Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Moises Almeida Silva

Avaliação de uso de borracha NBR pré-reticulada em composições de o-rings: processabilidade e desempenho mecânico

Rio de Janeiro
2024

Moises Almeida Silva

Avaliação de uso de borracha NBR pré-reticulada em composições de o-rings: processabilidade e desempenho mecânico

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

Orientadora: Prof. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Elisson Brum Dutra da Rocha

Rio de Janeiro

2024

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

S586 Silva, Moises Almeida.

Avaliação de uso de borracha NBR pré-reticulada em composições de o-rings: processabilidade e desempenho mecânico. – 2024.

99 f.

Orientador (a): Ana Maria Furtado de Sousa
Elisson Brum Dutra da Rocha

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

1. Borracha nitrílica – Teses. I. Sousa, Ana Maria Furtado de. II. Rocha, Elisson Brum Dutra da. 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.

Documento assinado digitalmente
gov.br
MOISES ALMEIDA SILVA
Data: 08/04/2025 15:29:03-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

08/04/2025
Data

Moises Almeida Silva

Avaliação de uso de borracha NBR pré-reticulada em composições de o-rings: processabilidade e desempenho mecânico

Dissertação apresentada, como um dos requisitos para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovada em 11 de dezembro de 2024.

Orientadores:

Prof.ª Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Prof. Dr. Elisson Brum Dutra da Rocha

Instituto de Química – UERJ

Banca examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
ALEX DA SILVA SIRQUEIRA
Data: 20/03/2025 08:40:34-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias – UERJ

gov.br Documento assinado digitalmente
LYS SIRELLI
Data: 14/03/2025 11:43:51-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dra. Lys Sirelli

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – UFRJ

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Nilton de Oliveira Silva e Vanda Aparecida de Almeida Silva, que sempre optaram pela educação e foram os meus incentivadores nessa caminhada e a minha família por sempre estarem presentes na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me sustentado e me dado forças para acreditar que seria possível concluir este trabalho. A Ele toda glória, honra e louvor por mais essa conquista.

À minha família pelas palavras de encorajamento em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Nilton de Oliveira Silva e Vanda Aparecida de Almeida Silva por sempre estarem presentes em todos os momentos da minha vida e por sempre me impulsionarem a buscar mais conhecimento.

À minha orientadora, professora Ana Maria Furtado pelo apoio incondicional em todos os momentos. Os seus conhecimentos e experiências foram fundamentais para que esse momento fosse leve em meio ao caos. Foi uma honra imensa ter trabalhado com você nesse trabalho. Obrigado por ser tão maravilhosa com todos ao seu redor.

Ao meu coorientador, professor Elisson Brum Dutra da Rocha por todo o apoio e suporte neste trabalho. Além do seu vasto conhecimento, sua paciência e calmaria foram fundamentais nesse momento. Em anos de amizade, foi uma grata surpresa desenvolver este trabalho com a sua coorientação.

Aos meus amigos do PPGQ-UERJ (Tatyane Araujo, Mayara Acioli, Isabelle Ramos e Talita de Paiva) por todo apoio e troca de conhecimentos.

Aos meus amigos de UERJ (Raquel Orem, Amanda Trindade, Caroline Oliveira e Jonatha Lima) por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa Materiais Multicomponentes com Foco em Aplicações Técnicas e Sustentáveis (Cleverson Gabriel, Gustavo Ninho, Tiago Correia, Lucas Lourenço, Arianne Silva, Nicoly Costa, Giovana e Thayane Nolasco) pelo apoio e ajuda nas análises realizadas.

À Nitriflex S/A indústria e comércio por ceder o espaço, os equipamentos e a mão-de-obra necessária para realização de grande parte do trabalho experimental.

Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado com certeza vai mais longe.

Clarice Lispector

RESUMO

SILVA, M.A. *Avaliação de uso de borracha NBR pré-reticulada em composições de o-rings: processabilidade e desempenho mecânico.* 2024. *99* f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2024.

Este trabalho visa estudar o uso da NBR N8 (pré-reticulada) em formulações para O-rings de NBR e dureza Shore A de 60-70 já existentes na indústria, buscando melhorias na processabilidade e no desempenho mecânico. O planejamento experimental consistiu em um único fator de estudo que é a quantidade de borracha pré-reticulada a ser adicionada a formulação em substituição a NBR N608. A codificação experimental usada foi XX/YY, sendo XX e YY as quantidades em phr das borrachas não reticulada e pré-reticulada, respectivamente. As borrachas cruas NBR N 608, NBR N8 e NBR N615 foram caracterizadas através das técnicas de Análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR - ATR) e Viscosidade Mooney. Não foram observadas diferenças significativas nos resultados de TGA e FTIR-ATR das borrachas estudadas. As borrachas NBR N608 e NBR N8 apresentaram maiores valores de viscosidade inicial e viscosidade Mooney do que a NBR N615. A NBR N8 apresentou um melhor comportamento elástico devido a presença da reticulação. As composições elastoméricas foram preparadas em misturador aberto de rolos conforme descrito na norma ASTM D-3187. Ocorreu um aumento da viscosidade Mooney das composições NBR/Negro de fumo no estado não vulcanizado, por contribuição do negro de fumo. Esse efeito ocorre pela formação de rede de carga, que é caracterizado como Efeito Payne. As formulações com a NBR N8 não tiveram imperfeições na superfície do extrusado e apresentaram um menor valor de die swell. No estudo da densidade de ligações cruzadas (DLC) não foi observado mudanças com o aumento do teor da NBR N8. Nas propriedades mecânicas, observa-se uma leve tendência de redução da tensão e alongamento na ruptura com a substituição da NBR N608 pela NBR N8. No teste de dureza Shore A os resultados foram muito similares em todas as formulações, o que era esperado devido a formulação específica utilizada. No ensaio de relaxação de tensão as composições projetam uma tensão retida normalizada (σ_∞/σ_0) de 77% do valor original do aperto, independentemente do tipo de borracha presente na formulação. Os resultados de DPC apresentaram um excelente valor, porém os resultados das formulações foram bem similares, mostrando que não existiu nenhuma contribuição com o teor de NBR N8. Embora as propriedades mecânicas tenham sido similares, as propriedades reológicas e reométricas sofreram uma boa influência pelo teor de NBR N8.

Palavras-chave: borracha nitrílica pré-reticulada; o-rings; propriedades reológicas; processabilidade; desempenho mecânico.

ABSTRACT

SILVA, M.A. *Evaluation of the use of pre-crosslinked NBR rubber in o-ring compositions: processability and mechanical performance.* 2024. *99* f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2024.

This work aims to study the use of NBR N8 (pre-crosslinked) in formulations for NBR O-rings with a Shore A hardness of 60-70, already used in the industry, seeking improvements in processability and mechanical performance. The experimental design consisted of a single factor of study, which is the amount of pre-crosslinked rubber to be added to the formulation, replacing NBR N608. The experimental coding used was XX/YY, where XX and YY represent the amounts in phr of the non-crosslinked and pre-crosslinked rubbers, respectively. The raw NBR rubbers N608, N8, and N615 were characterized using Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Attenuated Total Reflection mode (FTIR-ATR), and Mooney Viscosity. No significant differences were observed in the TGA and FTIR-ATR results of the rubbers studied. NBR N608 and NBR N8 showed higher initial viscosity and Mooney viscosity values than NBR N615, with NBR N8 exhibiting a more elastic behavior due to the presence of crosslinking. The elastomeric compositions were prepared in an open two-roll mixer as described in ASTM D-3187. An increase in the Mooney viscosity of the NBR/carbon black compositions in the non-vulcanized state was observed due to the contribution of the carbon black, which causes a filler network formation, characterized as the Payne Effect. The formulations with NBR N8 showed no surface imperfections on the extrudate and had a lower die swell value. In the study of crosslink density (CLD), no changes were observed with the increase in NBR N8 content. For the mechanical properties, a slight trend of reduction in tensile strength and elongation at break was observed with the replacement of NBR N608 by NBR N8. In the Shore A hardness test, results were very similar across all formulations, as expected due to the specific formulation used. In the stress relaxation test, the compositions projected a normalized retained stress ($\sigma\infty/\sigma0$) of 77% of the original clamp value, regardless of the type of rubber present in the formulation. The compression set results showed an excellent value; however, the formulation results were quite similar, indicating no contribution from the NBR N8 content. Although the mechanical properties were similar, the rheological and rheometric properties were significantly influenced by the NBR N8 content.

Keywords: pre-crosslinked nitrile rubber; o-rings; rheological properties; processability; mechanical development.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Publicações sobre NBR entre 2014 - 2024 (Web of Science).. 22
Figura 2. Vinte e cinco Universidades que mais publicaram sobre NBR entre 2014 – 2024 (Web of Science) 22
Figura 3. Publicações sobre NBR entre 2014 – 2024 (Scopus) 23
Figura 4. Dez Universidades que mais publicaram sobre NBR entre 2014 – 2024 (Scopus) 27
Figura 5. Estrutura poliacrilatos de poliol 25
Figura 6. O-ring instalado 27
Figura 7. Diagrama do sequenciamento esperimental 42
Figura 8. Classificações de aparencia por sistema de classificação B confirme norma ASTM D2230 46
Figura 9. Gráfico torque Mooney versus tempo para a borracha N615 52
Figura 10. Perda de massa e derivada da perda de massa em função da temperatura das borrachas cruas N615, N608 e N8 54
Figura 11. FTIR – ATR das borrachas cruas N615, N608 e N8 55
Figura 12. Torque Mooney versus tempo para borrachas cruas N615, N608 e N8 ..56
Figura 13. Relação entre as Viscosidades inicial ML(1)@100°C e Mooney ML(1+4)@100°C com a participação de N8 nos compostos de NBR/Negro de fumo 60
Figura 14. Curvas de relaxação de tensão normalizada a deformação de 50% das (a) blendas de NBR e (b) composições de NBR/Negro de fumo 62
Figura 15. Primeira varredura de deformação das blendas de NBR e compostos não curados de NBR/Negro de fumo 66
Figura 16. Segunda varredura de deformação das blendas de NBR e compostos não curados de NBR/Negro de fumo 67
Figura 17. Efeito Payne em função da quantidade de N8 nas composições de NBR com negro de fumo 68
Figura 18. ASTM – Parte A: Gráficos do Módulos elástico (a) e viscoso (b), tangente delta (c) e viscosidade complexa (d) em função da taxa de cisalhamento para os compostos de NBR/Negro de fumo 69

Figura 19. ASTM D6204 – Parte B: Comparação da tangente delta dos compostos de NBR/Negro de fumo nas deformações de 100, 200 e 500%. 71
Figura 20. Aparência visual das amostras 40/0, 20/20, 0/40 após o ensaio de extrudabilidade ASTM D2230 72
Figura 21. Die swell das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 imediatamente e após 24 horas da extrusão nas taxas de cisalhamento de 1000 e 2000 s^{-1}- ASTM D5099 74
Figura 22. Die swell e tangente delta a 500% e 1Hz (taxa de cisalhamento 31s^{-1}, ASTM D6204 – Parte B) em função da quantidade em phr da borracha N8 dos compostos 75
Figura 23. Aparência visual das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 após o ensaio de reometria capilar com taxa de cisalhamento de 2000 s^{-1}. 77
Figura 24. Gráfico das médias para a densidade de ligações cruzadas com intervalos calculados por LSD (Fisher's least significant difference) – 95,0% grau de confiança 79
Figura 25. Primeira varredura de deformação dos compostos de NBR/Negro de fumo após a cura 80
Figura 26. Efeito Payne da primeira varredura em função da quantidade de N8 (phr) 80
Figura 27. Comparação da projeção da média por LSD para a tensão a 100% 81
Figura 28. Comparação da projeção da média por LSD para a tensão na ruptura 82
Figura 29. Comparação da projeção da média por LSD para alongamento na ruptura 82
Figura 30. Tensão e alongamento na ruptura em função da densidade de ligações cruzadas 83
Figura 31. Propriedades dos vulcanizados em função da densidade de ligações cruzadas 84
Figura 32. Comparação da projeção da média por LSD para Dureza Shore A 85
Figura 33. Comparação da projeção da média por LSD para a Resistência ao rasgo 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de NBR pré-reticulada no mercado (outubro de 2024). 26
Tabela 2. Normas ASTM e potencial de caracterizações e/ou associações 34
Tabela 3. Formulação base de O-rings de NBR com dureza de Shore A de 60 – 70 (quantidade em phr, partes por cem de borracha) 40
Tabela 4. Formulações de Estudo (Compostos) – phr.....41
Tabela 5. Formulações de Estudo (Blendas) - phr.....41
Tabela 6. Temperaturas de degradação, porcentagem de perdas de massa e resíduos das borrachas cruas N615, N608 e N8. 54
Tabela 7. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney para as borrachas cruas N615, N608 e N8 57
Tabela 8. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney das blendas 40-0 (B), 30-10(B), 20-20(B), 10-30(B) e 0-40(B) 58
Tabela 9. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney para os compostos 40-0, 30-10, 20-20, 10-30 e 0-40.....58
Tabela 10. Parâmetros reométricos e densidade de ligações cruzadas das composições de NBR e negro de fumo 77
Tabela 11. Ensaio de deformação permanente por compressão (DPC).....87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN – Acrilonitrila

AE – Ácido esteárico

ASTM – American Society for Testing and Materials

BR – Borracha butadieno

CAGR – taxa de crescimento anual composta

Cafe – Comunidade Acadêmica Federada

CB – Negro de fumo de pirólise

CRI– Índice de velocidade de cura

DPC – Deformação permanente por compressão

DLC– Densidade de ligações cruzadas

FTIR ATR– Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

GTR – borracha de pneu moída

Ks – Rigidez estática

HNBR – Borracha nitrílica hidrogenada

MBTS – 2-Mercaptobenzothiazol

ML– Torque mínimo

MH – Torque máximo

NBR– Borracha nitrílica

NR– Borracha natural

Phr - Parts per hundred rubber (partes por cem de borracha)

RPA– Analisador de processamento de borracha

PTFE – Politetrafluoretileno

RR/NR – Misturas de borrachas recicladas e borracha natural

SWCNTs – nanotubos de carbono de parede única

SBR – Borracha estireno butadieno

t_{90} – Tempo ótimo de cura

TGA–Análise termogravimétrica

t_{s1}– Tempo de pré-cura

UM – Unidade Mooney

ZnO – Oxido de zinco

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1.	**OBJETIVOS**	18
1.1	**Objetivo geral**	18
1.2	**Objetivos específicos**	18
2.	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	19
2.1	**Elastômeros**	19
2.2	**Borracha Nitrílica**	20
2.2.1	Borracha nitrílica pré-reticulada	24
2.3	**O-Rings**	27
2.4	**Pesquisa de O-rings com borracha nitrílica**	28
2.5	**Normas ASTM desenvolvidas para o reômetro de processamento de borracha e seus usos em pesquisa**	32
3.	**MATERIAIS E MÉTODOS**	38
3.1	**Matéria-prima**	38
3.2	**Equipamentos**	39
3.3	**Planejamento da parte experimental**	39
3.4	**Preparo das composições**	43
3.5	**Caracterizações**	43
3.5.1	Análise termogravimétrica (TGA)	43
3.5.2	Compressão versus deformação	43
3.5.3	Densidade de ligações cruzadas – Método do Inchamento	44
3.5.4	Deformação permanente à compressão (DPC)	45
3.5.5	Dureza Shore A	45
3.5.6	Espectroscopia no infravermelho de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	45
3.5.7	Extrudabilidade de compostos não vulcanizados	46
3.5.8	Reometria – Parâmetros de cura	47
3.5.9	Reometria Capilar – ASTM D5099 – Método A	47
3.5.10	Reologia – ASTM D6204 – Parte A e B – Estado não curado	48
3.5.11	Reologia – Relaxação de tensão por cisalhamento – ASTM D6048-estado não vulcanizado	48

3.5.12 Reologia – Varredura de deformação e Efeito Payne – Estado não curado 49
3.5.13 Relaxação de tensão por compressão 49
3.5.14 Resistencia ao rasgamento 50
3.5.15 Tensão versus deformação 50
3.5.16 Viscosidade Mooney 51
3.6 **Análise dos Dados** 53
4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 53
4.1 **Caracterização das Borrachas Cruas** 53
4.1.1 TGA 53
4.1.2 FTIR- ATR 55
4.1.3 Viscosidade Mooney 56
4.2 **Caracterização reológica de blendas de NBR e composições NBR/negro de fumo no estado no estado não vulcanizado** 56
4.2.1 Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney 57
4.2.2 Reologia – Relaxação de tensão por cisalhamento – ASTM D6042 62
4.2.3 Efeito Payne no estado não curado 65
4.2.4 Reologia – ASTM D6204 – Parte A e B 68
4.2.5 Extrudabilidade de compostos não vulcanizados com matriz Garvey ASTM D2230 72
4.2.6 Reometria Capilar – ASTM D5099 – Método A e correlação com as propriedades viscoelásticas obtidas por RPA 73
4.3 **Propriedades reométricas e densidade de ligação cruzadas** 77
4.4 **Reologia – Efeito Payne no estado vulcanizado** 79
4.5 **Propriedades mecânicas** 81
4.5.1 Tensão versus deformação 81
4.5.2 Dureza Shore A e Resistência ao rasgamento 84
4.5.3 Relaxação de tensão por compressão e deformação permanente por compressão 86
CONCLUSÕES 88
REFERÊNCIAS 90

INTRODUÇÃO

A crescente emissão de gases provenientes de processos industriais tem causado um impacto significativo no equilíbrio ambiental. Entre essas emissões, destacam-se as chamadas emissões fugitivas, caracterizadas por vazamentos não intencionais que frequentemente ocorrem em uniões flangeadas de tubulações, válvulas, bombas e outros componentes industriais. Deste modo, medidas necessitam ser estabelecidas para a modernização da infraestrutura das indústrias, tornando-as sustentáveis, com maior adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos (Pimentel; Silva 2020; Gioda, 2018; Moreira *et al*., 2019; Nobrega *et al*., 2019). Além disso, setores industriais, tais como petrolífero e automobilístico, receberam grandes investimentos, gerando uma grande expansão tecnológica, o que levou ao desenvolvimento de processos mais robustos. No entanto, parte desses avanços só foi possível graças ao desenvolvimento e/ou melhoria de materiais. Neste sentido, o desenvolvimento de novos produtos de borrachas tem gerado grandes contribuições para a indústria (Patel; Salehi, 2019; Chrittesser *et al*., 2016).

Qualquer parte de equipamento que necessite ter uma vedação contra vazamentos pode ser caracterizado pela ausência de fendas, por onde qualquer fluido ou gás possa escapar. Diferentes métodos existem para que se obtenha um componente sem espaços livres, tais como, o uso de soldas, uniões rosqueadas ou de um material mais macio totalmente ou parcialmente confinado, conhecido como O-rings (Parker, 2018). Dentre os dispositivos de vedação, o O-ring é o mais versátil, oferecendo uma série de vantagens sobre outros métodos de vedação. Na indústria petrolífera, os O-rings e demais elementos de vedação são fundamentais para o êxito das operações de perfuração, completação e produção em poços. O aumento na complexidade dos parâmetros de serviço nos quais as vedações elastoméricas devem ser utilizadas impulsionou tanto o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades, quanto de técnicas experimentais para sua caracterização e qualificação. A finalidade destas técnicas é estimar o seu comportamento em serviço antes de serem utilizados, verificar a integridade e resistência em diferentes condições e prevenir danos (Patel; Salehi, 2019; Mody; Gerrard; Goodson, 2013; Schrittesser *et al*., 2016).

A utilização da borracha no mundo vem crescendo a cada ano. De acordo com relatório da Exactitude Consultancy (2024), a projeção do mercado global da borracha nitrílica (NBR) para 2029 é de 3.48 bilhões de dólares a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 5.90%. A borracha nitrílica é produzida por copolimerização do butadieno e acrilonitrila, sendo comercializada na faixa de 18 – 50% de acrilonitrila e viscosidade Mooney de 20 – 140 UM (unidade Mooney). Além dessas propriedades, os fabricantes de NBR também fornecem outras informações, tais como, condições de polimerização, a natureza dos estabilizantes usados, produtos voláteis e teor de cinzas. Existe uma ampla gama de tipos (ou *grades*) de NBR no mercado, como por exemplo, a borracha nitrílica carboxilada, hidrogenada e as pré-reticuladas. Segundo as patentes EP0028832A1 (Goodrich Corp, 1080) e US4404326A (Goodrich Corp, 1083), a borracha nitrílica pré-reticulada contribui para a melhoria das propriedades de compressão, taxa de extrusão e inchamento dos polímeros pré-reticulados e suas misturas com polímeros lineares de borracha nitrílica sem sacrificar outras propriedades físicas e de processamento, o que é interessante para os O-rings. Pesquisa feita em outubro de 2024 na base *Scopus* com acesso concedido pela Comunidade Acadêmica Federada (CAFe) aplicando as palavras chaves no TITLE, ABSTRACT, AND KEYWORD "nitrile rubber" OR “NBR” e ALL FIELDS “pre-crosslin*” OR “precrosslin*” para o período de 2014 a 2024 resultou em somente seis artigos, sendo que todos abordaram a mistura da NBR com polímeros termoplásticos. Idêntica pesquisa feita no mesmo dia na base *Web of Science* resultou em somente dois artigos voltados a misturas com termoplásticos. Esse resultado é interessante porque mostra que existe uma lacuna de trabalho na academia com foco no uso da NBR pré-reticulada em composições clássicas de borracha, sugerindo que este tema deva estar restrito as indústrias, motivando, portanto, a realização deste trabalho.

1. OBJETIVO

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação é a investigação do comportamento mecânico e de processamento de uma borracha nitrílica pré-reticulada em substituição total ou parcial a composição de O-ring com NBR.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar o impacto da adição de até 40 phr de borracha NBR pré-reticulada em formulações de O-rings, substituindo a borracha não reticulada de igual viscosidade Mooney.
- ✓ Avaliar se a adição da borracha NBR pré-reticulada impacta a processabilidade dos compostos de O-ring usando para isto as avaliações reométrica e reológica no estado não curado visando estudar a vulcanização, viscosidade, inchamento do extrusado (die swell) e acabamento da superfície.
- ✓ Avaliar o impacto da borracha NBR pré-reticulada impacta no desempenho dos compostos de O-ring, considerando propriedades reológicas no estado curado, densidade de ligações cruzadas, e comportamento mecânico, incluindo relaxação de tensão, compressibilidade e deformação permanente por compressão (DPC).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elastômeros

Os elastômeros são polímeros de cadeia longa e alta massa molecular, capazes de se deformar, a temperatura ambiente, no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial e que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial. Após a remoção do esforço aplicado, eles retornam rapidamente ao seu comprimento original. Essa característica confere aos elastômeros a capacidade de se alongar sob deformação e recuperar elasticamente sua forma e dimensões sem perda significativa, em um processo totalmente reversível. No entanto, para possuir essa importante característica, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras com uma baixa densidade de ligação cruzada, o que se denomina reticulação de cadeias (Teixeira; Soares; Stringheta, 2021).

Para que um material seja considerado elastômero, deve-se levar em conta não só as propriedades elásticas da molécula, mas também a forma como elas são unidas, ou seja, devem seguir os seguintes requisitos (Treolar, 2005):

- Possuir grandes segmentos poliméricos com mobilidade suficiente para que possam rotacionar;
- Forças secundárias fracas entre as moléculas para que uma não impeça o movimento da outra;
- A interligação entre segmentos de cadeias em alguns pontos ao longo do seu comprimento, formando uma rede tridimensional, onde as moléculas não podem mais se mover de forma independente.

Elastômeros são normalmente misturados com cargas de reforço, tais como como negro de fumo e sílica, o que melhora suas propriedades mecânicas, como dureza, módulo, resistência à abrasão, resistência ao rasgamento e permeabilidade a gases. No entanto, para que o efeito desejado seja obtido, geralmente são necessários altos teores destas cargas (Frasca *et al*. 2015.)

2.2 Borracha Nitrílica

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero sintético de acrilonitrila e butadieno. Apresenta maior polaridade e resistência a óleos e solventes apolares que a borracha natural (NR), tem baixa permeabilidade a gases e degrada em temperaturas mais altas. É usada em anéis de vedação, membranas, tubos e mangueiras para transporte de hidrocarbonetos, correias transportadoras, revestimento de rolos e mangueiras de combustível (Bottega *et al*. 2016). A NBR é disponível comercialmente com vários teores de acrilonitrila sendo um dos principais critérios utilizados para seleção já que tem influência direta nas propriedades. A NBR de maior utilização comercial possui 33% de acrilonitrila em sua composição. As borrachas nitrílicas são polímeros amorfos, não cristalizáveis sob tração, e por isso necessitam de cargas de reforço para que suas propriedades mecânicas sejam melhoradas. Este processo é geralmente alcançado com a adição de negro de fumo e sílica. (Rocha *et al*., 2018)

De acordo com o relatório da *Data Bridge Market Research* (2024), o crescimento na demanda por produtos NBR é impulsionado pelas necessidades das indústrias automobilística e aeronáutica, além do aumento na procura por luvas NBR. Este documento destaca que o avanço tecnológico, juntamente com as inovações e o potencial ainda não explorado nos mercados emergentes, são fatores que podem gerar oportunidades rentáveis para a expansão do mercado.

