



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---



**ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO**

**Compostos de SBR reforçados com fibra aramida curta**

Stéphanie Cardoso de Sá

194894

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientador: Vinicius Oliveira/PPGE3M/ISI Engenharia de Polímeros

Porto Alegre

Julho de 2015

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

## AGRADECIMENTOS

A Profa. Madalena pelo apoio e orientação durante todo o processo de realização do presente trabalho, meus sinceros agradecimentos.

A diretora do Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros, Viviane Hammel Lovison, pela oportunidade de estágio e realização de parte dos experimentos do meu TCC no instituto.

A DuPont do Brasil, na pessoa do Eng<sup>o</sup> Mauro del Guerra Neto, pela amostra de *masterbatch* de SBR com fibra aramida curta.

Aos meus colegas do ISI em Engenharia de Polímeros Maurício G., Karin, Ana Cláudia, Clara, Ana Paula e Gilberto pela colaboração ao longo desse trabalho.

Ao Vinicius Oliveira, pela co-orientação e esclarecimento de dúvidas, cujo auxílio foi fundamental para a realização do trabalho.

Ao colega e amigo Maurício, sempre presente e disposto a ajudar desde o início do curso de Engenharia de Materiais em 2010.

Aos técnicos Ana Kelly (Lapol), pela realização das análises de DMA e TGA, e Viviane (LdSM), pela realização das análises de MEV, meu muito obrigado.

Aos meus pais e irmão, que sempre estiveram do meu lado incentivando-me nos estudos ao longo de toda a minha vida.

Ao meu namorado, Marcelo, pelo apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

Obrigado a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o presente trabalho, amigos da UFRGS, do estágio ou dos tempos de Liberato.

Agradeço a UFRGS, por me proporcionar um ensino de qualidade e me incentivar a conhecer e participar em projetos de pesquisa.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	6
LISTA DE TABELAS .....	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	9
RESUMO.....	11
ABSTRACT .....	12
1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Mangotes na indústria de petróleo e gás .....	16
3.2 Elastômeros Convencionais.....	18
3.2.1 Formulação e Vulcanização .....	18
3.2.2 Borracha SBR (Copolímero de estireno-butadieno) .....	20
3.3 Propriedades dos Vulcanizados de SBR.....	21
3.4 Materiais Compostos.....	22
3.5 Fibra aramida .....	23
3.6 Elastômeros reforçados com fibras.....	25
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.1 Matérias-primas utilizadas nas formulações .....	28
4.2 Equipamentos .....	29
4.3 Preparação dos compostos.....	30
4.4 Vulcanização dos compostos e preparo dos corpos de prova .....	33
4.5 Caracterização dos compostos .....	34
4.5.1 Curva reométrica .....	34
4.5.2 Densidade .....	35
4.5.3 Dureza .....	35
4.5.4 Ensaio de tração-deformação.....	35
4.5.5 Resistência ao rasgamento .....	35
4.5.6 Resistência ao ozônio.....	36

4.5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.5.8	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	36
4.5.9	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	37
4.6	Propriedades relativas.....	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	38
5.1	Avaliação do processamento dos compostos SBR/FA .....	38
5.2	Cinética de cura .....	39
5.3	Avaliação da composição real dos compostos SBR/FA.....	41
5.4	Avaliação da dureza e densidade dos compostos SBR/FA .....	44
5.5	Módulos, tensão de ruptura e alongamento na ruptura.....	44
5.6	Análise da resistência ao rasgo .....	50
5.7	Efeito da fibra aramida nas propriedades viscoelásticas.....	52
5.8	Influência da fibra aramida na resistência ao ozônio .....	56
5.9	Correlação propriedade versus densidade dos compostos SBR/FA.....	58
5.10	Considerações Finais .....	60
6.	CONCLUSÕES .....	62
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64
	APÊNDICES.....	68
	APÊNDICE A: Formulações individuais considerando o <i>masterbatch</i> .....	68
	APÊNDICE B: Gráficos de torque versus tempo dos compostos de SBR obtidos no reômetro Haake - Etapa 1.....	70
	APÊNDICE C: Gráficos de torque versus tempo dos compostos de SBR obtidos no reômetro Haake - Etapa 2.....	73
	APÊNDICE D: Termogramas dos compostos de SBR (referência e com fibra aramida curta).....	76
	ANEXO - Ficha da Linha Kevlar® da DuPont [22] .....	79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem dos navios FPSO e aliviador durante operação <i>Offloading</i> [2]. ....	16
Figura 2. Principais etapas da operação <i>Offloading</i> .....	17
Figura 3. Imagem de uma linha de mangotes [3]. ....	18
Figura 4. Representação esquemática de rede elastomérica tridimensional [5]. ....	20
Figura 5. Estrutura química dos monômeros e do copolímero de SBR [8].....	20
Figura 6. Formas físicas da fibra aramida comercial: (a) polpa, (b) segmentos, (c) flocos, (d) e (e) tecidos [21]. ....	24
Figura 7. Esquema de obtenção e estrutura química da aramida [24]. ....	25
Figura 8. Imagem fotográfica do <i>masterbatch</i> Kevlar® 1F724 (DuPont).....	28
Figura 9. Imagem fotográfica do misturador aberto de dois rolos durante a laminação do composto SBR/FA. ....	33
Figura 10. Imagem fotográfica da prensa hidráulica e molde de quatro cavidades...	34
Figura 11. Curvas reométricas dos compostos de SBR/ FA. ....	39
Figura 12. Curvas derivadas DTG dos compostos de SBR/FA. ....	42
Figura 13. Curva de perda de massa de TGA da fibra aramida [42]. ....	42
Figura 14. Curvas de tensão-deformação (MD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA. ....	45
Figura 15. Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (MD) do Composto 5%FA (Aumento 80x).....	48
Figura 16. Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (MD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (Aumento 1000x).....	48
Figura 17. Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (TD) do Composto 5%FA (Aumento 80x).....	49
Figura 18. Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (TD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (Aumento 300x).....	49
Figura 19. Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de ensaio de rasgo (TD) do Composto 5%FA (esquerda 100x; direita 300x).....	51
Figura 20. Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de ensaio de rasgo (MD) do Composto 5%FA, aumento de 100x (a), 300x (b), e 1000x (c). ....	51

Figura 21. Variação da tan delta com a temperatura dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (MD).....	52
Figura 22. Variação da tan delta com a temperatura dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (TD).....	54
Figura 23. Imagem fotográfica dos corpos de prova antes da exposição ao ozônio.	56
Figura 24. Micrografias de MO dos corpos de prova após exposição ao ozônio (Aumento 10x).....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes de uma formulação e suas funções [5].....	19
Tabela 2. Matérias-primas, especificação e origem. ....	28
Tabela 3. Tipos e especificação dos equipamentos.....	29
Tabela 4. Formulações dos compostos elastoméricos.....	30
Tabela 5. Etapas do procedimento de mistura do Composto Referência. ....	31
Tabela 6. Etapas do procedimento de mistura dos Compostos com 1 a 3% de FA..	31
Tabela 7. Etapas do procedimento de mistura do Composto 5%FA. ....	32
Tabela 8. Etapas do procedimento de aceleração dos compostos SBR/FA. ....	32
Tabela 9. Tempos de vulcanização dos compostos SBR/FA.....	33
Tabela 10. Parâmetros reométricos dos compostos SBR/FA. ....	40
Tabela 11. Temperatura de degradação e perda de massa dos compostos SBR/FA (TGA). ....	43
Tabela 12. Densidade e dureza dos compostos SBR/FA. ....	44
Tabela 13. Valores das propriedades de tração (MD e TD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA. ....	46
Tabela 14. Resistência ao rasgo dos compostos SBR/FA na direção MD e TD. ....	50
Tabela 15. Módulo de perda ( $E''$ ), módulo de armazenamento ( $E'$ ) e $\tan \delta$ dos compostos SBR/FA obtidos por DMA (MD) nas temperaturas 35, 60 e 85°C.....	53
Tabela 16. Módulo de perda ( $E''$ ), módulo de armazenamento ( $E'$ ) e $\tan \delta$ dos compostos SBR/FA obtidos por DMA (TD) nas temperaturas 35, 60 e 85°C.....	55
Tabela 17. Propriedades físico-mecânicas relativas dos compostos SBR/FA. ....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

-CO-NH	Representação da ligação amida
$\Delta S$	Diferença entre o torque máximo e o torque mínimo obtido no ensaio de curva reométrica
6PPD	N-(1,3- dimetilbutil)- N'-fenil-p-fenilenodiamina
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CP	Corpo de prova
Com	Ciclos por minuto
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno
EUA	Estados Unidos da América
FA	Fibra aramida
FPSO	Plataformas flutuantes com capacidade de exploração, produção e armazenamento de petróleo e gás natural
IISEP	Instituto Internacional de Produtos de Borracha Sintética
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
Kevlar® 1F724	<i>Masterbatch</i> de SBR 1502 com 23% de polpa de fibra aramida (DuPont)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MBT	Mercaptobenzotiazol
MBTS	Dissulfeto de Benzotiazila
MD	<i>Machine direction</i> (Direção de processamento/laminação)
MO	Microscópio ótico
N550	Série de uma categoria semi-reforçante do negro de fumo
NBR	Borracha nitrílica
NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
NR	Borracha natural
PHR	<i>Parts for hundred of rubber</i>

ppcm	Partes por cem milhões (unidade de concentração de ozônio pelo método NBR)
PU	Poliuretano
RPA	Analizador reológico mecânico-dinâmico
SBR	Copolímero estireno-butadieno
SBR 1502	Copolímero estireno.butadieno da série 1500
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (termo em inglês para Microscopia Eletrônica de Varredura)
T'90	Tempo ótimo de cura
Tan delta (Tan $\delta$ )	Fator de amortecimento ou perda, tangente delta
TBBS	N-tert-butil-di(2 bezotiazolsulfenamida)
TGA	Análise Termogravimétrica
TMQ	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiurã
TMTM	Monossulfeto de tetrametiltiurã (organosilano)
Ts1	Tempo de pré-vulcanização
TD	<i>Transversal direction</i> (Direção transversal ao processamento/laminação)
UV	Ultravioleta

## RESUMO

A utilização de fibras como reforço em compostos elastoméricos aumenta o potencial de uso de elastômeros em diversas aplicações (pneus, mangueiras de alta pressão, correias transportadoras). Fibras curtas de alto desempenho, como a fibra aramida, conferem rigidez e melhor comportamento elástico aos elastômeros convencionais, como, por exemplo, em borracha nitrílica e no copolímero de estireno-butadieno (SBR). Neste trabalho, foram preparados e caracterizados compostos de SBR com 1, 2, 3 e 5% (p/p) de fibra aramida curta, em comparação a um composto de SBR de referência não reforçado, com o objetivo de averiguar o efeito da fibra aramida nas propriedades do composto. Os compostos foram preparados na câmara de mistura do reômetro de torque (Haake) e laminados em cilindro de rolo aberto. A sua avaliação foi realizada através de ensaios reológicos, térmicos, físico-mecânicos, morfológicos, dinâmico-mecânicos e quanto à resistência ao ozônio. Além disso, as propriedades físico-mecânicas foram normalizadas com relação à massa específica do composto final. A metodologia de processamento adotada foi eficiente quanto à obtenção dos compostos, mas observou-se um aumento na dificuldade de laminação com o aumento do teor de fibra. Por termogravimetria, foi possível perceber coerência entre a composição teórica e a real, o que qualifica o processo de mistura. Observou-se aceleração do processo de cura, pela diminuição do tempo de pré-vulcanização e do tempo ótimo de cura dos compostos reforçados com fibra. Houve um aumento na rigidez dos compostos reforçados com fibra aramida, evidenciada no aumento da dureza. As propriedades físico-mecânicas apresentaram uma melhora significativa, observando-se maiores valores de módulo no sentido longitudinal ao de laminação e melhor resistência ao rasgo no sentido transversal ao de orientação das fibras. A incorporação de fibra aramida curta causou um aumento no fator de perda, sendo mais significativo no sentido longitudinal ao da laminação, o que demonstra uma diminuição da elasticidade. Observou-se a anisotropia dos compostos tanto pela diferença nos valores das propriedades, como pelo tipo de morfologia observada (por microscopia eletrônica de varredura) na superfície de fratura dos corpos de prova, onde se verificou *pull out* das fibras. Por fim, houve um ganho real nas propriedades físico-mecânicas em relação à densidade dos compostos, o que demonstra um potencial no uso destes na fabricação de mangotes para a indústria de petróleo e gás.

## ABSTRACT

The use of fibers as reinforcement in elastomers increases the potential use of elastomeric compounds in many applications (tires, high-pressure hoses, conveyor belts). High performance staple fibers, such as aramid fiber, provide stiffness and better elastic behavior of conventional elastomers such as, for example, nitrile rubber and styrene-butadiene copolymer (SBR). In this study, compounds of SBR with 1, 2, 3 and 5% (w/w) of short aramid fiber (FA) have been prepared and characterized, comparatively to a non-reinforced SBR, aiming to investigate the effect of aramid fiber on the mechanic properties. The compounds were prepared in a torque rheometer (Haake) and laminated in an open roll cylinder. Rheological tests, thermogravimetric analysis, stress-strain test, physical properties, dynamic-mechanical analysis, morphology and resistance to ozone were used to evaluate the compounds SBR/FA. The physical-mechanical properties were normalized in relation to the compounds SBR/FA specific gravity. The mixing process was effective in obtaining the compounds, but the laminating process was harder as the fiber content increased. The data compositions obtained by thermogravimetry have showed consistency with the theoretical ones, which qualifies the mixing process. The aramid fiber in the SBR compounds accelerated the curing process by decreasing the scorch time and optimum cure time. There was an increase of the SBR/FA compounds stiffness, as evidenced in the rise of their hardness values. The physical-mechanical properties showed a significant improvement, observing higher modulus values in the machine direction (MD) and better tear resistance in the transversal direction (TD) to the fiber orientation in comparison to the reference compound. The incorporation of short aramid fiber caused an increase in loss factor, being more significant in the machine direction (MD), which demonstrates a decrease in elasticity. It was observed the anisotropy of the compounds by the difference in the values of properties as well as by the type of morphology observed (by SEM) in the fracture region of the specimens, which showed the effect of pull out of the fibers. Finally, there was a real gain in physical-mechanical properties in relation to the density of the compounds with aramid fiber. This fact corroborates to the promising use of these compounds in manufacturing hoses for the oil and gas industry.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a indústria brasileira de petróleo e gás mostrou-se muito promissora, tornando o Brasil praticamente autossuficiente. Devido ao fato das reservas de petróleo estarem localizadas na costa brasileira, em regiões afastadas e em profundidades abaixo de 1000 metros da lâmina de água, faz-se uso de plataformas flutuantes para a prospecção do petróleo. O escoamento do petróleo extraído para a costa é feito através do uso de navios aliviadores. Esta operação é conhecida como *offloading*, e consiste, basicamente, na transferência de parte do óleo e do gás natural das plataformas flutuantes para os navios aliviadores com o auxílio de linhas de mangotes. Estes mangotes, por sua vez, devem ser flexíveis, ter boa flutuação e devem apresentar boas propriedades mecânicas. Além disso, a parte interna do mangote, que fica diretamente em contato com o óleo, deve ter elevada resistência química a óleo. Os mangotes são dimensionados tendo um alto fator de segurança, já que a ocorrência de vazamentos pode comprometer não só a operação de transferência do óleo, mas o ecossistema local.

