fumo, onde somente o negro de fumo teve influência sobre a tensão na ruptura. No entanto, conforme ilustra o zoom na Figura 38, os compósitos que contam com a presença da fibra de lã de rocha em sua composição apresentam altos valores de módulos em baixas deformações (linha roxa – 100/0/40, azul marinho – 100/2020 e azul – 100/6/25), sendo este o efeito característico mais importante apresentado pelas fibras no estudo das propriedades de tensão *versus* deformação. Assim como a dureza, o módulo é uma propriedade muito importante dos elastômeros pois elas são propriedades que se relacionam, e de igual forma, quanto maior for o módulo de um compósito, maior é a capacidade que ele tem de se recuperar de uma tensão

aplicada e menor é a probabilidade de sofrer extrusão em uma aplicação de O-ring, por exemplo.

Tabela 15 - Propriedades obtidas da curva tensão *versus* deformação

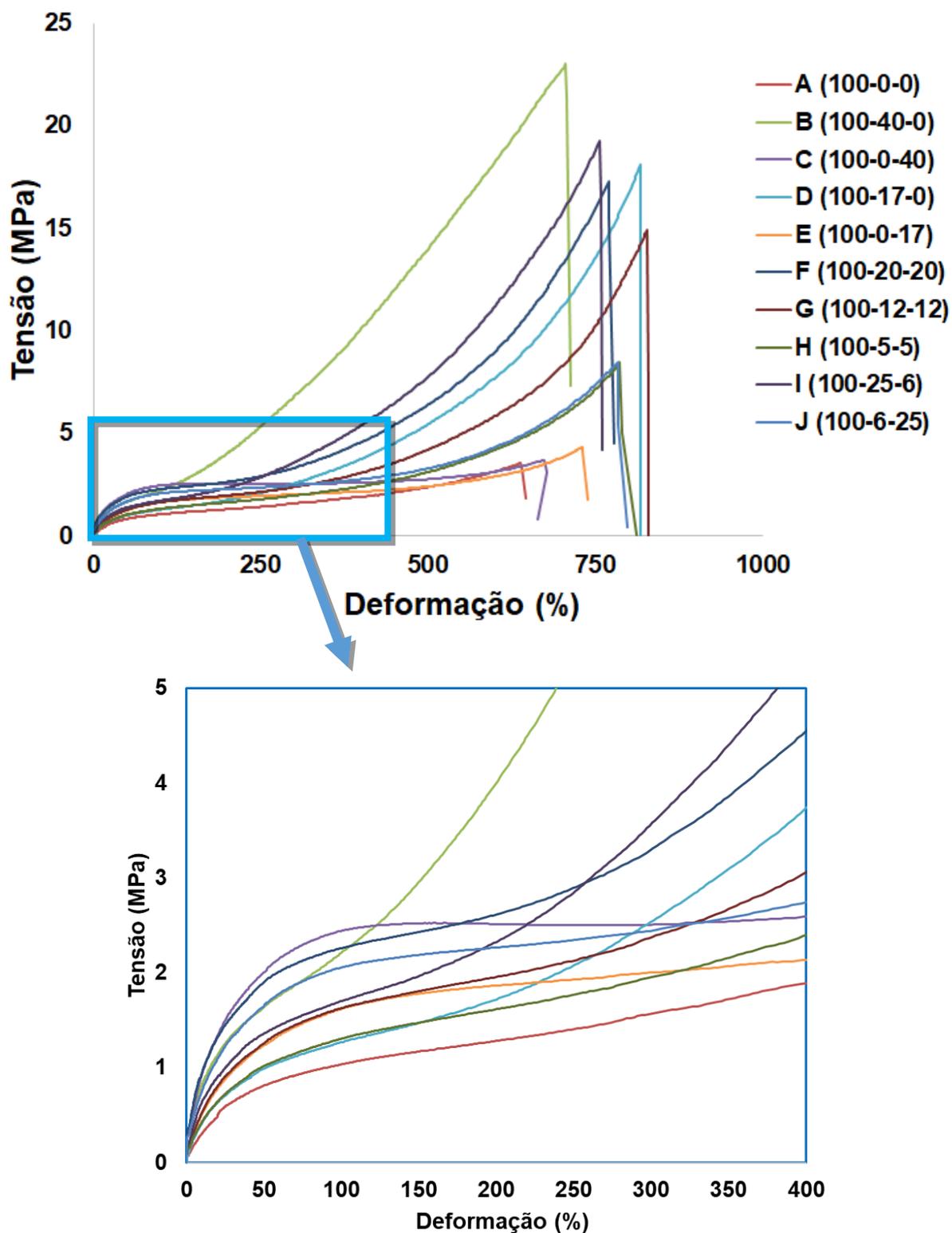
Compósito	Total de carga, phr	M50%, Mpa	M100%, Mpa	TR, MPa	AR, %
A (100-0-0)	0	0,81 ± 0,01	1,06 ± 0,05	3,6 ± 0,6	660 ± 55
B (100-40-0)	40	1,59 ± 0,04	2,09 ± 0,08	22,5 ± 1,1	700 ± 30
C (100-0-40)	40	1,99 ± 0,12	2,43 ± 0,14	4,0 ± 0,6	685 ± 60
D (100-17-0)	17	1,01 ± 0,02	1,27 ± 0,02	17,9 ± 0,6	820 ± 15
E (100-0-17)	17	1,26 ± 0,05	1,65 ± 0,08	4,1 ± 0,8	700 ± 50
F (100-20-20)	40	1,72 ± 0,10	2,09 ± 0,10	17,3 ± 0,7	795 ± 30
G (100-12-12)	24	1,29 ± 0,04	1,64 ± 0,05	15,0 ± 0,5	840 ± 25
H (100-5-5)	10	1,04 ± 0,11	1,34 ± 0,12	8,3 ± 1,3	780 ± 55
I (100-25-6)	31	1,40 ± 0,03	1,76 ± 0,04	19,7 ± 1,1	770 ± 25
J (100-6-25)	31	1,58 ± 0,06	1,97 ± 0,08	8,1 ± 1,0	780 ± 45

Fonte: O autor, 2021.

He e colaboradores (2017) [62], avaliaram compósitos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) carregadas com negro de fumo e fibras de aramida e observaram que a adição das fibras não apresentou impacto relevante nas propriedades de tensão e alongamento na ruptura, entretanto um aumento muito significativo em módulos a baixa deformações foi reportado. Os autores atribuíram este aumento ao fato de que as fibras quando orientadas em sentido longitudinal, ou seja, no sentido da deformação aplicada no teste de tração, contribuem para o módulo do compósito de forma muito significativa pois a matriz polimérica consegue transferir a tensão para as fibras. Quando essa tensão aplicada passa a ser maior do que a força de adesão das fibras com a matriz polimérica acontece um efeito contrário, pois ocorre uma separação entre as fibras e a matriz polimérica que

resulta em uma cavidade ao redor das fibras e conseqüentemente um enfraquecimento do material.

Figura 38 - Gráfico tensão *versus* deformação

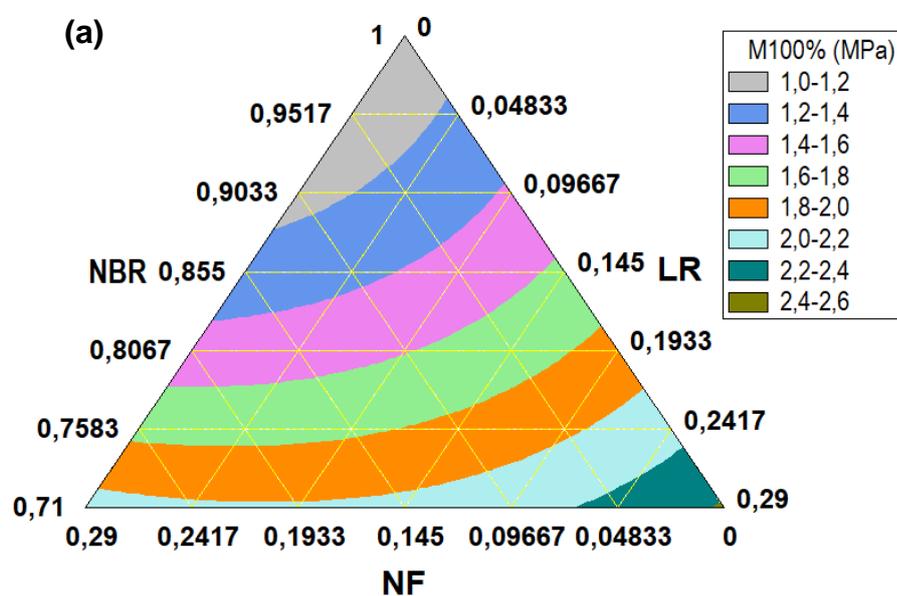


Levando em consideração que todo o procedimento até a obtenção dos corpos de prova das Partes 1 e 2 deste trabalho foi feito de forma similar, mesmo não avaliando por microtomografia as composições da Parte 2, considera-se que não houve uma orientação preferencial das fibras como identificado na sessão 6.7 deste trabalho que aborda a análise de microtomografia. Mesmo assim, observa-se tanto na Parte 1 como na Parte 2 do trabalho um considerável aumento de módulo em baixas deformações que pode ser atribuído ao mesmo fato apontado por He e colaboradores (2017) [62], pois acredita-se que as fibras que estavam alinhadas no sentido da tensão aplicada no teste atuaram como descrito no parágrafo anterior.