O estudo feito pela *Exactitude Consulting* (2024) mostra uma estimativa do mercado global de borracha nitrílica (NBR) de 3.48 bilhões de dólares em 2029, com um crescimento anual composto (CAGR) de 5.90%. O documento também indica que as necessidades nos segmentos automobilístico e de transporte, além da aplicação em mangueiras e juntas no setor de petróleo e gás, devem aumentar a procura por NBR. O setor de NBR é marcado por forte competição, incluindo o aumento da produção, a introdução de novos produtos e operações de fusões e aquisições. Neste relatório são citadas as empresas ARLANXEO, Zeon, NITRIFLEX, SIBUR, PetroChina, Dinasol, Synthos AS, KUMHO, LG Chem, Versalis SpA, JSR e AirBoss da América.

Segundo o relatório da *Mordor Intelligence* (2024), o mercado global de NBR em 2024 é de 2.51 bilhões de dólares. Para 2029, o relatório projeta 3.41 bilhões de dólares com CAGR de 6,31%, sendo projetado maior crescimento na Asia. Este

relatório reporta que a expansão da indústria automotiva e os projetos de desenvolvimento industrial e de infraestrutura devem impulsionar o mercado. Além destes, os setores de energia renovável, dispositivos médicos e de saúde são mercados de oportunidades de crescimento. Como principais fabricantes, o relatório destaca KUMHO, LG Chem, Dynasol, Synthomer PLC e ENEOS.

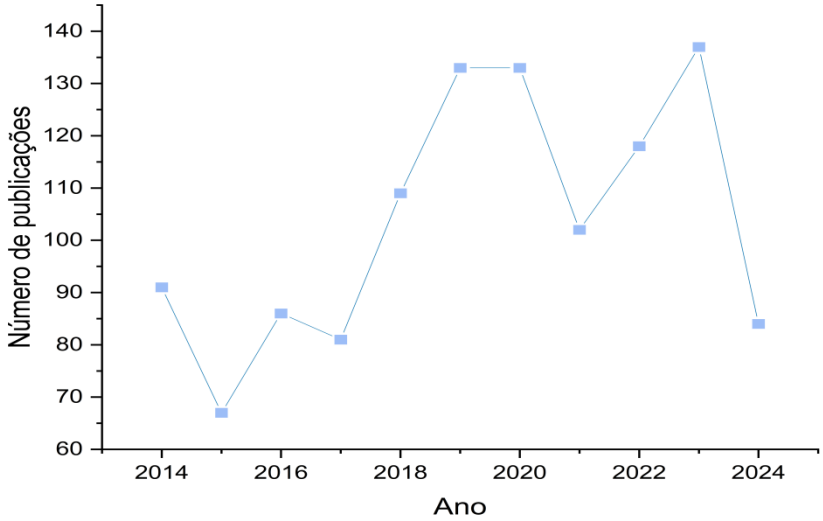
O mercado mundial de borracha NBR abrange mangueiras, cabos, correias, produtos moldados e extrudados, vedações e anéis de vedação, compostos de borracha, adesivos e selantes (*Exactitude Consulting*, 2024, *Mordor Intelligence* (2024). A categoria de vedações e anéis vedantes estão presentes em diversos componentes de automóveis, como motores, portas, baterias, sistemas de direção hidráulica, entre outros. No uso de bombas, cilindros, motores hidráulicos e similares, as vedações e anéis de vedação contribuem para prevenir o vazamento de líquidos ou gases. Segundo *Exactitude Consulting* (2024), espera-se que a crescente utilização de gás natural comprimido e veículos elétricos aumente a demanda por vedações e anéis vedantes, impulsionando a utilização da borracha NBR.

As correias de transmissão feitas de NBR são amplamente utilizadas nas indústrias de processamento de alimentos, automotiva, mineração e outras. Nos países em desenvolvimento, espera-se que o crescimento urbano, a automação dos processos produtivos e a industrialização impulsionem a demanda por este produto, incrementando o mercado de NBR. (*Exactitude Consulting*, 2024, *Mordor Intelligence* (2024).

Com relação aos trabalhos na academia, pesquisa feita na base de dados "*Web of Science*" em outubro de 2024 por meio da plataforma Capes acesso Cafe com as palavras chaves "NBR" ou "*Nitrile rubber*" aplicadas no título, para o período de 2014 a 2024, resultou no total de 1141 publicações. As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, o número de publicações para os últimos dez anos e a estratificação dessas publicações para as 25 principais Instituições que mais publicaram neste tempo conforme dados do *Web of Science*. Observa-se que existe aumento no número de publicações após 2018, mantendo-se constante nos últimos anos. Além disso, observa-se um destaque para a UERJ nesta área de atuação, com um total de 23 artigos publicados. Por sua vez, idêntica pesquisa feita na base de dados Scopus resultou em 798 publicações. As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, o número de publicações para os últimos dez anos e a estratificação dessas publicações

para as dez principais Instituições que mais publicaram, ficando a UERJ na oitava posição com 23 artigos publicados.

Figura 1. Publicações sobre NBR entre 2014 - 2024 (*Web of Science*)

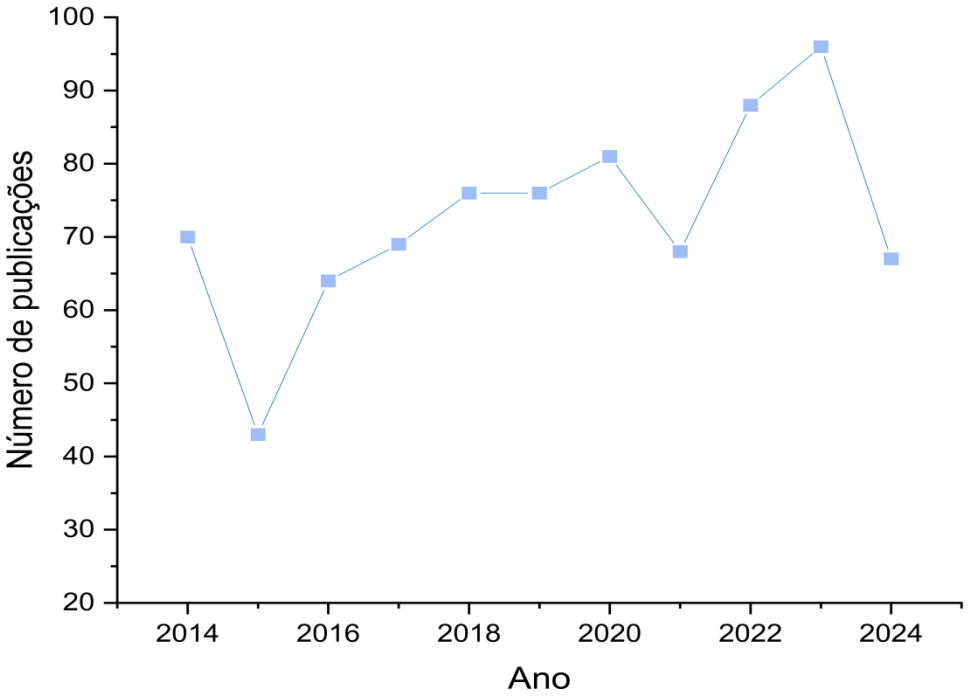


Fonte: O Autor, 2024 (dados da pesquisa *Web of Science)*

Figura 2. Vinte e cinco Universidades que mais publicaram sobre NBR entre 2014 - 2024 (Web of Science)

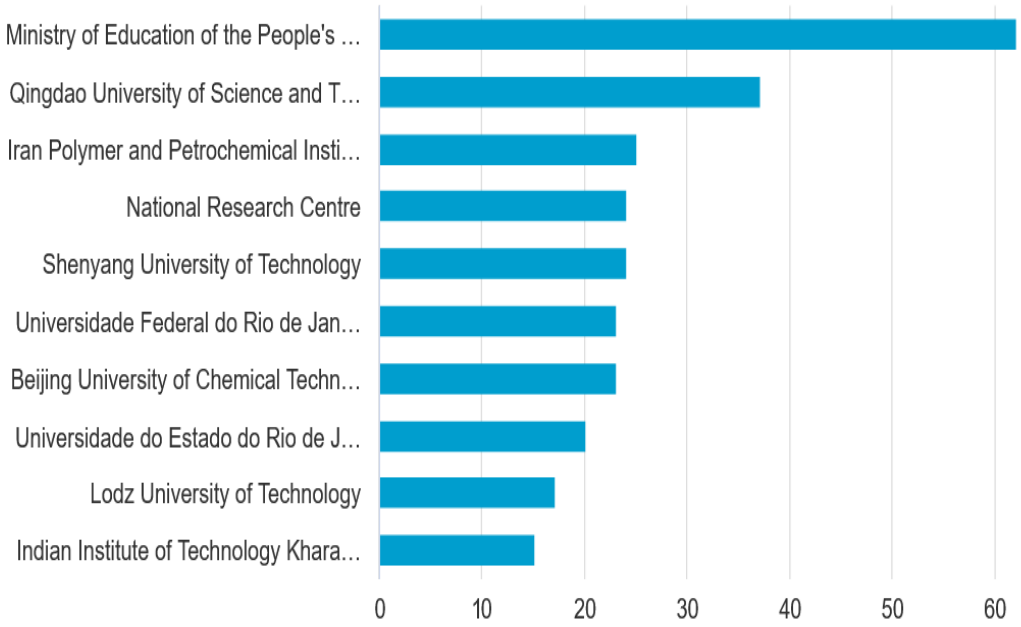
Fonte: *Web of Science*, 2024

Figura 3. Publicações sobre NBR entre 2014 - 2024 (Scopus)



Fonte: O Autor, 2024 (dados da pesquisa *Scopus)*

Figura 4. Dez Universidades que mais publicaram sobre NBR entre 2014 - 2024 (Scopus)



Fonte: Scopus, 2024.

Como um exemplo de artigo inovador recente sobre a NBR, Davies *et al*. (2020) descreveu um estudo experimental do desempenho do elemento de vedação de NBR em um submarino para águas profundas que opera em profundidades de até 6000 m.

Este é um trabalho que visou simular a aplicação em laboratório ao longo prazo. O objetivo principal foi o desenvolvimento da metodologia de ensaio, com especial destaque dada na pesquisa ao *compression set*, sendo construída uma master curva em função do tempo. Amostras foram imersas sob carga em água no laboratório por mais de 10 anos, e os resultados são comparados com aqueles de uma junta que passou 10 anos sob carga em serviço no submarino. Os resultados do estudo indicaram que as juntas de NBR exibiram bom desempenho em condições de alta pressão, simulando ambientes de águas profundas. Os testes de pressão mostraram que as juntas mantiveram sua integridade e não falharam sob as pressões extremas aplicadas nos experimentos. As inspeções visuais das juntas de borracha após o teste confirmaram que não havia sinais visíveis de danos ou falhas, reforçando ainda mais sua confiabilidade em aplicações em águas profundas. O estudo demonstrou que as juntas de NBR podem suportar as condições experimentadas em veículos de submersão profunda, sugerindo sua adequação para uso em tais ambientes.

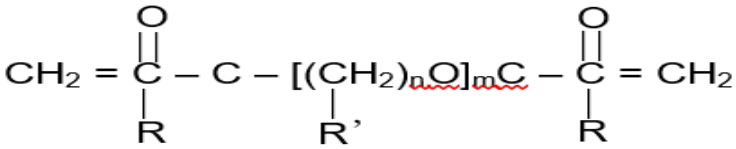
2.2.1 Borracha nitrílica pré-reticulada.

Pesquisa feita em outubro de 2024 na base *Scopus* com acesso concedido pela Comunidade Acadêmica Federada (CAFe) aplicando as palavras chaves no *TITLE, ABSTRACT, AND KEYWORD* "nitrile rubber" OR “NBR” e *ALL FIELDS* “*pre-crosslin**” *OR* “*precrosslin**” para o período de 2014 a 2024 resultou em somente seis artigos, sendo que todos abordaram a mistura da NBR com polímeros termoplásticos. Idêntica pesquisa feita no mesmo dia na base *Web of Science* resultou em somente dois artigos voltados a misturas com termoplásticos, que são misturas com PLA e PLA/PBAT gerados pelo nosso grupo de pesquisa (De Almeida *et al*. 2021, Fernandes *et al.* 2017).

Segundo as patentes US 4,404,326 *Precrosslinked nitrile rubber polymer blends with linear polymers da Goodrich Company* (1983) e *EP0028832A1 Precrosslinked nitrile rubber polymers and blends there of with linear polymers da Goodrich Company* (1980), a borracha nitrílica é obtida pela polimerização do butadieno com acrilonitrila na presença de um emulsificante, um catalisador e ativador de radicais livres, bem como um agente de transferência de cadeia. A reação pode

ser realizada em temperaturas de 0 a 80°C na ausência de oxigênio. Já a borracha nitrílica pré-reticulada pode ser produzida com a polimerização conduzida com a presença de um monômero que faça a reticulação, como por exemplo, o divinil benzeno. No entanto, estas patentes apresentaram a época como novidade a polimerização sendo conduzida com a adição de monômeros tipos “butadieno” e “acrilonitrila” contendo poliacrilatos de poliol interpolimerizados (com 2 a 6 grupos hidroxilas, sendo pelo menos dois deles esterificáveis). Preferencialmente os poliacrilatos de poliol preferidos incluem os alquileno e diacrilato de polialquileno glicol com a fórmula apresentada na Figura 5.

Figura 5. Estrutura poliacrilatos de poliol



Fonte: Patente US 4,404,326.

A quantidade de poliol-poliacrilato presente na polimerização deve ser tal que promova uma leve reticulação do polímero a ponto de melhorar a compressão, a taxa de extrusão e o die-swell na matriz, quando comparado ao polímero sem qualquer reticulação, e sem sacrificar as outras propriedades físicas e de processamento. Segundo as patentes, a interpolimerização refere-se ao processo de copolimerização de dois ou mais monômeros diferentes para formar um polímero. Durante a interpolimerização, os monômeros são combinados e polimerizados juntos, resultando em um polímero que contém unidades repetitivas de diferentes monômeros em sua estrutura.

Segundo Klingender (2008), borrachas nitrílicas pré-reticulas são terpolímeros com pequena quantidade de ligações cruzadas que reduz a “memória da resposta elástica” da borracha fazendo com que os compostos tenham menor encolhimento durante a calandragem e menor *die swell* (inchamento do extrusado). Além disso, durante a mistura de uma NBR reticulada com outros tipos não reticulados contribui para que a blenda tenha maior *“green strength”* (resistência do composto antes da cura) e menor DPC (Deformação Permanente por Compressão). Apesar das afirmações apresentadas por Klingender (2008) irem ao encontro das expectativas

deste estudo, nenhum artigo foi encontrado que confirme este desempenho. A Tabela 1 apresenta exemplos de borrachas NBR pré-reticuladas e os respectivos fabricantes.

Tabela 1. Exemplos de NBR pré-reticulada no mercado (outubro de 2024).

Fabricante	**Nome**	**ACN (%) (*)**	**Viscosidade Mooney(*)**	**Embalagem**
Nitriflex	N8	28-32	72-86	Fardo
Zeon	Zealloy® 1422ª	33	Não Informado	Pó (PVC)
Arlanxeo	Krynac® XL 3355	33	55	Fardo
	Krynac® XL 3375 VP	33	75	Fardo
Apcotex	Apcoflex® P3380 4C	25-32	75 – 90	Pó ($CaCO_3$)
	Apcoflex® P3880 4C	40	85	Pó ($CaCO_3$)
Synthomer plc OMNOVA Solutions Inc.	Chemigum P83	33	57	Pó (PVC)
	Chemigum P8BA	33	87	Pó (PVC)
	Chemigum P35	35	50	Pó ($CaCO_3$)
	Chemigum P86F	33	50	Pó ($CaCO_3$)
Dinasol	Paracril BJLT-HX	32	57	Fardo
	Paracril P32.50XL (Reticulação média)	33	50	Fardo
	Paracril P32.60XL (Reticulação média)	32	50	Fardo
	Paracril P33.55XL (Reticulação alta)	32,5	55	Fardo
	Paracril P33.80XL (Reticulação alta)	33	80	Fardo

Nota: (*) ACN: teor de acrilonitrila, Viscosidade Mooney MML @ (1+4) 100 °C

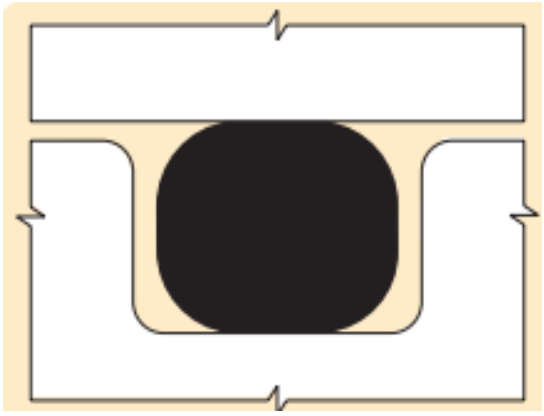
Fonte: O Autor, 2024.

2.3 O-Rings

São anéis em forma de toro, ou em forma de rosca, geralmente moldado a partir de compostos de borrachas, embora anéis podem ser feitos de PTFE e outros materiais termoplásticos, assim como metais, tanto ocos quanto sólidos. (Parker, 2018)

Quando um O-ring é instalado em uma cavidade que deverá ser vedada, ele é submetido à ação das pressões exercidas pela vizinhança e do fluido hidráulico, forçando-o a fluir de modo a preencher todo o espaço que deva ser vedado, originando uma região sem espaços livres. No entanto, se a pressão exercida sobre O-ring continuar aumentando poderá fazer com que ele extrude através do sulco. Além disso, quando a tensão exercida supera a resistência do material, este pode ser danificado resultando na ocorrência de vazamentos. (Parker, 2018) A Figura 6 mostra um desenho de um O-ring instalado.

Figura 6.O-ring instalado



Fonte: Adaptado do catálogo da Parker, 2018.

A seguir será apresentada as principais propriedades relacionadas ao bom desempenho dos O-rings e que estão em acordo com a proposta do estudo. Estas informações foram retiradas do *Handbbok* de O-Rings (Parker, 2018):

Dureza *Shore A*: Mede a resistência do material a penetração da ponteira de um durômetro sobre uma força definida. Elevada dureza indica maior resistência a acomodação do material e que a extrusão pode normalmente ser prevenida.

Força de compressão: É a força necessária para comprimir um O-ring na deformação necessária para manter uma superfície de contato de vedação adequada.

Resistência à tração: É quantidade de tensão necessária (MPa) para romper uma amostra de um determinado material elastomérico quando submetido a tensão.

Módulo: Refere-se a tensão a uma determinada deformação. Quanto maior o módulo de um composto, maior a resistência a deformação, e melhor a sua resistência à extrusão durante a instalação da peça.

Alongamento na ruptura: Essa propriedade determina principalmente a capacidade de alongamento que a peça pode sofrer durante a instalação.

Resistência ao rasgo: Quando for extremamente baixa, há um maior risco de cortar ou rasgar o O-ring durante a montagem, especialmente se ele precisar passar por portas, bordas afiadas ou rebarbas.

Deformação permanente ou *"compression set"***:** É geralmente determinada em testes de envelhecimento em ar, sendo relatada como a porcentagem de deflexão pela qual o elastômero não consegue se recuperar após um tempo fixo sob compressão e temperatura especificadas.

Resistencia ao fluido: O O-ring não pode ser afetado de modo a alterar suas características de funcionamento, ou a razoável expectativa da vida útil da vedação.

2.4 Pesquisa de O-rings com borracha nitrílica

A seguir será apresentado um resumo dos principais artigos encontrados na pesquisa feita em outubro de 2024 nas bases *Web of Science* e *Scopus* (plataforma Capes) com as palavras-chaves “O-ring*” AND (“*nitrile rubber*” OR NBR) aplicadas no título, para o período de 2014 a 2024, resultou em 9 e 11 documentos, respectivamente, sendo que um documento aparece listado em dois anos (2018 e 2017).

Li *et al*. (2024) estudaram o impacto da dureza na capacidade de vedação de composições de O-rings de NBR em condições de operação estática e dinâmica, associando ao modo de lubrificação. Este artigo aborda o desempenho da peça em uso, empregando a propriedade dureza das amostras estudadas como parâmetro. Nenhuma associação com a formulação é feita no artigo. Segundo os autores, os

resultados mostraram que com o aumento da dureza, a resistência à deformação do O-ring e a pressão de contato aumentam, o que leva a maior capacidade de vedação. Por outro lado, ocorreu um aumento na força de atrito, o que não é desejado. As composições de borracha de baixa dureza são mais propensas a sofrerem extrusão e apresentar concentradores de tensões, especialmente sob condições de alta pressão de selagem.

Wu *et al.* (2023) propuseram um modelo para estabelecer correlação entre estrutura interna (cadeia do polímero) com as propriedades macroscópicas visando avaliar a degradação de composições de O-rings. Para isso, foi utilizado o ensaio de tensão versus deformação em corpos de prova submetidos a imersão em hidrogênio. As previsões do modelo reproduziram os dados experimentais. Segundo os autores, projeções relativas ao tamanho da cadeia e a máxima tensão suportada também foram discutidas, indicando que o processo de degradação pode ser associado ao tamanho médio das cadeias da borracha.

Porter *et al.* (2022) investigaram a vida útil de O-rings de NBR em estoque voltados a aplicação aeroespacial. Este estudo não focou no desenvolvimento da formulação, sendo alvo somente a caracterização. O envelhecimento foi conduzido entre 40 °C e 85 °C por diferentes períodos de envelhecimento de até 50 semanas através da variação das propriedades originais ao longo do tempo. As propriedades mecânicas utilizadas na avaliação foram microdureza, resistência à tração, alongamento na ruptura e modulo a 50% de deformação. A perda de propriedades foi atribuída ao sistema de cura por enxofre, o aumento do teor de ligação cruzada com o envelhecimento e o alto teor de plastificante tipo éster na composição. Os resultados mostram que os O-rings não atenderão as especificações após 7 anos de vida útil devido à perda de elasticidade (elongação na ruptura < 200%). Ao final, os autores reportaram que a vida útil nominal de 15 anos para NBR usada em aplicações de vedação aeroespacial, conforme especificado pela SAE AS5316, precisa ser reconsiderada à luz dos resultados.

Zhang *et al*. (2019) estudaram a degradação de O-rings de HNBR (borracha nitrílica hidrogenada) a elevadas temperaturas por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), mudança na densidade de ligações cruzadas, propriedades de tensão e morfologia de fratura por microscopia eletrônica de varredura. A formulação usada em phr foi: HNBR: 100; ZnO: 5; Ácido esteárico: 1,52; Enxofre: 2,5; Negro de fumo: 50; Peroxido:10 e

Plastificante:18. Os autores não informaram o tipo de negro de fumo e de plastificante usado. Interessante a adição de dois agentes de vulcanização (peroxido e enxofre) e a ausência de aceleradores. As amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação de ar nas temperaturas de 70, 90 e 110 °C por 2, 4, 8, 16, 32, e 64 dias usando um dispositivo para medir a relaxação de tensão por compressão para uma deformação fixa de 20%. Os autores reportaram aumento na densidade de ligações cruzadas, que atribuíram ser resultante da competição entre reações de reticulação induzidas pela oxidação e de cisão de cadeias. A relaxação de tensão foi afetada pela temperatura, sendo mais pronunciada com o aumento da temperatura.

A degradação dos anéis de NBR expostos a óleo hidráulico e ar foi investigada por Lou *et al*. (2018) através de testes de envelhecimento acelerado. Mudanças nas estruturas químicas foram avaliadas por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (ATR-FTIR). Além disso, a degradação foi investigada por meio das mudanças nas propriedades mecânicas, densidade de ligação cruzada, variação de massa, e morfologia de fratura. Os resultados de ATR-FTIR indicam que houve perda de aditivos e reações de oxidação. O óleo hidráulico e a temperatura desempenharam um papel crítico nas mudanças químicas na superfície. As alterações na densidade de reticulação foram atribuídas à competição entre a reticulação e a quebra de cadeia. Os resultados mostraram que as alterações nas propriedades mecânicas estavam relacionadas às mudanças na densidade de ligações cruzadas e à formação de defeitos, como a formação de uma camada externa endurecida e quebradiça, vazios e aglomerados.

Liu *et al.* (2018) estudaram os comportamentos de degradação de longo prazo da exposição de O-rings de NBR ao ar sob compressão em três temperaturas de envelhecimento pelo teste acelerado por meio das técnicas de FTIR, perda de massa, propriedades mecânicas e morfologia da fratura por tração por microscopia eletrônica de varredura. Os autores citam os principais componentes da formulação dos O-rings, sendo eles NBR, óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, negro de fumo e aditivos. Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados em estufa de circulação de ar por até 64 dias a 70, 90 e 110 °C. Os autores reportaram que durante o processo de envelhecimento ocorreu aumento acentuado na perda de massa no início e depois permaneceu constante com o tempo de exposição à temperatura, indicando a migração de cargas. As amostras sofreram severa degradação, essa comprovação é

vista nos resultados de resistência à tração e alongamento na ruptura. Os resultados do FTIR mostraram a formação de grupos hidroxila e carboxila.