Os mangotes são fabricados a partir da sobreposição de diversas camadas de mantas de elastômero e fibras contínuas de reforço, com posterior cura em autoclave. Um dos elastômeros que compõem o corpo do mangote é o copolímero estireno-butadieno, mais conhecido como SBR. O SBR está presente na camada intermediária do mangote e é responsável por conferir boas propriedades mecânicas ao componente. Cabe ressaltar que o SBR é a borracha sintética mais utilizada no mundo e que as suas propriedades dependem diretamente do teor de estireno presente no copolímero. A incorporação de fibras curtas em matrizes elastoméricas está sendo feita com o intuito de melhorar as propriedades, acrescentando a rigidez e resistência das fibras ao comportamento elástico do elastômero.

Compostos de borracha reforçados com fibras têm sido estudados e já são utilizados em determinadas aplicações, como em pneus, correias transportadoras e mangueiras de alta pressão. É possível se utilizar fibras sintéticas e naturais para este fim, sendo que as fibras sintéticas têm sido as mais usadas, e, dentre estas, a fibra aramida tem posição de destaque. A fibra aramida possui uma combinação única de resistência mecânica e térmica com rigidez e tenacidade, tornando-se, assim, uma ótima possibilidade para o reforço de polímeros. Um fator importante relativo aos compostos elastoméricos reforçados com fibra é a adesão fibra-matriz. Essa adesão

deve ser forte para que haja uma melhor interação entre os componentes, resultando em aumento significativo das propriedades. Para melhor interação fibra-matriz, a superfície da fibra aramida passa por um tratamento prévio, antes de ser comercializada na forma de *masterbatch*.

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação de compostos de SBR reforçados com fibra aramida curta para fabricação de mangotes usados na indústria de petróleo e gás. Assim, foram preparados compostos com teores variados de fibra (1%, 2%, 3% e 5%) em comparação a um composto de referência. Os compostos foram avaliados através de ensaios reológicos, térmicos, físico-mecânicos, dinâmico-mecânicos e morfológicos, além dos ensaios de resistência ao ozônio. As propriedades físico-mecânicas foram uniformizadas e analisadas com relação às densidades dos compostos.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho foram:

- Avaliar a influência do uso de fibra aramida curta como reforço nas propriedades de compostos de SBR.
- Verificar a viabilidade de processamento de compostos de SBR com fibra aramida curta em equipamentos usuais de preparação de compostos elastoméricos;
- Averiguar o potencial uso dos compostos SBR/fibra aramida curta em mangotes para a indústria de petróleo e gás em função da melhoria das propriedades.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

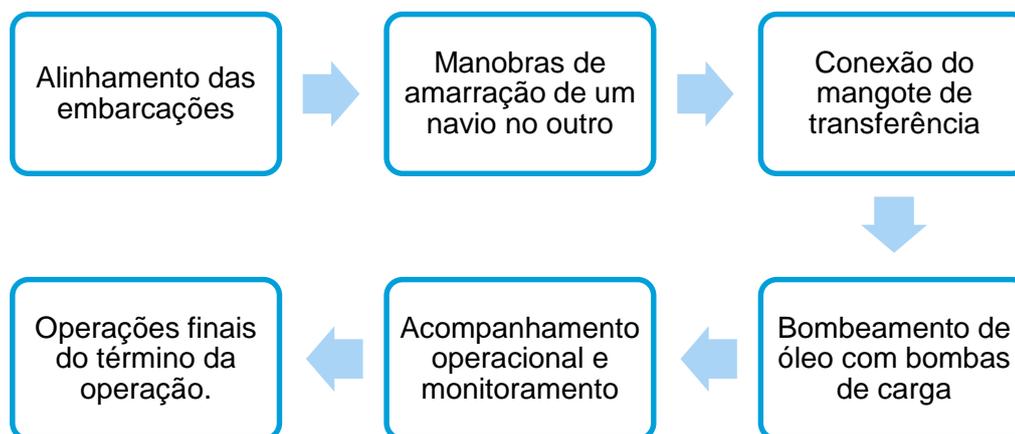
#### 3.1 Mangotes na indústria de petróleo e gás

Nas últimas décadas, a indústria *offshore* brasileira (de produção de petróleo e gás) cresceu de forma surpreendente, tornando o Brasil praticamente autossuficiente. As maiores reservas de petróleo existentes na costa brasileira estão localizadas, de forma majoritária, em profundidades que ultrapassam mil metros de lâmina d'água. Devido ao fato de as reservas brasileiras de petróleo em águas profundas estarem localizadas em áreas remotas, surgiu a necessidade de se investir em plataformas flutuantes de produção, estocagem e transferência de petróleo e gás natural. Estas plataformas flutuantes possuem, portanto, o sistema FPSO (navios com capacidade de exploração, produção e armazenamento de óleo) [1,2]. Depois de realizado o processo de separação da água e do gás, o petróleo é armazenado no próprio tanque do FPSO. O óleo estocado no tanque é transferido para um navio aliviador para, então, chegar até os terminais petrolíferos em terra firme na costa. A operação de *offloading*, que envolve um navio aliviador ou *Shuttler Tanker* [1,2] e um FPSO, pode ser visualizada na Figura 1. É nesta operação que se faz a transferência de óleo de uma embarcação para outra através de linha de mangotes. Os navios aliviadores são categorizados quanto ao porte ou quanto a capacidade de seus tanques de carga, havendo, basicamente, três modelos de embarcações (Panamax, Suezmax e Aframax). Já no aspecto operacional, eles podem ter dois sistemas de ancoragem, sendo o primeiro classificado como convencional e o segundo como sistema de posicionamento dinâmico [2].



**Figura 1.** Imagem dos navios FPSO e aliviador durante operação *Offloading* [2].

A Figura 2 apresenta as principais etapas da operação *offloading*. Primeiro é feito o alinhamento das embarcações (FPSO e navio aliviador) para, em seguida, serem feitas as manobras de amarração com o auxílio de cabos guias, de um navio a outro. Depois é realizada a etapa de conexão do mangote de transferência (normalmente mantido em uma espécie de carretel e disposto lateralmente ao FPSO) para que o bombeamento do óleo possa ser iniciado. Este bombeamento é feito com o auxílio de bombas de carga submersas em cada tanque ou localizadas na sala de bombas (que se encontra na praça de máquina). O processo é acompanhado pelo monitoramento das estações durante toda a operação. No final da operação, o mangote é lavado e recolhido, fazendo-se a desconexão dos cabos de amarração, e o navio aliviador parte para os terminais de descarga [2].



**Figura 2.** Principais etapas da operação *Offloading*.

A operação *offloading* envolve o uso de mangotes, como os mostrados na imagem na Figura 3. O mangote é um tipo de mangueira flexível, que possui grandes dimensões (12 polegadas de diâmetro e 250 metros de comprimento) e possui flanges fixos conectados às suas extremidades. Eles são desenvolvidos de forma a apresentar um bom desempenho funcional aliado a um alto grau de segurança. Assim, sua construção é feita a partir de elastômeros reforçados com fibras contínuas aliados a outros materiais. Dentre as principais características que eles devem ter, encontram-se flexibilidade, capacidade de flutuação, elevada resistência química a óleo e boas propriedades mecânicas [1,2]. Para abranger todas essas propriedades, são utilizados

três tipos principais de polímeros na confecção destes mangotes. Na camada interna tem-se a borracha nitrílica, que possui boa resistência a óleo, a camada intermediária consiste em borracha estireno-butadieno, que confere boas propriedades mecânicas, e ainda há a presença de uma camada fina de EPDM ou PU na parte externa do mangote para proteção conta intempéries.



**Figura 3.** Imagem de uma linha de mangotes [3].

## 3.2 Elastômeros Convencionais

### 3.2.1 Formulação e Vulcanização

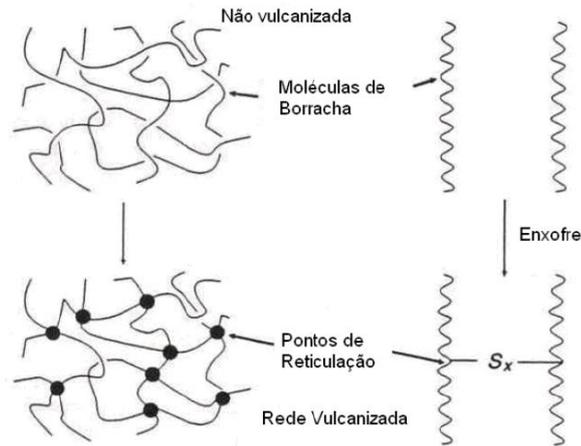
As propriedades (físicas, químicas e dinâmicas) de um determinado composto elastomérico, usado na confecção de um artefato ou produto final, estão diretamente relacionadas à formulação desenvolvida para um dado elastômero. Vários componentes e aditivos são utilizados na formulação de um composto elastomérico e a formulação deve garantir que o produto final apresente as propriedades necessárias a sua aplicação. Normalmente busca-se desenvolver compostos elastoméricos com o menor custo possível, mantendo-se as características principais, propriedades desejáveis e processabilidade adequada [4]. A unidade de medida utilizada em formulações de compostos elastoméricos ou de borracha é phr (parts for hundred of rubber), ou seja, partes do componente por cem partes do elastômero. A Tabela 1

apresenta os principais componentes de uma formulação elastomérica e respectivas funções [5].

**Tabela 1.** Componentes de uma formulação e suas funções [5].

<b>Formulação</b>	
<b>Função</b>	<b>Exemplos</b>
Elastômeros	NR,SBR, NBR
Ativadores da vulcanização	óxido de zinco, ácido esteárico
Aceleradores	MBTS, MBT, TMTD, TMTM
Agentes de cura ou vulcanização	enxofre, peróxidos orgânicos
Agentes de proteção	antioxidantes fenólicos ou amínicos
Auxiliares de processo	sabões de ácidos graxos ou ésteres
Cargas	negro de fumo, sílica precipitada, argilas
Plastificantes	óleos minerais, ftalatos
Outros ingredientes	pigmentos, agentes de expansão, retardadores

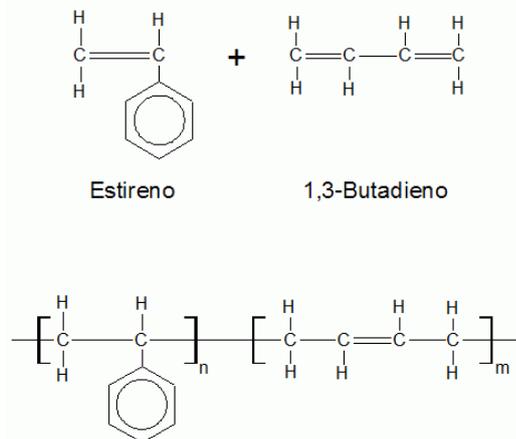
O processo de vulcanização, que consiste na reticulação das cadeias do polímero ou elastômero com enxofre, formando uma rede tridimensional devido a ligação destas com o agente de cura, ocorre somente em polímeros ou moléculas que possuam insaturações. A rede tridimensional é formada por ligações covalentes cruzadas, o que faz com que haja uma modificação física no elastômero durante a reação de vulcanização. Essa modificação física faz com que as propriedades do elastômero sejam alteradas, causando uma mudança de comportamento de viscoso para elastomérico. Dessa forma, o comportamento que era predominantemente plástico se transforma em elástico [5,6,7]. A Figura 4 apresenta esquematicamente a estrutura física de uma rede tridimensional formada durante a reação de vulcanização.



**Figura 4.** Representação esquemática de rede elastomérica tridimensional [5].

### 3.2.2 Borracha SBR (Copolímero de estireno-butadieno)

As borrachas SBR são obtidas através da copolimerização de estireno e butadieno; logo, são copolímeros de estireno-butadieno. Comercialmente, a proporção mais usual é 25% de estireno e 75% de butadieno [8]. A estrutura química dos monômeros, assim como a do copolímero de estireno-butadieno, está representada na Figura 5.



**Figura 5.** Estrutura química dos monômeros e do copolímero de SBR [8].

Dependendo das modificações introduzidas durante o processo de fabricação do SBR, obtém-se um determinado tipo de SBR que apresenta determinadas propriedades em seus produtos finais. As principais modificações que podem ser realizadas estão relacionadas à escolha do processo de polimerização, à temperatura

de polimerização e percentagem de conversão, à relação estireno/butadieno, ao sistema de coagulação e à quantidade de modificadores. Além disso, outras modificações que podem ser executadas estão relacionadas à escolha do tipo de sabão emulsificante e de antioxidante e à adição de negro de fumo, de óleo de extensão e de resinas com alto teor de estireno [8].

A classificação comercial que é adotada pelas indústrias em geral é dada pelo Instituto Internacional de Produtos de Borracha Sintética (IISRP). De acordo com essa classificação, a série 1500 corresponde àqueles obtidos através de polimerização a frio (processo de obtenção mais utilizado), onde a temperatura se encontra ao redor de 5°C [9]. A SBR 1502, por sua vez, é uma borracha não manchante com propriedades físicas ligeiramente inferiores às da SBR 1500. Aqui, o sistema de emulsificação empregado é uma mistura de sabões de ácido resinoso e ácidos graxos. A polimerização em emulsão é um processo completamente controlável, o que torna possível a fabricação de produtos com propriedades e características diferenciadas. Isso é alcançado através do controle do grau de polimerização, tamanho das moléculas, comprimento da cadeia molecular, viscosidade, entre outros fatores [8].

### **3.3 Propriedades dos Vulcanizados de SBR**

Os vulcanizados de SBR, comparando-se com a borracha natural, apresentam uma melhor resistência à abrasão e à flexão, assim como uma melhor resistência a altas temperaturas e ao envelhecimento. No entanto, a sua resiliência, resistência ao trabalho dinâmico, flexibilidade a baixas temperaturas e elasticidade a baixas temperaturas é menor. Além disso, os vulcanizados de SBR apresentam um endurecimento ao invés de um amolecimento quando expostos a temperaturas elevadas. Por fim, a resistência química é semelhante à da borracha natural, o SBR possui uma melhor retenção e uniformidade de cor do que a NR e, apesar de ser elevada, a permeabilidade a gás apresentada é menor do que as dos vulcanizados de borracha natural [8,10].