A partir desta discussão sobre as propriedades de tensão *versus* deformação, a propriedade escolhida para a análise de planejamento foi o módulo a 100% (M100%) pois é a que apresenta maior relevância para o nosso estudo. A Figura 39 apresenta análise do planejamento de experimento sendo os dados experimentais ajustados para o modelo quadrático. O valor predito pelo modelo para a M100% da NBR sem carga é de 1,07 MPa. Conforme dito anteriormente, observa-se que a lã de rocha é o componente que mais afeta o M100% confirmado pelo gráfico de Pareto (Figura 39.c).

Usando o modelo matemático para exemplificar a relevância da lã de rocha nesta propriedade, calculamos uma formulação com 25 phr de negro de fumo (100/25/0) e obtemos um valor de 1,52 MPa, enquanto que se usarmos uma formulação com 25 phr de lã de rocha (100/0/25) obtemos o valor de 1,91 Mpa, que é 25,6% maior. Adicionalmente, se calcularmos uma formulação com sistema duplo de carga/fibra ainda com 25 phr total usando 10 phr de negro de fumo e 15 phr de lã de rocha (100/10/15) obtemos um valor de 1,66 MPa, que é 9,3% mais alto que a formulação somente com negro de fumo. Desta forma, aliamos o benefício do negro de fumo em outras propriedades com a melhora proporcionada pela lã de rocha na propriedade de módulo a 100% de deformação.

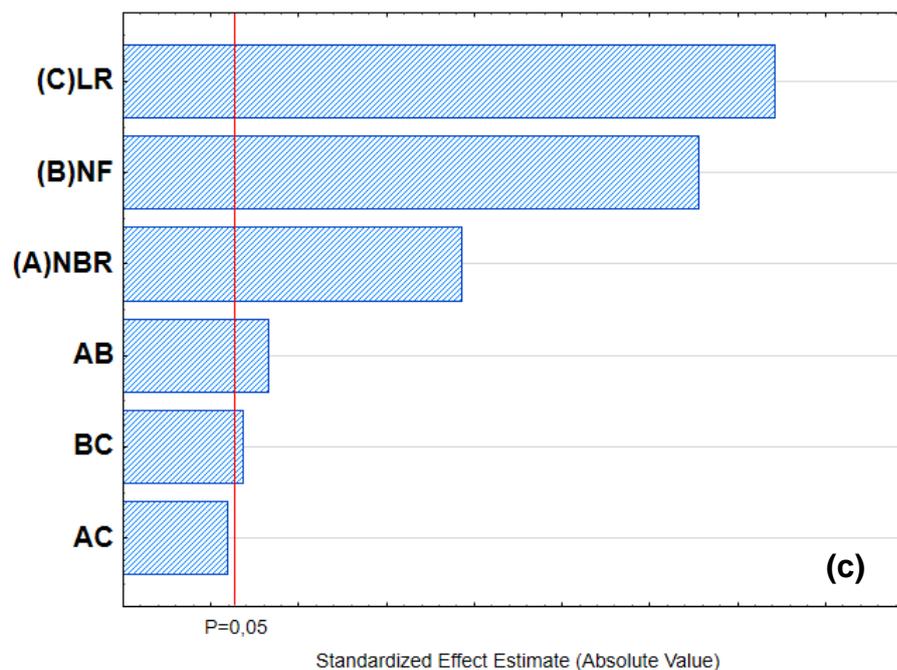
Figura 39 - M100% (MPa): (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$M100\% \text{ (MPa)} = 1,07 \cdot X_{NBR} + 2,09 \cdot X_{NF} + 2,42 \cdot X_{LR} - 1,19 \cdot X_{NBR} \cdot X_{NF} - 0,4349 \cdot X_{NBR} \cdot X_{LR} - 0,8034 \cdot X_{NF} \cdot X_{LR}$$

(R²: 94,1%) Erro padrão do valor predito = 0,07

(b)

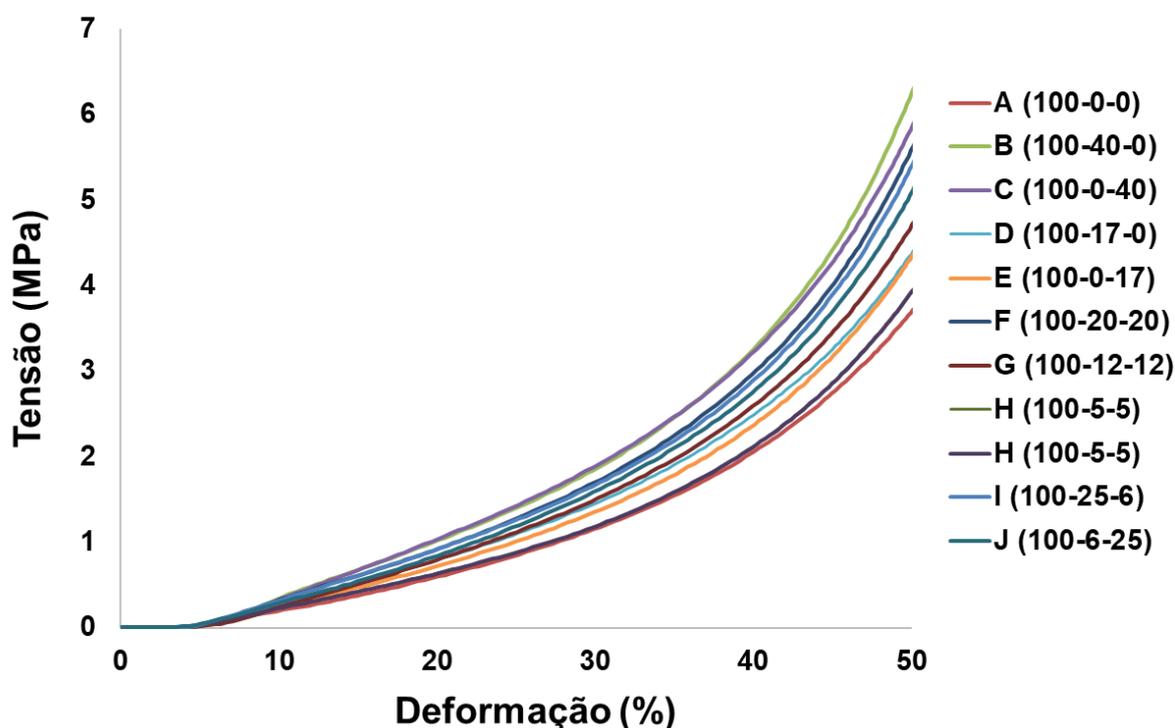


Fonte: O autor, 2021.

5.5 Comportamento mecânico: compressão *versus* deformação

As curvas de tensão de compressão *versus* deformação, representativas de cada composição e referente ao terceiro ciclo de deformação estão apresentadas na Figura 40. Todas as amostras foram testadas até a deformação máxima de 50% (sem a ocorrência de danos). A Tabela 16 apresenta os valores de tensões necessárias (ou módulos) para deformar os corpos de prova em 20%, 30%, 40% e 50% (MC).