Lou *et al.* (2017) investigaram o comportamento e mecanismo de degradação dos O-rings de HNBR sob compressão e em estado livre em contato com óleo hidráulico, a diferentes temperaturas elevadas. Nas análises de FTIR, os autores observaram o surgimento de grupos hidroxilas nas amostras tanto sob compressão quanto em estado livre, e somente de grupos amida para as amostras do estado livre. Os resultados de densidade de ligação cruzada revelam que esta predominou mais do que a cisão da cadeia. As propriedades mecânicas das amostras comprimidas e em estado livre variaram significativamente com as mudanças físicas e químicas na estrutura da matriz sob ação conjunta de estresse, temperatura e óleo. Além disso, os resultados da morfologia de fratura indicam que a formação da camada externa endurecida e quebradiça, vazios e aglomerados podem ser atribuídos à diminuição das propriedades das amostras envelhecidas, especialmente para o estado livre.

Zeng *et al.* (2016) desenvolveram um protocolo para avaliação da degradação de O-ring de HNBR em um simulador de poço em laboratório. As condições de teste foram: temperatura de 140 °C, pressão total de 35 MPa, pressão parcial de CO_2 de 0,5 MPa e tempo de 168 horas. Como propriedades, foram escolhidas as obtidas no ensaio de tração e *compression set*. A diminuição das propriedades mecânicas foi atribuída à penetração do meio corrosivo e às ações químicas, que alteraram a estrutura das cadeias de borracha e enfraqueceram o reforço do negro de fumo.

Como pode ser visto, a maioria dos trabalhos visaram a metodologia de análise para prever o comportamento, principalmente a longo prazo e foco em aplicações reais. Observa-se também a grande importância nas propriedades sobre a relaxação de tensão, ensaios estes que serão aplicados neste estudo.

2.5 Normas ASTM desenvolvidas para o reômetro de processamento de borracha (*Rubber Process Analyzer*, RPA) e seus usos em pesquisa.

O reômetro oscilatório dinâmico conhecido como *Rubber Process Analyzer* (RPA, reômetro de processamento de borracha) permite medir as propriedades dinâmicas frente a uma deformação sinusoidal em borrachas puras e compostos de borracha no estado não curado e curado. Apesar de originalmente projetado para medições oscilatórias, a medição da relaxação de tensão também é amplamente realizada. Borracha e composições de borracha apresentam comportamento viscoelástico, o que faz com que a resposta do torque complexo (S*) seja observada fora de fase com a deformação aplicada. Esta resposta fora de fase é quantificada por um ângulo δ. O torque elástico S’ (em fase com a deformação aplicada) e o torque viscoso S" (90° fora de fase com a deformação aplicada) podem ser obtidos da resposta de torque complexo S* e o ângulo de fase δ. A partir destes, outras propriedades reológicas podem ser medidas, tais como: o módulo de cisalhamento elástico (ou de armazenamento, G', Equação 1), o módulo de cisalhamento viscoso (ou de perda, G”, Equação 2), o modulo de cisalhamento complexo (G*, Equação 3) e fator de amortecimento ou tangente delta (Tan δ, Equação 4)(Lipinska; Imiela, 2017; Rodrigues, 2016).

$$G' = \frac{S^* \cos \delta}{B\gamma} \qquad (Equação\ 1)$$

$$G' = \frac{S^* \operatorname{sen} \delta}{B\gamma} \qquad (Equação\ 2)$$

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \qquad (Equação\ 3)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \qquad (Equação\ 4)$$

Onde γ é ângulo de deformação aplicada, B é um fator de forma para cavidade de teste ($B = 2\pi R^3/3\alpha$, R é o raio da cavidade e α é o ângulo entre os dois blocos da cavidade).

Um dos objetivos desta dissertação é investigar o efeito da borracha pré-reticulada frente a processabilidade do composto com o uso do reômetro de processamento de borracha (RPA). Neste sentido, a busca foi por ensaios desenvolvidos e padronizados pela ASTM para serem aplicados neste projeto. Segundo Dick (2020), sete normas foram estabelecidas pelo subcomitê D11.12 (*Rubber and Rubber-like Materials – Processability Tests*) nos últimos 20 anos para estudos de borracha no RPA, sendo cinco de uso geral e duas especificas. São elas:

- D5289 - *Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters*.
- D6048 - *Standard Practice for Stress Relaxation Testing of Raw Rubber, Unvulcanized Rubber Compounds, and Thermoplastic Elastomers*.
- D6204 (Parte A, B e C) - *Standard Test Method for Rubber—Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers*.
- D6601 - *Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer*.
- D8059 - *Standard Test Method for Rubber Compounds—Measurement of Unvulcanized Dynamic Strain Softening (Payne Effect) Using Sealed Cavity Rotorless Shear Rheometers*
- D7050 - *Standard Practice for Rubber from Natural Sources—Sampling and Sorting Bales Based on Predicted Processing Properties*.
- D7605 - *Standard Test Method for Thermoplastic Elastomers—Measurement of Polymer Melt Rheological Properties and Congealed Dynamic Properties Using Rotorless Shear Rheometers*.

As normas ASTM D7050 e ASTM D7605 são aplicadas a ensaios em borrachas natural e elastômeros termoplásticos, respectivamente. Portanto, será dada ênfase nas demais normas.

A Tabela 2 apresenta as principais correlações entre as caracterizações reológicas no estado não curado com os objetivos deste projeto com base nas recomendações propostas por Dick (2020). Vale ressaltar que o RPA é um reômetro que mede propriedades reológicas e que apesar do potencial de correlações descritas por Dick (2020), estas devem ser apoiadas por outras análises.

Tabela 2. Normas ASTM e potencial de caracterizações e/ou associações

Normas ASTM	**Exemplos de respostas que podem ser inferidas com os dados reológicos com base do escopo do projeto.**
D6204-Parte A e D6048 (Relaxação de tensão)	**Estrutural** – fazer correlações da pré-reticulação como se fosse um "teor de gel". Requer que a análise seja feita na região de viscoelasticidade linear.
D8059	**Qualidade da Mistura –** Dispersão das cargas por Efeito Payne
D6204-Parte B e D6048 (Relaxação de tensão)	**Processabilidade –** Extrudabilidade: taxa de extrusão e estabilidade dimensional (die-swell) Calandragem: encolhimento e prevenção de bolhas Extrusão: preenchimento do molde e porosidade.

Fonte: o Autor, 2024.

Kumar *et al.* (2023) utilizaram a norma ASTM D8059 para estudar o efeito Payne em compostos não curados. O presente trabalho estudou a abordagem sustentável para nanocompósito de borracha natural à base de sílica funcionalizada usando o biopolímero de alginato de sódio. De acordo com a norma ASTM D8059, o composto não curado foi inicialmente testado a frequência de 0,1 Hz, temperatura de 70°C e uma deformação constante de 0,07% por 10 minutos. Em seguida, foi aplicado varredura de deformação espaçadas em escala logarítmica de 0,07% a 300% a frequência de 1,0 Hz e a temperatura de 70°C para avaliar o efeito Payne antes da reticulação dos nanocompósitos. Kumer et al. (2023) preparam as seguintes formulações: NR30 (NR: 100 phr e Sílica: 30 phr), NSI (NR: 100 phr, Sílica: 30 phr e Silano: 3 phr) e ModSi (NR: 100 phr, Sílica: 30 phr e NaAlg: 3 phr). Os compostos comuns em cada formulação eram óxido de zinco (3 phr), ácido esteárico (1 phr), 6PPD (1,5 phr), cera microcristalina (2 phr), enxofre (1,5 phr) e CBS (1,5 phr). Os resultados mostraram que o efeito Payne para a formulação ModSi foi menor em relação a NR30 e NSi. Sendo eles, 0,065, 0,0109 e 0,072, respectivamente. Segundo os autores, isto ocorreu pela estreita distribuição do tamanho de partícula que facilita

a dispersão homogênea com baixa tendência à aglomeração. A formação de intercamadas de NaAlg entre cargas auxilia na formação de interações interfaciais entre as cargas na matriz polimérica com tamanho mínimo de partícula. Logo, as propriedades avançadas dos nanocompósitos funcionalizados com alginato de sódio fornecem um baixo grau do efeito Payne. A formulação NR30 não possui nenhum agente de acoplamento, o que explica a alta quebra de carga. As propriedades avançadas dos nanocompósitos funcionalizados com alginato de sódio fornecem boas propriedades de cura, baixa taxa de floculação e baixo Effeito Mullins, resultando em propriedades dinâmicas superiores. O nanocompósito modificado com biopolímeros sustentáveis encontra uma solução para o efeito toxicológico dos silanos geralmente preferidos na formulação de produtos de polímeros. O presente trabalho tem implicações profundas para aplicações industriais em larga escala de nanocompósitos de elastômeros.

Gumede *et al.* (2022) estudaram a utilização do extrato bruto de bulbos da planta *Tulbaghia violacea Harv* para desvulcanização de uma mistura de borracha natural e borracha estireno-butadieno (sem carga) em meio de dióxido de carbono supercrítico. O extrato bruto de bulbos da planta *Tulbaghia violacea Harv* é um agente desvulcanizante potencial, não tóxico e disponível. A temperatura e a pressão foram mantidas em 120 °C e 8 MPa, respectivamente, enquanto a quantidade de extrato e o tempo de reação foram estudados. A desvulcanização foi realizada em autoclave e o gelo seco foi usado como meio de desvulcanização em seu estado supercrítico, atuando como um bom fluido melhorando a difusividade. Ainda segundo os autores, com base na otimização simultânea da quantidade de extrato e do tempo inicial de desvulcanização, a reatividade dos compostos organossulfurados tende a depender do tempo de reação e da temperatura. Ainda que os compostos organossulfurados no extrato bruto de bulbos da planta tenham um efeito significativo no vulcanizado, o efeito do calor por si só também causou a quebra de ligações químicas. O tratamento com o extrato bruto de bulbos da planta diminuiu a densidade de ligações cruzadas, enquanto aumentou tanto a fração solúvel e o percentual de desvulcanização para 45% e 75%, respectivamente, quando a desvulcanização foi realizada por 6 a 17 minutos. A norma ASTM D6204-Parte C foi utilizada para acompanhar o processo de desvulcanização de misturas das borrachas natural e estireno butadieno (SBR).

Barrera e Tardiff (2022) investigaram o efeito das cascas de ovo, como substituintes parcial e total do negro de fumo, em compostos de borracha natural para

aplicações automotivas de antivibração. O nível comparável de reforço foi alcançado com substituições baixas (de até 20%) do negro de fumo (N330) por cascas de ovo na formulação de referência. Pares de compostos formulados para dureza semelhante apresentaram propriedades mecânicas iguais, melhor desempenho de isolamento, com amortecimento e rigidez estática muito semelhantes, apesar da diferença na proporção de negro de fumo/cascas de ovo entre eles. Isoladamente, compostos feitos com 20 phr de cascas de ovo e 40 phr de negro de fumo tiveram um desempenho mecânico notável, melhor isolamento em altas frequências, enquanto mantinham amortecimento semelhante em baixa frequência e rigidez estática em comparação com o negro de fumo isoladamente. A incorporação de cascas de ovo também melhorou o processamento do composto, possibilitando a adição de uma maior quantidade à formulação, o que resultou em aumento da fração renovável no material e na diminuição da energia requerida para o processamento. A adição de cascas de ovo gerou compostos com menor torque mínimo (ML) e torque máximo (MH) do que os compostos feitos apenas com negro de fumo, mesmo para compostos com cargas totais mais altas (55 e 60 phr). Considerando a quantidade significativa de carga empregada em componentes de borracha automotiva, até mesmo uma pequena fração de substituição do negro de fumo resultaria em considerável benefício ambiental para a indústria. A norma ASTM D6204-Parte C foi utilizada para acompanhar o processo de vulcanização das misturas de borrachas natural contendo cascas de ovo.

McAfee e Talburt (2021) estudaram o uso de negro de fumo obtido por reciclagem de borracha em formulação de borracha SBR. Neste estudo foram utilizados negro de fumo de pirólise (CB recuperado), borracha de pneu moída (GTR) e elastômeros desvulcanizados/ regenerados por meios químicos e físicos. As formulações foram estabelecidas por meio de planejamento de experimento fatorial que avaliou o tipo de negro de fumo e o teor de negro de fumo (Tipo de RPM (material regenerado/reprocessado) e Nível de Carregamento de RPM (0 phr, 10 phr e 20 phr)). A caracterização foi feita aplicando as normas ASTM D6204, D6601 e D8059 (Efeito Payne) como também as propriedades mecânicas. Segundo os autores, o modulo elástico (G') a 0,1 Hz e 7% de deformação é frequentemente correlacionado a viscosidade Mooney e ao torque mínimo (ML), com a vantagem que neste método também é medido a razão entre o modulo de perda (G") e o módulo elástico (G'), ou seja, a tangente delta (G"/G'). Compostos de borracha que possuem baixos valores

de tangente delta no estado não curado geralmente apresentam problemas de processamento devido a ter mais memória. Neste sentido, os autores conseguiram identificar que as formulações de 20 phr com GTR tiveram os menores valores de tangente delta, tornando essas formulações mais difíceis de processar. Porém, ao analisar os resultados de todas as propriedades, em todos os casos os níveis de carga mais altos de vários dos RPMs deram resultados favoráveis.

Gumede *et al.* (2020) estudaram um meio de explorar o uso de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) em misturas de borrachas recicladas e borracha natural virgem (RR/NR), onde o componente predominante é a borracha reciclada (RR). A borracha reciclada é formada por produtos de borracha descartados, como pneus, vedações, O-rings, tubos e mangueiras. De modo geral, os pneus constituem a principal fonte de desperdício de borracha, fazendo com que a borracha natural (NR), borracha estireno-butadieno (SBR) e borracha de butadieno (BR) sejam as principais categorias de borrachas descartadas. Segundo os autores (Gumede *et al*., 2020), a parte inicial do estudo consistiu no desenvolvimento de um masterbatch de SWCNTs/NR, otimizando a quantidade de SWCNTs com intuito de melhorar as propriedades de tração da borracha natural virgem (NR). A parte final do estudo teve como objetivo comparar a influência dos SWCNTs, realizando uma comparação com misturas de borracha recuperada/borracha natural (RR/NR) que não continham SWCNTs. A formulação otimizada foi adotada como masterbatch de SWCNTs/NR (SMR20) e misturada com borracha recuperada (RR), utilizando-se incrementos de 10% a 50% de masterbatch de SWCNTs/NR. Os resultados observados pelos autores Gumede et al. (2020), demonstraram que, com a incorporação dos SWCNTs, houve uma redução no torque mínimo das misturas de RR/NR, ao passo que a taxa de cura apresentou um aumento. A resistência a ruptura e os módulos a 100%, 300% e 500% foram aumentados, porém o alongamento a ruptura sofreu uma leve diminuição. Ademais, observou-se que os SWCNTs promoveram um aumento significativo na dureza das misturas de RR/NR, com uma redução pouco expressiva na resiliência ao rebote. A norma ASTM D6204 foi aplicada para investigar o comportamento reológico de misturas de borracha natural/borracha reciclada com nanotubo de carbono.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

As principais matérias-primas empregadas no desenvolvimento desta dissertação estão relacionadas abaixo:

- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N615 (borracha não reticulada) procedência Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 33%, viscosidade Money MML1+4 (100ºC): 45, usada como recebida.
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N608 (borracha não reticulada), procedência Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 33%, viscosidade Money MML1+4 (100ºC): 80, usada como recebida.
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N8 (borracha pré-reticulada), procedência Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 30%, viscosidade Money MML1+4 (100ºC): 80, usada como recebida.
- Negro de fumo (NF), código N330, procedência da Cabot, densidade 1,7-1,9 g/cm^3.
- Ativadores: Óxido de Zinco (ZnO), Ácido Esteárico (AE), doados pela Teadit Indústria e Comercio LTDA, usados como recebidos.
- Acelerador: Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il (MBTS), Enxofre (S), Dissulfeto de Tetrametil Tiuram (TMTD), doados pela Teadit Indústria e Comercio LTDA, usados como recebidos.
- Antioxidante: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina-polimerizado (Banox H), doado pela Teadit Indústria e Comercio LTDA, usado como recebido.

3.2 Equipamentos

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

- Analisador de processamento de borracha Modelo RPA 2000, Alpha Technologies. (b)
- Analisador termogravimétrico - TA Instruments modelos - TGA Q50. (a)
- Durômetro Shore A - Parabor. (a)
- Espectrometro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – Perkin Elmer Spectrum One. (a)
- Estufa com ventilação forçada de ar - FANEM, modelo 320-SE. (b)
- Dinamômetro - 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 37toneladas. (b)
- Viscosímetro Mooney - Alpha Technologies, modelo MV2000. (b)

Onde:
(a) Universidade do Estado do Rio de Janeiro; e
(b) Nitriflex Indústria e Comércio AS.

3.3 Planejamento da parte experimental

Para a realização deste projeto foi utilizada como base a formulação para O-rings de NBR com dureza Shore A de 60 - 70, conforme apresentado na Tabela 3 (formulação fornecida pela Nitriflex).

O planejamento experimental consistiu em um único fator de estudo que é a quantidade de borracha pré-reticulada a ser adicionada a formulação da Tabela 3, em substituição a N608, já que esta possui similar teor de acrilonitrila e viscosidade

Mooney da N8. A Tabela 4 apresenta as formulações que foram produzidas, sendo feita adaptações de modo a ajustar as matérias-primas disponíveis. A codificação experimental usada foi XX/YY, sendo XX e YY as quantidades em phr das borrachas não reticulada e pré-reticulada, respectivamente. A análise dos dados foi feita por Análise Variância de um único Fator (ANOVA One-Way) através do software Statistica

Tabela 3. Formulação base de O-rings de NBR com dureza de Shore A de 60 – 70 (quantidade em phr, partes por cem de borracha)

Componente	**Observação**	**Quantidade em phr**
NBR Tipo 1	Borracha N615 (não reticulada) com 31 - 34% de acrilonitrila e viscosidade Mooney de 42 – 52	60
NBR Tipo 2	Borracha N 608 (não reticulada) com 31-34% de acrilonitrila e viscosidade Mooney de 75 – 85	40
DOA	Di-Octil-Adipato, plastificante	17
N330	Negro de fumo, carga de reforço	50
ZnO	Ativador	3
Ácido Esteárico	Ativador	0,5
Enxofre	Agente de cura	0,5
Antioxidante	2,2,4-Trimetil-1,2-dihidroquinolina, polimerizado, antioxidante	2,5
6PPD	N-(1,3-dimethylbutyl) – N'-phenyl-p-phenylenediamine, antioxidante	2,5
MBTS	2-Mercaptobenzothiazol, acelerador	0,9
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram, acelerador	2,5

Fonte: O Autor, 2024.

A Figura 7 apresenta o diagrama contendo as atividades experimentais, sendo as etapas 1°a 4° realizadas na Nitriflex e a 5° na UERJ, exceto o ensaio mecânico de compression set que foi feito na Nitriflex.

Tabela 4. Formulações de Estudo (Compostos) - phr

Componente	**40/0**	**30/10**	**20/20**	**10/30**	**0/40**
N615	60	60	60	60	60
N608	40	30	20	10	0
N8 (pré-reticulada)	0	10	20	30	40
Antioxidante	2	2	2	2	2
ZnO	5	5	5	5	5
Ácido Esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N330	45	45	45	45	45
Enxofre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBTS	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
TMTD	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Total	156,9	156,9	156,9	156,9	156,9

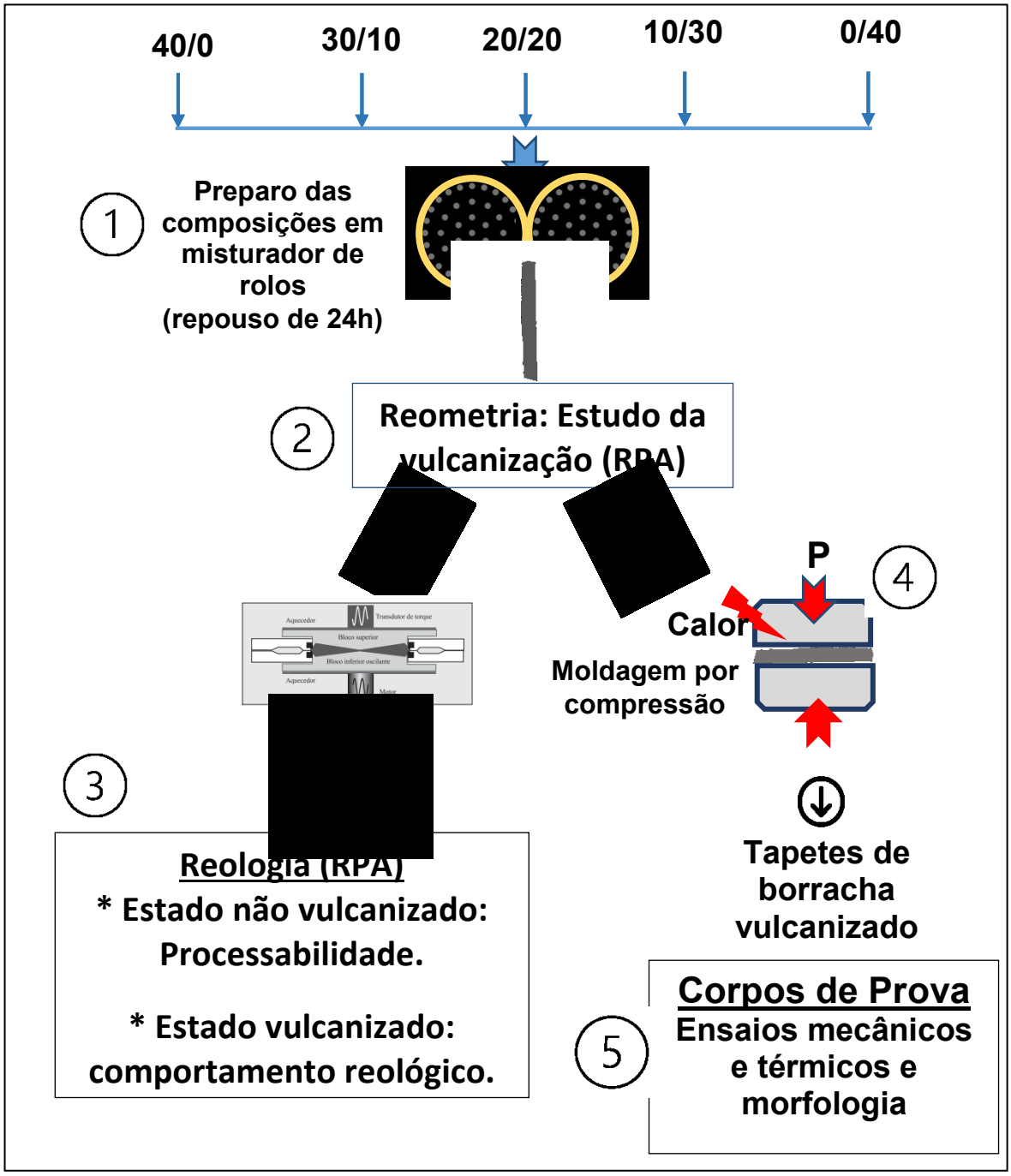
Fonte: O Autor, 2024.

Tabela 5. Formulações de estudo (Blendas) – phr

Componente	**40/0 (B)**	**30/10 (B)**	**20/20 (B)**	**10/30 (B)**	**0/40 (B)**
N615	60	60	60	60	60
N608	40	30	20	10	0
N8 (pré-reticulada)	0	10	20	30	40

Fonte: O Autor, 2024.

Figura 7. Diagrama do sequenciamento experimental



Fonte: O Autor, 2023.

3.4 Preparo das composições

As composições elastoméricas foram preparadas a temperatura de 50 ± 5°C em misturador aberto de rolos, com razão de fricção de 1:1,4 seguindo a ordem de adição e procedimento de corte conforme descrito na norma ASTM D-3187. Ao final do processo de mistura, as borrachas compostas foram armazenadas por 24 horas em sala com temperatura controlada em 23 ± 2 °C e com umidade não superior a 50%. Em seguida, tapetes (150x150x2 mm) e corpos de prova cilíndricos (28,6 x 12,5 mm) foram vulcanizados por moldagem por compressão nos tempos t_{90} e t_{90} + 10 min, respectivamente, em prensa hidráulica com pressão de 180 kgf/cm² e temperatura de 160 °C.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com amostras de aproximadamente 10mg, submetidas à varredura de temperatura de 50 até 800ºC em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20ºC min^{-1}.

3.5.2. 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 com célula de carga de 20 kN e velocidade de aproximação dos pratos de 12 mm min^{-1}. Os corpos de prova utilizados são cilíndricos com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 12,5 mm de espessura. Este ensaio é feito em duplicata.