### 3.4 Materiais Compostos

Compostos são materiais multifásicos que apresentam fases quimicamente distintas separadas por uma interface. Para que um material seja considerado composto, as propriedades dele precisam ser diferentes quando relacionadas às propriedades de cada fase separadamente. Os materiais compostos são formados, majoritariamente, por duas fases (uma matriz contínua que envolve uma fase dispersa). Mesmo tendo propriedades diferenciadas em relação às suas fases constituintes, as propriedades do compostos estão diretamente relacionadas às propriedades destas fases. Assim, o reforço presente da matriz faz com que não só haja um aumento da resistência mecânica e da condutividade térmica, mas também uma proteção contra degradação, diminuição de custos e diminuição da fragilidade do material [11,12,13].

Diversos fatores influenciam diretamente nas propriedades mecânicas de um composto que apresenta fibras dispersas em uma matriz. Dentre estes fatores está a concentração e orientação das fibras, a geometria das mesmas, a distribuição das fases de fração volumétrica (volume ocupado por uma fase pelo volume total do composto) [14,15] e adesão entre a fibra e a matriz [16]. O comportamento mecânico do composto está diretamente relacionado à interação de suas fases constituintes. Caso a adesão entre elas seja fraca, o processo de fratura irá destacar as fibras da matriz (as fibras terão um comportamento semelhante a descontinuidades presentes no material). Já se houver uma boa adesão, ocorrerá um compartilhamento de tensão e haverá um menor arrancamento da fibra; logo, a fibra estará agindo como um material de reforço [17,18].

A fase dispersa em um composto pode se apresentar na forma de partículas, fibras contínuas e fibras curtas. É importante ressaltar que os elementos de reforço que suportam o carregamento mecânico são as fibras e os filamentos [13,19]. As fibras, por sua vez, são reforços efetivos pelo fato de apresentarem uma menor quantidade de defeitos quando em comparação com a sua forma mássica. Quanto mais finos são os materiais, maior é a tendência da resistência deste se aproximar da resistência teórica (representação da resistência coesiva das camadas adjacentes de átomos), já que a tendência é de apresentarem defeitos menores que possam levar a falha do material. Basicamente, as fibras podem ser divididas em sintéticas e naturais [20]. Exemplos de fibras sintéticas são as fibras rayon, de vidro e aramida.

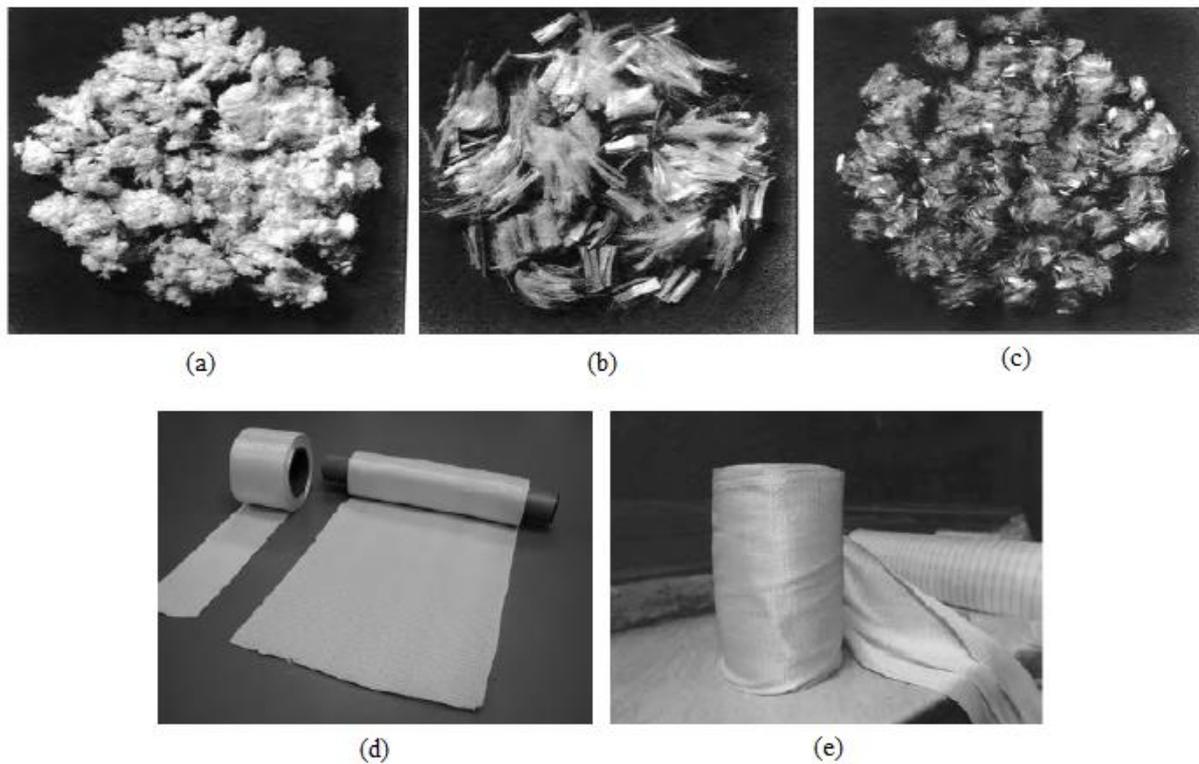
### 3.5 Fibra aramida

As fibras aramida são fibras sintéticas que, expressas em termos de composição química, são chamadas de poliamidas aromáticas. Elas podem ser encontradas sob diversas formas e com diferentes seções transversais. A "*Federal Trade Commission*" (EUA) define a fibra aramida como uma fibra manufaturada que tem como substância componente uma longa cadeia de poliamida sintética, sendo que pelo menos 85% de suas ligações são amida (-CO-NH) ligadas diretamente a dois anéis aromáticos [21].

A primeira introdução das poliamidas aromáticas no mercado foi no início dos anos 1960, através de uma meta-aramida produzida pela DuPont com o nome "Nomex". Sua principal propriedade é a resistência ao calor, já que não derrete e nem inflama em níveis normais de oxigênio [21]. Já as para-aramidas foram introduzidas em 1972, quando a DuPont comercializou a fibra da marca KEVLAR®. As fibras para-aramida são conhecidas pela sua alta relação resistência-peso, alto módulo e excelente estabilidade química e térmica. Inicialmente, elas eram ofertadas na forma de filamentos contínuos e logo encontraram aplicações em pneus, artefatos mecânicos de borracha, coletes a prova de balas e compósitos. Em 1980, fibras curtas foram introduzidas e, rapidamente, encontraram aceitação em vestuários de proteção resistentes a impacto, juntas e materiais de fricção [22].

Assim que os produtos de fibras para-aramida curtas foram introduzidos, eles foram avaliados para o reforço de materiais elastoméricos (já que o uso de fibras curtas para reforço de borracha é comum na indústria). Eles melhoraram a resistência a verde, proporcionaram estabilidade dimensional antes da cura e melhoraram as propriedades mecânicas dos vulcanizados [22].

A fibra aramida pode ser encontradas em diversas formas físicas. Entre as principais, encontram-se fios, segmentos curtos, polpa, tecidos e não tecidos (as formas podem ser vistas na Figura 6). É importante ressaltar que a escolha por uma determinada forma física irá depender, principalmente, da aplicação a qual ela estará destinada. A fibra aramida na forma de polpa, por exemplo, é usada no intuito de melhorar o desempenho de elastômeros e resinas, principalmente quando se tem como requisito resistência a altas temperaturas [21].

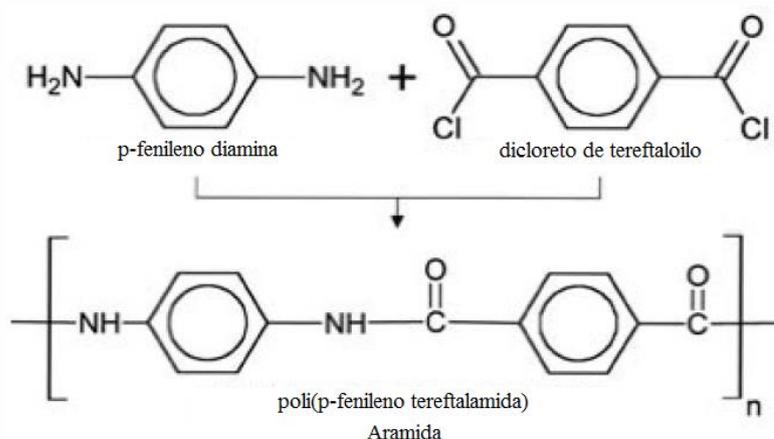


**Figura 6.** Formas físicas da fibra aramida comercial: (a) polpa, (b) segmentos, (c) flocos, (d) e (e) tecidos [21].

Em relação a propriedades físico-mecânicas, as fibras aramida apresentam resistência à tração em torno de 3.150 MPa, módulo elástico de 125.000 MPa e não apresentam resistência à compressão [23]. Já em relação às propriedades estruturais, o valor médio do comprimento da fibra fica em torno de 1 a 2 mm, o diâmetro (centro/fibrila) tem um valor médio de  $10\mu\text{m}/100\mu\text{m}$  e a sua área superficial específica é de aproximadamente  $14\text{ m}^2/\text{g}$  [24]. Outra característica importante é o fato dos raios UV solares degradarem e decomporem a aramida; logo, não é indicado que ela seja utilizada em ambientes externos sem que haja uma proteção contra a luz solar [23].

A obtenção do poli(p-fenileno tereftalamida) ou poliaramida, ou simplesmente aramida, ocorre através da polimerização dos monômeros de p-fenileno diamina e dicloreto de tereftaloila, cuja estrutura química da unidade repetitiva é mostrada na Figura 7. O processo de fabricação de pré-dispersos de fibra aramida é feito em três etapas, sendo que, na primeira, a fibra aramida é obtida a partir de uma solução de ácido sulfúrico. Na segunda etapa, os fios longos trefilados obtidos são cortados em comprimento especificado, dando origem às fibras picadas, também chamadas de

grampos. Na terceira etapa, por processamento mecânico especial, as fibras curtas picadas são transformadas em polpa [24].



**Figura 7.** Esquema de obtenção e estrutura química da aramida [24].

### 3.6 Elastômeros reforçados com fibras

O uso ou incorporação de fibras curtas em elastômeros, tendo como objetivo a melhora de propriedades mecânicas em peças como mangueiras e correias, tem sido pouco difundido na literatura [25,26]. Alguns aspectos importantes quando se utiliza fibras curtas são: relação de aspecto estrutural e orientação das fibras; dispersão adequada; forte interação interfacial entre as fibras e a matriz polimérica; e equilíbrio entre a rigidez, flexibilidade e capacidade de processamento [25]. É importante ressaltar que o reforço mecânico obtido em escala laboratorial, nem sempre é obtido em sistemas de produção convencionais [27].

Visando uma aplicação em pneus (que necessita um aumento de resiliência e diminuição da perda em energia), estudou-se a possibilidade de usar fibras de vidro, fibras de carbono e areia como reforços em bandas de rodagem de borracha natural e sintética. Em todos os casos, o módulo e a dureza dos compostos aumentaram, sendo que a areia se mostrou uma promotora de resiliência eficaz (principalmente em bandas de rodagem de borracha natural). Além disso, para as três fases dispersas, houve uma melhora no coeficiente de atrito em pavimento seco e na resistência ao desgaste [28].

Investigou-se, também, as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de um composto típico de banda de rodagem de pneu reforçado com fibra aramida curta.

Em relação ao ensaio de tração, houve um aumento no módulo, mas uma leve queda na tensão de ruptura e no alongamento (quando feita a comparação com o mesmo composto sem reforço). Este fenômeno foi observado tanto nos compostos alongados na direção longitudinal quanto nos alongados na direção transversal à orientação das fibras. Além disso, evidenciou-se que os valores relativos do módulo de perda dependem do estado do polímero no estado vítreo ou borrachoso. Assim, um alto fator de perda em baixas temperaturas, aliado a um baixo fator de perda em altas temperaturas, apresenta uma melhoria equilibrada na resistência ao rolamento e na tração em bandas de rodagem com a adição das fibras. Por fim, observou-se um mecanismo de falha por arrancamento da fibra na superfície da fratura, o que pode ser atribuído a maior resistência da fibra aramida frente à força de ligação entre a borracha e as mesmas [29].

Na literatura, empregou-se fibras curtas de Nylon em diferentes matrizes elastoméricas (borracha natural, NBR e SBR) [30,31,32]. Houve um aumento no módulo e nas resistências à abrasão e ao rasgo com a adição da fibra, sendo que houve uma diminuição no desenvolvimento de calor. Em todos os casos, o alongamento na ruptura apresentou uma diminuição, o que serve de indicativo que a fibra está aderida na matriz elastomérica [26-32]. Outro indicativo desta adesão é o fato do grau de inchamento do extrudado ter diminuído significativamente ao se ter fibras incorporadas [33,34]. Além disso, evidenciou-se uma dependência da matriz elastomérica e da quantidade de fibra adicionada no aumento de resistência à tração. No caso da borracha natural, verificou-se um aumento na resistência à tração com o aumento do teor de fibras de Nylon [30]. Já no caso dos compostos de SBR com baixas concentrações de fibra aramida (aproximadamente 5% em peso), houve uma diminuição da resistência à tração, que foi atribuída à diluição das partículas de carga de reforço utilizadas nos compostos [25,35].

Fez-se um estudo comparativo, adicionando-se três tipos diferentes de fibras curtas (vidro, aramida e celulose) em três bases elastoméricas (borracha natural, SBR e EPDM). Altas concentrações de fibra aramida (10 e 20%) apresentaram os melhores resultados em questões de propriedades mecânicas (módulo, dureza e resistência à tração, ao rasgo e à abrasão). Entretanto, os compostos carregados com fibra aramida também foram aqueles que apresentaram a maior queda de elasticidade. Isto fez com que houvesse uma diminuição na resiliência destes compostos e que a deformação

permanente à compressão aumentasse. Outro fator importante observado neste estudo foi o aumento da taxa de cura dos compostos na presença de fibras, que fez com que o tempo de segurança e que o tempo de cura diminuíssem (especialmente para compostos carregados com fibra aramida). O grau de orientação das fibras mostrou ter um efeito importante nas propriedades finais dos compostos. No caso de uma ligação interfacial satisfatória entre a fibra e a matriz elastomérica, houve uma melhora maior nas propriedades no sentido de orientação das fibras [36, 37].