Figura 40 - Curvas de tensão versus deformação sob compressão



Fonte: O autor, 2021.

A avaliação do comportamento mecânico das composições de NBR com o sistema duplo de carga foi feita por meio da tensão necessária para deformar o corpo de prova (módulo por compressão) a uma deformação de 30%, valor esse usado em aplicações de O-ring (Parker Hannifin Corporation, 2021).

A Figura 41 apresenta a análise do planejamento de experimento. Apesar dos dados experimentais terem sido ajustados para o modelo quadrático, os coeficientes

referentes as interações dos componentes não são significativos (gráfico de Pareto, Figura 41.c).

Tabela 16 - Tensões (ou módulos) de compressão em MPa

Compósito	Total de carga, phr	MC 20%	MC 30%	MC 40%	MC 50%
A (100-0-0)	0	0,59 ± 0,03	1,15 ± 0,05	2,02 ± 0,08	3,62 ± 0,17
B (100-40-0)	40	1,00 ± 0,03	1,87 ± 0,05	3,24 ± 0,08	6,25 ± 0,17
C (100-0-40)	40	0,98 ± 0,03	1,84 ± 0,05	3,14 ± 0,08	5,78 ± 0,17
D (100-17-0)	17	0,73 ± 0,03	1,38 ± 0,05	2,43 ± 0,08	4,38 ± 0,17
E (100-0-17)	17	0,71 ± 0,03	1,37 ± 0,05	2,39 ± 0,08	4,34 ± 0,17
F (100-20-20)	40	0,94 ± 0,03	1,76 ± 0,05	3,02 ± 0,08	5,64 ± 0,17
G (100-12-12)	24	0,77 ± 0,03	1,47 ± 0,05	2,58 ± 0,08	4,73 ± 0,17
H (100-5-5)	10	0,62 ± 0,03	1,20 ± 0,05	2,11 ± 0,08	3,82 ± 0,17
I (100-25-6)	31	0,91 ± 0,03	1,69 ± 0,05	2,92 ± 0,08	5,38 ± 0,17
J (100-6-25)	31	0,85 ± 0,03	1,63 ± 0,05	2,80 ± 0,08	5,18 ± 0,17

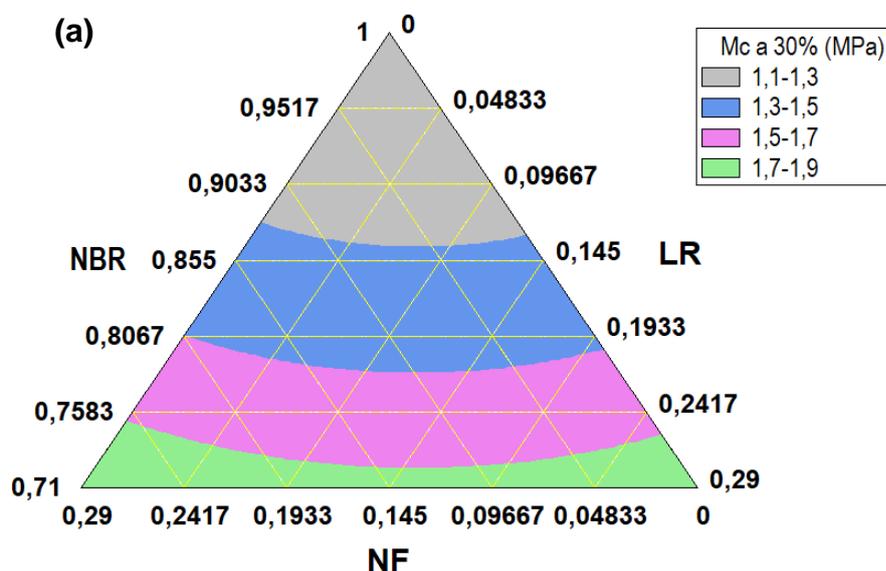
Fonte: O autor, 2021.

As curvas na Figura 40 e os valores da Tabela 16 mostram que o aumento nesta propriedade é muito similar, sendo o negro de fumo pouca coisa mais contribuinte do que a lã de rocha. Este comportamento é também confirmado no gráfico de Pareto (Figura 41.c).

Observa-se na superfície de resposta (Figura 41.a) um aumento nos valores de tensão de compressão com o aumento do teor de carga/fibra nas composições de NBR. Segundo Ziraki (2017) [118], o aumento do módulo de compressão ocorre devido transferência das tensões da matriz para as partículas de reforço. Além disso, os autores reportam que a rigidez das partículas, a extensão da imobilização dos segmentos elastoméricos nas camadas próximas às cargas e as resistências impostas pelas fibras que estão orientadas no sentido da aplicação da tensão são fatores que contribuem para o aumento dos valores de tensão de compressão. Como já demonstrado na Parte 1, a modificação da lã de rocha com silano possibilita que a formação da interação entre a fibra a borracha portanto, o aumento do teor da lã de rocha faz com que essa contribuição se torne mais efetiva. O que também acontece com o negro de fumo, que imobiliza as cadeias da borracha. Ademais, o

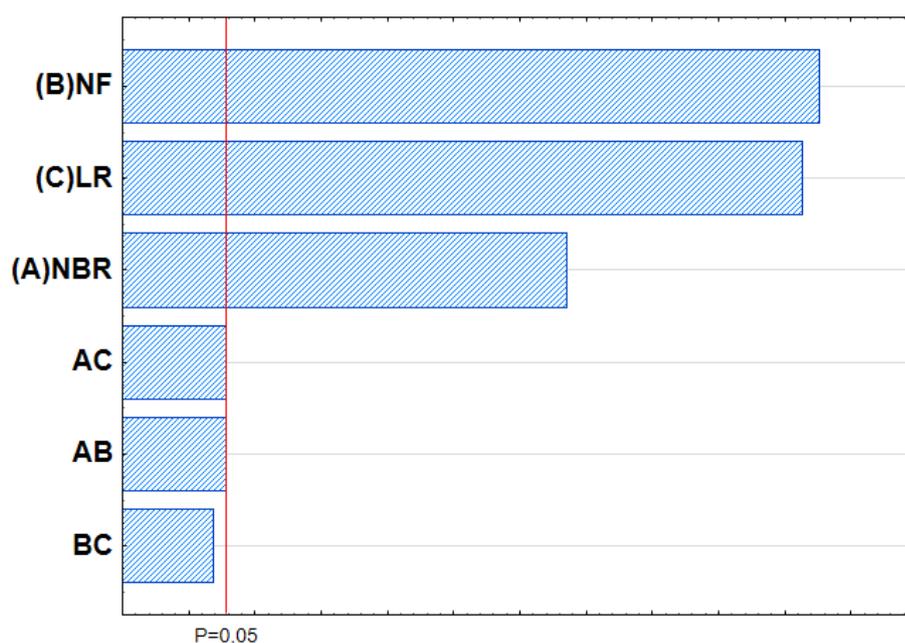
elevado módulo elástico da lâ de rocha (100 GPa, Tabela 2) contribui para aumentar a tensão de compressão, assim como a rede de cargas formada pelo negro fumo.

Figura 41 - Tensão ou módulo de 30% (Mc 30%): (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$\begin{aligned} \text{Mc a 30\% (MPa)} = & 1,13 \cdot X_{\text{NBR}} + 1,89 \cdot X_{\text{NF}} + 1,85 \cdot X_{\text{LR}} - 0,60 \cdot X_{\text{NBR}} \cdot X_{\text{NF}} \\ & - 0,60 \cdot X_{\text{NBR}} \cdot X_{\text{LR}} - 0,47 \cdot X_{\text{NF}} \cdot X_{\text{LR}} \\ (\text{R}^2: 98,0\%) \text{ Erro padrão do valor predito} = & 0,1 \end{aligned}$$

(b)



5.6 Comportamento mecânico: relaxação de tensão sob compressão

A relaxação de tensão é um ensaio importante na caracterização de materiais de borracha voltados a aplicações de vedações. De fato, recente literatura reporta que este ensaio é útil na predição do comportamento de peças de borracha ao longo do tempo [119]. A Tabela 17 contém os parâmetros do modelo de decaimento exponencial (Equação 8) obtidos a partir dos dados experimentais.