3.5.3 Densidade de ligações cruzadas – Método do Inchamento

A densidade de ligações cruzadas é determinada com base no inchamento no equilíbrio com solventes orgânicos. Para isso, três corpos de prova (20 mm x 20 mm x 2 mm) de cada formulação são pesados no ar e na acetona para calcular suas massas e densidades. Em seguida, os corpos de prova são imersos em acetona em recipientes vedados e protegidos da luz até que o equilíbrio do meio seja alcançado. Por meio do volume de borracha presente na rede inchada (Equação 5), é possível determinar a quantidade de ligações cruzadas no elastômero com base na equação desenvolvida por Flory-Rehner (Flory, 1953) (Equação 6).

$$V_r = \frac{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right)}{\left\{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right) + \left[\frac{(M_2 - M_3)}{\rho_1}\right]\right\}} \qquad (Eq.5)$$

Onde: V_r = fração de volume da borracha no equilíbrio; 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 na amostra; ρ_1 = Densidade do solvente; ρ_2 = Densidade da amostra; ρ_c = Densidade da carga.

$$\mu = \frac{-\ln(1 - v_r) + v_r + \alpha . v_r^2}{\left[V_0\left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2}\right)\right]} \qquad (Eq.6)$$

Onde: μ = densidade de ligações cruzadas, V_0 = Volume molar do solvente (73,40 $mL.mol^{-1}$), e α = Parâmetro de interação entre o elastômero e o solvente (0,345 para acetona/NBR). (Oliveira *et al*. 2010)

3.5.4. Deformação permanente por compressão (DPC)

Os testes de deformação permanente por compressão (DPC), ou *compression set*, foram realizados segundo a norma ASTM D395-B. Este teste tem como objetivo medir a capacidade de um composto de borracha em recuperar a dimensão original após a ação prolongada de uma carga de compressão em determinada temperatura. Os corpos de prova utilizados são cilíndricos com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 12,5 mm de espessura. O tempo e a temperatura de permanência na estufa são, respectivamente, 22 horas e 100 °C. O cálculo do DPC é feito usando a Equação 7:

$$DPC\ (\%) = \frac{t0 - tf}{t0 - 9{,}5} \qquad (Eq.7)$$

Onde: t0 é a espessura inicial e tf é a espessura final do corpo de prova medida 30 minutos após ser retirado da estufa.

3.5.5. Dureza Shore A

A dureza é determinada conforme a norma ASTM D2240 utilizando o durômetro *Shore* A, marca Parabor. Os corpos de prova são acondicionados por 24h, em sala com temperatura e umidade controladas. Para cada corpo de prova são feitas dez medições em locais diferentes. Esse teste é feito em 5 corpos de prova com espessura aproximadamente de 6 mm.

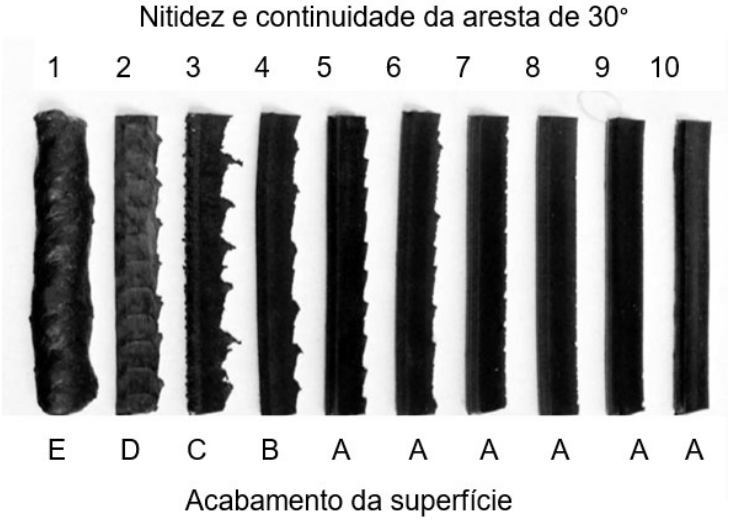
3.5.6 Espectroscopia no infravermelho de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

As análises de espectroscopia no infravermelho são realizadas no modo Reflectância Total Atenuada (ATR), no espectrofotômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, na faixa de radiação infravermelha entre 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}.

3.5.7 Extrudabilidade de compostos não vulcanizados

Ensaio feito pelo Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros somente para as amostras 40/0, 20/20 e 0/40. A determinação da extrudabilidade de compostos não vulcanizados foi feita com matriz *Garvey* baseado na norma ASTM D2230. Este método permite uma comparação subjetiva da extrusão de compostos de borracha em função do acabamento, ou seja, que reproduza fielmente os contornos da matriz de extrusão. Os resultados foram reportados pela escala da aparência do extrudado conforme sistema B, que consiste na combinação de um número e uma letra do alfabeto que é usada para classificar as extrusões. O número que varia de 1 (ruim) a 10 (excelente) classifica a nitidez e continuidade da aresta de 30°. Já a letra que varia de A (excelente) até E (ruim) classifica o acabamento da superfície. A Figura 6 apresenta o critério de classificação da Norma ASTM D2230.

Figura 8. Classificações de aparência por sistema de classificação B conforme norma ASTM D2230.



Fonte: ASTM D2230, adaptado pelo Autor, 2024.

Para realização da extrudabilidade, os compostos foram laminados em um misturador aberto com temperatura dos rolos em 50 °C e razão de fricção de 1:1.

Foram confeccionadas tiras com medidas aproximadas de 1,5 cm de largura e 0,3 cm de espessura, as quais foram utilizadas para alimentar a extrusora. Os compostos foram extrudados em uma extrusora mona rosca *Haake* com Ø 20 mm, L/D=25, matriz *Garvey* com perfil de temperatura de 80 °C (zona 1), 90 °C (zona 2) e 100 °C (matriz) e velocidade de 100 rpm.

3.5.8 Reometria - Parâmetros de cura

Os parâmetros de vulcanização de cada composição foram obtidos utilizando o Analisador de Processamento de Borracha (*Rubber Process Analyzer*) RPA 2000, *Alpha Technology*. O método utilizado é baseado na norma ASTM D5289, usando a temperatura de 160 ºC, arco de 1º e tempo de 30 minutos. A partir das curvas de torque *versus* tempo determina-se o torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de indução da vulcanização (t_{s1}), tempo de vulcanização a 90% de cura (t_{90}) e o índice de velocidade de cura (CRI).

3.5.9 Reometria Capilar – ASTM D5099 – Método A

Ensaio feito pelo Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros somente para as amostras 40/0, 20/20 e 0/40. O ensaio foi feito em reômetro capilar utilizando como base a norma ASTM D5099 - método A (reômetro capilar tipo pistão). O comprimento e o diâmetro do capilar são, respectivamente, 22,5 mm e 1,5 mm. A temperatura de teste foi 90°C e as taxas de cisalhamento aparente foram 500, 1000, 1500 e 2000 s^{-1}. Os resultados são expressos em viscosidade em função da taxa de cisalhamento real. Após realização da reometria capilar, os corpos de provas foram retirados e imediatamente realizada a medição de suas larguras, com auxílio de um paquímetro. Também foram realizadas medidas das larguras após 3 min (1000 s^{-1}) ou 6 min (2000 s^{-1}) e 24 horas (1000 e 2000 s^{-1}) com auxílio de estereomicroscópio, onde foram registradas imagens. O inchamento do extrusado (*die swell*, DS) foi calculado

com base na Equação 8, onde Dext e Dc são, respectivamente, os diâmetros do extrusado e do capilar.

$$DS\ (\%) = \frac{D_{ext}}{D_c} * 100 \qquad (Eq.8)$$

3.5.10 Reologia – ASTM D6204 – Parte A e B – Estado não curado

O ensaio descrito na norma ASTM D6204 Partes A e B é aplicável a caracterização de borrachas cruas e de compostos de borracha no estado não curado e visa determinar propriedades viscoelásticas de modo a fazer correlações estruturais da borracha e do comportamento frente ao processamento. Esta análise foi feita no analisador RPA 2000 usando o seguinte protocolo de análise:

- Pré-acondicionamento: 0,5 Hz, 2,8% de deformação, 100 °C, 5 minutos (relaxar tensões residuais)
- Parte A: temperatura de 100 °C, 7% deformação, varredura de frequência de 0,1; 2,0 e 20,0 Hz.
- Parte B: temperatura de 100 °C, 100, 200 e 500% de deformação e frequências de 0,1 e 1 Hz.

3.5.11 Reologia – Relaxação de tensão por cisalhamento – ASTM D6048- estado não vulcanizado

O estudo do comportamento reológico frente a relaxação de tensão por cisalhamento é feito no analisador de processamento de borracha RPA 2000. As análises foram feitas de acordo com o seguinte protocolo:

- Acondicionamento por 60 segundos. Deformar 50%; Frequência 0 Hz, Temperatura: 100 °C; medir a tensão por 2 minutos (coleta do torque a cada 2 segundos).

Os dados de torque (S) versus tempo (t) são ajustados pelo modelo apresentado na Equação 9.

$$\frac{S(t)}{S_0} = \frac{S\infty}{S_0} + \sum_{i=1}^{3} A_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \qquad (Eq.9)$$

Onde: as constantes A_i representam as parcelas de relaxação de tensão que ocorrem associadas aos tempos de relaxação τ_i.

3.5.12 Reologia – Varredura de deformação e Efeito Payne – Estado não curado

O estudo do comportamento reológico frente a varredura é feito no RPA 2000 usando como base a norma ASTM D8059. As análises foram conduzidas de acordo com o seguinte protocolo:

- Acondicionamento: Deformar 0,07%; Frequência 0,1 Hz, Temperatura: 100 °C por 5 minutos.
- 1ª varredura de deformação: Temperatura: 100 ºC; Frequência: 0,5 Hz; e Deformação de 0,07, 0,35, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 70, 100%.
- 2ª varredura de deformação: Temperatura: 100 ºC; Frequência: 0.5 Hz; e Deformação de 0,07, 0,35, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 70, 100%.

3.5.13 Reologia – Varredura de deformação e Efeito Payne – Estado curado

O estudo do comportamento reológico frente a varredura de deformação no estado curado é feito no analisador de processamento de borracha RPA 2000 com base na norma ASTM D6601. As análises foram feitas de acordo com o seguinte protocolo:

- Vulcanização da amostra: Frequência: 0 Hz; Ângulo: 0°; Temperatura: 160°C; Tempo: t_{90} da formulação.
- 1ª varredura de deformação: Temperatura: 100ºC; Frequência: 1 Hz; e Deformação de 0,07, 0,35, 0,7, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 70, 80, 100%.

- 2ª varredura de deformação: Temperatura: 100ºC; Frequência: 1 Hz; e Deformação de 0,07, 0,35, 0,7, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 70, 80, 100%

3.5.14 Relaxação de tensão por compressão

Os testes de relaxação de tensão por compressão foram realizados na máquina universal de ensaios EMIC DL2000. Os corpos de prova utilizados são cilíndricos com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 12,5 mm de espessura. Os ensaios foram conduzidos com os seguintes parâmetros:

- Acondicionamento: Deformar o corpo de prova até 30% com a taxa de 12 mm min^{-1}, voltar ao estado de deformação inicial.
- Deformar o corpo de prova até 30% com a taxa de 12 mm min^{-1} e monitorar a tensão por 60 minutos.

Os dados de tensão (σ) versus tempo (t) são ajustados pelo modelo de decaimento de terceira ordem apresentado na Equação 10.

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{\sigma\infty}{\sigma_0} + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \qquad (Eq.10)$$

Onde: as constantes A_1, A_2, A_3 representam as parcelas de relaxação de tensão que ocorrem, respectivamente, associadas aos tempos de relaxação τ_1, τ_2 e τ_3. Esta análise foi feita em duplicata.

3.5.15 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento segundo ASTM D-624 foi realizado na máquina universal de ensaios EMIC DL2000, com célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 500 $mm.min^{-1}$. Esta análise foi feita com cinco corpos de prova.

3.5.16 Tensão versus deformação

O ensaio de tensão *versus* deformação foi realizado na máquina universal de ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 500 $mm.min^{-1}$ segundo a ASTM D-412. Os corpos de prova foram cortados no modelo C sendo a espessura com espessímetro. A partir da curva tensão *versus* deformação são determinadas as seguintes propriedades: resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, tensão na deformação de 100%. Esta análise foi feita com cinco corpos de prova.

3.5.17 Viscosidade Mooney

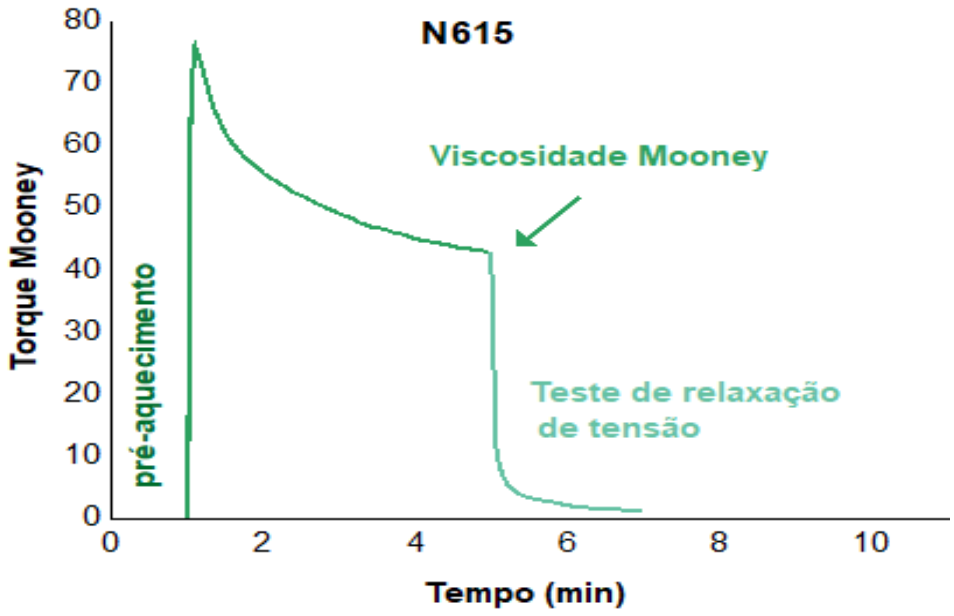
Nesta dissertação, a viscosidade Mooney e a relaxação de tensão Mooney das borrachas puras, das misturas de borrachas puras e das composições no estado não-vulcanizados foram medidas no viscosímetro Mooney MV 2000 – Alpha Technologies conforme norma ASTM D-1646 – Parte A e B. Segundo a norma, a viscosidade Mooney pode ser definida como sendo a resistência oferecida para manter constante o movimento giratório do rotor serrilhado envolto pela amostra de elastômero puro ou uma composição não vulcanizada sob condições especificadas. A relaxação de tensão Mooney é uma combinação da resposta elástica e viscosa. Uma taxa de relaxação lenta indica um predomínio do componente elástico, enquanto uma taxa rápida mostra o predomínio do componente viscoso. A taxa de relaxação da tensão pode ser correlacionada com as características estruturais da borracha, como distribuição de peso molecular, entrelaçamento, ramificação da cadeia e teor de gel. Ainda segunda a norma ASTM D-1646, a viscosidade Mooney e a relaxação de tensão não são afetadas da mesma maneira por fatores tais como peso molecular e constituintes não-borrachosos, portanto, ambos os testes são importantes e se complementam.

Os parâmetros utilizados na determinação da viscosidade Mooney foram: tempo de pré-acondicionamento de 1 minuto, rotação de 0,21 rad s^{-1} (2 rpm), tempo de ensaio após a partida do rotor de 4 minutos, temperatura de 100 °C e rotor tipo grande (L). Os resultados são expressos na unidade UM MML 1+4@100°C. 1 minuto de pré-aquecimento e 4 minutos de teste realizado na temperatura de 100 °C. A relaxação de tensão Mooney foi medida ao final da medição da viscosidade, parando o rotor imediatamente aos 4 minutos e medindo o decaimento do torque por 2 minutos. Como exemplo, a Figura 7 mostra o gráfico de torque *versus* tempo do teste de viscosidade Mooney seguido por um teste de relaxação de tensão da borracha N615 usada nesta dissertação. A análise da relaxação de tensão Mooney consiste em ajustar o modelo descrito pela lei das potencias, conforme mostra a Equação 11.

$$M = kt^{a} \qquad (Eq.11)$$

Onde M é o torque, *a* é taxa da relaxação de tensão, K é um valor constante referente ao valor do torque Mooney após o tempo de 1 segundo da parada do rotor e t é o tempo de relaxação. Além desses parâmetros, também é fornecido o valor da área abaixo da curva de relaxação de tensão.

Figura 9. Gráfico torque Mooney versus tempo para a borracha N615



Fonte: O Autor, 2024.

3.6 Análise dos Dados

As análises estatísticas foram feitas com o auxílio do Software Statistica 8. Além dos parâmetros estatísticos comumente aplicados em análises de dados tais como, o efeito do tipo de borracha será investigado por meio da análise de variância aplicada a um único fator (*One-way ANOVA*) e por comparação da projeção da média pelo método da “Média de Quadrados Mínimos” (*Least Square Means*). Em todas as análises é utilizado o grau de confiança de 95%.

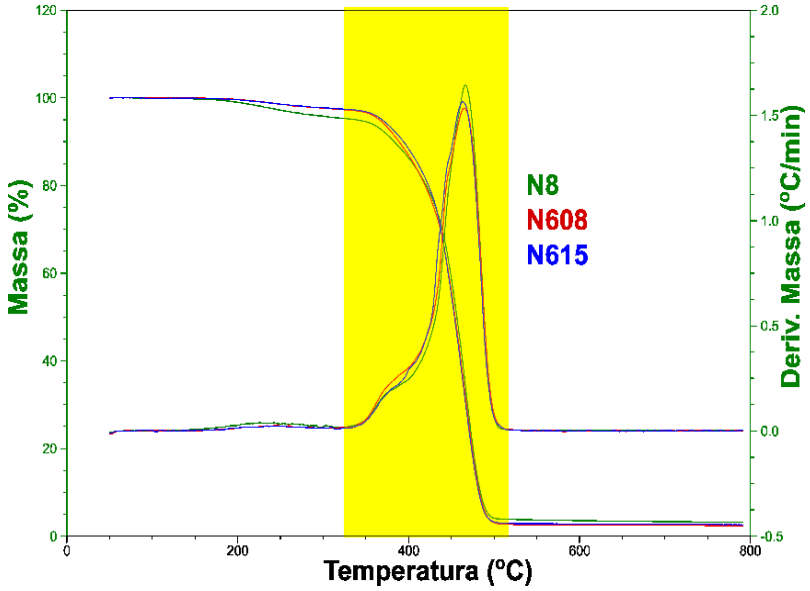
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Borrachas Cruas

4.1.1 TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica quantitativa que caracteriza mudanças físicas e químicas de materiais com a temperatura, controlando sua mudança de massa. Durante o processo, a massa da amostra é monitorada enquanto a temperatura é elevada, podendo chegar até 1600ºC (depende do equipamento) sob um fluxo gasoso estável ou variável (Saadatkha *et al.*, 2020). A análise termogravimétrica é usada para caracterizar a estabilidade térmica de materiais poliméricos (Archodoulaki *et al*, 2022). A Figura 10 mostra as curvas de TGA das borrachas cruas N615, N608 e N8. A comparação da temperatura de taxa máxima de degradação (Tmax), as perdas de massa em regiões de temperatura e o resíduo a 600 °C estão apresentados na Tabela 6.

Figura 10. Perda de massa e derivada da perda de massa em função da temperatura das borrachas cruas N615, N608 e N8



Fonte: O Autor, 2024.

Tabela 6. Temperaturas de degradação, porcentagem de perdas de massa e resíduos das borrachas cruas N615, N608 e N8.

Borracha	Tmáx (°C)	Perda de massa (%)		
		50 - 325°C	325 - 600°C	Resíduo a 600°C
N615	463	2,5	94,7	2,8
N608	465	2,7	94,8	2,5
N8	466	4,6	91,8	3,6

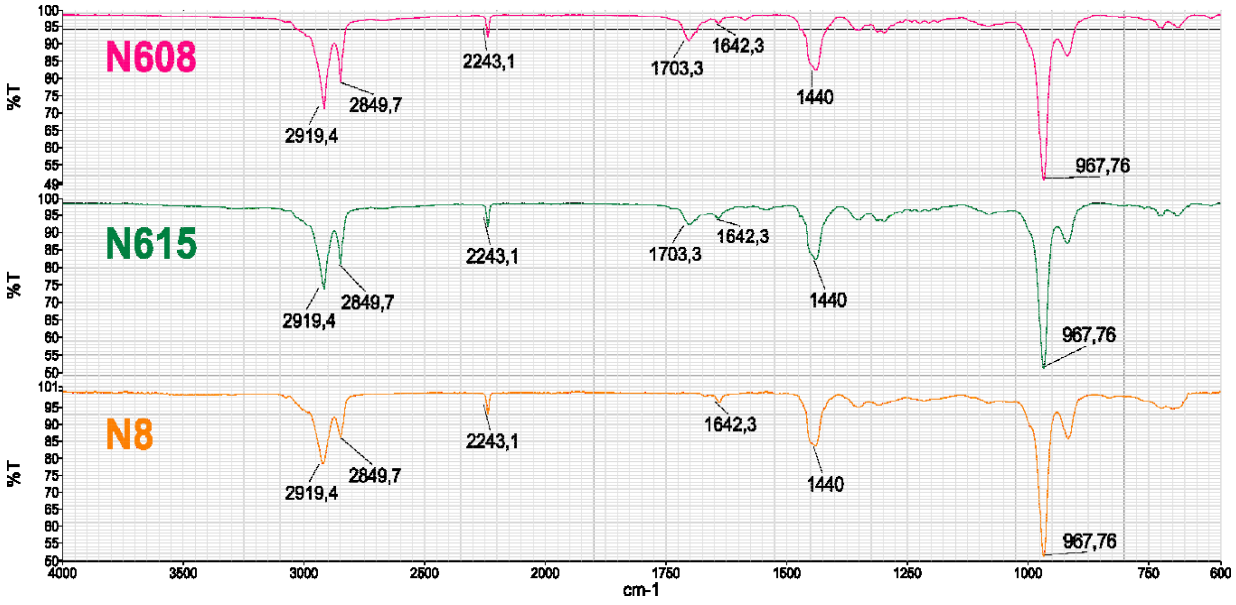
Fonte: O Autor, 2024.

Como esperado, as curvas de degradação das borrachas N615, N608 e N8 praticamente se sobrepõe na região do evento de degradação da NBR (região assinalada em amarelo na Figura 10), evidenciando que a pré-reticulação existente na N8 não alterou o seu comportamento de degradação. A principal diferença observada da N8 em relação às demais borrachas é a maior perda de massa em temperaturas inferiores a 325 °C, que pode ser atribuída à presença de maiores teores de resíduos dos aditivos da polimerização ou maior teor de antioxidante.

4.1.2 FTIR- ATR

A realização do FTIR- ATR das borrachas cruas teve como finalidade avaliar se é possível ver a reticulação da N8 pela presença do divinilbenzeno em relação as borrachas N608 e N615. Ao analisar os espectros apresentados na Figura 8, nota-se poucas diferenças entre as borrachas. As bandas de absorção foram praticamente iguais, sendo a única diferença observada a ausência da banda em 1703 cm^{-1} para a borracha N8. As bandas em 2919, 2849 e 1440cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento e as vibrações de deformação do grupo -CH_2. As borrachas possuem bandas em 2243 cm^{-1}, que é atribuída ao grupo nitrila -C≡N, e em 967 cm^{-1}, que é uma absorbância característica do butadieno 1,4-CH=CH (Liu *et al.*, 2020). As bandas 1703 cm^{-1} e 1642 cm^{-1} são atribuídas a grupos carbonilas -C=O e espécies insaturadas -C=C, respectivamente (Zhao; Yang; Lervolino; Barbera, 2013). Estas bandas podem ser oriundas de sabão proveniente da polimerização em emulsão. A não identificação de bandas referente ao divinilbenzeno pode ser atribuída a quantidade presente na N8 ser inferior a detecção por FTIR-ATR.

Figura 11. FTIR-ATR das borrachas cruas N615, N608 e N8

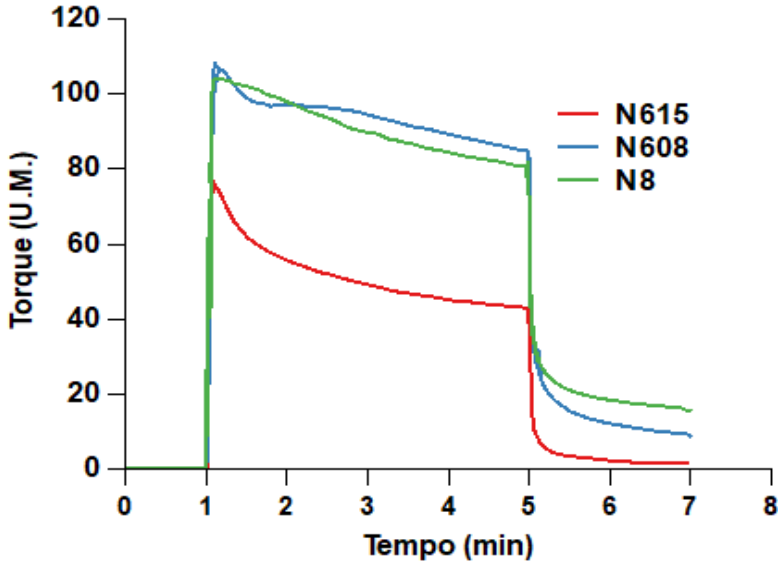


Fonte: O Autor, 2024.