Realizando-se análises dinâmico-mecânicas em elastômeros com fibras curtas incorporadas, foi possível perceber que tanto o módulo de armazenamento quanto o módulo de perda dos compostos apresentaram valores maiores em relação aos compostos não carregados. Esse efeito foi mais evidenciado na direção de orientação das fibras [37,38]. No entanto, há uma forte influência do tipo e da força de ligação entre a fibra e o elastômero nestes resultados encontrados e nos seus valores relativos (como, por exemplo, no fator de perda). Foi observada uma relação inversa entre a força de ligação e o tamanho do pico do fator de perda; logo, uma forte adesão da fibra na matriz resulta em uma diminuição do pico de fator de perda [38].

Por fim, estudos do reforço de borracha nitrílica (NBR) com fibra aramida curta vem sendo realizados, tanto para aplicações em bombas de cavidade progressiva quanto para mangotes para a indústria de petróleo e gás [39,40]. No segundo caso, foram avaliadas propriedades físico-mecânicas, dinâmico-mecânicas e reológicas. Os resultados obtidos evidenciaram anisotropia dos compostos, sendo que houveram aumentos maiores no sentido de orientação das fibras para os módulos e resistência ao rasgamento. Além disso, houve um aumento no fator de perda ( $\tan \delta$ ) conforme a concentração de fibra aramida foi aumentando [40].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Matérias-primas utilizadas nas formulações

As matérias-primas utilizadas na preparação dos compostos elastoméricos com fibra aramida curta se encontram descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Matérias-primas, especificação e origem.

Matéria-prima	Fabricante
SBR 1502	Lanxess Energizing Chemistry
Negro de fumo N550	Cabot
Kevlar® 1F724 ( <i>Masterbatch</i> de SBR com fibra aramida curta)	DuPont
Óleo parafínico Flexpar 848	QuantiQ
Óxido de zinco	Votorantim
Ácido esteárico	SGS Agricultura e Indústria Ltda.
6PPD	Northeast Auxiliary Chemical Industry Co., Ltd.
TMQ	Lanxess Energizing Chemistry
TMTD	Meyors RBB (Meyor Industrial Co., Ltd.)
TBBS	Meyors Chemical INC Limited
Enxofre duplamente ventilado	Phelps

A fibra aramida no *masterbatch* de SBR é usada na forma de polpa, o que inibe a fratura das mesmas durante o processamento. A ficha de especificação do *masterbatch* com fibra aramida curta, Kevlar® 1F724 (DuPont), encontra-se no anexo A e a imagem deste se encontra na Figura 8. O Kevlar® 1F724 possui 23% de polpa de fibra aramida curta na sua composição. O SBR utilizado foi o 1502, produzido em emulsão com relação percentual estireno/butadieno de 25/75 (a faixa de estireno aceitável pela especificação é de 22 a 25%).



**Figura 8.** Imagem fotográfica do *masterbatch* Kevlar® 1F724 (DuPont).

## 4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na preparação, vulcanização, e na caracterização dos compostos elastoméricos encontram-se descritos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Tipos e especificação dos equipamentos.

<b>Equipamento</b>	<b>Características</b>
Reômetro Haake	Haake PolyLab System, Thermo Electron Corporation, Rheomix 3000p. Rotores tipo Banbury R3000 e com misturador interno com capacidade total de 379 cm <sup>3</sup> .
Misturador aberto de dois rolos ou cilindros	Cilindro da marca Copé, tipo MCL, série 10 10 79.
Prensa	Prensa hidráulica de 2 platô, marca Copé, modelo FKL.
Reômetro dinâmico-mecânico	Rubber Process Analyser RPA 2000, Alpha Technologies.
Máquina Universal de Ensaio	Máquina de ensaios EMIC, linha DL, com célula de carga de 1kN, extensômetro de grandes deformações e garra EMIC GR001R com capacidade máxima de 5kN.
Microscópio ótico	Microscópio ótico Olympus SZX16.
Microscópio Eletrônico de Varredura	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada, marca Hitachi, modelo TM3000. Possibilita análises microscópicas com aumento de até 30.000 vezes, com feixes de 5 e 15 keV.
Balança termogravimétrica	TGA Q50 Fabricante TA Instruments.
Analisador dinâmico-mecânico	DMA 2980 Fabricante TA Instruments.
Câmara de ozônio	Ozone Climate Simulator Sim Anseros.
Durômetro Shore A	Durômetro Bareiss HPEII Shore A (utilizado com o auxílio de um suporte Bareiss).
Medidor de espessura	Medidor de espessura Tesa, Digico10 (utilizado com o auxílio de um suporte Mitutoyo).
Paquímetro	Paquímetro Mitutoyo Absolute IP67.
Balança analítica	Balança analítica Sartorius CP2245.
Balança de prato aberto pequena	Balança Micronal B2000.
Balança de prato aberto grande	Balança Digimed KN60.
Termômetro	Termômetro Testo 735-1.

### 4.3 Preparação dos compostos

Todos os compostos elastoméricos foram preparados na câmara de mistura do reômetro de torque Haake PolyLab com um fator de enchimento de 75%. O rotor utilizado foi do tipo tangencial (Bambury) a uma rotação de 60 rpm. As formulações dos compostos encontram-se na Tabela 4.

**Tabela 4.** Formulações dos compostos elastoméricos.

Componente	Quantidade (phr)				
	Referência	1%FA	2%FA	3%FA	5%FA
SBR 1502	100	100	100	100	100
Negro de fumo N550	55	55	55	55	55
Fibra aramida curta	0	1,83	3,69	5,6	9,53
Óleo parafínico	15	15	15	15	15
Óxido de zinco	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6PPD	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1
TMTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TBBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
<b>Total</b>	181	182,83	184,69	186,60	190,53

A única alteração nas formulações foi a quantidade de fibra aramida, que já se apresenta ajustada na Tabela 4 para representar apenas a quantidade real de polpa de fibra adicionada. As formulações individuais utilizadas encontram-se no apêndice A. Escolheu-se uma formulação comum de SBR para o desenvolvimento deste trabalho, visando uma dureza em torno de 60 Shore A, e foi utilizado um negro de fumo de uso geral e com característica semi-reforçante (N550) para que o efeito da fibra fosse melhor observado. Tomando-se como base o composto referência, variou-se o percentual em peso de fibra aramida curta no composto. Os percentuais de fibra aramida utilizados foram 1%, 2%, 3% e 5%, e os compostos foram denominados, respectivamente, Composto 1%FA, Composto 2%FA, Composto 3%FA e Composto 5%FA.

Todos os compostos foram preparados segundo a mesma metodologia (em relação à ordem de adição e ao tempo total de mistura). O *masterbatch* de fibra aramida foi adicionado logo no início da mistura por ele apresentar uma dificuldade de dispersão e por ele conter quantidades significativas de SBR das formulações. A ordem de adição e o instante em que cada componente foi adicionado encontram-se na Tabela 5 para o composto referência, na Tabela 6 para os compostos de 1 a 3% de fibra aramida e na Tabela 7 para o Composto 5%FA. Houve uma diferenciação no tempo total de mistura para o Composto 5%FA pelo fato da temperatura ter alcançado rapidamente valores muito elevados. É importante ressaltar que este composto foi processado em misturador aberto de dois rolos por 2 min para se atingir o mesmo tempo total de mistura dos outros compostos.

**Tabela 5.** Etapas do procedimento de mistura do Composto Referência.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Evento</b>
0 a 1	Adição do SBR
1 a 2	Adição do Ácido esteárico + Óxido de zinco
2 a 3	Adição do TMQ + 6PPD
3 a 5	Adição de metade do negro de fumo N550
5 a 6,5	Adição de metade do óleo parafínico
6,5 a 8	Adição de metade do negro de fumo N550
8 a 11	Adição de metade do óleo parafínico
11	Descarga

**Tabela 6.** Etapas do procedimento de mistura dos Compostos com 1 a 3% de FA.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Evento</b>
0 a 1	Adição do SBR
1 a 2,5	Adição do <i>masterbatch</i> de fibra aramida
2,5 a 3,5	Adição do Ácido esteárico + Óxido de zinco
3,5 a 4,5	Adição do TMQ + 6PPD
4,5 a 6	Adição de metade do negro de fumo N550
6 a 8	Adição de metade do óleo parafínico
8 a 9	Adição de metade do negro de fumo N550
9 a 11	Adição de metade do óleo parafínico
11	Descarga

**Tabela 7.** Etapas do procedimento de mistura do Composto 5%FA.

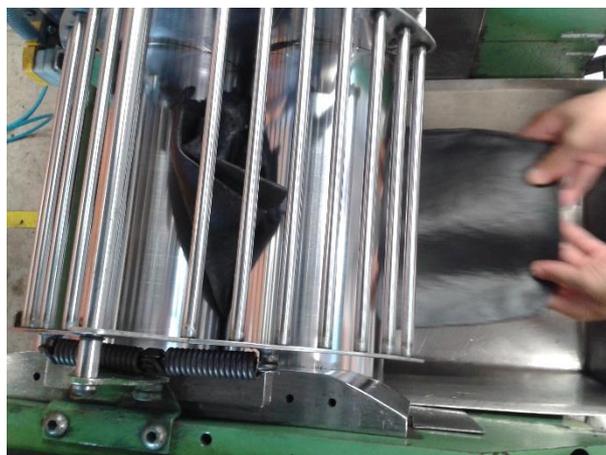
Tempo (min)	Evento
0 a 1	Adição do SBR
1 a 2,5	Adição do <i>masterbatch</i> de fibra aramida
2,5 a 3,5	Adição do Ácido esteárico + Óxido de zinco
3,5 a 4,5	Adição do TMQ + 6PPD
4,5 a 5,5	Adição de metade do negro de fumo N550
5,5 a 7	Adição de metade do óleo parafínico
7 a 8	Adição de metade do negro de fumo N550
8 a 9	Adição de metade do óleo parafínico
9	Descarga do Haake
9 a 11	Processamento em misturador aberto
11	Descarga do misturador aberto

O processo de obtenção dos compostos foi dividido em duas etapas. A primeira etapa, representada acima, corresponde à obtenção do *masterbatch* da etapa 1 (ainda não acelerado) e a segunda etapa, por sua vez, corresponde ao processo de aceleração do *masterbatch* obtido na etapa 1. Há esta divisão por causa das temperaturas de processamento, sendo necessário o resfriamento da câmara de mistura (e do composto) antes de se iniciar a próxima etapa. Todas as misturas, independente da etapa, iniciaram a uma temperatura de 50°C e cada etapa possui uma temperatura limite que pode ser atingida. A etapa 1 tem como temperatura limite 125°C (acima dessa temperatura pode começar o processo de degradação do elastômero) e a etapa 2 tem como temperatura limite 95°C (acima dessa temperatura pode ocorrer pré-vulcanização do composto dentro da câmara de mistura). O procedimento de aceleração dos compostos (etapa 2) está representado na Tabela 8 e os gráficos gerados pelo equipamento reômetro de torque Haake PolyLab estão nos apêndices B (etapa 1) e C (etapa 2).

**Tabela 8.** Etapas do procedimento de aceleração dos compostos SBR/FA.

Tempo (min)	Evento
0 a 1	Adição do <i>masterbatch</i> da etapa 1
1 a 2	Adição de TMTD + TBBS + Enxofre
2	Descarga

Após a obtenção dos compostos, estes foram homogeneizados em misturador aberto de dois rolos, fazendo-se roletes. Em seguida, foi realizada a laminação dos compostos (no mesmo equipamento) para a orientação das cadeias poliméricas e da fibra aramida curta presente nos compostos. Pode-se observar o modo de laminação do composto no misturador de rolos na imagem fotográfica mostrada na Figura 9.



**Figura 9.** Imagem fotográfica do misturador aberto de dois rolos durante a laminação do composto SBR/FA.

#### **4.4 Vulcanização dos compostos e preparo dos corpos de prova**

Os compostos foram vulcanizados na forma de placas (respeitando a direção de laminação) em uma prensa hidráulica sob  $180 \text{ kgf/cm}^2$  de pressão em um molde de quatro cavidades. A temperatura utilizada foi a de  $160^\circ\text{C}$ , foram realizadas três degasagens e o tempo de vulcanização variou conforme o composto (os tempos foram obtidos através do ensaio para obtenção da curva reométrica). Em todos compostos, o tempo utilizado foi o  $T'_{90}$  acrescido de dois minutos, o que representa o procedimento padrão para a vulcanização de placas de 2 mm. A Tabela 9 apresenta os tempos de vulcanização para cada composto e a Figura 10 mostra o molde dentro da prensa.

**Tabela 9.** Tempos de vulcanização dos compostos SBR/FA.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de vulcanização (s)</b>
Composto Referência	510
Composto 1%FA	484
Composto 2%FA	489
Composto 3%FA	491
Composto 5%FA	511



**Figura 10.** Imagem fotográfica da prensa hidráulica e molde de quatro cavidades.

Depois da obtenção das placas, os corpos de prova foram obtidos com o auxílio de facas de corte com tamanho normatizado em um balancim. No caso de corpos de prova sem cortes complexos, utilizou-se uma tesoura ou estilete.

## **4.5 Caracterização dos compostos**

### **4.5.1 Curva reométrica**

A curva reométrica é uma ferramenta importante para a avaliação da cinética de cura dos compostos e para definição dos parâmetros a serem utilizados na vulcanização dos mesmos. Para a realização desse ensaio, as amostras foram vazadas com o volume dentro da faixa de 3 a 5 cm<sup>3</sup> e utilizou-se um reômetro mecânico-dinâmico RPA 2000. O ensaio foi conduzido a 160°C, a uma amplitude de oscilação de  $\pm 0,5^\circ$  e a uma frequência de 100 cpm. A duração do ensaio foi de 30 min e ele foi baseado na norma ASTM D5289. Assumiu-se o T'90 como sendo 90% do torque máximo, o Ts1 foi dado pelo o torque mínimo acrescido de uma unidade de torque e o valor da reversão é dado pela diferença entre o torque máximo e o torque final. Por fim, o  $\Delta S$  corresponde à variação de torque, ou seja, a diferença entre o torque máximo e o torque mínimo.

#### **4.5.2 Densidade**

Realizou-se o ensaio de densidade para que determinadas propriedades pudessem ser relacionadas com este parâmetro e, assim, fosse possível uma análise mais completa da influência da fibra em termos de propriedades relativas. O ensaio de densidade foi realizado conforme a norma ISO 2781 Método A.

#### **4.5.3 Dureza**

O ensaio de dureza foi realizado conforme a norma ASTM D2240 na escala Shore A, que é aplicada para materiais que apresentam valores de dureza entre 20 e 90 Shore A. Utilizou-se um durômetro para a execução do ensaio, equipamento que realiza a medida de dureza baseando-se na penetração de um tipo específico de ponteira (penetrador) quando forçada sobre o material sob condições específicas.