Tabela 17 - Parâmetros do modelo de decaimento exponencial (Equação 8) para as curvas de relaxação de tensão por compressão

Compósito	σ_{∞}/σ_0	A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_3	τ_3	R^2
	(10^{-2})	(10^{-2})	(min)	(10^{-2})	(min)	(10^{-2})	(min)	
	$\pm 0,01$	$\pm 0,05$	-	$\pm 0,03$	-	$\pm 0,01$	-	
A (100-0-0)	69,9	11,2	0,2	8,5	2,5	8,1	25	0,999
B (100-40-0)	58,8	17,0	0,1	11,0	1,8	9,5	22	0,998
C (100-0-40)	67,9	13,4	0,1	8,3	2,0	7,9	23	0,999
D (100-17-0)	64,8	14,0	0,2	9,8	2,3	9,0	23	0,999
E (100-0-17)	68,8	11,9	0,2	8,6	2,1	8,1	23	0,999
F (100-20-20)	62,9	15,6	0,1	9,9	2,0	8,8	22	0,999
G (100-12-12)	64,6	14,6	0,2	9,6	2,2	8,7	23	0,999
H (100-5-5)	68,1	12,2	0,2	8,8	2,3	8,4	24	0,999
I (100-25-6)	63,2	15,1	0,2	10,2	2,2	8,5	23	0,999
J (100-6-25)	67,4	12,6	0,2	9,0	2,1	8,2	23	0,999

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Tabela 17 observa-se que os processos de relaxação A_1 , A_2 e A_3 aconteceram praticamente nos mesmos tempos de relaxação τ_1 , τ_2 e τ_3 , independentemente da composição, sendo praticamente similar a borracha sem carga. Ademais, como não existem diferenças significativas entre os valores de A_3 , é possível dizer que o efeito do negro de fumo e da lã de rocha no processo de decaimento de tensão acontece nos tempos de relaxação τ_1 e τ_2 .

Como já visto em trabalho anterior [91] e na Parte 1 (Figura 17), a maior fração do decaimento de tensão (entre 40 e 45%) ocorre no tempo τ_1 , ou seja, é uma perda instantânea. As frações perdidas nos tempos τ_2 e τ_3 correspondem, respectivamente, a 28 e 31% e 25 a 29%. A perda referente a parcela A1 é a que mais sofre influência dos sistemas de carga/fibra, sendo associada aos mecanismos de relaxação relacionados a reorientações na interface fibra ou carga com a matriz e a ruptura de interações fibra-fibra e carga-carga. A contribuição da borracha no valor de A1 é devida à ruptura de ligações altamente tensionadas, desentrelaçamento e reformação de emaranhados das cadeias [91,92].

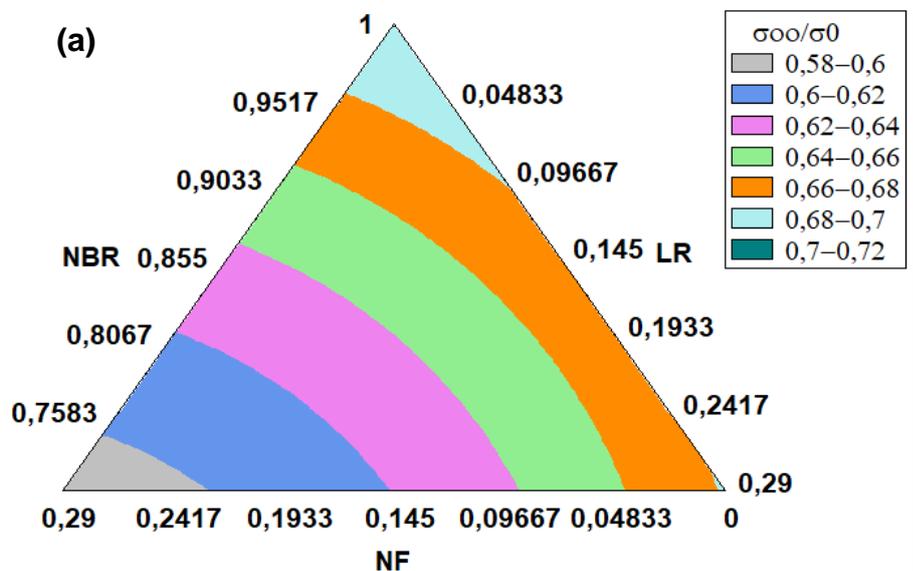
A análise do planejamento de experimento foi feita para o valor da tensão retida (σ_∞/σ_0) e está apresentada na Figura 42. Do mesmo modo que o observado para o módulo de compressão, apesar dos dados experimentais terem sido melhor ajustados pelo modelo quadrático, o gráfico de Pareto (Figura 42.c) mostra que as interações dos componentes não são significativas.

Observa-se na Figura 43.b que os valores dos coeficientes do modelo referente as contribuições da NBR (0,7004) e da lã de rocha (0,6816) são bem próximos, o que significa que a adição da lã de rocha não leva a uma redução acentuada da tensão. Este resultado é visto na superfície resposta, onde a região de cor azul claro, ou seja, composições com até 10 phr de lã de rocha (eixo da lã de rocha, até 0,0966) projetam a mesma fração de tensão retida (0,68 a 0,70) que a da borracha sem carga. Além disso, é possível adicionar até 40 phr lã de rocha sem produzir uma redução significativa na tensão (cor laranja, 0,66 a 0,68), quando comparado a borracha sem carga. Este resultado corrobora o comportamento reportado na Parte 1, onde o compósito R2-10 apresentou um valor de tensão retida 3% maior do que o da GP e os R2-25 e R2-40 apresentaram valores 2% inferiores ao da NBR, ou seja, foram valores muito próximos.

Através da análise da superfície de resposta (Figura 42.a) é evidente que o negro de fumo é o componente que afeta significativamente a relaxação de tensão, o que torna interessante o uso do sistema duplo de carga para minimizar o processo de relaxamento. Por exemplo, para uma composição com um total de 40 phr de carga, é possível aumentar a tensão retida de 0,58 – 0,60 para 0,62 – 0,64 com a substituição de 20 phr de negro de fumo por 20 phr de lã de rocha. O melhor comportamento da lã rocha em comparação ao negro de fumo pode ser atribuído a

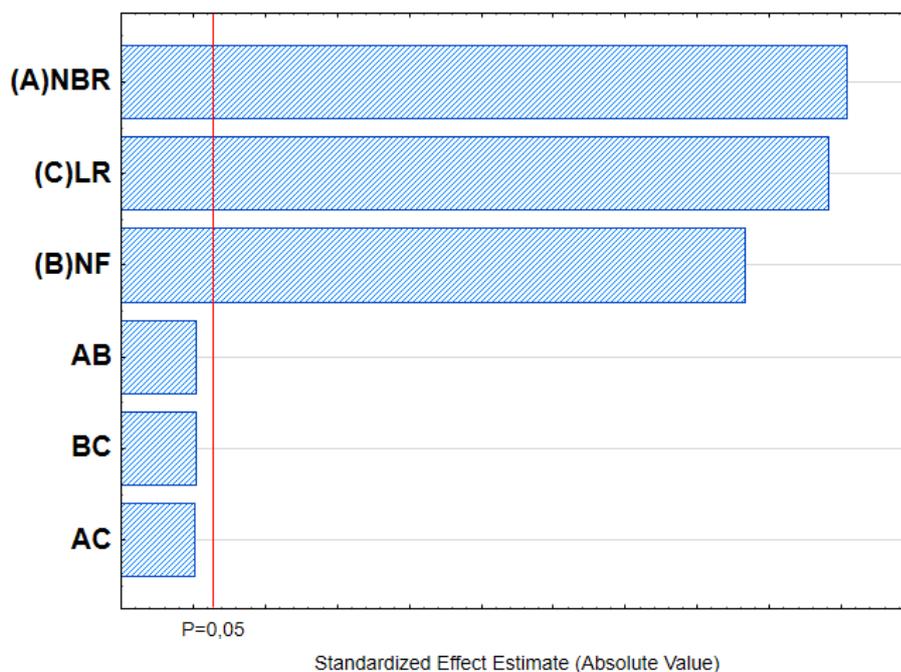
parcela de fibras orientadas no sentido da aplicação da força, ao seu elevado módulo elástico (100 GPa, Tabela 2) e a interação com a borracha.