4.1.3 *Viscosidade Mooney*

A viscosidade Mooney é uma propriedade largamente usada no controle de qualidade da polimerização de borrachas e é um indicador do processamento industrial de compostos de borracha (He *et al.*, 2021, Zheng *et al.*, 2017). Essa propriedade empregada na seleção de borrachas é normalmente associada a massa molar média do polímero (Dick; Pawlowski, 2023). A Figura 9 apresenta a comparação das curvas de torque Mooney *versus* tempo para as borrachas cruas N615, N608 e N8.

Figura 12. Torque Mooney *versus* tempo para as borrachas cruas N615, N608 e N8



Fonte: O Autor, 2024.

As propriedades obtidas referentes a viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney estão apresentadas na Tabela 7. A unidade Mooney é definida como sendo o torque requerido para girar o rotor a 2 rpm em uma temperatura fixa.

Tabela 7. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney para as borrachas cruas N615, N608 e N8

Propriedades	N-615	N-608	N-8
Ensaio de viscosidade Mooney			
Viscosidade inicial (*green strength*), Mooney ML(1)@100°C	77	108	108
Viscosidade Mooney ML (1+4)@100°C (Especificação)	43 (42 – 52)	82 (75 – 85)	85 (72 – 86)
Ensaio de relaxação de tensão Mooney			
Área	401	1632	2532
k (UM, após 1 segundo do rotor ser parado)	23	48	49
a (Taxa de relaxação, $UM.s^{-1}$)	-0,54	-0,34	-0,22
R^2	0,999	0,999	0,998

Fonte: O Autor, 2024.

Segundo Mamauod *et al*. (2018), a queda do torque durante os quatro minutos de rotação do rotor ocorre devido ao fato das borrachas apresentarem comportamento tixotrópico. Observa-se na Tabela 6 que as borrachas N608 e N8 apresentam maiores valores de viscosidade inicial e viscosidade Mooney do que a borracha N615, o que está em acordo com os dados do fabricante.

A análise dos dados de relaxação de tensão Mooney mostra que, entre as três borrachas, a N8 é a que apresenta a maior área abaixo da curva e o menor ângulo (Tabela 7), o que caracteriza um maior comportamento elástico atribuído a reticulação presente na N8.

4.2 Caracterização reológica das blendas de NBR e composições NBR/Negro de fumo no estado não vulcanizado

4.2.1 Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney

A Tabela 8 apresenta as propriedades obtidas no ensaio de viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney das blendas 40-0(B), 30-10(B), 20-20(B), 10-30(B) e 0-40(B). Já as propriedades dos compostos NBR/Negro de fumo 40-0, 30-10, 20-20, 10-30 e 0-40 estão na Tabela 9.

Tabela 8. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney das blendas 40-0(B), 30-10(B), 20-20(B), 10-30(B) e 0-40(B).

Propriedades	40-0 (B)	30-10 (B)	20-20 (B)	10-30 (B)	0-40 (B)
Ensaio viscosidade Mooney					
Viscosidade inicial ML (1) @100°C	90	89	91	86	85
Viscosidade Mooney ML(1+4)@100°C	54	54	54	53	53
Ensaio relaxação de tensão Mooney					
Área	676	642	672	690	704
k (UM, após 1 segundo do rotor ser parado)	31	30	31	30	32
a (taxa de relaxação, $UM.s^{-1}$)	-0,47	-0,47	-0,47	-0,45	-0,47
R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,994

Fonte: O Autor, 2024.

Tabela 9. Viscosidade Mooney e relaxação de tensão Mooney dos compostos 40-0, 30-10, 20-20, 10-30 e 0-40

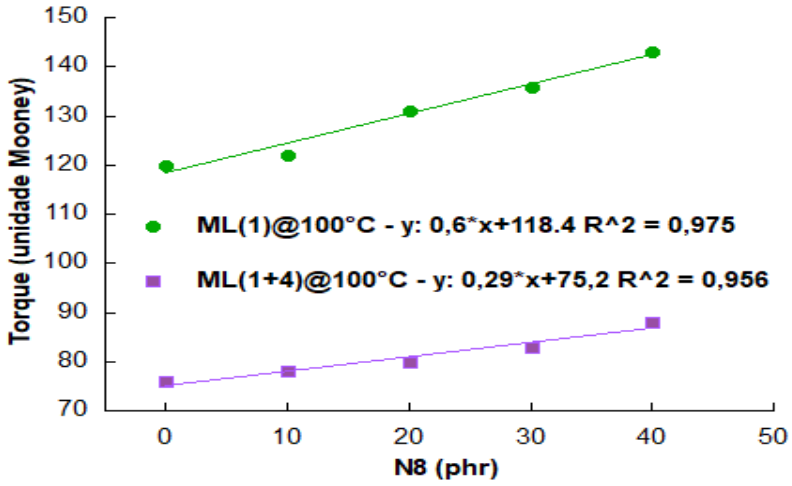
Propriedades	40-0	30-10	20-20	10-30	0-40
Ensaio viscosidade Mooney					
Viscosidade inicial ML (1) @100°C	120	122	131	136	143
Viscosidade MooneyML(1+4)@100°C	76	78	80	83	88
Ensaio relaxação de tensão Mooney					
Área	786	827	961	1155	1431
k (UM, após 1 segundo do rotor ser parado)	35	32	34	40	42
a (taxa de relaxação, $UM.s^{-1}$)	-0,46	-0,43	-0,40	-0,39	-0,34
R^2	0,995	0,999	0,998	0,990	0,990

Fonte: O Autor, 2024.

Como esperado, a viscosidade inicial e a Mooney dos compostos de NBR/Negro de fumo são superiores aos valores das blendas de NBR. A contribuição do negro de fumo para o aumento da viscosidade Mooney já foi reportada na literatura. Por exemplo, Winarto *et al.* (2023) mostraram que a viscosidade Mooney dos compostos de borracha natural (NR) aumentaram em função dos teores de negro de fumo N330 e N220, com maior efeito observado para o tipo N220. Para fins de comparação, o tamanho de partícula, agregado e a área de superfície do N330 são respectivamente, 31 ± 13 nm, 86 ± 44nm e 80 m^2g^{-1}, enquanto o tipo N220 possui os valores de 21 ± 9 nm, 65 ± 30 nm e 117 m^2g^{-1}, respectivamente (Roland, 2016). Apesar de demandar maior energia para processamento, o aumento das viscosidades dos compostos de NBR/Negro de fumo com a adição da N8 pode ser favorável nas etapas de conformação posteriores ao preparo dos compostos. Por exemplo, a viscosidade Mooney inicial pode ser correlacionada ao *green strength* (resistência antes da vulcanização), que é associada a resistência do composto de borracha à deformação durante o processamento (Mamaoud *et al.,* 2018). Segundo Dick e Pawlowski (2023), compostos de borracha com elevado *green strength* são mais resistentes ao colapso que pode ocorrer na fabricação de mangueiras por extrusão (Dick; Pawlowski, 2023, Mamaoud *et al.*, 2018).

Em relação ao efeito das borrachas N608 e N8 nas blendas e nos compostos, observa-se um aumento nas viscosidades com o aumento do teor de N8 somente para as composições com negro de fumo (Tabelas 8 e 9 e Figura 12). Este resultado é interessante já que sugere que a reticulação presente na borracha N8 pode afetar a dispersão, interação e/ou a formação da rede de carga do negro de fumo.

Figura 13. Relação entre as Viscosidades inicial ML (1) @100°C e Mooney ML (1+4) @100°C com a participação de N8 nos compostos de NBR/Negro de fumo



Fonte: O Autor, 2024.

Durante a etapa de preparo dos compostos, os aglomerados de negro de fumo são uniformemente distribuídos e a borracha é incorporada nos espaços vazios. Em seguida, os aglomerados de negro de fumo são divididos em agregados distintos. Normalmente, nas concentrações de negro de fumo a partir de 10 a 20% em volume, esses agregados dispersos têm algum contato entre si, mesmo quando bem distribuídos. Essas interações dão origem a uma rede de carga, que é caracterizado como Efeito Payne, que tem impacto na viscosidade e nos módulos complexo e elástico dos compostos. Além disso, o negro de fumo afeta a viscosidade e os módulos complexo e elástico dos compostos pelo efeito hidrodinâmico que ele causa, ou seja, como o negro de fumo é um sólido rígido, ele não sofre deformação, logo as moléculas de borrachas que estão ao seu redor se deformam mais do que seria necessário para suprir a não deformação do negro de fumo. Existe também a interação do negro de fumo com a borracha, que restringe o movimento das cadeias, resultando em um aumento na viscosidade (De Sarkar *et al.* 2022, Karrabi; Mohmmadian-Gezaz, 2010, Winarto *et al.*, 2023). Deste modo, considerando que a quantidade de negro de fumo é a mesma (45 phr) para todas as composições, e partindo da hipótese de que deve ser mais difícil incorporar cargas em borrachas reticuladas, pode-se supor que o aumento das viscosidades com o aumento da N8 ocorreu não pela maior interação desta borracha com negro de fumo, mas provavelmente pela restrição de dispersão que a reticulação da N8 impõe, resultando em uma maior rede de carga, hipótese

essa a ser confirmada pela análise do Efeito Payne. Vale ressaltar que essa hipótese foi levantada considerando que a taxa de cisalhamento aplicada durante os quatro minutos é baixa (varia de 0,6 a 1,6 s^{-1} em função da posição do rotor (Dick; Pawlowski, 2023) e, portanto, a rede de carga não seria totalmente destruída durante o teste.

Em relação ao comportamento de relaxação de tensão Mooney, um material com comportamento elástico perfeito não apresenta queda de tensão imediatamente após a parada do rotor, enquanto um material perfeitamente viscoso desenvolve tensão zero instantaneamente. Isso ocorre porque a energia de deformação é armazenada no material no primeiro caso e dissipada no segundo (Malac, 2011). A inclinação ou taxa de relaxação (a) obtida na reta log-log de torque Mooney em função do tempo é uma medida da elasticidade do material, e quanto mais próximo esse valor estiver de zero, maior será o comportamento elástico do material no estado não curado. Já o valor de k representa o torque em 1 segundo após o rotor parar e a diferença deste valor para a viscosidade Mooney fornece uma indicação da “relaxação instantânea”, ou seja, o componente viscoso (Malac, 2011; Ehabe *et al*, 2009). Segundo a norma ASTM D1646, uma taxa de relaxação lenta indica um maior componente elástico na resposta geral, enquanto uma rápida taxa indica um maior componente viscoso.

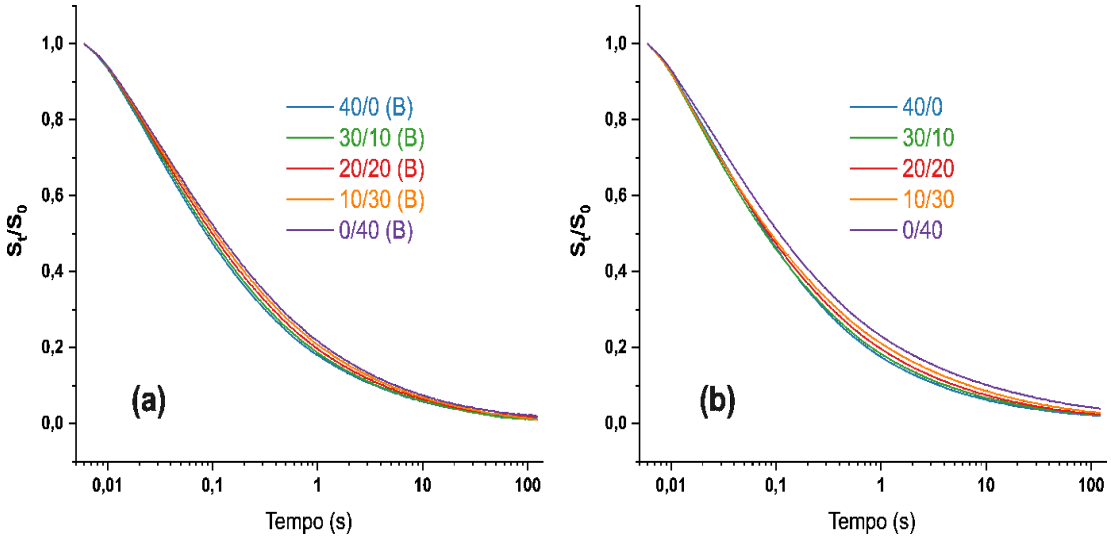
A comparação dos dados da Tabela 8 mostra que não há diferença na taxa de relaxação entre as blendas de NBR, ou seja, há somente um pequeno aumento na área quando se compara as amostras 40-0 e 0-40. Porém, para os compostos NBR/Negro de fumo (Tabela 9), observa-se que as taxas de relaxação se aproximam mais de zero à medida que a participação de N8 aumenta, como também há um aumento nos valores das áreas. Essas mudanças observadas indicam que o comportamento elástico dos compostos aumenta com a participação da N8. Esse resultado pode ser atribuído a reticulação presente nesta borracha e a probabilidade do aumento da rede de negro de fumo e/ou a interação negro de fumo com a borracha com o aumento do N8, já citado anteriormente. Indrajati e Setyorini (2019) citam em seu artigo que a taxa de relaxação da tensão sofre efeito da interação negro de fumo e borracha. Segundo os autores, as partículas de negro de fumo interagem com as cadeias de moléculas de borracha através de forças físicas fracas, como van der Waals. Essas interações dificultará a mobilidade das cadeias da borracha, diminuindo assim a taxa de relaxação. No presente estudo, não é possível inferir que o fato da borracha N8 ser reticulada irá auxiliar em um aumento da interação física entre a

borracha e o negro de fumo, portanto, a hipótese mais provável para explicar a taxa mais lenta de relaxação no ensaio Mooney é a rede de carga.

4.2.2. Reologia – Relaxação de tensão por cisalhamento – ASTM D6048

A Figura 14 apresenta as curvas de relaxação de tensão normalizada das blendas de NBR e composições de NBR/Negro de fumo na deformação de 50%. Observa-se a mesma tendência de menor redução da tensão com o tempo à medida que a quantidade N8 aumenta na composição, tanto para as blendas de NBR, quanto para as composições de NBR/Negro de fumo. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de decaimento exponencial para terceira ordem (Equação 5), gerando as Equações de 12 a 16 para as blendas de NBR e Equações 17 a 21 para as composições de NBR/Negro de fumo.

Figura 14. Curvas de relaxação de tensão normalizada a deformação de 50% das (a) blendas de NBR e (b) composições de NBR/Negro de fumo



Fonte: O Autor, 2024.

$$40/0\,(B):\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}02 + 0{,}55\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}40}\right) + 0{,}14\exp\left(\frac{-t}{7{,}0}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.12)$$

$$30/10\,(B):\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}02 + 0{,}54\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}45}\right) + 0{,}14\exp\left(\frac{-t}{8{,}3}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.13)$$

$$20/20\,(B):\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}03 + 0{,}53\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}45}\right) + 0{,}14\exp\left(\frac{-t}{7{,}7}\right)\ (R2{:}0{,}999) \qquad (Eq.14)$$

$$10/30\,(B):\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}02 + 0{,}52\exp\left(\frac{-t}{0{,}05}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}51}\right) + 0{,}15\exp\left(\frac{-t}{9{,}2}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.15)$$

$$0/40\,(B):\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}03 + 0{,}50\exp\left(\frac{-t}{0{,}05}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}49}\right) + 0{,}15\exp\left(\frac{-t}{8{,}2}\right)\ (R2{:}0{,}999) \qquad (Eq.16)$$

$$40/0:\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}03 + 0{,}56\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}38}\right) + 013\exp\left(\frac{-t}{6{,}9}\right)(R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.17)$$

$$30/10:\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}03 + 0{,}56\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}33\exp\left(\frac{-t}{0{,}38}\right) + 0{,}13\exp\left(\frac{-t}{7{,}3}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.18)$$

$$20/20:\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}04 + 0{,}54\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}32\exp\left(\frac{-t}{0{,}42}\right) + 0{,}14\exp\left(\frac{-t}{8{,}4}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.19)$$

$$10/30:\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}04 + 0{,}53\exp\left(\frac{-t}{0{,}04}\right) + 0{,}31\exp\left(\frac{-t}{0{,}43}\right) + 0{,}14\exp\left(\frac{-t}{9{,}2}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.20)$$

$$0/40:\ \frac{S(t)}{S_0} = 0{,}05 + 0{,}51\exp\left(\frac{-t}{0{,}05}\right) + 0{,}30\exp\left(\frac{-t}{0{,}50}\right) + 0{,}14\exp\left(\frac{-t}{10{,}7}\right)\ (R2{:}0{,}998) \qquad (Eq.21)$$

Segundo a norma ASTM D6048, materiais poliméricos exibem comportamento viscoelástico quando sujeitos a uma deformação, ou seja, eles podem reter parcialmente a energia recuperável (parcela elástica) da tensão, mas também dissipam energia mesmo com a deformação mantida (parcela viscosa). Esse comportamento pode ser estudado pelo ensaio de relaxação de tensão. Quando a borracha ou o composto de borracha é abruptamente deformado, ele tenderá a se comportar como um sólido porque no momento da deformação as cadeias do polímero não têm tempo hábil para se rearranjar de forma rápida o suficiente para começar a dissipar a energia de tensão. No entanto, com o passar do tempo, a borracha começa a relaxar para um estado de menor energia, ou seja, as cadeias começam a se orientar para uma distribuição de equilíbrio, com cadeias mais longas se reorientando nos tempos maiores. Deste modo, quando a relaxação de tensão é mais rápida, há o

predomínio do componente viscoso em relação ao elástico. Relaxação de tensão mais rápida pode ser caracterizada por maiores valores de A_i e menores valores dos tempos de relaxação τ_i.

Para as blendas de NBR (Equações 12-16), observa-se uma sutil tendência de redução da parcela A_1 e aumento no tempo de relaxação τ_2 com o aumento da quantidade de N8 nas composições. Para as composições de NBR/Negro de fumo (Equações 17-21), observa-se uma sutil tendência de redução das parcelas A_1 e A_2 e aumentos nos tempos de relaxação τ_2 e τ_3 com o aumento da quantidade de N8. Neste caso, vale ressaltar que a maior diferença observada foi no tempo de relaxação τ_3 (de 7 a 11 segundos), que é atribuído a reorientação das cadeias mais longas. Deste modo, verifica-se que a borracha N8 está contribuindo para o aumento do comportamento elástico das blendas de NBR e das composições de NBR/Negro de fumo. Além disso, os resultados sugerem que a presença do negro de fumo acentuou o comportamento elástico, quando comparado as blendas de NBR. Este resultado corrobora o comportamento observado no ensaio de relaxação Mooney somente para as composições de NBR/Negro de fumo.

Soltani e Abbasi (2005) compararam a relaxação de tensão a 70% de deformação de compostos de borracha butadieno-estireno (SBR) contendo diferentes tipos de negro de fumo. Os autores reportaram que além das alterações de configuração de segmentos de moléculas, o mecanismo de relaxação dos compostos de borracha com carga inclui a “separação” e “união” das cadeias da borracha com a carga (interação carga-borracha), como também entre carga-carga. Segundo os autores, compostos contendo negro de fumo com maior tamanho de partícula ou de menor estrutura apresentaram tempos de relaxação menores. Karrabi e Mohammadian-Gezaz (2010) reportaram maiores tempos de relaxação em função do aumento da quantidade de negro de fumo, como também da área superficial específica do negro de fumo em composições de SBR no ensaio de relaxação de tensão a 14% de deformação.

Segundo Gao *et al*. (2015), que estudaram a relaxação de tensão da borracha NR sem carga na deformação de 40%, o tempo de relaxação é um parâmetro usado para caracterizar o movimento e a estrutura molecular. Em seu estudo, Gao et al. (2015) observaram uma redução no tempo de relaxação com a redução da massa molar da borracha natural, que foi atribuído ao fato da menor massa molar reduzir o entrelaçamento molecular e, portanto, facilitar a movimentação das cadeias.

Du *et al*. (2021) compararam a relaxação de tensão de duas composições contendo 30 phr (parede lateral) e 70 phr (tira do aro) para pneus. Segundo os autores, a formulação com 30 phr apresentou uma relaxação de tensão mais rápida devido ao menor teor de negro de fumo, o que levou a uma menor limitação na movimentação das cadeias da borracha. Além disso, os autores avaliaram o efeito da deformação aplicada no ensaio (20, 40 e 70 %) e reportaram que quanto maior for a deformação, menor é o tempo de relaxação. Apesar de não apresentarem nenhuma justificativa para este comportamento, é sabido que à medida que a deformação aumenta há a quebra da rede de carga, que é o Efeito Payne (Schawab *et al.*, 2016, Fröhlich *et al.*, 2005).

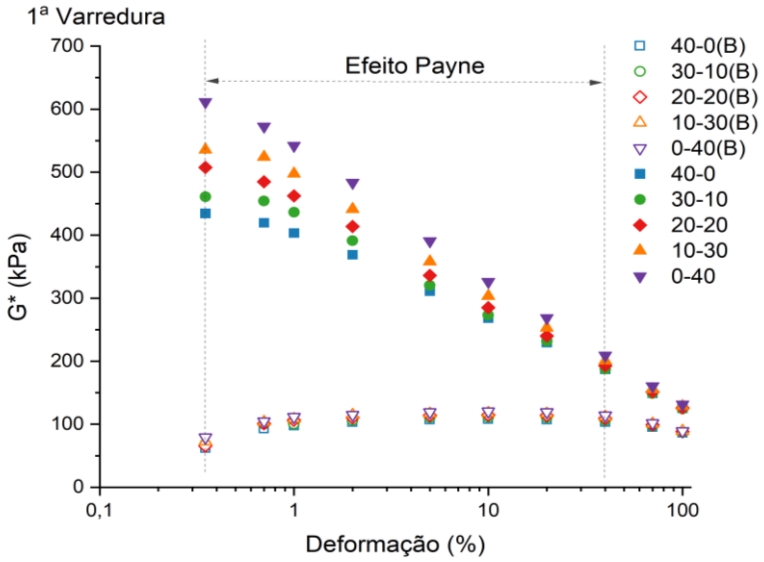
Deste modo, partindo do princípio de que a deformação usada neste estudo (50%) é elevada para que a rede de negro de fumo se mantenha intacta, e considerando a similaridade de comportamento entre as composições com e sem negro de fumo, pode se inferir que as reticulações presente nas cadeias da N8 estejam segurando a movimentação das demais cadeias, retardando a movimentação e fazendo com que o comportamento elástico seja mais pronunciado. Vale ressaltar que para avaliar o efeito da rede de carga, suposição feita no ensaio de relaxação Mooney, o ideal seria que o ensaio de relaxação realizado no RPA tivesse sido a uma deformação de aproximadamente 7%, de modo a garantir que a rede de carga ainda estivesse intacta, conforme será discutido no Efeito Payne no estado não curado.

4.2.3 Efeito Payne no estado não curado

Ensaios dinâmicos são frequentemente usados na caracterização do comportamento viscoelásticos de materiais de borracha. Nesta análise é possível identificar uma resposta viscoelástica linear e não-linear sob cisalhamento oscilatório, respectivamente, em baixa (SAOS) e alta (LAOS) amplitudes de deformação. Entretanto, compostos de borracha com carga de reforço, como o negro de fumo, já apresentam comportamento viscoelástico não linear em SAOS, o que não acontece com as borrachas puras. Um exemplo é a redução do módulo de cisalhamento com o aumento da deformação, conhecido como Efeito Payne. Esta propriedade está relacionada à destruição da rede de carga formada pelas interações carga-carga na matriz polimérica, que é um dos fatores-chave do reforço (Schawab *et al*., 2016,

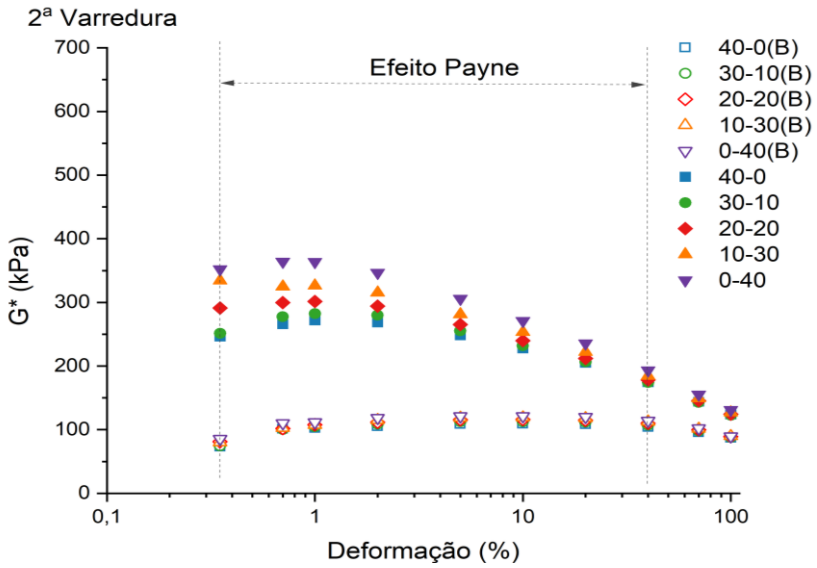
Fröhlich; Niedermeier; Lugisland, 2005). Em recente trabalho, Warasitthinon *et al*. (2019) questionaram se o efeito Payne é principalmente causado pela quebra da rede de carga-carga ou pela dinâmica das cadeias da borracha na interface com as partículas de negro de fumo (interação carga e borracha). De acordo com os autores, foi possível obter evidências claras através da análise conjunta de reologia e espalhamento de raios X a baixos ângulos de que o principal fator do efeito Payne é a quebra da rede de carga induzida pelo aumento da deformação. As Figuras 12 e 13 apresentam as curvas do módulo complexo (G*) para a primeira e segunda varredura de deformação, respectivamente, das blendas de NBR e compostos de NBR/Negro de fumo.