#### **4.5.4 Ensaio de tração-deformação**

Realizou-se o ensaio de tração-deformação a fim de se avaliar o perfil da curva tensão-deformação e de se obter tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulos (a 50, 100, 200 e 300%). Ele foi realizado conforme a norma ASTM D412 em uma máquina universal de ensaios, com corpos de prova do tipo C (base de medida de 25 mm), utilizando-se uma célula de carga de 1 kN e a uma velocidade de 500 mm/min. É importante ressaltar que foi utilizado um extensômetro de grandes deformações, já que o material ensaiado é elastomérico. O ensaio foi realizado no sentido longitudinal e transversal ao de laminação (que também representa o sentido de orientação da fibra aramida curta).

#### **4.5.5 Resistência ao rasgamento**

O rasgamento do elastômero é um processo de ruptura mecânico, que inicia-se e propaga-se de um lado de alta concentração de tensões no corpo de prova, o que resulta em um corte, um defeito ou uma deformação localizada. O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado conforme a norma ASTM D624 em uma máquina universal de ensaios, com corpos de prova do tipo C (usa-se um ângulo reto como concentrador de tensões e não há entalhe), utilizando-se uma célula de carga de 1 kN e a uma velocidade de 500 mm/min. Realizou-se o ensaio no sentido longitudinal e transversal ao de laminação (que também representa o sentido de orientação das fibra aramida curta).

#### **4.5.6 Resistência ao ozônio**

Realizou-se o ensaio de resistência ao ozônio para verificar a resistência dos compostos frente à ação oxidativa do ozônio em condições controladas e aceleradas. Para tal, baseou-se na norma ABNT NBR 8360:1984 método B, onde o corpo de prova (em forma de tira) é dobrado sobre si mesmo. Neste método, o corpo de prova é submetido a alongamentos variados ao longo da tira, apresentando regiões sem alongamento algum e regiões com alongamentos de 12, 18,5 e 25%. O pré-condicionamento dos corpos de prova foi realizado a  $25\pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 h e o ensaio foi conduzido a  $40^{\circ}\text{C}$ , 50 ppm de concentração de ozônio e durante um período de 24h. A avaliação em um aumento de 10 vezes foi conduzida em um microscópio ótico, onde foi possível a obtenção de imagens.

#### **4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Realizou-se a microscopia eletrônica de varredura como um método complementar para a avaliação dos resultados obtidos no ensaio de resistência à tração e de resistência ao rasgo, avaliando-se as regiões de ruptura dos corpos de prova das amostras que continham fibra aramida em sua composição. Para todas as amostras foram obtidas imagens de 80, 100 e 300 vezes de aumento, sendo que para as amostras no sentido longitudinal à orientação das fibras ainda foram obtidas imagens com 1000 vezes de aumento. O ensaio foi realizado com feixes de 15 keV no microscópio eletrônico de varredura.

#### **4.5.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

A análise dinâmico-mecânica foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento viscoelástico dos compostos e de verificar o quanto eles mantinham essas propriedades com o aumento da temperatura. Nesta técnica, há a aplicação de uma tensão senoidal variável na amostra que produz uma deformação oscilante defasada da mesma por um ângulo de fase delta, sendo que a magnitude da diferença do ângulo de fase entre a tensão aplicada e a deformação é função da estrutura do material. Foi utilizado um equipamento de análises dinâmico-mecânicas no modo de tração (tensão-deformação), mantendo-se a frequência em 1 Hz. Realizou-se uma varredura de temperatura da temperatura ambiente até  $100^{\circ}\text{C}$  com uma rampa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Este ensaio foi realizado no sentido longitudinal e transversal ao sentido de laminação dos compostos (que também corresponde ao sentido de orientação da fibra aramida curta).

#### **4.5.9 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica consiste na medida de variação de massa envolvida em uma reação com o aumento da temperatura. Esta técnica abrange tanto o estudo da degradação térmica dos polímeros (em atmosfera inerte, oxidativa e/ou no vácuo) quanto a identificação quantitativa de polímeros. A finalidade do uso desta análise no presente trabalho consistiu em verificar a quantidade real de fibra aramida presente nos compostos. Utilizou-se um equipamento de análises termogravimétricas, mudando-se a atmosfera de inerte para oxidativa a partir de 550°C (para que houvesse a combustão completa de negro de fumo). Realizou-se a análise partindo-se da temperatura ambiente até cerca de 950°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Por fim, a massa de amostra utilizada para a realização dessa análise foi de 15 mg.

#### **4.6 Propriedades relativas**

Através das propriedades relativas é possível ter uma visão mais clara das diferenças dos compostos e verificar realmente aqueles que possuem a melhor relação propriedade vs. densidade. As propriedades escolhidas para esta análise foram aquelas obtidas através do ensaio de tração, de resistência ao rasgo e de dureza. Cada uma das propriedades relativas foi calculada através da divisão do valor obtido no respectivo ensaio pela densidade do composto em questão.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho, a formulação dos compostos de SBR (copolímero estireno-butadieno) com fibra aramida curta foi baseada em uma formulação base de SBR com dureza em torno de 60 Shore A. Foi utilizado como carga negro de fumo semi-reforçante, classificação N550. O percentual em peso de fibra aramida curta foi variado entre 1 e 5% para verificar sua capacidade de reforço junto ao negro de fumo. A possibilidade de uso de compostos de SBR com fibra aramida curta na fabricação de mangotes para a indústria de petróleo foi avaliada comparando-se as propriedades dos compostos SBR/FA com as propriedades do composto base de SBR.

Foram preparados cinco compostos, seguindo a mesma metodologia quanto à ordem de adição dos componentes, tempo total de mistura e tipo de misturador (câmara de mistura de reômetro de torque Haake). O primeiro composto foi o de referência, sem fibra aramida (FA) em sua composição. Nos compostos com FA, adicionou-se 1, 2, 3 e 5% do *masterbatch* de fibra aramida curta. Todos os compostos foram avaliados em relação ao processamento, cinética de cura, análise termogravimétrica, propriedades físico-mecânicas, propriedades dinâmicas e resistência ao ozônio. A superfície da fratura dos corpos de prova dos compostos com fibra aramida foi analisada por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

### 5.1 Avaliação do processamento dos compostos SBR/FA

A metodologia de mistura adotada se mostrou eficiente para o processamento dos compostos com fibra curta, não havendo problemas de segregação dos componentes. A adição do *masterbatch* Kevlar® 1F724 logo no início do processo de mistura garantiu a dispersão do mesmo no elastômero. A adição do óleo parafínico em duas etapas foi de grande valia para o controle da temperatura durante todo o processamento.

Pelo controle de temperatura do reômetro de torque foi possível perceber que a presença da fibra aramida fez com que houvesse um maior desenvolvimento de calor dentro da câmara de mistura. Assim, a medida que a quantidade de fibra aumentou, temperaturas mais elevadas foram atingidas de forma mais rápida. Devido ao aumento da temperatura, o Composto 5%FA permaneceu somente 9 min na câmara de mistura, já que a temperatura alcançava 122-124°C, patamar muito

próximo ao de segurança de 125°C para misturas com SBR. Apesar do menor tempo de mistura, todos os componentes foram incorporados dentro destes 9 min. Para igualar o tempo total de mistura de todos os compostos, o Composto 5%FA foi processado por mais 2 min em misturador aberto.

Em relação ao processo de laminação em cilindro de dois rolos, o aumento do teor de fibra aramida no composto dificultou o processamento. A laminação dos compostos 3%FA e 5%FA foi mais difícil, se obtendo mantas pouco homogêneas em espessuras menores. Nestes casos, ocorreu o aparecimento de rasgos e buracos na banda formada sobre o cilindro. No entanto, mantas com espessuras maiores não apresentaram o mesmo problema. Provavelmente isso ocorreu pelo fato dos compostos com fibra terem ficado mais secos.

## 5.2 Cinética de cura

Como pode ser observado nas curvas de torque versus tempo na Figura 11 e nos dados presentes na Tabela 10, a fibra aramida curta alterou o comportamento reológico dos compostos de SBR/FA. Percebe-se claramente que houve um aumento do torque máximo com o aumento do percentual de fibra. Pela alteração do perfil das curvas reométricas, observa-se que há um aumento do fenômeno de reversão nos compostos reforçados com FA. Este fenômeno se mostrou mais acentuado para maiores teores de fibra, como é possível perceber pelo maior decaimento apresentado, após 10 min, pelo Composto 5%FA.

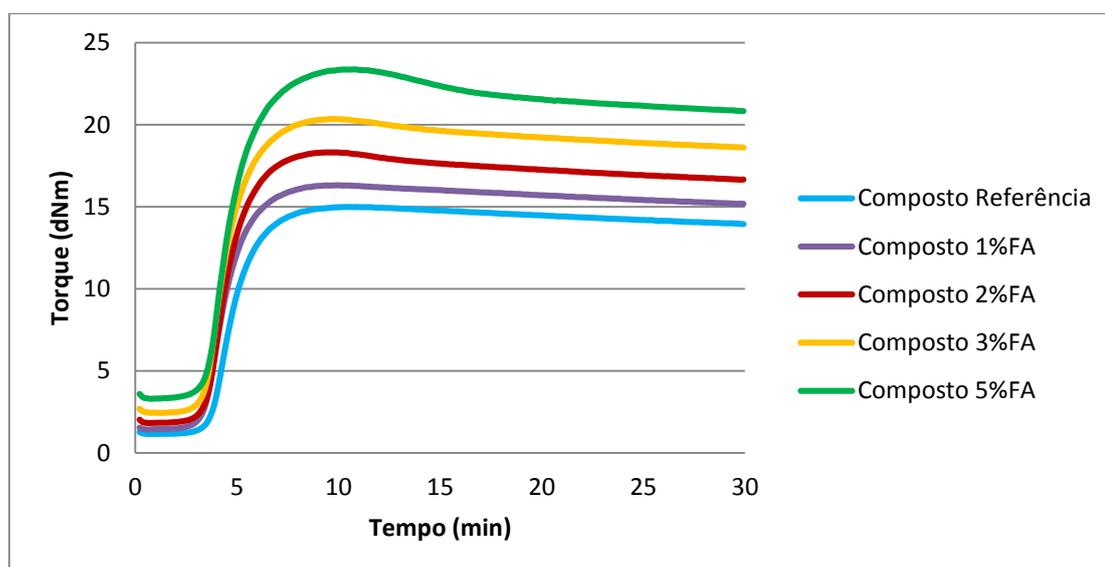


Figura 11. Curvas reométricas dos compostos de SBR/ FA.

Pelos valores de torque, tempo scorch e tempo ótimo de cura é possível quantificar as alterações causadas pela presença das fibras no composto de SBR. O torque máximo foi o parâmetro que teve a alteração mais significativa com o aumento do teor de fibra, sendo que o seu aumento indica uma maior densidade de ligações cruzadas. Além disso, houve um aumento no torque mínimo também, que está diretamente relacionado com a viscosidade do composto não vulcanizado. A diferença entre o torque máximo e o torque mínimo (que aumentou com o teor de fibra) dá um indicativo do grau de cura; e o aumento dessa diferença evidencia um maior grau de cura e uma pior processabilidade.

**Tabela 10.** Parâmetros reométricos dos compostos SBR/FA.

	<b>Composto</b>				
	<b>Referência</b>	<b>1%FA</b>	<b>2%FA</b>	<b>3%FA</b>	<b>5%FA</b>
<b>Torque máximo (dNm)</b>	14,99	16,31	18,31	20,37	23,37
<b>Torque mínimo (dNm)</b>	1,148	1,426	1,825	2,442	3,289
<b>Torque final (dNm)</b>	13,95	15,18	16,66	18,62	20,83
<b>Ts1 (min)</b>	3,665	3,295	3,346	3,280	3,306
<b>T'90 (min)</b>	6,489	6,067	6,148	6,183	6,502
<b>Reversão (dNm)</b>	1,04	1,13	1,65	1,75	2,54
<b>ΔS (dNm)</b>	13,842	14,884	16,485	17,928	20,081

O Ts1, também chamado de tempo de pré-cura, teve uma leve diminuição no caso dos compostos contendo fibras. Isso indica um aumento na plasticidade da composição e faz com que haja um menor tempo de segurança para o preenchimento do molde antes da vulcanização ser iniciada. Além disso, o T'90 apresentou um comportamento peculiar. Houve uma queda para menores teores de fibras, mas o Composto 5%FA apresentou um tempo ótimo de cura bem semelhante à referência. O alto desenvolvimento de calor das fibras pode ter contribuído pra queda inicial do valor do T'90, mas é possível que o aumento do percentual de fibra atinja um patamar onde as fibras começam a dificultar a formação de ligações cruzadas. No caso do Composto 5%FA, pode ter ocorrido uma compensação destes dois fenômenos. O

maior desenvolvimento de calor observado com a presença de fibras pode, também, ter influenciado no aumento da reversão. Fenômeno que representa uma queda nas propriedades após o torque máximo ter sido atingido.

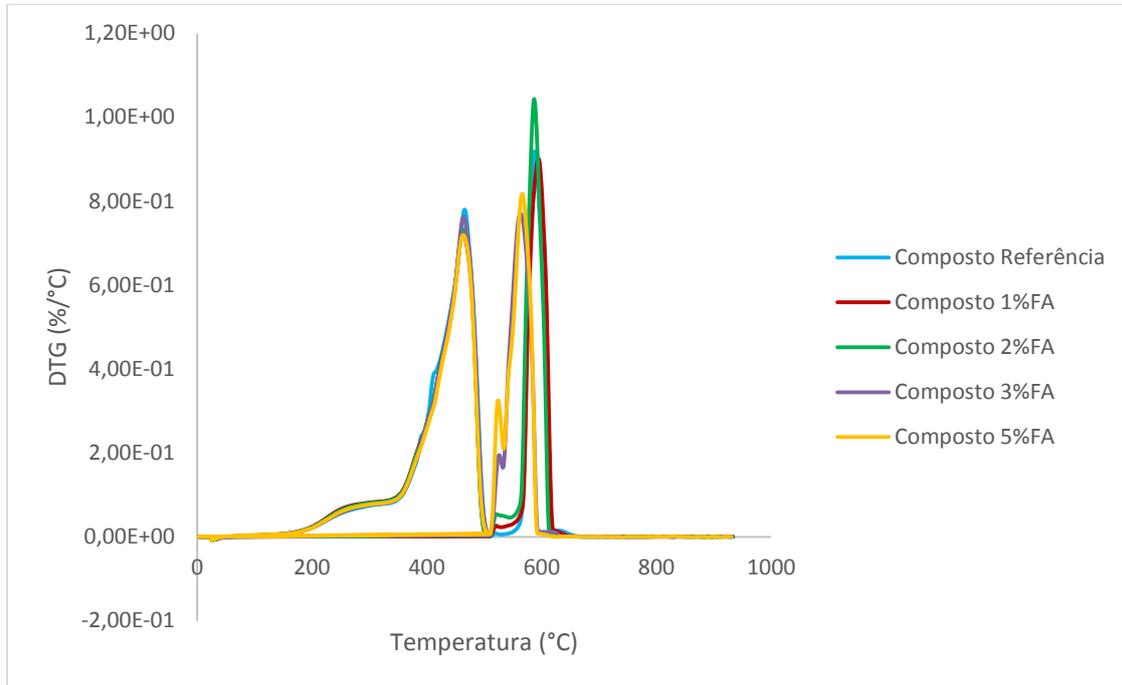
### **5.3 Avaliação da composição real dos compostos SBR/FA**

A Figura 12 mostra as derivadas das curvas termogravimétricas dos compostos obtidas com uma alteração de atmosfera (de inerte para oxidante) em 550°C. São observados quatro eventos, sendo que o terceiro deles não ocorre no composto referência. As derivadas das curvas de TGA foram sobrepostas para que ficasse mais claro o crescimento do pico do terceiro evento com o aumento do teor de fibra. Os termogramas individuais encontram-se no anexo D.