Figura 42 - Tensão retida (σ_{∞}/σ_0): (a) Superfície de resposta, (b) Modelo e (c) gráfico de Pareto



$$(\sigma_{\infty}/\sigma_0) = 0,7004 \cdot X_{NBR} + 0,5905 \cdot X_{NF} + 0,6816 \cdot X_{LR} - 0,03607 \cdot X_{NBR} \cdot X_{NF} - 0,06117 \cdot X_{NBR} \cdot X_{LR} - 0,06275 \cdot X_{NF} \cdot X_{LR}$$

(R²: 84,3%) Erro padrão do valor predito = 0,02



Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÃO

Após avaliação e discussão dos resultados apresentados neste trabalho, é possível afirmar que o objetivo de desenvolver a tecnologia inovadora e necessária para o design de composições de borracha nitrílica com um sistema duplo de reforço a base de negro de fumo e lã de rocha até um total de 40 phr de carga/fibra foi atingido. Após a obtenção dos compósitos e caracterização das propriedades estudadas, fomos capazes de obter modelos matemáticos, com a ajuda do planejamento de experimento, que permitem prever com um nível muito bom de confiabilidade as propriedades avaliadas.

Além disso foi possível avaliar a influência nas propriedades de cada componente individualmente, das interações entre NF/NBR e LR/NBR e a interação NF/LR, que foi antagônica em todas as propriedades estudadas, ou seja, não contribuiu para incrementos nas propriedades, exceto no caso do Efeito Payne, onde é desejado que os coeficientes sejam negativos pois resulta em redução da propriedade, caracterizando assim um efeito sinérgico.

Maiores quantidades de carga/fibra levam a maiores valores de Payne quando comparado com a borracha sem carga sendo esse efeito mais pronunciado para o NF devido ao fato da tendência da formação de aglomerados de carga/fibra, que resulta em perda de reforço. Entretanto, ao substituir parte do NF pela lã de rocha obteve-se uma redução do efeito Payne.

Assim como reportado na Parte 1 do trabalho para a lã de rocha, a presença do sistema duplo de reforço a base de negro de fumo e lã de rocha também não afetou nos tempos finais de vulcanização da NBR na Parte 2 visto que os valores médios projetados de t_{90} e CRI foram de $6,0 \pm 0,3$ min e 24 ± 2 min⁻¹, respectivamente. Para os valores de t_{s1} observou-se uma redução de 46 segundos e 32 segundos para as composições com 40 phr de negro de fumo e lã de rocha, respectivamente.

A presença do sistema duplo de reforço somente aumentou o M_L das composições comparado à borracha pura quando se usou quantidades maiores do que 25 phr total de carga/fibra, sendo este aumento mais pronunciado para sistemas com maior participação do negro de fumo. Sugeriu-se que esse efeito tenha sido causado pela capacidade do negro de fumo de aprisionar cadeias de borracha ao

formar uma rede de carga e a restrição que as fibras impõem ao movimento das cadeias de borracha. A análise da viscosidade complexa (η^*) em condições aproximadas da reometria corroborou com o observado para o ML e sugeriu que as interações antagônicas NBR x NF e NF x LR de fato existem, mas que a interação NBR x NF não foi significativa para a viscosidade complexa.

O ΔM aumentou à medida que os teores de NF e LR aumentaram, sendo este mais pronunciado para maiores teores de NF. Este aumento geralmente está associado a formação de ligações cruzadas, a interação das cargas/fibras com a matriz polimérica e a própria presença das cargas/fibras. Assim como na Parte 1 para compósitos com a fibra R2, não foi observado na Parte 2 diferenças nos valores de densidade de ligações cruzadas, o que indica que este aumento foi associado a interação do NF e da LR com as cadeias poliméricas.

Os dados experimentais de dureza *Shore A* e resiliência se ajustaram melhor ao modelo linear, o que considera somente as contribuições individuais de cada componente. Desta forma, observou-se que a dureza *Shore A* aumentou com o incremento de carga/fibra nos compósitos, sendo a influência do NF e da LR praticamente iguais (coeficientes 61 e 58, respectivamente). Para a propriedade de resiliência, o NF causou mais impacto resultando em valores menores. Neste caso, usando o modelo matemático calculado para substituir o NF por LR em uma formulação inicialmente com 40 phr de NF, passou-se de 35% a 37% (100/40/0) para 41% a 43% (100/10/30) de resiliência.

O modelo calculado para a resistência ao rasgamento mostrou que as interações NBR x NF e NF x LR são significativas para propriedade, porém apresentam coeficientes negativos. Apesar deste efeito antagônico o sistema duplo de reforço contribuiu para a propriedade desviando ou até mesmo parando a propagação das trincas durante o ensaio.

O grande diferencial do teste de tensão *versus* deformação foi o incremento de módulo em baixas deformações, proporcionado pela presença da LR nos sistemas duplos de reforço que usaram 20 phr ou mais de LR, pois apresentou módulo a 100% igual ou superior à formulação que fez uso de 40 phr de NF isoladamente. Este efeito já havia sido observado para composições com fibra R2 na Parte 1 deste trabalho. Após o cálculo do modelo, ficou confirmado que a LR é o componente que mais afeta esta propriedade. Em relação a tensão na ruptura, a LR

não contribuiu para melhoria desta propriedade, sendo somente o NF responsável por maiores resultados quando comparado com a NBR pura.

A análise dos dados do teste de compressão *versus* deformação mostrou que nenhuma interação entre os componentes é significativa, sendo o valor da propriedade afetada individualmente pelos componentes. O NF e a LR apresentaram praticamente a mesma influencia com coeficientes de 1,89 e 1,85, respectivamente. Maiores valores de tensão de compressão a 30% de deflexão foram obtidos ao passo que o teor de carga/fibra aumentou nas composições.

O teste de relaxação de tensão por compressão mostrou que os processos de relaxação de todas as composições acontecem praticamente nos mesmos tempos e que o efeito do NF e da LR aparece nos processos de decaimento A1 e A2, visto que os valores de A3 são iguais. A análise do planejamento de experimento feita para os dados de tensão retida (σ_{∞}/σ_0), mostrou que as interações entre os componentes não foram significativas, sendo a propriedade regida pela influência dos componentes individualmente, assim como foi observado para o teste de compressão *versus* deformação. Observou-se que os coeficientes da NBR e da LR apresentam valores bem próximos (0,7004 e 0,6816, respectivamente) o que significa que a adição de LR não acarreta uma redução acentuada de tensão. Este resultado é muito interessante pois demonstra que o uso de um sistema duplo de NF/LR pode ser usado para se obter um produto com menor relaxação de tensão.

REFERÊNCIAS

- MARTÍNEZ, L.; ÁLVAREZ, L.; HUTTEL, Y.; MÉNDEZ, J.; ROMÁN, E.; VANHULSEL, A.; VERHEYDE, B.; JACOBS, R. Surface analysis of NBR and HNBR elastomers modified with different plasma treatments. *Vacuum*, v. 81, n. 11–12, p. 1489–1492, 2007.
- SCHUTZIUS, T. M.; TIWARI, M. K.; BAYER, I. S.; MEGARIDIS, C. M. High strain sustaining, nitrile rubber based, large-area, superhydrophobic, nanostructured composite coatings. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 8, p. 979–985, 2011.
- HWANG, W. G.; WEI, K. H.; WU, C. M. Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites. *Polymer*, v. 45, n. 16, p. 5729–5734, 2004.
- EL-NEMR, K. F. Effect of different curing systems on the mechanical and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates. *Materials and Design*, v. 32, n. 6, p. 3361–3369, 2011.
- PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, GLAUCLENE, P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.
- FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H. D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, n. 4, p. 449–460, 2005.
- QU, M.; DENG, F.; KALKHORAN, S. M.; GOULDSTONE, A.; ROBISSON, A.; VAN VLIET, K. J. Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites. *Soft Matter*, v. 7, n. 3, p. 1066–1077, 2011.
- VINAYASREE, S.; SOLOMAN, M. A.; SUNNY, V.; MOHANAN, P.; KURIAN, P.; ANANTHARAMAN, M. R. A microwave absorber based on strontium ferrite-carbon black-nitrile rubber for S and X-band applications. *Composites Science and Technology*, v. 82, p. 69–75, 2013.
- RAJESH, C.; UNNIKRISHNAN, G.; PURUSHOTHAMAN, E.; THOMAS, S. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Short Nylon Fiber-Reinforced Nitrile Rubber Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, n. 2, p. 1023–1030, 2004.
- WISITTANAWAT, U.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Mechanical properties of highly aligned short pineapple leaf fiber reinforced - Nitrile rubber composite: Effect of fiber content and Bonding Agent. *Polymer Testing*, v. 35, p. 20–27, 2014.
- PRUKKAEWKANJANA, K.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. High performance hybrid reinforcement of nitrile rubber using short pineapple leaf fiber and carbon black. *Polymer Testing*, v. 45, p. 76–82, 2015.