Figura 15. Primeira varredura de deformação das blendas de NBR e compostos não curados de NBR/Negro de fumo



Fonte: O Autor, 2024.

Figura 16. Segunda varredura de deformação das blendas de NBR e compostos não curados de NBR/Negro de fumo

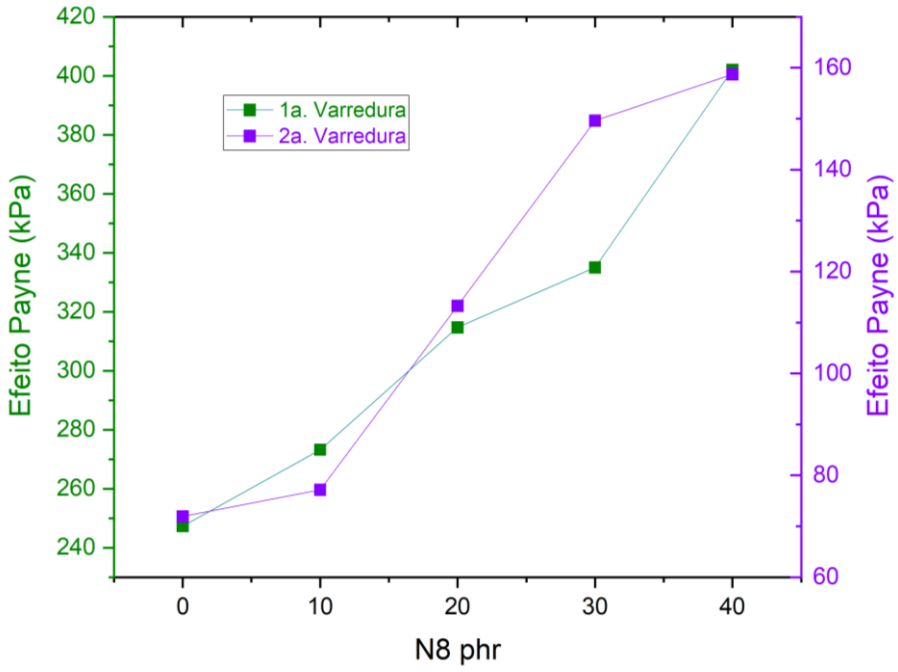


Fonte: O Autor, 2024.

As curvas das blendas de NBR (Figuras 15 e 16) apresentam o comportamento típico linear do G* até a região de 40% de deformação, o que indica que a composição das blendas não interferiu no comportamento do G*. Por outro lado, os compostos de NBR/Negro de fumo apresentam um decréscimo de G* em função do aumento da deformação, sendo o Efeito Payne calculado para o intervalo de deformação de 0,35 a 40%, visto que nesta região o comportamento de G* das blendas de borrachas é independente da deformação (Figuras 15 e 16). A variação do Efeito Payne ($\Delta G^* = G^*_{0,35} - G^*_{40}$) para a primeira e segunda varreduras de deformação em função da quantidade de N8 em phr está ilustrada na Figura 17. Os resultados mostram que a rede de carga no estado não curado é afetada pela deformação, já que menores valores de efeito Payne foram obtidos na segunda varredura. Isto ocorre porque a deformação de 100% é suficientemente alta para que haja a quebra da rede de carga, porém ao final da primeira varredura a amostra volta a posição inicial (zero de deformação), sendo a rede de carga refeita, porém em menor intensidade (Schawab *et al*., 2016, Fröhlich; Niedermeier; Lugisland, 2005). Além disso, fica evidente na Figura 17 que o existe o aumento do Efeito Payne com o aumento da participação da N8 nas duas varreduras, o que comprova a hipótese levantada na discussão da viscosidade e relaxação Mooney, ou seja, a presença da N8 está afetando a formação da rede de carga. A hipótese de uma rede de carga diferenciada com o aumento da quantidade

de N8 pode também resultar em um maior efeito hidrodinâmico, o que pode ser evidenciado em aumento nos valores do G* em baixas deformações, como visto nas Figuras 15 e 16. Por exemplo, o valor do G* na deformação de 1% diminui na seguinte ordem: 0-40 > 10-30 > 20-20 > 30-10 > 40-0 nas duas varreduras de deformação. A correlação observada neste estudo entre o efeito Payne e a relaxação de tensão está em acordo com o trabalho de Du et al. (2021), que compararam a relaxação de tensão e o Efeito Payne de compostos para pneu nas posições aro (maior teor de negro de fumo, código R) e parede lateral (menor teor de negro de fumo, código S). Os autores observaram uma diminuição na taxa de relaxação e um efeito Payne maior para R, enquanto um aumento na taxa de relaxação e menor efeito Payne para S.

Figura 17. Efeito Payne em função da quantidade de N8 nas composições de NBR com negro de fumo



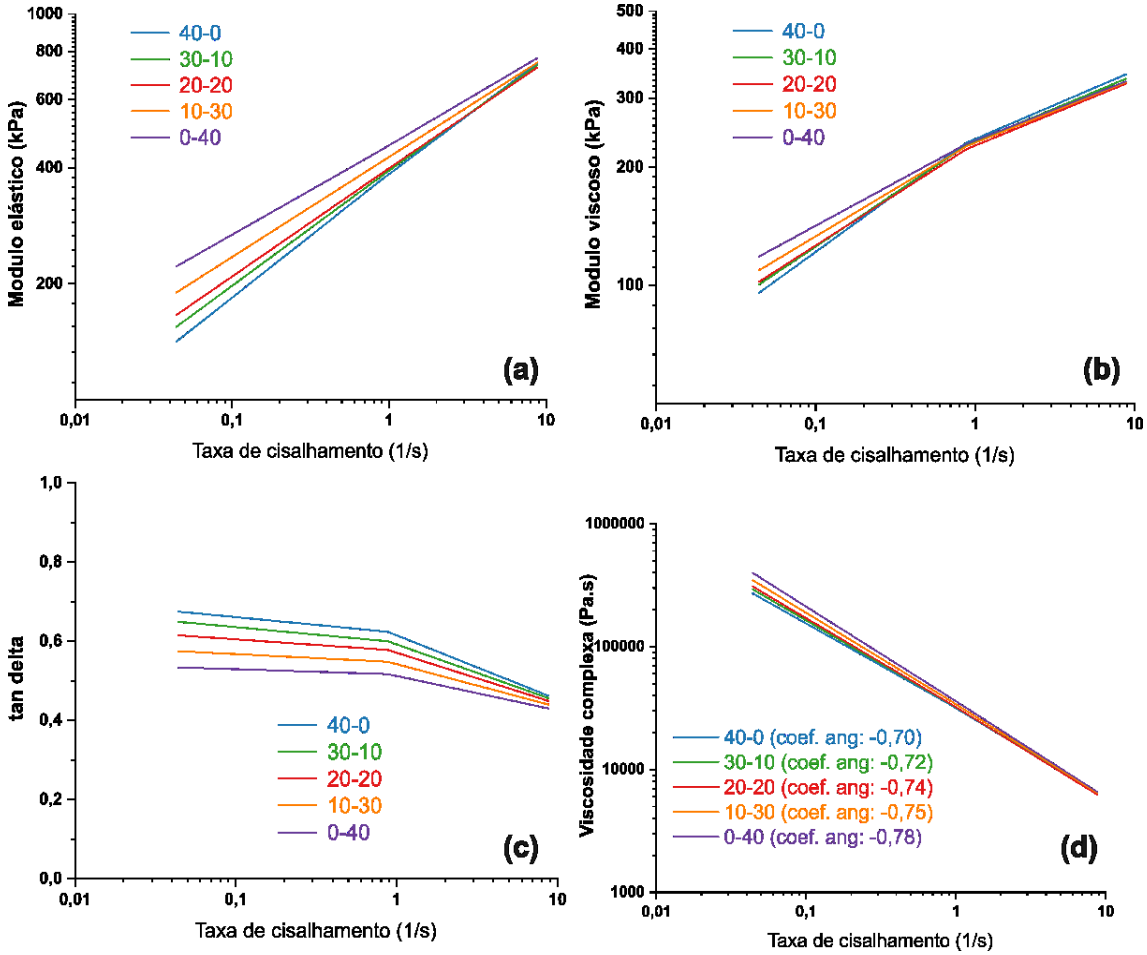
Fonte: O Autor, 2024.

4.2.4 Reologia – ASTM D6204 – Parte A e B

O método de ensaio ASTM D6204 é usado para medir propriedades viscoelásticas de borrachas e compostos de borracha no estado não vulcanizado, podendo as propriedades serem relacionadas a estrutura e ao comportamento

durante o processamento. A Figura 18 apresenta os gráficos dos módulos elástico e viscoso, tangente delta e viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento para os compostos de NBR/Negro de fumo obtidos referente a Parte A do ensaio ASTM D6204.

Figura 18. ASTM D6204 – Parte A: Gráficos do Módulos elástico (a) e viscoso (b), tangente delta (c) e viscosidade complexa (d) em função da taxa de cisalhamento para os compósitos de NBR/Negro de fumo



Fonte: O Autor, 2024.

Como a Parte A da norma ASTM D6204 é feita a baixa deformação (7%), pode-se inferir que o esforço aplicado se encontra na região de viscoelasticidade linear para compostos sem carga e que nesta deformação a rede de carga ainda existe, podendo deste modo, qualquer diferença entre o comportamento reológico entre as amostras ser atribuída as características intrínsecas da composição, tais como, distribuição de massas moleculares e teor de gel, como também interações carga-carga e carga-

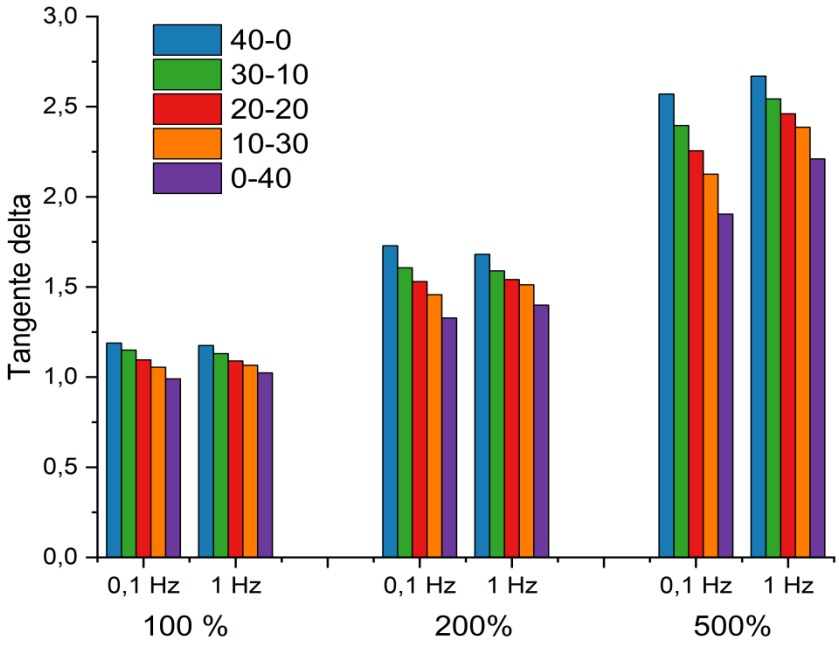
borracha. Embora a viscoelasticidade linear seja útil para compreender a relação entre a microestrutura e as propriedades reológicas de fluidos complexos, é importante ter em mente que a teoria da viscoelasticidade linear só é válida quando a deformação é muito pequena (Hyun *et al*. 2011).

Observa-se na Figura 18 que o aumento da quantidade da borracha N8 leva a um aumento nos módulos elástico, G', e viscoso, G'', na viscosidade complexa, η^*, e uma redução na tangente delta (G''/G`), sendo esses comportamentos mais pronunciados a baixas frequências. Os valores de G' são sempre superiores aos valores de G'' na faixa da taxa de cisalhamento de 0,04 a 9 s^{-1}, o que mostra que as composições NBR/Negro de fumo tem uma resposta mais elástica à deformação. Além disso, o comportamento típico de redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento é observado na Figura 18 d, sendo esta redução mais acentuada (ver o coeficiente angular) com o aumento da borracha N8.

Hayeemasae *et al*. (2021) estudaram o efeito do tempo mastigação da borracha natural (NR) por meio das mudanças das propriedades reológicas. Eles realizaram análises de varredura de frequência (taxa de cisalhamento de 0.2 a 20 s^{-1}) no RPA a temperatura de 100 °C e deformação de 7%, ou seja, condições de ensaio similar ao especificado pela norma ASTM D6204. Os autores reportaram uma redução da viscosidade complexa e aumento da tangente delta com o aumento do tempo de mastigação da NR e explicaram o resultado pela redução da massa molar da NR devido à quebra das suas cadeias no processo de mastigação. Como já reportado, o aumento da N8 nas composições também levou a um aumento da viscosidade e redução da tangente delta, logo, por analogia, as reticulações da N8 ligam cadeias podendo ser relacionada como se "fosse um aumento da massa molar". Deste modo, o comportamento mais elástico à medida que aumenta a quantidade de N8 pode ser atribuído a reticulação presente nesta borracha. No entanto, não é possível descartar a contribuição do aumento da rede de carga (Efeito Payne) em função do aumento da N8, como já confirmado no item 5.2.3.

A Figura 19 apresenta um gráfico de barras que compara os valores da tangente delta dos compostos de NBR/Negro de fumo obtidos na Parte B do ensaio ASTM D6204 nas deformações de 100, 200 e 500%.

Figura 19. ASTM D6204 – Parte B: Comparação da tangente delta dos compostos de NBR/Negro de fumo nas deformações de 100, 200 e 500%.



Fonte: O Autor, 2024.

Segundo a norma ASTM D6204, os resultados da Parte B podem ser usados para comparar diferenças de viscosidade a altas taxas de cisalhamento e o die-swell. No entanto, a norma não aborda como essa comparação deve ser feita. Observa-se na Figura 18 que o valor de tangente delta diminui à medida que o teor de N8 aumenta na composição, sendo essa diferença mais acentuada com o aumento da deformação. Esse resultado ressalta que a N8 contribui para o comportamento mais elástico das composições, e que este comportamento se mantém em altas deformações. Deste modo, pode-se atribuir o comportamento mais elástico a presença das reticulações da N8. Como a deformação é muito alta, não existe aqui a contribuição da rede de carga. No entanto, como há um aumento do Efeito Payne com o aumento da participação da N8, espera-se que a distribuição do negro de fumo na matriz elastomérica fique diferente com a maior participação da N8, e que talvez essa distribuição de carga diferenciada possa contribuir para o comportamento mais elástico a altas deformações. Como a quantidade de negro de fumo é a mesma para todas as formulações, uma outra hipótese para explicar o comportamento mais elástica seria uma diferenciação na borracha ocluída pelo negro de fumo, e menos provável uma

diferença de interação carga-borracha. No entanto, vale ressaltar que as contribuições descritas são hipóteses e não foram confirmadas, exceto a reticulação da N8.

4.2.5 Extrudabilidade de compostos não vulcanizados com matriz Garvey – ASTM D2230

A extrusão é um importante processo industrial sendo desejado que os perfis produzidos tenham alta qualidade e estejam livres de defeitos (Stradi-Granados, 2023). O comportamento de fluxo dos compostos de borracha durante o processo de extrusão pode ser estudado usando o reômetro capilar. Por exemplo, os extrusados podem exibir um regime de fluxo diferente produzindo superfícies lisas ou pele de tubarão (Prateeprat et al. 2017). A Figura 20 apresenta as fotos das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 após o ensaio de extrudabilidade na matriz Garvey.

Figura 20. Aparência visual das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 após o ensaio de extrudabilidade – ASTM D2230

Fonte: O Autor, 2024.

Observa-se que os compostos possuem uma superfície lisa, com ausência de defeitos grosseiros, tais como a pele de tubarão que é consequência de um lento relaxamento molecular dinâmico e má coesão das moléculas de borracha (Prateeprat *et al*. 2017). Além disso, as amostras apresentaram perfis sem irregularidades, porém a amostra 40/0 apresentou algumas imperfeições localizadas que estão assinaladas em vermelho na Figura 20. A classificação das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 em escala de aparência do extrudado foi feita pelo Senai conforme o sistema B e classificadas na norma como 9A, 10A e 10A, respectivamente. De acordo com Prateeprat *et al.* (2017), o aumento da quantidade de negro de fumo também afeta o acabamento da superfície do extrusado. Isto ocorre devido a redução da contribuição viscoelástica referente a borracha (efeito de diluição). Além disso, os autores supõem que o negro de fumo pode aumentar a resistência elongacional do composto, reduzindo a probabilidade de defeitos como a pele de tubarão. Como já discutido nas análises anteriores, o aumento da N8 nas composições de NBR/Negro de fumo contribui para o aumento da viscosidade complexa, o que tornaria o material mais resistente a deformação, o que deve ter contribuído para o melhor acabamento. Como todas as formulações possuem a mesma quantidade de carga, pode-se supor que a contribuição do negro de fumo ocorra pela mudança na rede carga, o que também afeta a viscosidade.

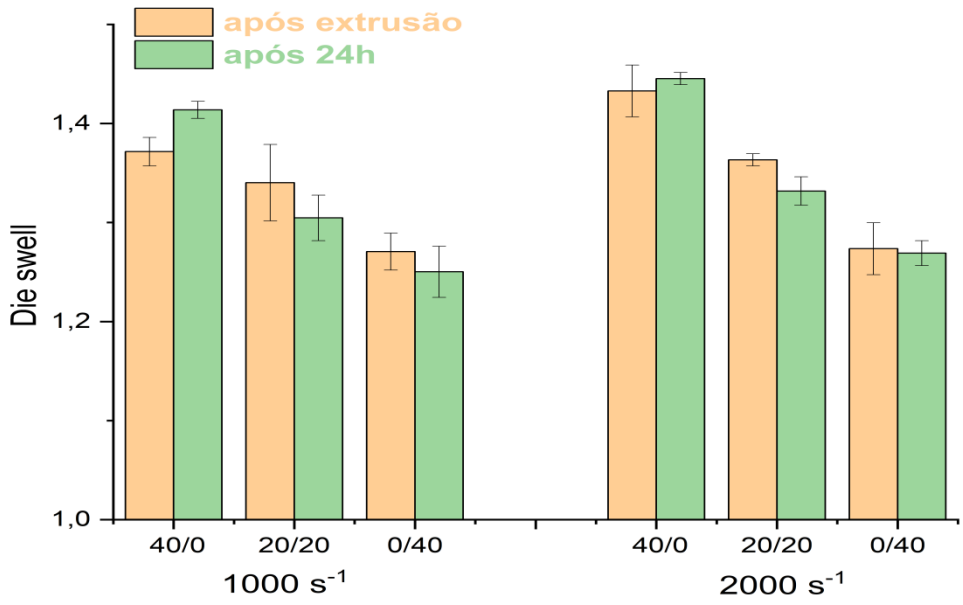
4.2.6 Reometria Capilar – ASTM D5099 – Método A e correlação com as propriedades viscoelásticas obtidas por RPA

Die swell ou inchamento do extrusado é um fenômeno que ocorre no processo de extrusão ou injeção, caracterizado pela dilatação do extrusado em relação a dimensão do canal que alimenta a matriz. Este é um fenômeno importante que determina a forma/tamanho e a qualidade dos produtos extrudados, logo a compreensão deste fenômeno fornece dados úteis para otimizar as condições de processamento e o projeto de equipamentos, por exemplo. O fenômeno de die swell ocorre em duas etapas, um inchamento com uma taxa relativamente alta muito próximo a saída da matriz seguida por uma redução do mesmo até atingir o equilíbrio. Considerando uma visão macroscópica, o die swell tem sido atribuído ao efeito da

tensão normal, a ação da energia elástica armazenada, ao aumento da entropia, a orientação das cadeias e efeito de memória, sabendo que esses fatores estão relacionados entre si. Do ponto de vista reológico, a ocorrência do die swell é resultado da componente deformação elástica imposta dentro do capilar, ou seja, o composto tende a se recuperar da deformação sofrida ao atravessar o capilar (Müller; Eberhardsteiner; Fidi, 2007; Du *et al*., 2021; Wang, 2012; Wang, 2010).

A Figura 21 apresenta os resultados de die swell dos compostos 40/0, 20/20 e 0/40 imediatamente e após 24 horas da extrusão nas taxas de cisalhamento de 1000 e 2000 s^{-1}. Observa-se que o die swell aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. O aumento do die swell com a taxa de cisalhamento é devido ao aumento da energia elástica armazenada durante o processo (Mitra; Chattopadhyay; Bhowmick, 2008 e Du *et al*., 2021). Com relação as composições, observa-se uma redução no valor de die swell à medida que aumenta o teor de N8 na composição, independente da taxa de cisalhamento. Por exemplo, o valor de die swell do composto 0/40 é 14% menor do que o valor do composto 40/0. Além disso, somente a composição 40/0 apresentou um aumento do inchamento com o passar do tempo.

Figura 21. Die swell das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 imediatamente e após 24 horas da extrusão nas taxas de cisalhamento de 1000 e 2000 s^{-1}– ASTM D5099

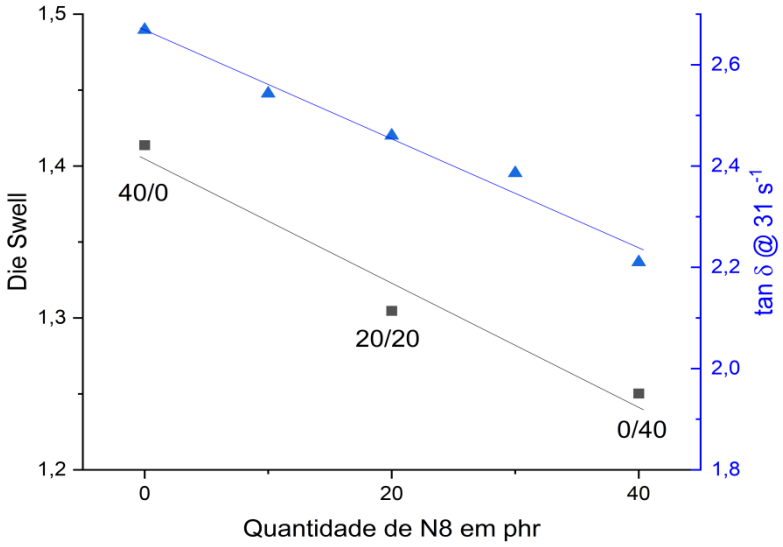


Fonte: O Autor, 2024.

Segundo Bhattacharyya *et al.* (2017), a tangente delta obtida no ensaio a altas deformações no RPA é uma propriedade que pode ser usada para correlacionar com o die swell, de forma que quanto maior for a tangente delta menor é o die swell. Lipińska *et al.* (2021) reporta que compostos de borracha com alta elasticidade (maior valor de G`, logo menor tangente delta) possuem maior resistência no processamento, resultando também em maior die swell e uma estabilidade dimensional mais pobre. No entanto em trabalho anterior, (Lipinska; Imiela; 2017) reportam que compostos de borracha com tangente delta mais elevado pode ter maior die swell, menor estabilidade dimensional e moldar de modo diferente do que o composto com valor de tangente delta menor.

A Figura 22 apresenta os resultados de die swell e tangente delta em função da quantidade em phr de N8 nas composições. Os valores da tangente delta são os obtidos no ensaio ASTM D6204-Parte B a 500% e 1Hz que corresponde a taxa de cisalhamento 31 s^{-1} valor este próximo ao máximo que pode ser aplicado no RPA (33.3s^{-1}, Guerra; Furtado; Coutinho, 2004). Observa-se um comportamento contrário ao reportado da literatura, ou seja, maiores valores de die swell ocorreram nas composições com maior tangente delta. O aumento do comportamento elástico com o aumento da N8 foi verificado em todas as análises reológicas reportadas nas seções anteriores.

Figura 22. Die swell e tangente delta a 500% e 1 Hz (taxa cisalhamento 31 s^{-1}, ASTM D6204 – Parte B) em função da quantidade em phr da borracha N8 dos compostos



Fonte: O Autor, 2024.

Como já reportado anteriormente, neste ensaio o composto flui pelo capilar e ao sair da matriz apresenta um aumento dimensional. Neste processo, o composto está sujeito a ação de forças de tração, cisalhamento e compressão fazendo com que algumas cadeias sejam estendidas, desenroladas e orientadas na direção do fluxo. Nestas condições, as tensões resultantes não são completamente relaxadas. Ao sair da matriz, as cadeias moleculares da borracha relaxam liberando a energia armazenada e com isso as cadeias voltam a se embaraçar e enrolar, o que produz um aumento dimensional em relação as dimensões do capilar (Wang, 2012). Todas as análises reológicas feitas neste estudo mostraram que o aumento da quantidade da N8 aumentava o comportamento elástico do composto. Deste modo, o comportamento de die swell deveria ser o contrário do observado na Figura 20.