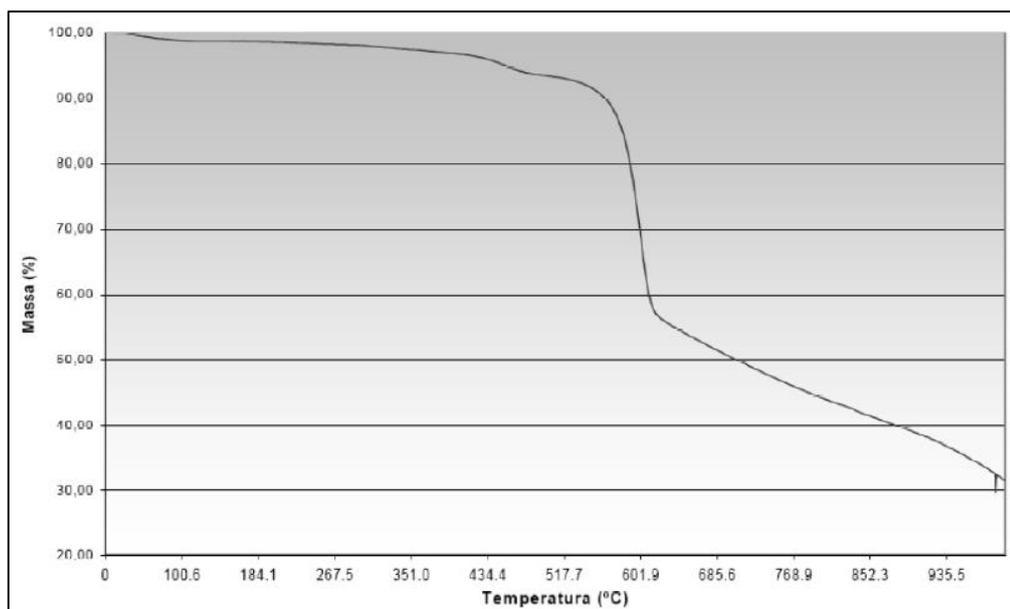
O primeiro evento é representado por uma perda de massa dentro de uma faixa de temperatura que é atribuída aos voláteis. Dentro deste grupo, estão inclusos óleos, plastificantes, antidegradantes, aceleradores, auxiliares de processo, ácido esteárico, entre outros. Em seguida, ocorre o segundo evento que está relacionado à matéria orgânica presente. Pode-se dizer que o pico principal presente neste evento (que encontra-se na faixa entre 320 e 500°C) representa a perda de massa do elastômero [8]. Há uma mudança de inclinação no pico pelo fato do SBR ter a sua perda de massa em duas etapas, uma referente ao estireno e a outra ao butadieno. Nos termogramas que possuem fibra aramida, houve o aparecimento de um terceiro evento dentro da região da matéria orgânica. Este evento é relativo à decomposição da fibra aramida, conforme descrito na literatura e representado na Figura 13 [41,42], mas ainda é possível haver parte do percentual de fibra no resíduo. O terceiro evento corresponde a perda de massa acentuada na faixa de temperatura entre 500 e 650°C. Por fim, ainda há a presença de um quarto evento correspondente à matéria inorgânica presente nos compostos. Ele só pôde ser observado pelo fato de ter ocorrido uma mudança de atmosfera, que possibilitou a oxidação da matéria inorgânica presente. Esse evento pode ser atribuído à perda de massa do negro de fumo.

O crescimento do pico, correspondente ao terceiro evento, com o aumento do percentual de fibra (como pode ser visto na Figura 12) é coerente, já que ele corresponde à degradação da fibra aramida. É possível perceber claramente o aparecimento e crescimento do mesmo conforme o teor de fibra foi aumentando nas formulações. Além disso, é possível notar um deslocamento do pico do quarto evento

para a esquerda nos Compostos 3%FA e 5%FA, indicando uma diminuição na temperatura de degradação/oxidação da matéria inorgânica.



**Figura 12.** Curvas derivadas DTG dos compostos de SBR/FA.



**Figura 13.** Curva de perda de massa de TGA da fibra aramida [42].

A Tabela 11 apresenta, de forma comparativa, os quatro eventos com as suas respectivas temperaturas (ou faixas de temperatura) e as perdas de massa correspondentes para cada um dos compostos. Além disso, ela mostra a quantidade de resíduo a 950°C presente em cada um dos casos.

**Tabela 11.** Temperatura de degradação e perda de massa dos compostos SBR/FA (TGA).

		<u>Composto</u>				
		Referência	1%FA	2%FA	3%FA	5%FA
Evento 1	Temperatura (°C)	150 a 340	150 a 325	150 a 325	150 a 325	150 a 325
	Perda de massa (%)	8,917	9,290	9,897	7,820	8,533
Evento 2	Temperatura (°C)	466,89	463,16	461,23	462,02	463,49
	Perda de massa (%)	58,60	56,50	56,76	58,27	55,01
Evento 3	Temperatura (°C)	-	519,83	520,10	524,77	524,17
	Perda de massa (%)	-	0,8983	1,739	2,733	4,850
Evento 4	Temperatura (°C)	589,67	595,15	586,95	565,60	566,87
	Perda de massa (%)	30,98	31,05	31,23	31,21	30,65
Resíduo a 950°C (%)		1,504	2,262	1,387	0	1,096

De uma maneira geral, pode-se dizer que as composições estão coerentes com as formulações. A variação que ocorre entre os valores reais e teóricos está relacionada a dois fatores principais. O primeiro diz respeito às perdas inevitáveis que ocorrem na câmara de mistura e o segundo à própria técnica, já que ocorrerão variações devido a heterogeneidade da amostra (que apresenta duas fases). De qualquer forma, os percentuais de fibra encontrados são coerentes: 0,90%, 1,74%, 2,73%, e 4,85%. Estes valores são satisfatórios pelo fato de, além da perda de massa que ocorre no terceiro evento (correspondente à degradação da fibra), ainda há a presença de parte dela no resíduo a 950°C (devido a sua carbonização).

#### 5.4 Avaliação da dureza e densidade dos compostos SBR/FA

A Tabela 12 mostra os valores de densidade e dureza dos compostos. Como era esperado, houve um aumento tanto na dureza quanto a densidade dos compostos à medida que o percentual de fibra foi aumentando.

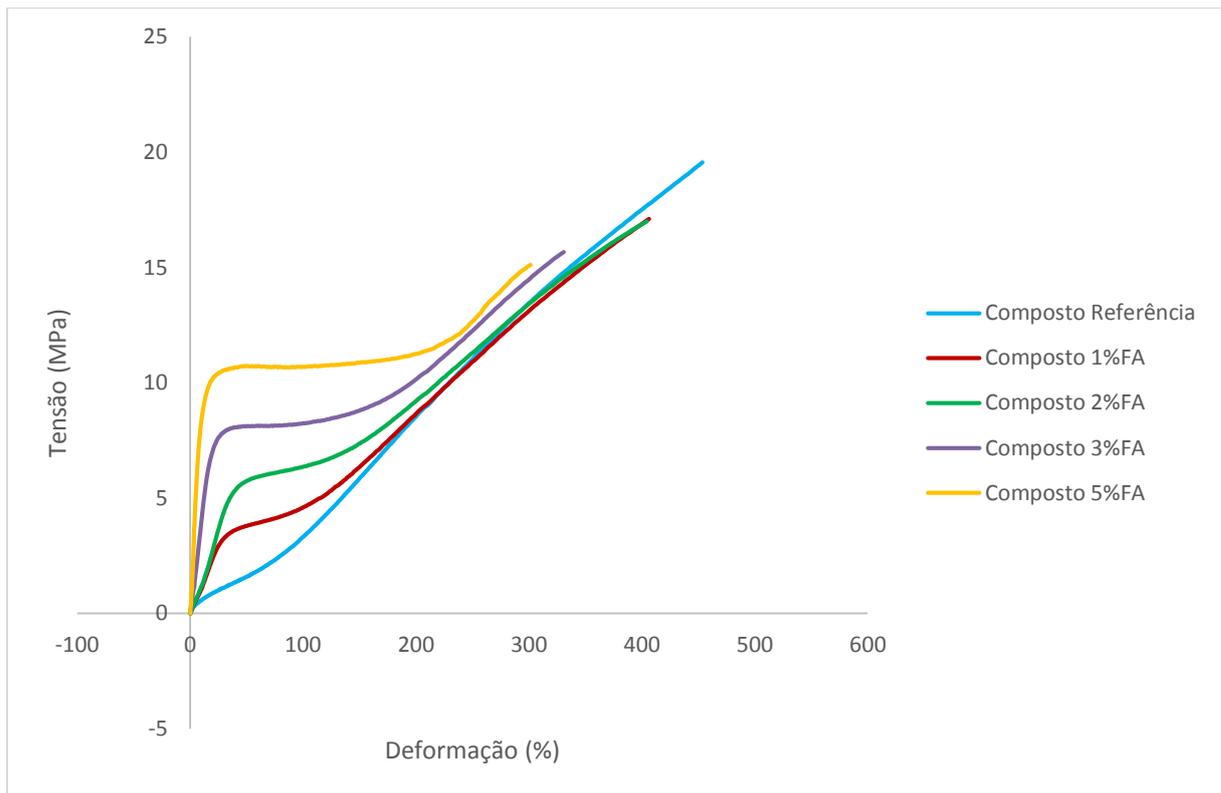
**Tabela 12.** Densidade e dureza dos compostos SBR/FA.

	<u>Composto</u>				
	Referência	1%FA	2%FA	3%FA	5%FA
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,124	1,129	1,132	1,135	1,141
Dureza Shore A	62	70	73	76	80

O fato de a densidade do Kevlar<sup>®</sup> 1F724 (1,05 g/cm<sup>3</sup>) ser maior do que a do SBR 1502 puro (0,94 g/cm<sup>3</sup>), fez com que houvesse um aumento na densidade dos compostos. No entanto, não houve um aumento acentuado pelo fato de não haver uma diferença tão grande de densidade entre os dois. Em relação às durezas, foi possível perceber um aumento na rigidez dos compostos. Isso ocorre pela rigidez da fibra aramida ser maior do que a da matriz elastomérica. Assim, quanto mais fibra estiver incorporada na matriz, maior será a rigidez do composto, resultando em uma maior dureza.

#### 5.5 Módulos, tensão de ruptura e alongamento na ruptura

A partir do ensaio de tração, obteve-se a curva tensão-deformação. As curvas obtidas para cada um dos compostos no sentido longitudinal podem ser observadas, de forma comparativa, na Figura 14. É possível perceber uma mudança no perfil da curva tensão-deformação, no sentido longitudinal, ao se adicionar fibra aramida. O Composto Referência apresenta uma região única na curva, ou seja, permanece com um único comportamento ao longo de todo o ensaio. Entretanto, há o aparecimento de um novo comportamento no início da curva nos compostos com FA e depois a curva assume a forma obtida no Composto Referência.



**Figura 14.** Curvas de tensão-deformação (MD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA.

Conforme o teor de fibra aramida aumenta, a primeira região da curva torna-se mais representativa. Esta região aumenta pelo fato dela representar o comportamento da fibra, tanto é que é por causa desse comportamento que ocorre o aumento dos módulos. Da mesma forma que essa primeira região representa o comportamento da fibra, a segunda representa o comportamento do elastômero. Além disso, é importante ressaltar que não houve essa mudança de perfil nos ensaios realizados no sentido transversal ao de orientação das fibras. Logo, pode-se dizer que, no ensaio de tração, o efeito das FA é mais representativo no sentido longitudinal, onde ocorre o aparecimento de uma região específica.

A Tabela 13 apresenta os valores de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulos (a 50, 100, 200 e 300%) no ensaio realizado no sentido longitudinal e transversal ao sentido de laminação. É possível evidenciar a anisotropia das amostras a partir destes dados, sendo que os resultados obtidos no sentido longitudinal se mostraram melhores do que no sentido transversal (ao de laminação) para todos os compostos elastoméricos. Além disso, nota-se uma queda maior das propriedades no sentido transversal com a presença da fibra.

**Tabela 13.** Valores das propriedades de tração (MD e TD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA.

		<u>Composto</u>				
		Referência	1%FA	2%FA	3%FA	5%FA
<b>Tração Longitudinal</b>	<b>Tensão de ruptura (MPa)</b>	18,4	17,1	16,1	16,4	15,3
	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	430	400	370	360	300
	<b>Módulo a 50% (MPa)</b>	1,6	4,1	5,9	8,2	10,7
	<b>Módulo a 100% (MPa)</b>	3,2	4,8	6,5	8,3	10,6
	<b>Módulo a 200% (MPa)</b>	8,4	8,7	9,2	10,0	11,3
	<b>Módulo a 300% (MPa)</b>	13,2	13,2	13,4	14,2	14,8
<b>Tração Transversal</b>	<b>Tensão de ruptura (MPa)</b>	15,0	14,6	14,6	13,4	12,0
	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	340	360	370	330	280
	<b>Módulo a 50% (MPa)</b>	1,6	2,2	2,1	2,6	3,7
	<b>Módulo a 100% (MPa)</b>	3,1	3,7	3,6	4,3	5,4
	<b>Módulo a 200% (MPa)</b>	8,0	8,1	7,8	8,4	8,9
	<b>Módulo a 300% (MPa)</b>	12,9	12,6	12,1	12,6	-

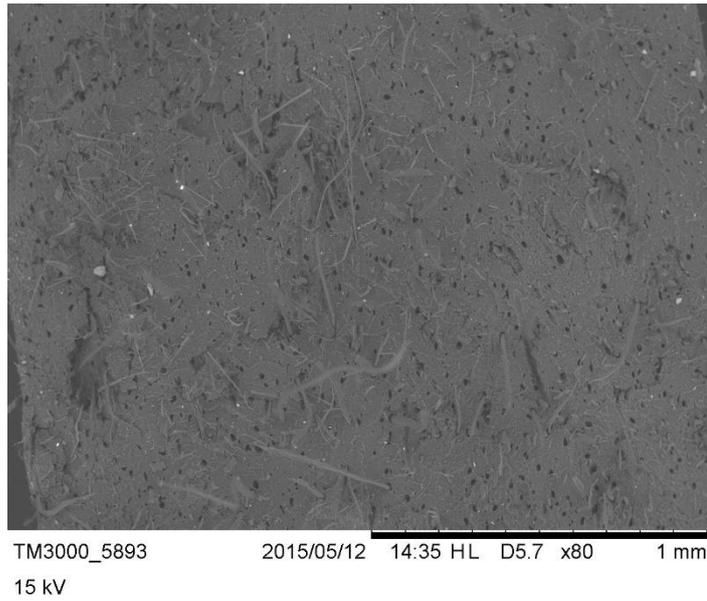
No sentido transversal ao de laminação dos compostos, não houve diferenças muito significativas nos resultados encontrados. Os módulos a baixas deformações (módulos a 50 e 100%) tiveram um aumento e a tensão de ruptura diminuiu com a presença da fibra. Já o comportamento do alongamento na ruptura não foi regular, apenas apresentando uma queda em teores maiores de fibra (Composto 3%FA e Composto 5%FA).