RAJEEV, R. S.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. K.; BANDYOPADHYAY, S. Short melamine fiber filled nitrile rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, n. 2, p. 544–558, 2003.

NOFAL, O. M.; ZIHLIF, A. M. Dielectric and AC conductivity of rockwool fibers-polystyrene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 29, n. 17, p. 2636–2646, 2010.

ÖZTÜRK, B. Hybrid effect in the mechanical properties of jute/rockwool hybrid fibres reinforced phenol formaldehyde composites. *Fibers and Polymers*, v. 11, n. 3, p. 464–473, 2010.

STAROPOLI, M.; ROGÉ, V.; MORETTO, E.; DIDIERJEAN, J.; MICHEL, M.; DUEZ, B.; STEINER, P.; THIELEN, G.; LENOBLE, D.; THOMANN, J. S. Hybrid silica-based fillers in nanocomposites: Influence of isotropic/isotropic and isotropic/anisotropic fillers on mechanical properties of styrene-butadiene (SBR)-based rubber. *Polymers*, v. 13, n. 15, 2021.

ABDUL SALIM, Z. A. S.; HASSAN, A.; ISMAIL, H. A Review on Hybrid Fillers in Rubber Composites. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, v. 57, n. 6, p. 523–539, 2018.

MARK, J.; ERMAN, B.; ROLAND, M. *Science and Technology of Rubber*. 4. ed. San Diego: Academic Press, 2013.

AIMURA, Y.; WADA, N. Reference materials for weathering tests on rubber products. *Polymer Testing*, v. 25, n. 2, p. 166–175, 2006.

YANG, Z.; GUO, B.; ZHANG, L. Challenge of rubber/graphene composites aiming at real applications. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 90, n. 2, p. 225–237, 2017.

KAESAKUL, W.; SAHAKARO, K.; DIERKES, W. K.; NOORDERMEER, J. W. M. Optimization of rubber formulation for silica-reinforced natural rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 86, n. 2, p. 313–329, 2013.

YASIN, T.; AHMED, S.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K. Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile-butadiene rubber. *Reactive and Functional Polymers*, v. 57, n. 2–3, p. 113–118, 2003.

GOOCH, J. W. Nitrile Rubber. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, n. 4, p. 486–486, 2011.

LIU, X.; ZHAO, J.; YANG, R.; IERVOLINO, R.; BARBERA, S. Effect of lubricating oil on thermal aging of nitrile rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 151, p. 136–143, 2018.

ZHOU, H.; JIA, Z.; JIANG, M.; BAO, H.; HUANG, L.; CAI, Z. The efficient reinforcement of polyamide 1212 in nitrile rubber via the formation of fibrous structures. *Materials Research Express*, v. 6, n. 7, 2019.

SURESH, S. S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Effect of nitrile rubber on mechanical, thermal, rheological and flammability properties of recycled blend. *Process Safety and Environmental Protection*, p. 370–378, 2019.

RATTANASOM, N.; SAOWAPARK, T.; DEEPRASERTKUL, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*, v. 26, n. 3, p. 369–377, 2007.

VARGHESE, T. V.; AJITH KUMAR, H.; ANITHA, S.; RATHEESH, S.; RAJEEV, R. S.; LAKSHMANA RAO, V. Reinforcement of acrylonitrile butadiene rubber using pristine few layer graphene and its hybrid fillers. *Carbon*, v. 61, p. 476–486, 2013.

SABA, N.; TAHIR, P. M.; JAWAID, M. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. *Polymers*, v. 6, n. 8, p. 2247–2273, 2014.

VENTURA, A. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 21, n. 3–4, p. 10–19, 2009.

OKOYE, C. O.; JONES, I.; ZHU, M.; ZHANG, Z.; ZHANG, D. Manufacturing of carbon black from spent tyre pyrolysis oil – A literature review. *Journal of Cleaner Production*, v. 279, p. 123336, 2021.

ROBERTSON, C. G.; HARDMAN, N. J. Nature of carbon black reinforcement of rubber: Perspective on the original polymer nanocomposite. *Polymers*, v. 13, n. 4, p. 1–28, 2021.

KHODABAKHSHI, S.; FULVIO, P. F.; ANDREOLI, E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, v. 162, p. 604–649, 2020.

SINGH, M.; VANDER WAL, R. Nanostructure Quantification of Carbon Blacks. *Carbon*, v. 5, n. 1, p. 2, 2018.

FULCHERI, L.; PROBST, N.; FLAMANT, G.; FABRY, F.; GRIVEI, E.; BOURRAT, X. Plasma processing: A step towards the production of new grades of carbon black. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 169–176, 2002.

FABRY, F.; FLAMANT, G.; FULCHERI, L. Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 6, p. 2123–2132, 2001.

MORENO-COURANJOU, M.; MONTHIOUX, M.; GONZALEZ-AGUILAR, J.; FULCHERI, L. A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles. *Carbon*, v. 47, n. 10, p. 2310–2321, 2009.

FAN, Y.; FOWLER, G. D.; ZHAO, M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. *Elsevier B.V.*, v. 247, 2020.

BALASOORIYA, W.; SCHRITTESSER, B.; PINTER, G.; SCHWARZ, T.; CONZATTI, L. The effect of the surface area of carbon black grades on HNBR in harsh environments. *Polymers*, v. 11, n. 1, 2019.

HOSHIKAWA, Y.; AN, B.; KASHIHARA, S.; ISHII, T.; ANDO, M.; FUJISAWA, S.; HAYAKAWA, K.; HAMATANI, S.; YAMADA, H.; KYOTANI, T. Analysis of the interaction between rubber polymer and carbon black surfaces by efficient removal of physisorbed polymer from carbon-rubber composites. *Carbon*, v. 99, p. 148–156, 2016.

CHA, J. H.; SHIN, G. J.; KANG, M. J.; LEE, H. I.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. A study on the effect of electron acceptor-donor interactions on the mechanical and interfacial properties of carbon black/natural rubber composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 136, p. 143–148, 2018.

SONG, J. PING; TIAN, K. YAN; MA, L. XIANG; LI, W.; YAO, S. CHUNE. The effect of carbon black morphology to the thermal conductivity of natural rubber composites. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 137, p. 184–191, 2019.

LITVINOV, V. M.; ORZA, R. A.; KLÜPPEL, M.; VAN DUIN, M.; MAGUSIN, P. C. M. M. M. M.; KL, M.; DUIN, M. VAN; MAGUSIN, P. C. M. M. M. M. Rubber-filler interactions and network structure in relation to stress-strain behaviour of vulcanized, carbon black filled EPDM. *Macromolecules*, v. 44, n. 12, p. 4887–4900, 2011.

RYU, S. R.; LEE, D. J. Effects of fiber aspect ratio, fiber content, and bonding agent on tensile and tear properties of short-fiber reinforced rubber. *KSME International Journal*, v. 15, n. 1, p. 35–43, 2001.

SURAJARUSARN, B.; HAJJAR-GARREAU, S.; SCHRODJ, G.; MOUGIN, K.; AMORNSAKCHAI, T. Comparative study of pineapple leaf microfiber and aramid fiber reinforced natural rubbers using dynamic mechanical analysis. *Polymer Testing*, v. 82, p. 106289, 2020.

HARIWONGSANUPAB, N.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T.; VALLAT, M. F.; MOUGIN, K. Improving the mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber by blending with acrylonitrile butadiene rubber. *Polymer Testing*, v. 57, p. 94–100, 2017.

YANTABOOT, K.; AMORNSAKCHAI, T. Effect of preparation methods and carbon black distribution on mechanical properties of short pineapple leaf fiber-carbon black reinforced natural rubber hybrid composites. *Polymer Testing*, v. 61, p. 223–228, 2017.