O comportamento elástico mais pronunciado à medida que a quantidade de N8 aumenta na composição foi atribuído as reticulações presentes na borracha e ao maior efeito Payne. Como a taxa de cisalhamento aplicada no ensaio é muito elevada, pode-se inferir que a rede de carga não tenha efeito no die swell porque ela já teria sido destruída. No entanto, a distribuição no negro de fumo e a interação com a borracha podem afetar o die swell. Deste modo, pode se atribuir que esses fatores tenham “segurado” as cadeias fazendo com que elas não fossem tão estendidas e desenroladas durante o fluxo, o que levou ao menor die swell.

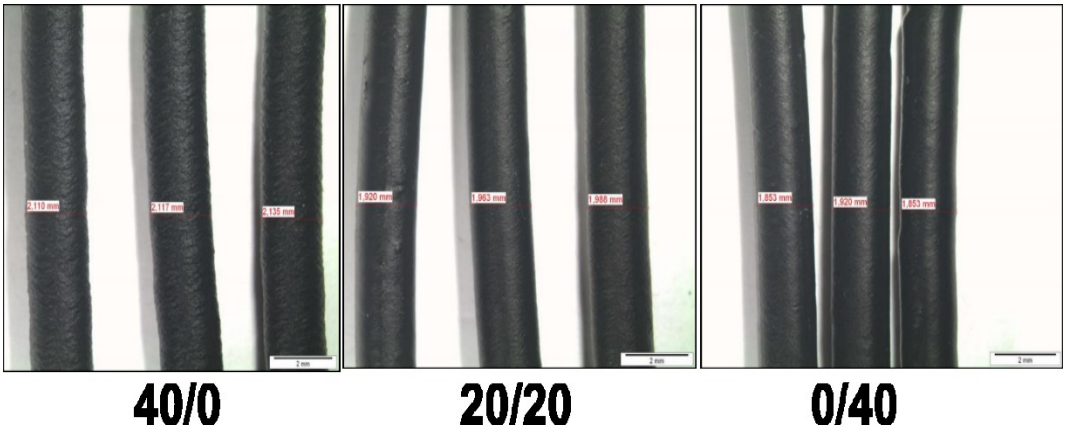
Bhowmick *et al*. (2011) reportaram que a adição de 4 phr de nano argila (não modificada e modificada) reduziu o die swell das composições de NBR e borracha de estireno e butadieno (SBR). Os autores reportaram que a melhor dispersão e interação no caso do SBR e o maior grau de intercalação no caso do NBR foram responsáveis pela redução do die swell. Por fim, os autores reportaram que a aglomeração da argila leva a um aumento no die swell.

Mitra *et al*. (2008) estudaram o efeito do teor de gel no inchamento de borracha SBR sem carga. Os autores reportaram uma redução no die swell com o aumento do teor de gel e atribuíram esse comportamento a ação do gel prevenindo a total extensão e desenrolamento das cadeias durante o fluxo, diminuindo a capacidade das cadeias de armazenar e recuperar energia elástica.

A Figura 23 apresenta a aparência visual das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 após o ensaio de reometria capilar com taxa de cisalhamento de 2000 s^{-1}. Observa-se que o composto 40/0 apresentou um acabamento mais rugoso e fosco, enquanto os

compostos 20/20 e 0/40 possuem a superfície mais lisa, uniforme e brilhante, sendo mais pronunciado para a 0/40.

Figura 23. Aparência visual das amostras 40/0, 20/20 e 0/40 após o ensaio de reometria capilar com taxa de cisalhamento de 2000 s^{-1}.



Fonte: O Autor, 2024.

4.3 Propriedades reométricas e densidade de ligações cruzadas

A Tabela 10 apresenta os parâmetros reométricos e a densidade de ligações cruzadas (DLC) das composições NBR e negro de fumo.

Tabela 10. Parâmetros reométricos e densidade de ligações cruzadas das composições de NBR e negro de fumo

Propriedade	**40/0**	**30/10**	**20/20**	**10/30**	**0/40**
t_{s1} (min)	5,2	4,4	4,4	4,8	4,9
t_{90} (min)	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5
M_L (dNm)	1,9	2,1	2,4	2,5	2,9
M_H (dNm)	23,8	21,9	21,9	22,1	23,2
ΔM ($M_H - M_L$) (dNm)	21,9	19,8	19,5	19,6	20,3
DLC10^{-5}(molcm^{-3})	10,9 ± 0,3	10,1 ± 0,1	9,7 ± 0,1	9,7 ± 0,0	9,6 ± 0,1

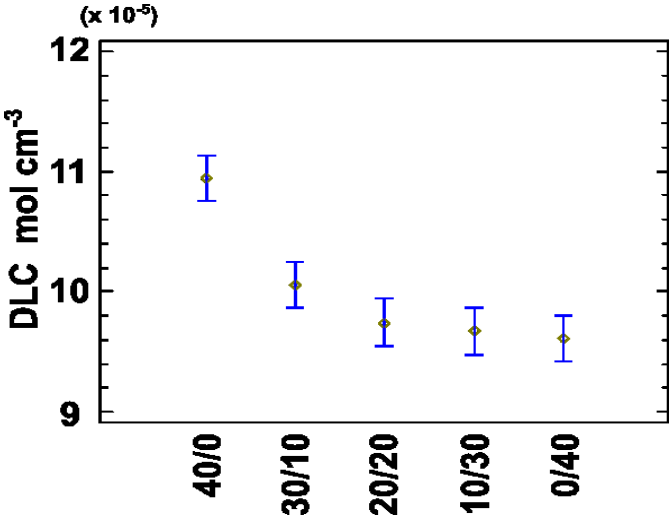
Fonte: O Autor, 2024.

Com relação aos tempos de processamento, não se observa nenhuma correlação entre os tempos de indução (t_{s1}) e o ótimo de vulcanização (t_{90}) com a quantidade de N8, logo a diferença observada pode ser considerada como uma variação aleatória, o que é um resultado esperado já que todas as composições têm o mesmo sistema de cura. Deste modo, a projeção dos tempos t_{s1} e t_{90} são, respectivamente, 1,6 ± 0,1 min e 4,7 ± 0,4 min.

O torque mínimo (M_L) é um parâmetro normalmente associado a viscosidade das composições. Observa-se uma sutil tendencia de aumento do M_L em função do aumento da quantidade de N8, ou seja, o mesmo comportamento observado na análise de viscosidade Mooney.

Por outro lado, não se observa uma correlação entre o valor da diferença entre os torques, ΔM, em função do teor de borracha N8. Além disso, como o ΔM é associado a formação das ligações cruzadas (DLC), seria esperado observar que também não existisse uma correlação entre a DLC e o teor de N8 (Tabela 8), o que não ocorreu. A Figura 24 apresenta a projeção das médias para a DLC com intervalos calculados por LSD (*Fisher's least significant difference*) com 95,0% de grau de confiança. Nesta análise, os dados indicam que a composição 40/0 possui maior densidade que as demais composições, seguida pela 30/10, e que praticamente não existe diferença de DLC entre as composições 20/20, 10/30 e 0/40. Uma razão que pode explicar esse resultado é o fato do ΔM também sofrer efeito do reforço da carga, e como visto nas discussões anteriores, a N8 está afetando a formação da rede de carga do negro de fumo. No entanto, vale ressaltar que é importante verificar se este efeito da N8 na formação da rede de carga do negro de fumo continua existindo após o processo de vulcanização, que será investigado na varredura de deformação após a vulcanização.

Figura 24. Gráfico das médias para a densidade de ligações cruzadas com intervalos calculados por LSD (*Fisher's least significant difference*) - 95,0% grau de confiança

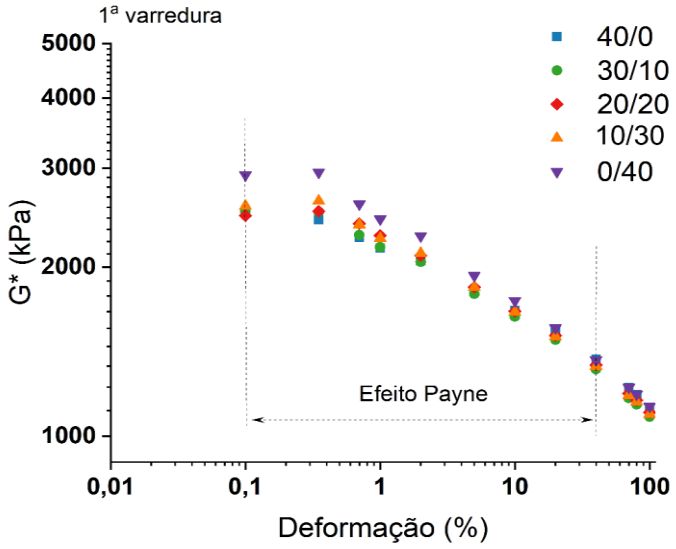


Fonte: O Autor, 2024.

4.4 Reologia – Efeito Payne no estado vulcanizado

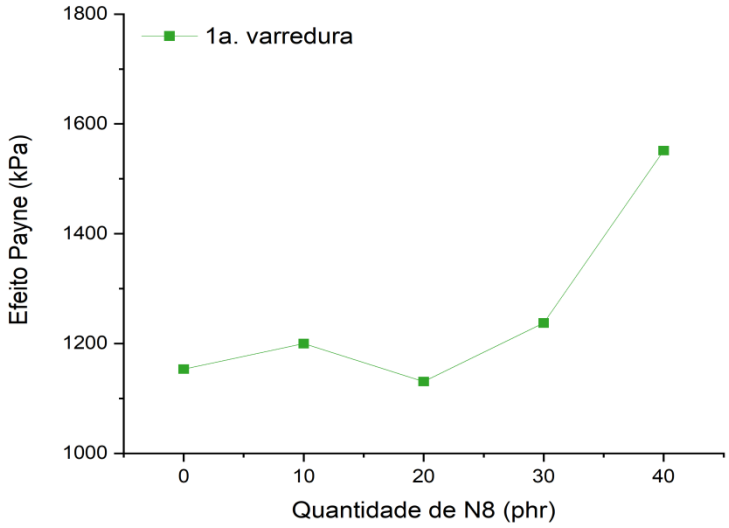
Os compostos de NBR/Negro de fumo apresentam um decréscimo de G* em função do aumento da deformação, característico de efeito Payne conforme apresenta a Figura 25. A Figura 26 apresenta os valores de efeito Payne calculados ($\Delta G^* = G^*_{0,1\%} - G^*_{40\%}$). Nota-se que as amostras 40/0, 30/10 e 20/20 apresentam valores de efeito Payne bem parecidos. Por outro lado, as amostras 10/30 e 0/40 apresentam um acréscimo do efeito Payne, sendo que a amostra 0/40 apresentou o maior valor de Efeito Payne. Logo, o efeito da N8 sobre a rede de carga após a cura só foi mais pronunciado para as composições com alto teor desta borracha.

Figura 25. Primeira varredura de deformação dos compostos de NBR/Negro de fumo após a cura



Fonte: O Autor, 2024.

Figura 26. Efeito Payne da primeira varredura em função da quantidade de N8 (phr)



Fonte: O Autor, 2024.

Os maiores valores de efeito Payne no estado curado (Figura 26) em comparação com o não curado indica que a vulcanização influencia diretamente na formação de rede de cargas. Conforme já discutido anteriormente, a adição da N8 parece afetar a formação da rede de carga do negro de fumo na matriz de borracha.

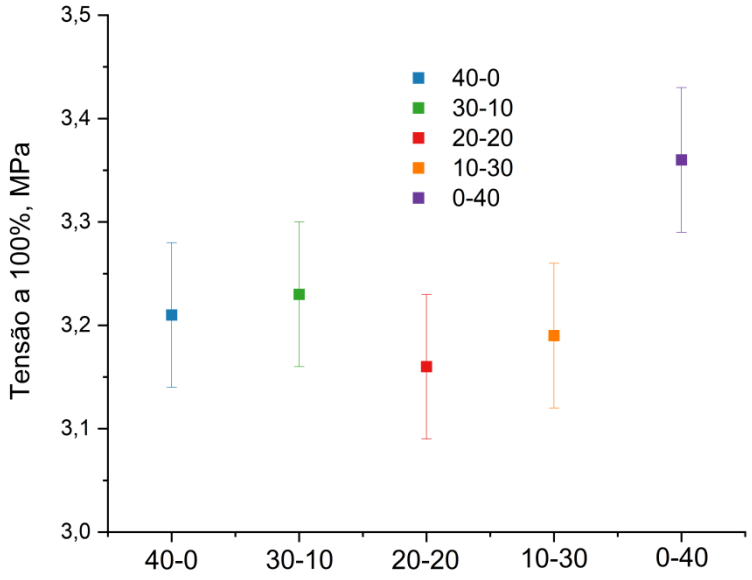
Durante a vulcanização, com a ação da temperatura e da pressão, uma estrutura de rede de carga é fortalecida, o que leva ao aumento do efeito Payne.

4.5 Propriedades mecânicas

4.5.1 Tensão versus deformação

A tensão necessária para produzir uma deformação de 100% (tensão ou módulo a 100%) foi analisada pela ANOVA One-way, que resultou no valor de p-value de 0,03, mostrando que existe diferença significativa entre as médias das composições. No teste de Cochran foi obtido o p-value de 0,328, ou seja, as variâncias são homogêneas. A Figura 27 apresenta a comparação da projeção das médias. Qualquer diferença entre médias é vista pela não sobreposição dos intervalos. Observa-se que a composição 0-40 apresenta a maior projeção para a tensão a 100% e que não existe diferença significativa entre as demais.

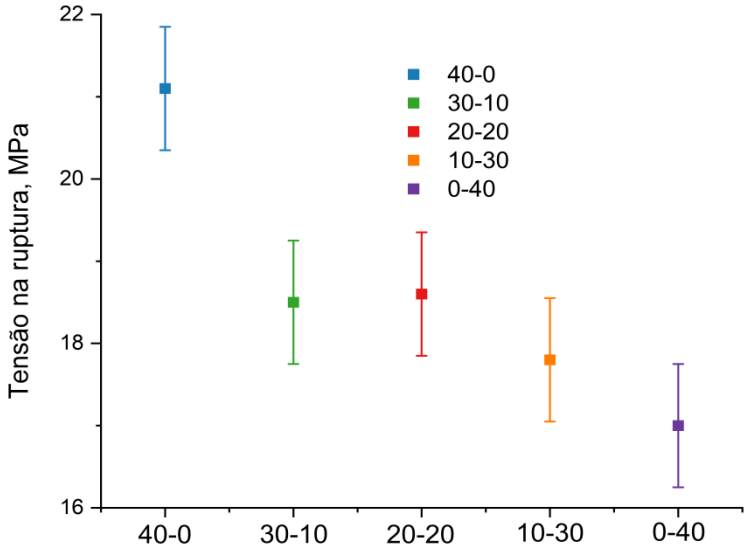
Figura 27 - Comparação da projeção da média por LSD para a tensão a 100%



Fonte: O Autor, 2024.

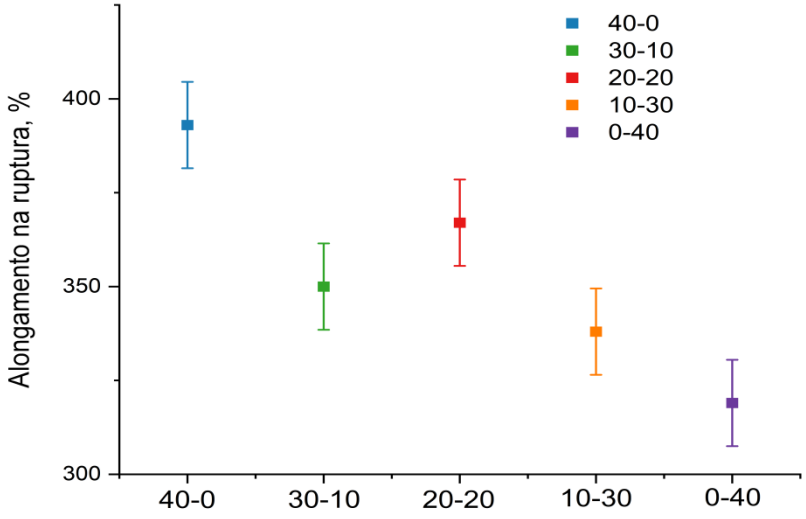
A análise ANOVA One-way dos dados da tensão e alongamento na ruptura mostrou que existe diferença significa entre as médias das composições já que os valores de *p-values* foram menores que 0,05 para essas duas propriedades. O teste de Cochran resultou em *p-value* de 0,445 para a tensão na ruptura e 0,624 para o alongamento na ruptura, ou seja, não há diferença entre as variâncias. As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, as projeções das médias para a tensão na ruptura e alongamento na ruptura.

Figura 28 - Comparação da projeção da média por LSD para a tensão na ruptura



Fonte: O Autor, 2024

Figura 29 - Comparação da projeção da média por LSD para a alongamento na ruptura

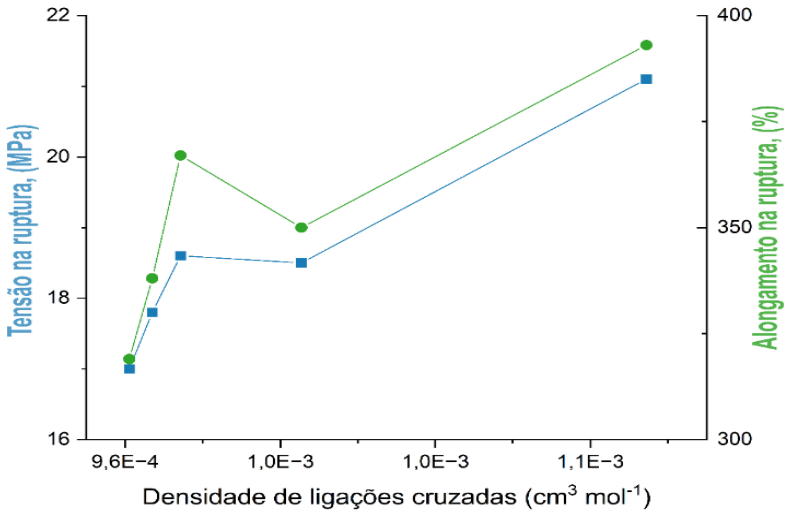


Fonte: O Autor, 2024

Observa-se que as composições 30/10 e 20/20 exibem similar tensão na ruptura (Figura 28) e alongamento na ruptura (Figura 29) já que há sobreposição nos intervalos, portanto, são consideradas iguais estatisticamente. De um modo em geral, observa-se uma tendência de redução da tensão e alongamento na ruptura com a substituição da N608 pela N8.

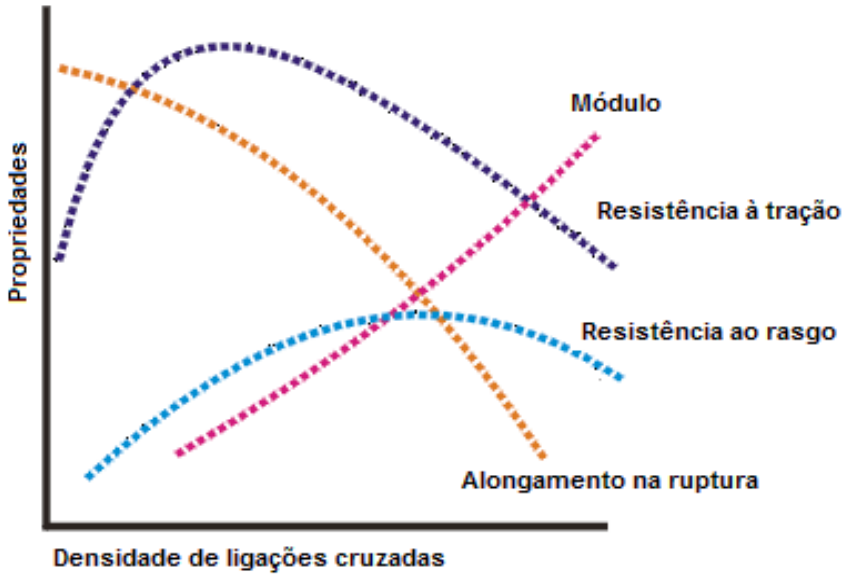
A Figura 30 mostra a tensão e o alongamento na ruptura em função da densidade de ligações cruzadas. Observa-se que há o aumento tanto da tensão, quanto do alongamento na ruptura, com o aumento da densidade de ligações cruzadas, apesar do range para a densidade de ligações cruzadas não ser tão largo. Essa dependência observada para a densidade de ligações cruzadas e tensão na ruptura é esperada, conforme previsto na Figura 31 (Coran, 2005). No entanto, há um comportamento inverso entre a densidade de ligações cruzadas e o alongamento, que pode ser atribuído a menor restrição a movimentação da N8 frente a N608.

Figura 30 - Tensão e alongamento na ruptura em função da densidade de ligações cruzadas.



Fonte: O Autor, 2024.

Figura 31 - Propriedades dos vulcanizados em função da densidade de ligações cruzadas

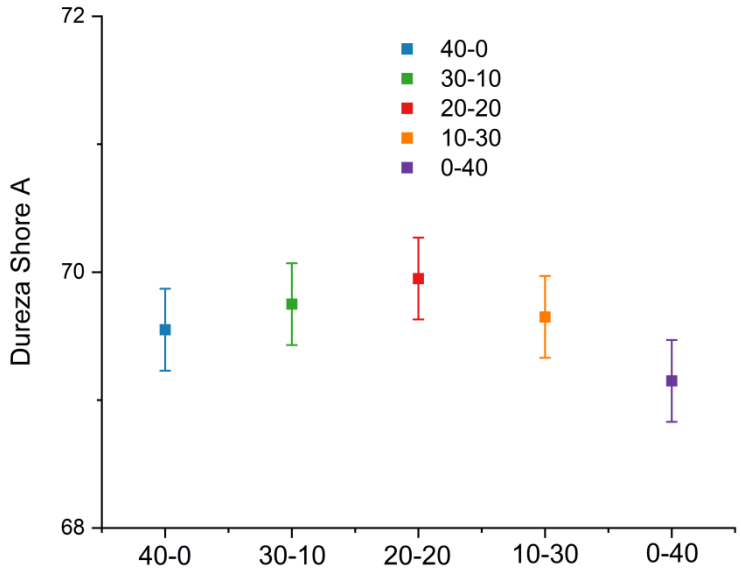


Fonte: Adaptado de Coran, 2005.

4.5.2 Dureza Shore A e Resistencia ao rasgamento

A dureza de um material de vedação é uma propriedade normalmente associada a tendência do O-ring ser extrudado através da folga do canal durante a montagem ou operação em aplicações dinâmicas (Parker, 2018). A análise ANOVA *One-way* para a dureza *Shore* A revelou que não existe diferenças entre as médias, conforme evidenciado pelo valor de *p-value* de 0,1658. O teste de Cochran resultou em um *p-value* de 0,1638, indicando que as variâncias são homogêneas. Para ilustrar, a Figura 30 mostra que não existe diferença entre as projeções das médias, independentemente do tipo de borracha, o que é coerente já que a formulação usada em todas as composições foi a mesma, específica para *O-ring* com dureza 60-70 (Tabela 3).

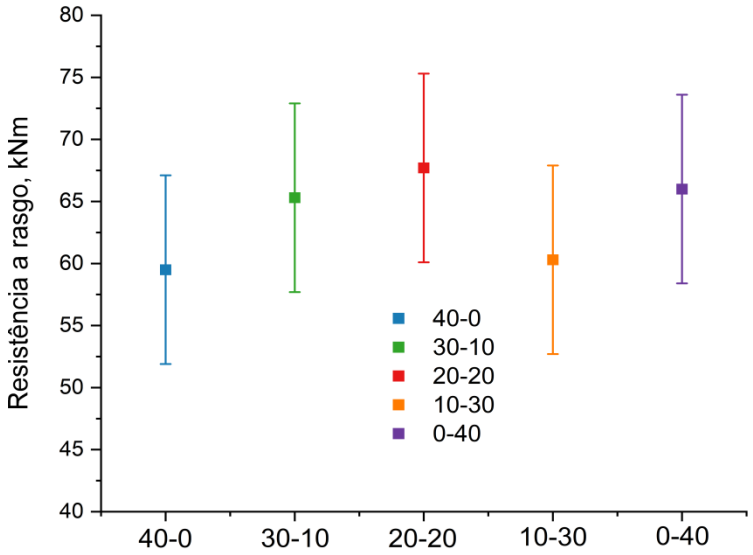
Figura 32 - Comparação da projeção da média por LSD para Dureza Shore A



Fonte: O Autor, 2024.