No ensaio de tração longitudinal, foi possível perceber um aumento significativo nos valores dos módulos. Isso ocorre devido a elevada resistência e rigidez da fibra aramida. Esse fenômeno foi mais evidenciado para os módulos obtidos em menores deformações (módulo a 50 e 100%), já que eles encontram-se mais próximos a região da curva pertencente à fibra. Além disso, houve uma diminuição na tensão e no alongamento na ruptura. A diminuição do alongamento (na direção uniaxial) tem sido atribuída a uma boa adesão entre a fibra e a matriz elastomérica. Já a diminuição da tensão de ruptura é um comportamento esperado para compostos reforçados com fibras curtas.

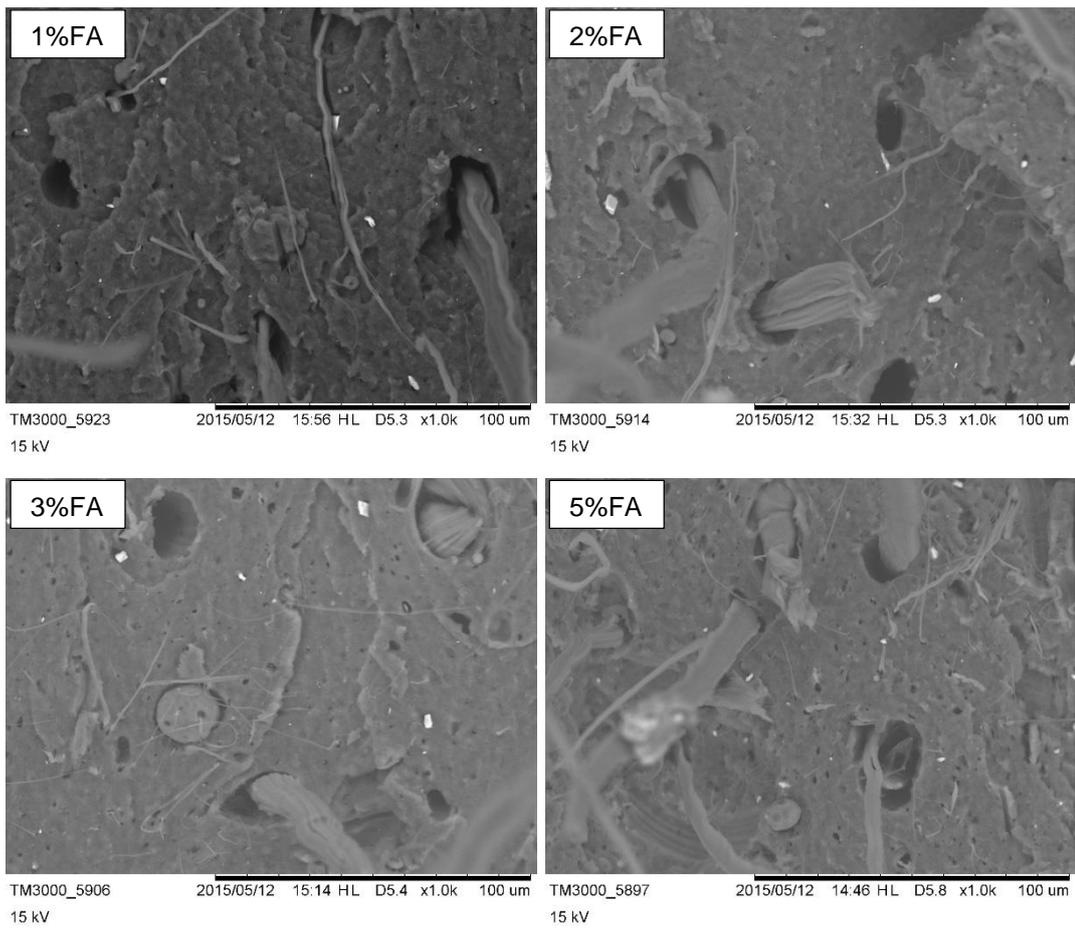
Ocorre a queda da tensão de ruptura pelo fato de a fibra deformar menos do que a matriz. Assim, ocorre a formação de cavidades e o consequente arrancamento da fibra da matriz elastomérica. Esse fenômeno é chamado de *pull out* e ocorre, principalmente, quando a adesão entre fibra e matriz não é muito forte ou quando a matriz tem uma grande capacidade de deformação, como é o caso dos elastômeros. É importante salientar que a ocorrência do fenômeno de *pull out* não impede que haja a ruptura da fibra em alguns pontos.

As Figuras 15 e 16 mostram as micrografias eletrônicas de varredura das regiões de ruptura dos corpos de prova de tração no sentido longitudinal e as Figuras 17 e 18 no sentido transversal ao de orientação das fibras. A partir da morfologia da superfície da fratura dos compostos SBR/FA pode-se evidenciar não só o fenômeno de *pull out*, mas também, novamente, a anisotropia dos compostos. Comparando-se as Figuras 15 e 17, que mostram uma visão mais geral, pode-se visualizar com clareza a anisotropia dos compostos através da orientação das fibras no plano. Pela quantidade de cavidades presentes, é possível perceber que houve uma maior ocorrência do efeito *pull out* no ensaio de tração longitudinal.

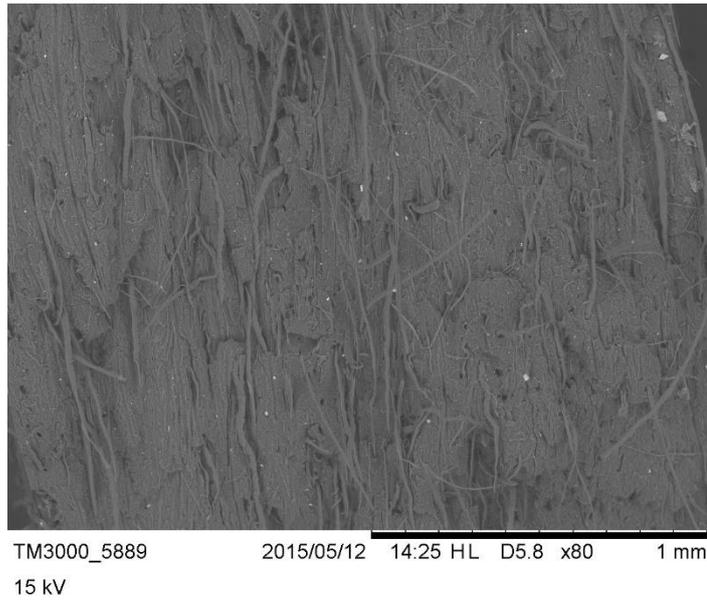
Pelas micrografias (Fig. 16) da superfície de fratura dos CP's de tração no sentido longitudinal dos Compostos SBR/FA verifica-se que, além do efeito *pull out*, houve a ruptura das fibras em alguns pontos, o que não foi evidenciado nas micrografias da superfície de fratura dos CPs de tração no sentido transversal (Fig. 18). Por isso que a tensão de ruptura longitudinal apresentou resultados mais satisfatórios (mesmo que ainda menores do que os obtidos no Composto Referência).



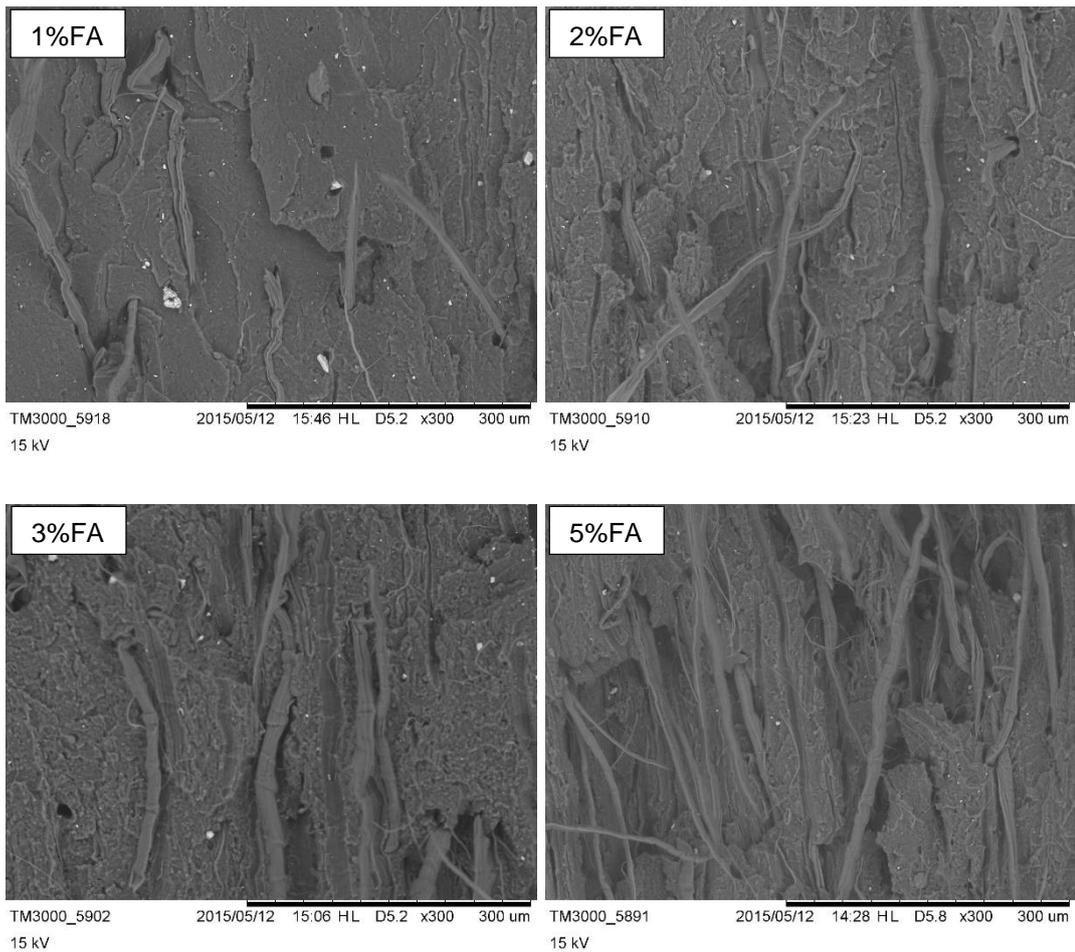
**Figura 15.** Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (MD) do Composto 5%FA (Aumento 80x).



**Figura 16.** Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (MD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (Aumento 1000x).



**Figura 17.** Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (TD) do Composto 5%FA (Aumento 80x).



**Figura 18.** Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de tração (TD) dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (Aumento 300x).

## 5.6 Análise da resistência ao rasgo

A Tabela 14 contém os dados de resistência ao rasgamento dos compostos SBR/FA no sentido longitudinal e transversal ao de orientação da fibra aramida. Em ambos os sentidos houve um aumento significativo da resistência ao rasgamento devido à presença de fibra. O Composto 5%FA apresentou quase o dobro de resistência no sentido transversal em relação ao Composto Referência. A partir dos resultados, verifica-se que a fibra tem efeito reforçante mesmo em baixas concentrações.

**Tabela 14.** Resistência ao rasgo dos compostos SBR/FA na direção MD e TD.

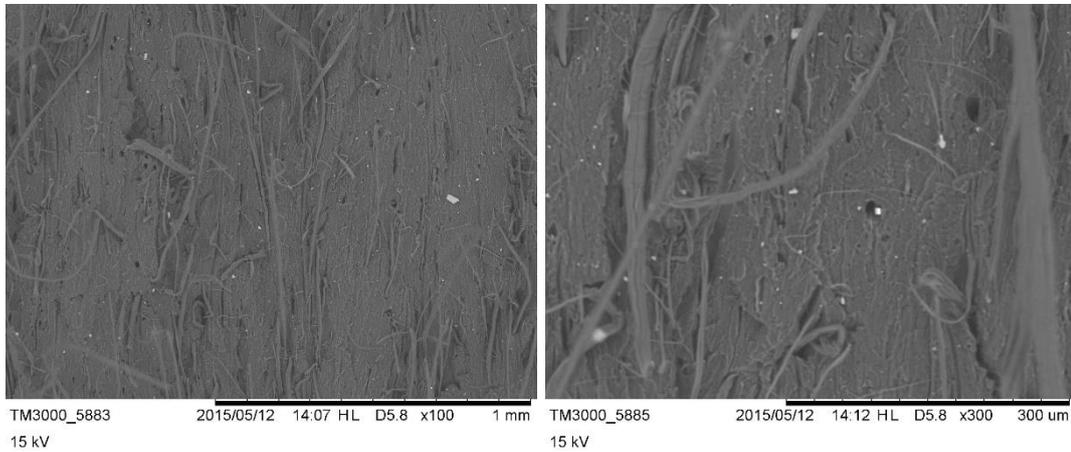
	<b>Composto</b>				
	<b>Referência</b>	<b>1%FA</b>	<b>2%FA</b>	<b>3%FA</b>	<b>5%FA</b>
<b>Resistência ao rasgamento longitudinal (N/mm)</b>	36,3	41,2	39,9	49,4	54,0
<b>Resistência ao rasgamento transversal (N/mm)</b>	33,7	46,2	56,6	62,3	65,8

Realizando-se a comparação entre os sentidos de realização do ensaio, percebe-se uma inversão de fenômeno em relação ao Composto Referência. Enquanto ele apresentou uma diminuição na sua resistência ao rasgamento no sentido transversal, os compostos que possuem fibra apresentaram resultados melhores do sentido transversal em relação ao longitudinal. Esse fenômeno que ocorreu nos compostos com fibra foi inverso ao ocorrido no ensaio de tração provavelmente pelo processo de ruptura ser diferente. No ensaio de resistência ao rasgo, há a formação de uma trinca ou entalhe na região de maior concentração de tensões e a partir dela há uma propagação até a ruptura.