SOLTANI, S.; NADERI, G.; MOHSENIYAN, S. Mechanical, morphological and rheological properties of short nylon fiber reinforced acrylonitrile-butadiene rubber composites. *Fibers and Polymers*, v. 15, n. 11, p. 2360–2369, 2014.

YU, X.; ZHANG, B.; GU, B. Fatigue Behavior of Aramid Fiber Reinforced Rubber Matrix Sealing Composites. *Fibers and Polymers*, v. 22, n. 4, p. 1111–1119, 2021.

MATSUBARA, M.; TERAMOTO, S.; NAGATANI, A.; KAWAMURA, S.; TSUJIUCHI, N.; ITO, A.; KOBAYASHI, M.; FURUTA, S. Effect of Fiber Orientation on Nonlinear Damping and Internal Microdeformation in Short-Fiber-Reinforced Natural Rubber. *Experimental Techniques*, v. 45, n. 1, p. 37–47, 2021.

LUOTO, K.; HOLOPAINEN, M.; KANGAS, J.; KALLIOKOSKI, P.; SAVOLAINEN, K. The effect of fiber length on the dissolution by macrophages of rockwool and glasswool fibers. *Environmental Research*, 1995.

MAXIM, L. D.; UTELL, M. J. Aluminosilicate fibers. In: *Encyclopedia of Toxicology*. p. 156–160, 2014.

MERTENS, M.; SLAUGHTER, R. Rockwool Group - A Circular Economy Business Model Case, CSCP – Collaborating Centre on Sustainable Consumption and Production. Disponível em: <<http://www.r2piproject.eu/>>, acesso em: 12 set 2021.

LAPINUS. Disponível em: <<https://www.lapinus.com/applications>>, acesso em: 12 set 2021.

MEDEIROS, M. G.; NADALETI, W. C.; ROCHA, J. C.; CHERIAF, M.; GLEISE, P. J. P.; DE CASTILHOS, A. B. A cleaner material production by the incorporation of the rockwool waste into portland cement matrices. *Journal of Cleaner Production*, v. 293, 2021.

Greenhouse Product News. Disponível em: <<https://gpnmag.com/article/alternative-hydroponic-substrates>>, acesso em: 12 set 2021.

ENE, R. C.; BRATA, S.; BOROS, I.; DAN, D. Effect of inserted parallel air chambers in rockwool and polystyrene insulation panels. *Journal of environmental protection and ecology*, v. 21, n. 1, p. 202–210, 2020.

AHMAD, S. H.; SALIH, R. M. Acoustic and thermal insulation of nanocomposites for building material. *Baghdad Science Journal*, v. 17, n. 2, p. 494–501, 2020.

ROCHA, E. B. D. da; DE SOUSA, A. M. F.; FURTADO, C. R. G. Properties Investigation of novel nitrile rubber composites with rockwool fibers. *Polymer Testing*, v. 82, p. 106291, 2020.

WANG, J.; NI, L.; LI, Q.; WU, C. The synergistic effects of carbon black and carbon fibre on the thermal conductivity of silicone rubber. *Polymers and Polymer Composites*, v. 23, n. 4, p. 271–276, 2015.

HAM, E. K.; CHOI, K. E.; KO, J. K.; SEO, M. K. Influence of carbon fiber direction on mechanical properties of milled carbon fibers/carbon blacks/natural rubber compounds. *Applied Chemistry for Engineering*, v. 27, n. 2, p. 179–184, 2016.

PITTAYAVINAI, P.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Manipulation of mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites through variations in cross-link density and carbon black loading. *Polymer Testing*, v. 54, p. 84–89, 2016.

HE, X.; SHI, X.; HOCH, M.; GÖGELEIN, C.; GÖGELEIN, C. Mechanical properties of aramid fiber and carbon black filled hydrogenated nitrile rubber for packer compounds. *Polymer Composites*, v. 39, n. 9, p. 3212–3226, 2018.

ZHOU, Z.; LUO, Z.; ZHONG, J.; LIU, C.; LI, P. Influence of aramid fiber on the fatigue performance of carbon black/styrene butadiene. *Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica*, v. 35, n. 8, p. 2177–2184, 2018.

SEONG, Y.; SATHI, S. G.; PARK, J.; PARK, I. S.; NAH, C. Role of Carbon Black for Enhancing the Mechanical Properties of Short Aramid Fiber Reinforced Ethylene-Acrylic Rubber. *Fibers and Polymers*, v. 21, n. 1, p. 127–137, 2020.

DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. Applications for the curemeter maximum cure rate in rubber compound development process control and cure kinetic studies. *Polymer Testing*, v. 15, n. 3, p. 207–243, 1995.

FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, n. 11, p. 512–520, 1943.

YANG, J.; TIAN, M.; JIA, Q. X.; SHI, J. H.; ZHANG, L. Q.; LIM, S. H.; YU, Z. Z.; MAI, Y. W. Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding. *Acta Materialia*, v. 55, n. 18, p. 6372–6382, 2007.

SURYA, I.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. The effect of alkanolamide loading on properties of carbon black-filled natural rubber (SMR-L), epoxidised natural rubber (ENR), and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds. *Polymer Testing*, v. 42, p. 208–214, 2015.

LOPATTANAMON, N.; JITKALONG, D.; SEADAN, M. Hybridized reinforcement of natural rubber with silane-modified short cellulose fibers and silica. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 6, p. 3242–3254, 2011.

LOPATTANANON, N.; PANAWARANGKUL, K.; SAHAKARO, K.; ELLIS, B. Performance of pineapple leaf fiber-natural rubber composites: The effect of fiber surface treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n. 2, p. 1974–1984, 2006.

KANKING, S.; NILTUI, P.; WIMOLMALA, E.; SOMBATSOMPOP, N. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound. *Materials and Design*, v. 41, p. 74–82, 2012.

JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Natural rubber composites reinforced with sisal/oil palm hybrid fibers: Tensile and cure characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, n. 5, p. 2305–2312, 2004.

PONDONG, W.; KUMMERLOWE, C.; VENNEMANN, N.; THITITHAMMAWONG, A.; NAKSON, C. A comparative study of rice husk ash and siliceous earth as reinforcing fillers in epoxidized natural rubber composites. *Polymer Composites*, v. 39, n. 2, p. 414–426, 2016.

FLINK, P.; WESTERLIND, B.; RIGDAHL, M.; STENBERG, B. Bonding of untreated cellulose fibers to natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, n. 8, p. 2155–2164, 1988.

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.

JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Composites Science and Technology*, v. 64, n. 7–8, p. 955–965, 2004.

WONGSORAT, W.; SUPPAKARN, N.; JARUKUMJORN, K. Effects of compatibilizer type and fiber loading on mechanical properties and cure characteristics of sisal fiber/natural rubber composites. *Journal of Composite Materials*, v. 48, n. 19, p. 2401–2411, 2014.

CAO, X.; XU, C.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. *Polymer Testing*, v. 32, n. 5, p. 819–826, 2013.

SAREENA, C.; RAMESAN, M. T.; PURUSHOTHAMAN, E. Utilization of peanut shell powder as a novel filler in natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, n. 3, p. 2322–2334, 2012.

ISMAIL, H.; HAFFRI, R. M.; ROZMAN, H. D. The effects of filler loading and vulcanisation system on properties of oil palm wood flour-natural rubber composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 35, n. 2, p. 181–192, 2003.

LIN, W. T.; CHENG, A.; HUANG, R.; ZOU, S. Y. Improved microstructure of cement-based composites through the addition of rock wool particles. *Materials Characterization*, v. 84, p. 1–9, 2013.

KURAŃSKA, M.; BARCZEWSKI, M.; URAM, K.; LEWANDOWSKI, K.; PROCIAK, A.; MICHAŁOWSKI, S. Basalt waste management in the production of highly effective porous polyurethane composites for thermal insulating applications. *Polymer Testing*, v. 76, p. 90–100, 2019.

LINGESH, B. V.; RAVI KUMAR, B. N.; RUDRESH, B. M.; REDDAPPA, H. N. Hybridization effect of fibers on mechanical properties of PA66/PP blend-based thermoplastic composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, v. 1, n. 4, p. 766–776, 2018.