Com relação a resistência ao rasgo, as análises revelaram que não existe diferença entre as médias *(p-value:* 0,741) e variâncias (*p-value*: 0,677). A Figura 33 apresenta a comparação das médias para a resistência ao rasgo. Este resultado não era esperado frente o comportamento observado nas propriedades de tração discutidas anteriormente. Uma explicação para esse resultado é a alta variabilidade dos dados em todas as amostras (ver a barras da Figura 33). Um fator que pode ter contribuído para esta alta variação foi o estado dos cunhos (desgastados) usados para estampar os corpos de prova, resultando em possíveis imperfeições, que facilitaram o rasgo das amostras em menores tensões. Apesar disso, ainda se tem um bom valor de resistência ao rasgo. Por exemplo, Negri *et al.* (2021) reportaram valores de resistência ao rasgo de 54 ± 3 e 63 ± 2 kNm para uma composição de NBR (N615) com 40 e 60 phr de negro de fumo (N300).

Figura 33 - Comparação da projeção da média por LSD para Resistencia ao rasgo



Fonte: O Autor, 2024.

4.5.3 Relaxação de tensão por compressão e deformação permanente por compressão

Os anéis de vedação de borracha elastomérica são amplamente empregados em equipamentos hidráulicos e pneumáticos para assegurar a vedação de eixos, pistões e tampas. A eficácia do anel de vedação depende, por um lado, do valor da pressão de contato gerada durante a montagem do anel e, por outro, da manutenção de um valor mínimo de tensão durante o funcionamento, abaixo do qual a capacidade de vedação da junta fica comprometida (Aissaoiu, H.; Diany, M.; Azouz, J. 2012). Portanto, é de suma importância conhecer a relaxação de tensão e a deformação permanente por compressão de uma composição elastomérica.

Os dados experimentais do ensaio de relaxação de tensão foram ajustados para o modelo apresentado na Equação 10 (ver tópico 3.5.13), sendo apresentados nas Equações 22 – 26 (unidade de tempo: segundo). Observa-se que as composições apresentam o mesmo comportamento, ou seja, projetam uma tensão retida normalizada (σ_∞/σ_0) de 77% do valor original do aperto, independentemente do tipo de borracha presente na formulação. Além disso, as parcelas de perda de tensão A1,

A2 e A3 são iguais e ocorrem praticamente nos mesmos tempos de relaxação $\tau 1$, $\tau 2$ e $\tau 3$, mostrando similaridade no processo de relaxação.

$$40/0: \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = 0{,}77 + 0{,}10\exp\left(\frac{-t}{7}\right) + 0{,}06\exp\left(\frac{-t}{105}\right) + 0{,}05\exp\left(\frac{-t}{1212}\right)(R2:0{,}99) \quad (Eq.22)$$

$$30/10: \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = 0{,}77 + 0{,}10\exp\left(\frac{-t}{8}\right) + 0{,}06\exp\left(\frac{-t}{115}\right) + 0{,}05\exp\left(\frac{-t}{1338}\right)(R2:0{,}99) \quad (Eq.23)$$

$$20/20: \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = 0{,}77 + 0{,}10\exp\left(\frac{-t}{6}\right) + 0{,}06\exp\left(\frac{-t}{112}\right) + 0{,}05\exp\left(\frac{-t}{1280}\right)(R2:0{,}99) \quad (Eq.24)$$

$$10/30: \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = 0{,}78 + 0{,}09\exp\left(\frac{-t}{8}\right) + 0{,}06\exp\left(\frac{-t}{119}\right) + 0{,}05\exp\left(\frac{-t}{1463}\right)(R2:0{,}95) \quad (Eq.25)$$

$$0/40: \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = 0{,}77 + 0{,}10\exp\left(\frac{-t}{8}\right) + 0{,}06\exp\left(\frac{-t}{118}\right) + 0{,}05\exp\left(\frac{-t}{1348}\right)(R2:0{,}96) \quad (Eq.26)$$

Similar comportamento foi observado para o ensaio de deformação permanente (ou *compression set*), conforme mostra a Tabela 11, ou seja, todas as amostras apresentaram excelente valor de *compression set*, não sendo observado nenhuma contribuição do tipo de borracha.

Tabela 11: Ensaio de deformação permanente por compressão (DPC)

Composição	**DPC**
40/0	9 ± 1%
30/10	10 ± 1%
20/20	10 ± 1%
10/30	10 ± 1%
0/40	11 ± 1%

Fonte: O autor, 2024

Deste modo, com base nos resultados, é possível dizer que a reticulação presente na N8 não teve nenhum efeito, seja ele positivo ou negativo, nas propriedades de relaxação de tensão e deformação permanente por compressão.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a substituição da borracha N608 pela N8 em uma composição de O-rings dureza Shore A produziu alterações na processabilidade e propriedades mecânicas dos compostos. No que diz respeito as vantagens observadas na processabilidade, ressalta se a maiores valores de viscosidade inicial e viscosidade Mooney que são associados a maior estabilidade dimensional no processamento apesar de demandarem maior energia, redução no die swell e melhor acabamento. Além disso, não houve diferença nos parâmetros reométricos e ocorreu uma sutil redução da densidade de ligações cruzadas (DLC). As vantagens observadas em relação as propriedades mecânicas não foram tão relevantes. Deste modo, a adição da N8 traz benefícios frente a processabilidade sem alterar as propriedades mecânicas.

A avaliação reológica no estado não curado feita através de ensaios de viscosidade Mooney, relaxação Mooney e diversos ensaios no RPA mostraram que a adição da borracha N8 aumenta o componente elástico dos compostos. Esses resultados foram evidenciados pelo teste de relaxação Mooney, onde as taxas de relaxação se aproximaram mais de zero com o aumento da N8 indicando o aumento do comportamento elástico, teste reológico de relaxação de tensão por cisalhamento, onde ocorreu um pronunciado aumento no tempo de relaxação com o aumento da N8 mostrando que existe o predomínio do componente elástico e nos testes segundo a norma ASTM D6204 – Parte A e B, onde os resultados mostraram que os valores de tangente delta diminuíram com o aumento da N8, provando que ocorreu um aumento do comportamento elástico. A rede de carga do negro de fumo e as reticulações presentes na N8 contribuíram para os resultados citados acima.

A avaliação reométrica no estado não curado feita através de ensaios de reometria capilar mostraram que a adição da N8 contribuiu para o melhor acabamento da superfície e estabilidade dimensional. Esses resultados foram observados pelo teste de extrudabilidade, onde a mudança da rede de carga influenciou diretamente no aumento da viscosidade complexa reduzindo a probabilidade de defeitos como a pele de tubarão, e no teste de reômetria capilar ASTM Método A, onde a adição da N8 contribuiu para uma redução nos valores de die swell em diferentes taxas de cisalhamento e após 24 horas.

A correlação dos valores de tangente delta obtidos no RPA com os valores de die-swell ASTM D6204 – B a 500% de deformação com a extrudabilidade por reômetro capilar mostrou que as amostras com menores valores de tangente delta apresentaram menores valores de die swell, comportamento este que não concorda com relatos da literatura que afirma que menores valores de tangente delta apresentam maiores valores de die swell. Esta discordância com a mostra a associação direta do valor da tangente delta com o comportamento de die-swell não é tão simples. No presente estudo, o fato da borracha N8 ser reticulada, junto com a rede de negro de fumo diferenciada, podem ter contribuído para “segura” as cadeias da borracha fazendo com que elas não fossem tão estendidas e desenroladas durante o fluxo, reduzindo, portanto, o die swell**.** O aspecto visual foi beneficiado com a adição da N8, superfície mais lisa, uniforme e brilhante.

A avaliação reológica no estado curado para compostos mostrou que a vulcanização contribuiu diretamente no fortalecimento da rede de cargas, levando ao aumento do efeito Payne. Logo, a adição da N8 sobre a rede de carga após a cura só foi mais pronunciada para o composto com 0/40. Os resultados obtidos na DLC mostraram que não existe contribuição com a adição da N8. Em relação as propriedades mecânicas, a adição da N8 nos compostos não apresentou muitas contribuições, sendo os resultados praticamente similares. Porém, o teste de tensão versus deformação o composto 0/40 apresentou maior projeção para a tensão a 100% e as demais composições com projeções similares.

REFERÊNCIAS

ASTM D2230 - 17: **Standard Test Method for Rubber Property — Extrudability of Unvulcanized Compounds**. United States. 2022.

ASTM D 6048: **Standard Practice for Stress Relaxation Testing of Raw Rubber, Unvulcanized Rubber Compounds and Thermoplastic Elastomers.** United States. 2012.

ASTM D 6204: **Standard Test Method for Rubber – Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers.** United States 1999.

ASTM D5289 – 19: **Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Rotorless Cure Meters. United States**. 2019.

ASTM D575 : **Standard Test Methods for Rubber Properties in Compression**. United States. 2019

ASTM D 6601: **Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer.** United States. 2003.

ASTM D8059: **Standard Test Method for Rubber Compounds—Measurement of Unvulcanized Dynamic Strain Softening (Payne Effect) Using Sealed Cavity Rotorless Shear Rheometers.** United States. 2022.

ASTM D7050-04: **Standard Practice for Rubber from Natural Sources—Sampling and Sorting Bales Based on Predicted Processing Properties.** United States. 2019.

ASTM D7605: **Test Method for Thermoplastic Elastomers – Measurement of Polymer Melt Rheological Properties and Congealed Dynamic Properties using Rotorless Shear Rheometers. United States**. 2016.

ASTM D 3187: **Standard Test Methods for Rubber—Evaluation of NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber.** United States. 2006.

ASTM D5099: **Standard Test Methods for Rubber—Measurement of Processing Properties Using Capillary Rheometry**. United States 2017.

ASTM D5289: **Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters**. United States 2019.

ASTM D2240-17: **Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness.** United States 2022.

ASTM D395-B: **Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set.** United States 2020.

ASTM D575-A: **Standard the Methods for Rubber Propriets in Compression**. United States 2021.

ARCHODOULAKI, V-M.; KOCH, T.; JONES MP. Thermo (oxidative) Stability of Polymeric Materials**.** In: Pielichowski, Krzysztof, and Kinga Pielichowska (Eds.). **Thermal Analysis of Polymeric Materials**: Methods and Developments, Volume 1, p 353-379, 2022.

BARRERA, C. S.; TARDIFF, J.L. Static and dynamic properties of eggshell filled natural rubber composites for potential application in automotive vibration isolation and damping. **Journal of Cleaner Production**, v. 353, p. 131656, 2022.

BHATTACHARYYA, S. K.; PAMAR, B. S.; MUKHOPADHYAY, R.; BANDYOPADHYAY, A. Application of the resin derived from the native EUPHORBIA CADUCIFOLIA HAINES as multifunctional additive in filled natural rubber compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, 90(3), p. 429-444, 2017.

BHOWMICK, A. K.; BHATTACHARYYA, M.; MITRA, S.; KUMAR, K. D.; MAJI, P. K.; CHOUDHURY, A.; BASAK, G. C. Morphology–property relationship in rubber-based nanocomposites: some recent developments. **Advanced Rubber Composites**, p.1-83, 2011.

BOTTEGA, F. C.; OLIVEIRA, M. R. L.; SERVULO, V. P.; VISCONTE, L. L. Y.; ARDISSONC, J. D.; RUBINGERA, M. M. M. Síntese e caracterização de novos organometálicos de estanho (IV) com ligantes ditiocarbimatos e sua ação aceleradora na vulcanização de borracha nitrílica. **Quim. Nova**, v. 39, p. 801- 806, 2016.

CORAN, A. Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 1, p. 24-30, 2003**.**

DAVIES, P.; LE GAC, P-Y.; CIAUSU, V.; GALLOIS, H. Testing of nitrile rubber joints for a deep submergence vehicle. **Polymer Testing**, v.90, p.106630, 2020.

DE ALMEIDA, J.F.; DE OLIVEIRA, A.G.; SOUSA, A.M.; FERNANDES, T.M.; BERTOLINO, L.C.; PACHECO, E.B.; SILVA, A.L. Toughness improvement of poly(lactic acid) by the addition of pre-crosslinked powdered nitrile rubber/CaCO3 for thermoforming molding. **Journal of Elastomers & Plastics**, v.53, p.565-582, 2021.

DE SAKAR, M.; SUNADA, T.; TOMIZAWA, S.; KONDO, A. Effect of carbon black on properties of acrylonitrile-chloroprene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.139, 2022.

DICK, J. RPA rubber testing by the numbers—The ASTM numbers. **Rubber & Plastics News**. 2020.

DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. Practical Rubber Rheology and Dynamic Properties. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. 2023.

DU, Z.; DU, Y.; Gong, Y.; LIU, G.; Li, Z.; YU, G.; ZHAO, S. Effects of mixing temperature on the extrusion rheological behaviors of rubber-based compounds. **RS Cadvances**, v.*11*, p. 35703-35710, 2021.

EHABE, E. E.; NKENG, G. E.; COLLET, A.; BONFLIS, F. Relations between high-temperature mastication and Mooney viscosity relaxation in natural rubber. **Journal of applied polymer science**, v. *113*, p. 2785-2790, 2009.

FAN, Y.; FOWLER, G. D.; ZHAO, M. The Past, Present and Future of Carbon Black as a Rubber Reinforcing Filler – A Review. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119115, 2020.

FERNANDES, T. M.; LEITE, M. C.; SOUSA, A. M.; FURTADO, C. R.; ESCOCIO, V. A.; DA SILVA, A. L. Improvement in toughness of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalene) blend by adding nitrile rubber. **Polymer Bulletin**, v.74, p. 1713-1726, 2017.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca, **New York**, p. 688, 1953.

FRASCA, D.; SCHULZE, D.; WACHTENDORF, V.; HUTH, C.; SCHARTEL, B. Multifunctional multilayer graphene/elastomer nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 99-113, 2015.

FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGISLAND, H. D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 449-460, 2005.

GAO, T.; XIE, R.; ZHANG, L.; GUI, H.; HUANG, M. Use of rubber process analyzer for characterizing the molecular weight parameters of natural rubber**. International Journal of Polymer Science**, 517260, 2015.

GIODA, A. Comparação dos níveis de poluentes emitidos pelos diferentes combustíveis utilizados para cocção e sua influência no aquecimento global. **Quim. Nova**, v. 41, n. 8, p. 839-848, 2018.

GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, p. 289-294, 2004.

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, 100852, 2020.

GUMEDE, J. I.; HLANGOTHI, B. G.; MABUTO, B.; WOOLARD, C. D.; HLANGOTHI, S.P. Devulcanization of natural rubber/styrene-butadiene rubber unfilled blend in supercritical carbon dioxide using Tulbaghia violacea crude extract. **Journal of Cleaner Production**, v. 362, p. 132478, 2022.

HAYEEMASAE, N.; WAESATEH, K.; SOONTARANON S.; MASA, A. The effect of mastication time on the physical properties and structure of natural rubber. **Journal of Elastomers & Plastics**, 53(3), p. 228-240, 2021.

INDRAJATI, I. N.; SETYORINI, I. Relaxation behavior of natural rubber composites based on Mooney stress relaxation and rheometer data. **In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, vol. 541, n. 1, p. 12009, 2019.

KARRABI, M.; MOHMMADIAN-GEZAZ, S. Study of the cure characteristics and viscoelastic behavior of styrene-butadiene rubber compounds by using a rubber process analyzer. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v.16(3), p. 209-216, 2010.

KUMAR, A.; BASU, D.; SAHOO, S.; KHANRA, S.; KUMAR, N. L.; GONZALEZ, I.; CHATTOPADHYAY, S. Green approach for functionalized silica-based natural rubber nanocomposite using eco-friendly sodium alginate biopolymer for superior static and dynamic behavior. **ACS Sustainable Chem. Eng**., v.11, p.6866–6878,2023.

LIU, X. R.; ZHANG, W. F.; LOU, W. T.; HUANG, Y. X.; DAI, W. Investigation on thermal oxidative aging of nitrile rubber (NBR) O-rings under compression stress. **In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* IOP Publishing**, v. 265, 1, p. 012003, 2017.

LIPINSKA, M.; IMIELA, M. Viscoelastic properties and curing of polyhedral oligomeric silses quioxanes POSS modified ethylene-propylene hydrogenated nitrile rubber EPM/HNBR composites. **J. Multidiscip. Eng. Sci. Technol**, v. 4, p. 8544-8555, 2017.

LIPINSKA, M.; GACA, M.; ZABORSKI, M. Curing kinetics and ionic interactions in layered double hydroxides–nitrile rubber Mg–Al-LDHs–XNBR composites. **Polymer Bulletin**, 78(6), p. 3199-3226, 2021.

LOU, W.; ZHANG, W.; LIU, X.; DAI, W.; XU, D. Degradation of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) O-rings exposed to simulated servo system conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.144, p. 464-472, 2017.

LOU, W.; ZHANG, W.; WANG, H.; JIN, T.; LIU, X. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature. **Engineering Failure Analysis**, v.92, p. 1–11, 2018.

MALAC J. Mooney viscosity, mooney elasticity and processability of raw natural rubber. **Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology**, v.3 (1), p.67-87, 2011.

MAMAUOD S. N.; FAUZI B.; SUHAIMI N. A., FAUZI R.; ROMLI A. Z. Preparation and Characterization of Treated BIS [3-(Triethoxysilyl) Propyl] Tetrasulfide (Si-69)-HYBRID CB/PCC Fillers Reinforced NR/SBR Composites: Cure Characteristic, Mooney Viscosity and Cross-Link Density. **Advanced Composites Letters**. 27(6), 2018.

MCAFEE C. T. J. Effects of multiple repurposed materials for reinforcements of standard rubber compounds. **Rubber & Plastics News**, p.14-16, 2021.

MITRA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. Synthesis and Characterization of Chemically Crosslinked Styrene-Butadiene Rubber Nanogels and their Effect on Various Properties of the Rubber. **Rubber chemistry and technology**, 81(5), p.842-864, 2008.

MÜLLER, H. W.; EBERHARDSTEINER, J.; FIDI, W. Rheological characterization of the die swell phenomenon of rubber compounds. **Polymer testing**, 26(8), p.1041-1048, 2007.

MODY, R.; GERRARD, D.; GOODSON, J. Elastomers in the oil field. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 86, n. 3, p. 449–469, 13 ago. 2013.

MOREIRA, M. R.; KASTRUP, E.; RIBEIRO, J. M.; CARVALHO, A. I.; BRAGA, A. P. **O Brasil rumo a 2030. Percepções de especialistas brasileiros(as) em saúde sobre o potencial de o País cumprir os ODS Brazil heading to 2030**. Rio de Janeiro, n. especial 7, v.43, p. 22-35, 2019.

NEGRI, R. B. P.; SILVA, A. H. M. F. T.; SOUSA, A. M. F.; SILVA, A. L. N.; ROCHA, E. B. D. Improved mechanical and rheological behavior of nitrile rubber reinforced with multi-walled carbon nanotubes and carbon black dual-filler system. Rio de Janeiro, **Materials today communications**, v. 26, pp 101884, 2021.

NOBREGA, C. C.; CARVALHO, M, H.; GARCIA, R. M.; FORÉS, V. I.; BOVEA, M. D. Avaliação do ciclo de vida da coleta seletiva de papel e papelão no núcleo do Bessa, município de João Pessoa (PB), Brasil. **Eng Sanit Ambient**, v.24, p. 875-886, 2019.

OLIVEIRA, I. T. D.; PACHECO, E. B. A. V.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de NA. **Polímeros**: Ciência e Technology, v. 20 (Especial), p. 366-370, 2010.

PARKER O-ring handbook, ORD-5700, Parker Seals, **O-Ring Division**, 2018.

PATEL, H.; SALEHI, S. Investigation of elastomer seal energization: implications for conventional and expandable hanger assembly. **Energies**. v.12, p. 763, 2019.

PIMENTEL, P. G.; SILVA, C. M. Análise da compensação ambiental de gases do efeito estufa proveniente de atividade geradora de energia. **TEC-USU**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 1-15, 2020.

PORTER, C.; ZAMAN, B.; PAZUR, R. A critical examination of the shelf life of nitrile rubber O-Rings used in aerospace sealing applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 206,110199, 2022.

PRATEEPRAT, P.; SUCHIVA, K.; SIRISINHA, C. Study of rheological behavior and extrudate surface quality of rubber compounds. **Advanced Materials Research**, 844, p. 144-148, 2014.

RAMEZANI, M., RIPIN, Z.M. A study on high ratio cup drawing by Maslennikov'sprocess. **2**, v.58, p.503–520, 2012.

RELATÓRIO da Data Bridge Market Research. Disponível em: https://www.databridgemarketresearch.com. Acesso em: 20 out. 2024.

RELATÓRIO da Exactitude Consultancy. Disponível em: https://exactitudeconsultancy.com/pt/relat%C3%B3rios/5683/mercado-de-borracha-nitr%C3%ADlica-butadieno-nbr Acesso em: *22* out. 2024.

RELATÓRIO da Mordor Intelligence. Disponível em: http://www.mordorintelligence.com/industry-reports/nitrile-butadiene-rubber-market. *Acesso em: 22* out. 2024.

ROCHA, E. B. D.; LINHARES, F. N.; GABRIEL, C. F. S.; 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.

RODRIGUES, A. R. R. *Caracterização reológica de materiais por Rubber Process Analyzer.* 2016. 60f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Cidade do Porto, 2016.

ROLAND, C. M. Reinforcement of elastomers. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, v.1, p.1-10; 2016.

RYU, G.; KIM, D.; SONG, S.; HWANG, K.; KIM, W. Effect of the Epoxide Contents of Liquid Isoprene Rubber as a Processing Aid on the Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds. **Polymers**, v.13, p.3026, 2021.

SAADATKHAH, N.; GARCIA, A C.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis —TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 34-43, 2020.

SILVA, A. J. J. Obtenção e caracterização comparativa de quatro diferentes composições elastoméricas baseadas em uma matriz única de estireno butadieno. **ScientiaTec: Revista de Educação, Ciência e Tecnologia do IFRS**, v. 9n. 1, p. 04-22, 2022.

SCHRITTESSER, B.; PINTER, G.; SCHWARZ, T.; KADAU, Z.; NAGY, T. Rapid Gas Decompression Performance of elastomers - A study of influencing testing parameters. **Presented at 21st European Conference on Fracture, ECF21**. Catânia, 2016.

SCHWAB, L.; HOJDIS, N.; LACAYO, J.; WILHEM, M. Fourier-Transform Rheology of Unvulcanized, Carbon Black Filled Styrene Butadiene Rubber. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.301(4), p. 457-468, 2016.

SOLTANI, S.; ABBASI, S. F. Effect of carbon black type on viscous heating, heat build-up and relaxation behaviour of SBR compounds**. Iranian Polymer Journal**, 14 (8), p. 745-751, 2005.

STRADI-GRANADOS, B. A. Modeling of extrusion through a Garvey die: Cost and performance. **SPE Polymers**, 4(3), p.119-129, 2023.

TEIXEIRA, S. C.; SOARES, N. F. S.; STRINGHETA, P. C. **Desenvolvimento de embalagens inteligentes com alteração colorimétrica incorporadas com antocianinas**: uma revisão crítica Braz. J. Food Technol., Campinas, v. 24, 2021.

TREOLAR, L.R.G. **The physics of rubber elasticity**. 3. ed. Manchester: Oxford, 2005.

WANG, K. Die swell of complex polymeric systems. **Viscoelasticity-From theory to biological applications**, p. 372, 2012.

WANG, K. Description of Extrudate Swell for Polymer. **Nanocomposites Materials**, v.3, p. 386-400, 2010.

WARASITTHINON, N., GENIX, A. C., SZTUCKI, M., OBERDISSE, J., Robertson, C. G. The Payne effect: Primarily polymer-related or filler-related phenomenon. **Rubber Chemistry and Technology**, v.92 (4), p. 599-611, 2019.

WEI, X. Q.; WU, H. L.; ZHANG, L. W.; ZHANG, S. Y.; XIAO, Y.; LUO, T. Y. Failure analysis of nitrile rubber O-rings static sealing for packaging barrel. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, 18(3), p.628-634, 2018.

WINARTO, DA.; WULANDARI, R.; JAMILAH, N.; ARTI, DK.; LIZA, C.; FATHURROHMAN, MI.; CHALID, M. Rheological behavior on various mixing times for natural rubber/nano carbon black composites. **In AIP Conference Proceedings**, p. 2902, 2023.

WU, D.; LI, Y.; HUA, Y.; XU, J.; ZHANG, X.; MIAO, Y. A performance degradation model of nitrile butadiene rubber (NBR) O-rings for hydrogen permeation effects under high-pressure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.25(48), p. 33094-33103,2023.

XIANG, K-L.; XIANG, P-Y.; WU, Y-P. Prediction of the fatigue life of natural rubber composites by artificial neural network approaches. **Materials and Design**, v. 57, p.180-185, 2014.

YANG, C.; LI, Z. A study of wall slip in the capillary flow of a filled rubber compound. **Polymer Testing**, v.37, p.45–50, 2014.

ZHANG, W.; LOU, W.; LIU, X.; XU, D.; ZHANG, J. The effect of accelerated aging on the properties of nitrile butadiene rubber (NBR) O-rings. **Journal of Testing and Evaluation**, v.47 *(2), p.* 1533-1550, 2019.

ZHAO, J.; YANG, R.; LEVORLINO, R.; Barbera, S., Investigation of crosslinking in the thermooxidative aging of nitrile–butadiene rubber. **J. Appl. Polym. Sci**., v.132, p.41319, 2015.

ZHENG, W.; GAO, X.; LIU, Y.; WANG, L.; YANG, J.; GAO, Z. Industrial Mooney viscosity prediction using fast semi-supervised empirical model. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, p.86-92, 2017.