FERREIRA, M. J.; FREITAS, F.; ALMEIDA, M. F. The Effect of leather fibers on the properties of rubber-leather composites. *Journal of Composite Materials*, v. 44, n. 24, p. 2801–2817, 2010.

SHABANI, I.; ARANI, A. J.; DAKHEL, H. R.; IRANMEHR, G. Using of leather fibers as an additive in elastomeric compounds: Its effect on curing behavior and physico-mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, n. 4, p. 1670–1675, 2009.

JOSEPH, S.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Green composites from natural rubber and oil palm fiber: Physical and mechanical properties. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, v. 55, n. 11, p. 925–945, 2006.

SREEJA, T. D.; KUTTY, S. K. N. Studies on acrylonitrile butadiene rubber - Short nylon fiber composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 34, n. 2, p. 157–169, 2002.

CHAKRABORTY, S. K.; SETUA, D. K.; DE, S. K. Short Jute Fiber Reinforced Carboxylated Nitrile Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 2011.

JOHN, M. J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, n. 2, p. 352–363, 2008.

TZOUNIS, L.; DEBNATH, S.; ROOJ, S.; FISCHER, D.; MÄDER, E.; DAS, A.; STAMM, M.; HEINRICH, G. High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotube modified natural fibers. *Materials and Design*, v. 58, p. 1–11, 2014.

- ROCHA, E. B. D. da; LINHARES, F. N.; GABRIEL, C. F. S.; DE SOUSA, A. M. F.; FURTADO, C. R. G. Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces. *Applied Clay Science*, v. 151, p. 181–188, 2018.
- GEETHAMMA, V. G.; POTHEN, L. A.; RHAO, B.; NEELAKANTAN, N. R.; THOMAS, S. Tensile stress relaxation of short-coir-fiber-reinforced natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 94, n. 1, p. 96–104, 2004.
- BHAGAWAN, S. S.; TRIPATHY, D. K.; DE, S. K. Stress relaxation in short jute fiber-reinforced nitrile rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 33, n. 5, p. 1623–1639, 1987.
- VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Stress relaxation in short sisal-fiber-reinforced natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 53, n. 8, p. 1051–1060, 1994.
- MESSIRY, M. EL. Theoretical analysis of natural fiber volume fraction of reinforced composites. *Alexandria Engineering Journal*, v. 52, n. 3, p. 301–306, 201
- OTSU, N. A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, v. 9, n. 1, p. 62–66, 1979.
- JOFFRE, T.; MIETTINEN, A.; BERTHOLD, F.; GAMSTEDT, E. K. X-ray micro-computed tomography investigation of fibre length degradation during the processing steps of short-fibre composites. *Composites Science and Technology*, v. 105, p. 127–133, 2014.
- GAVRILOV, A. A.; CHERTOVICH, A. V.; KHALATUR, P. G.; KHOKHLOV, A. R. Study of the mechanisms of filler reinforcement in elastomer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 47, n. 15, p. 5400–5408, 2014.
- HINTZE, C.; BOLDT, R.; WIESSNER, S.; HEINRICH, G. Influence of processing on morphology in short aramid fiber reinforced elastomer compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, n. 3, p. 1682–1690, 2013.
- BHATTACHARYA, M.; BHOWMICK, A. K. Correlation of vulcanization and viscoelastic properties of nanocomposites based on natural rubber and different nanofillers, with molecular and supramolecular structure. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 83, n. 1, p. 16–34, 2010.
- JULIE CHANDRA, C. S.; BIPINBAL, P. K.; SUNIL, K. N. Viscoelastic behaviour of silica filled natural rubber composites – Correlation of shear with elongational testing. *Polymer Testing*, v. 60, p. 187–197, 2017.
- MÜLLNER, H. W.; JÄGER, A.; AIGNER, E. G.; EBERHARDSTEINER, J. Experimental identification of viscoelastic properties of rubber compounds by means of torsional rheometry. *Meccanica*, v. 43, n. 3, p. 327–337, 2008.
- STANIEWICZ, L.; VAUDEY, T.; DEGRANDCOURT, C.; COUTY, M.; GABORIAUD, F.; MIDGLEY, P. Electron tomography provides a direct link between the Payne effect and the inter-particle spacing of rubber composites. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–7, 2014.

GUTH, E. Theory of filler reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 18, n. 3, p. 596–604, 1945.

FUKAHORI, Y.; HON, A. A.; JHA, V.; BUSFIELD, J. J. C. Modified guth-gold equation for carbon black-filled rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 86, n. 2, p. 218–232, 2013.

GAN, S.; WU, Z. L.; XU, H.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Viscoelastic Behaviors of Carbon Black Gel Extracted from Highly Filled Natural Rubber Compounds: Insights into the Payne Effect. *Macromolecules*, v. 49, n. 4, p. 1454–1463, 2016.

MANOJ, K. C.; KUMARI, P.; UNNIKRISHNAN, G. Cure characteristics, swelling behaviours, and mechanical properties of carbon black filler reinforced EPDM/NBR blend system. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 5, p. 2654–2662, 2011.

AMIN, L. M. N.; ISMAIL, H.; NADRAS, O. Comparative study of bentonite filled acrylonitrile butadiene rubber and carbon black filled NBR composites properties. *Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, v. 15, n. 3, p. 5468–5479, 2018.

STIEGER, S.; KERSCHBAUMER, R. C.; MITSOULIS, E.; FASCHING, M.; BERGER-WEBER, G. R.; FRIESENBICHLER, W.; SUNDER, J. Contraction and capillary flow of a carbon black filled rubber compound. *Polymer Engineering and Science*, v. 60, n. 1, p. 32–43, 2020.

MOSTAFA, A.; ABOUEL-KASEM, A.; BAYOUMI, M. R.; EL-SEBAIE, M. G.; MITCHELL, M. R.; LINK, R. E.; MOSTAFA, A.; ABOUEL-KASEM, A.; BAYOUMI, M. R.; EL-SEBAIE, M. G. Rubber-filler interactions and its effects in rheological and mechanical properties of filled compounds. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 38, n. 3, p. 347–359, 2010.

KARABI, M.; MOHAMMADIAN, G. S. The effects of carbon black-based interactions on the linear and non-linear viscoelasticity of uncured and cured SBR compounds. *Scientific Information Database*, p. 15–27, 2011.

SHI, X.; SUN, S.; ZHAO, A.; ZHANG, H.; ZUO, M.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Influence of carbon black on the Payne effect of filled natural rubber compounds. *Composites Science and Technology*, v. 203, 2021.

RENDEK, M.; LION, A. Strain induced transient effects of filler reinforced elastomers with respect to the payne-effect: Experiments and constitutive modelling. *European Polymer Journal*, v. 90, n. 5, p. 467–484, 2010.

NAKARAMONTRI, Y.; PICHAIYUT, S.; WISUNTHORN, S.; NAKASON, C. Hybrid carbon nanotubes and conductive carbon black in natural rubber composites to enhance electrical conductivity by reducing gaps separating carbon nanotube encapsulates. *European Polymer Journal*, v. 90, p. 467–484, 2017.

SIVASELVI, K.; GOPAL, K. Study to enhance the mechanical properties of natural rubber by using the carbon black (N550). *Materials Today: Proceedings*, v. 26, p. 378–381, 2019.

HAO, P. T.; ISMAIL, H.; HASHIM, A. S. Study of two types of styrene butadiene rubber in tire tread compounds. *Polymer Testing*, v. 20, n. 5, p. 539–544, 2001.

GUMEDE, J. I.; CARSON, J.; HLANGOTHI, S. P.; BOLO, L. L. Effect of single-walled carbon nanotubes on the cure and mechanical properties of reclaimed rubber/natural rubber blends. *Materials Today Communications*, v. 23, n. November 2019, p. 100852, 2020.

ZIRAKI, S.; ZEBARJAD, S. M.; HADIANFARD, M. J. A study on the role of polypropylene fibers and silica nanoparticles on the compression properties of silicone rubber composites as a material of finger joint implant. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, v. 66, n. 1, p. 48–52, 2017.

PATEL, H.; SALEHI, S.; AHMED, R.; TEODORIU, C. Review of elastomer seal assemblies in oil & gas wells: Performance evaluation, failure mechanisms, and gaps in industry standards. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 179, p. 1046–1062, 2019.