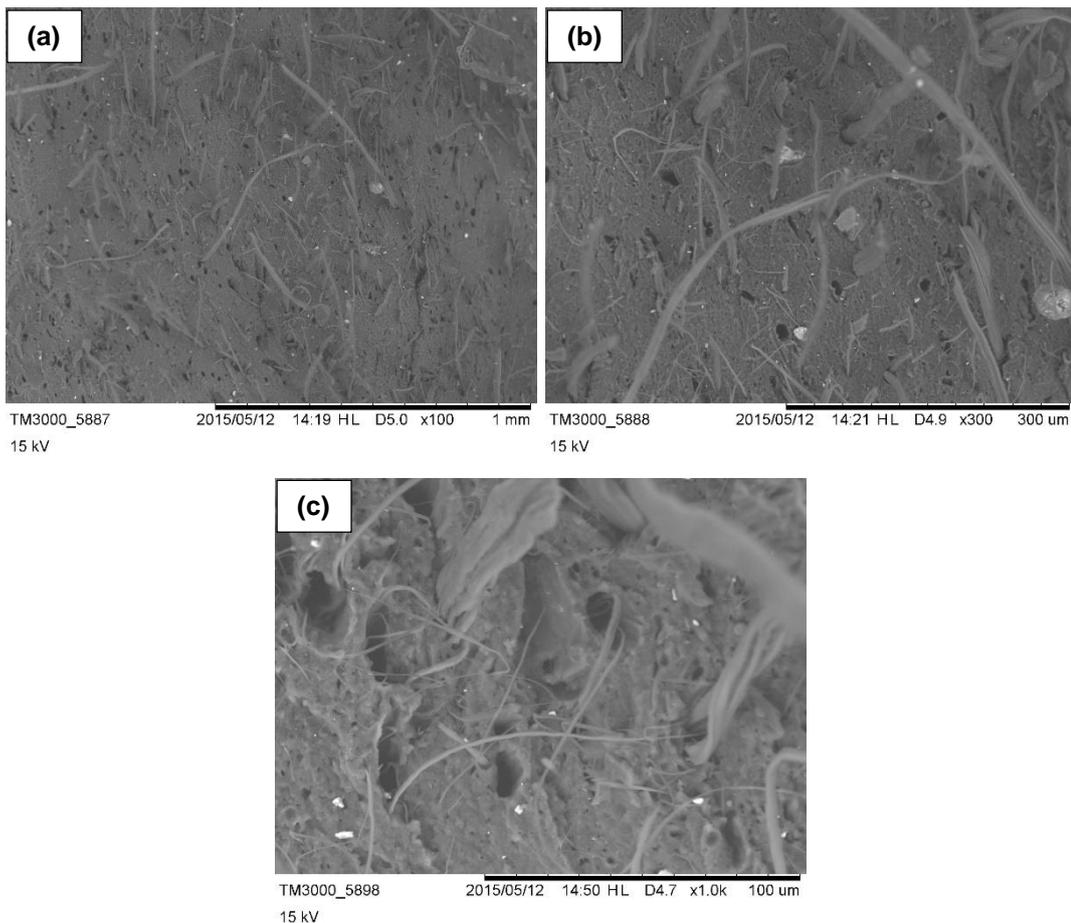
As Figuras 19 e 20 mostram micrografias de MEV da superfície de fratura dos CP's de ensaio de rasgo no sentido longitudinal e transversal ao de orientação da fibra. A partir da morfologia da superfície de fratura, podem-se compreender os resultados obtidos no ensaio de resistência ao rasgamento.

Observa-se que há uma maior ocorrência do efeito *pull out* no sentido longitudinal de laminação. No entanto, não houve nenhum ponto de ruptura da fibra neste sentido (como ocorreu na superfície de fratura dos CP's de tração MD), o que

evidência que ocorreu apenas o escorregamento e o arrancamento das mesmas da matriz elastomérica. Isso pode ser visto com mais clareza na Figura 20, que mostra a presença de cavidades sem nenhuma ocorrência de ruptura da fibra.



**Figura 19.** Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de ensaio de rasgo (TD) do Composto 5%FA (esquerda 100x; direita 300x).

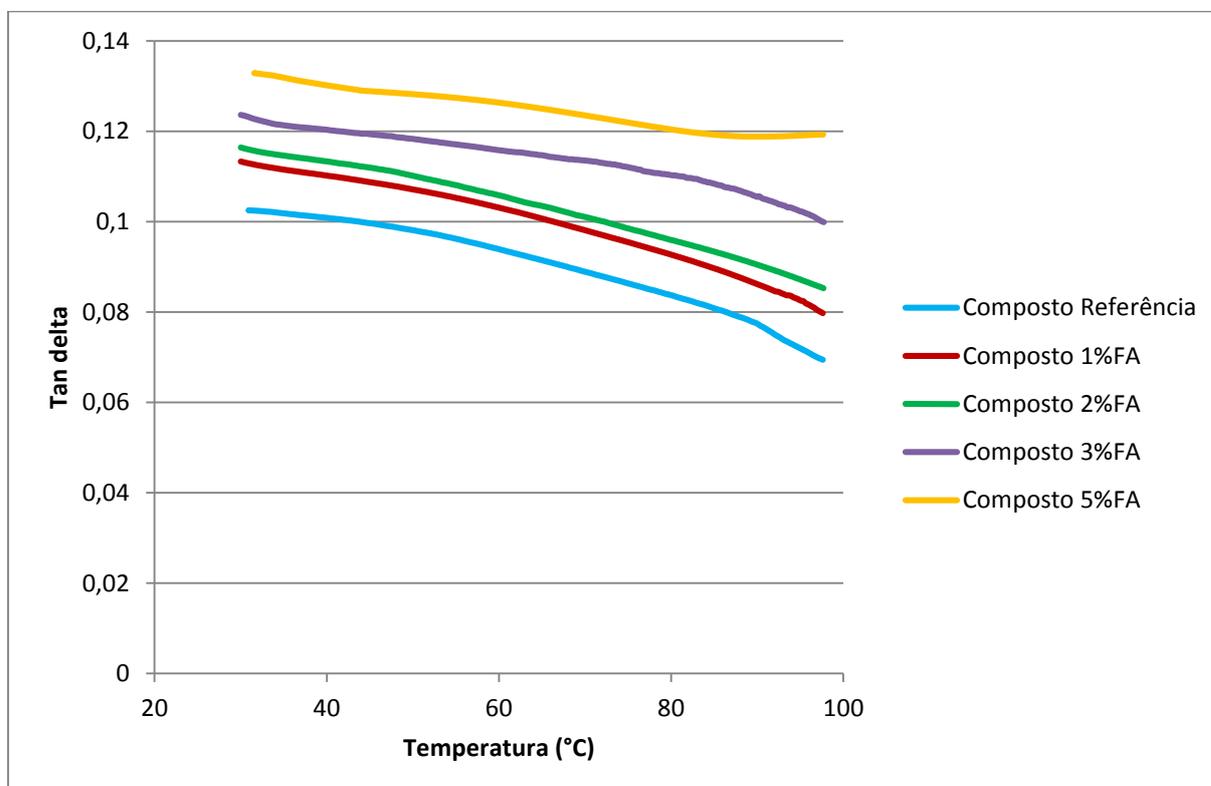


**Figura 20.** Micrografia de MEV da superfície de fratura do CP de ensaio de rasgo (MD) do Composto 5%FA, aumento de 100x (a), 300x (b), e 1000x (c).

A resistência ao rasgamento no sentido transversal provavelmente apresentou valores maiores pelo fato de ter ocorrido menos escorregamento e menos arrancamento das fibras nesse sentido. Além disso, as extremidades das fibras são os pontos que não possuem adesão com a matriz, enquanto que ao longo da fibra existe essa adesão. Logo, é necessário que haja um descolamento da fibra na região da interface fibra-matriz, o que necessita de uma força maior. Algumas evidências deste descolamento podem ser vistas na Figura 19. Por fim, as fibras não estão perfeitamente alinhadas, havendo entrelaçamentos entre elas que contribuem para este aumento da resistência ao rasgo no sentido transversal.

### 5.7 Efeito da fibra aramida nas propriedades viscoelásticas

A avaliação viscoelástica dos compostos é feita a partir da avaliação dinâmico-mecânica dos mesmos. O gráfico que apresenta a variação do fator de perda tan delta com o aumento da temperatura no sentido longitudinal ao de laminação está representado na Figura 21. A tan delta é dada pela razão entre o módulo viscoso (módulo de perda) e o módulo elástico (módulo de armazenamento). Observa-se uma queda no valor da tan delta com o aumento da temperatura.



**Figura 21.** Variação da tan delta com a temperatura dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (MD).

Para todos os compostos houve uma queda no valor do fator de perda com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido ao amolecimento do composto, que causa uma queda maior no módulo viscoso do que a evidenciada no módulo elástico. No entanto, para maiores concentrações de fibra (Composto 3%FA e 5%FA) nota-se um aumento na estabilidade da curva. Esse aumento de estabilidade indica que o composto está conseguindo manter melhor as suas propriedades em condições mais adversas de temperatura. Observa-se que a tan delta aumentou com o teor de fibra no sentido de orientação destas. Assim, os compostos com fibra apresentaram maiores valores de fator de perda; logo, houve uma perda em elasticidade.

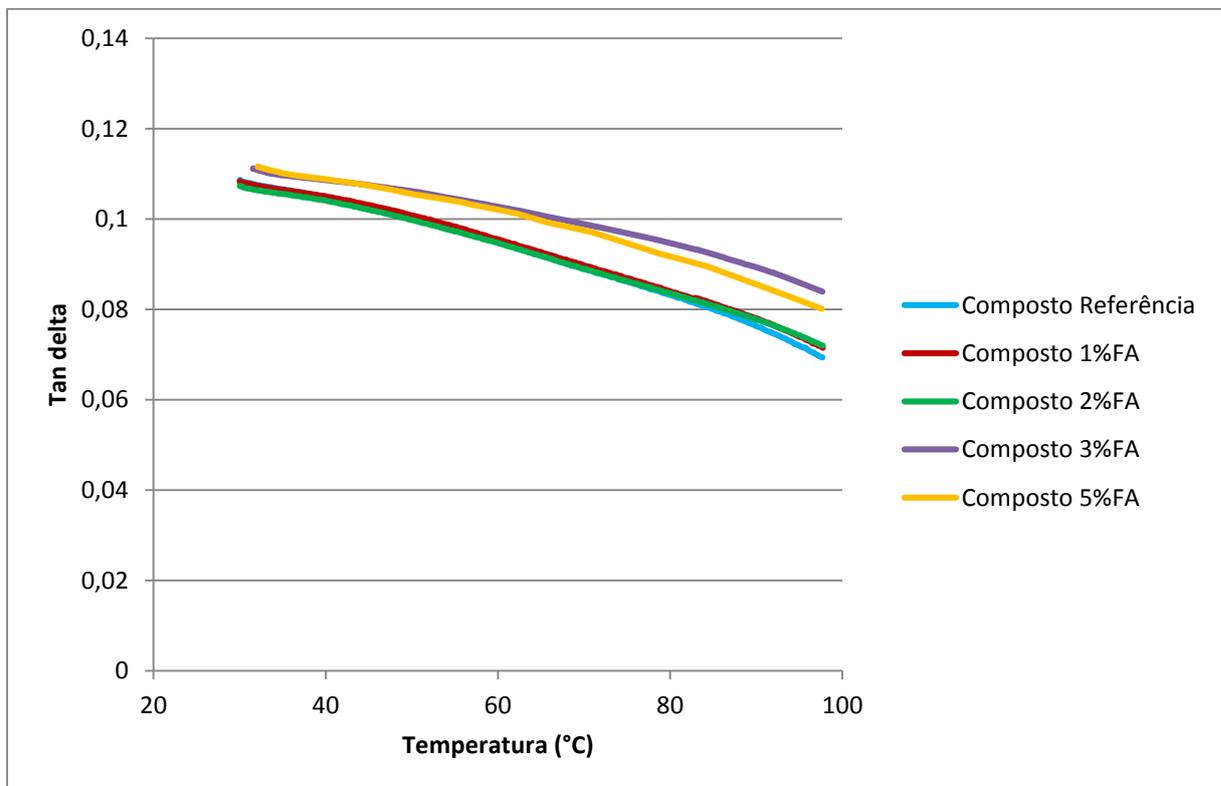
A Tabela 15 apresenta os valores de módulo de perda, módulo de armazenamento e tan delta em três temperaturas diferentes (35, 60 e 85°C) para todos os compostos ensaiados no sentido longitudinal ao de laminação. Nota-se que houve um aumento no módulo elástico e no módulo viscoso com a incorporação de FA no SBR, sendo que o aumento do módulo viscoso é mais acentuado, o que faz com que haja uma diminuição no fator de perda.

**Tabela 15.** Módulo de perda ( $E''$ ), módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  dos compostos SBR/FA obtidos por DMA (MD) nas temperaturas 35, 60 e 85°C.

		<b>Composto</b>				
		<b>Referência</b>	<b>1%FA</b>	<b>2%FA</b>	<b>3%FA</b>	<b>5%FA</b>
<b>35°C</b>	<b>Módulo de perda (MPa)</b>	0,993	1,462	2,542	3,367	8,529
	<b>Módulo de armazenamento (MPa)</b>	9,753	13,116	22,193	27,768	64,624
	<b>Tan delta</b>	0,102	0,111	0,115	0,121	0,132
<b>60°C</b>	<b>Módulo de perda (MPa)</b>	0,820	1,219	2,126	2,872	7,404
	<b>Módulo de armazenamento (MPa)</b>	8,871	11,826	20,106	24,808	58,591
	<b>Tan delta</b>	0,094	0,103	0,106	0,116	0,126
<b>85°C</b>	<b>Módulo de perda (MPa)</b>	0,600	0,918	1,664	2,248	6,174
	<b>Módulo de armazenamento (MPa)</b>	7,424	10,243	17,847	20,771	51,809
	<b>Tan delta</b>	0,081	0,090	0,093	0,108	0,119

O aumento da rigidez encontrado nos compostos com fibra faz com que haja um consequente aumento no módulo viscoso, já que a matriz acaba escoando com o aumento da temperatura, mas a fibra não. Assim, há uma redução na mobilidade molecular no sentido de orientação das fibras [43]. O aumento do módulo elástico não foi tanto quanto o do módulo viscoso devido ao carregamento dinâmico. Há cisalhamento e deslizamento das fibras, o que faz com que sejam formadas as cavidades. A presença de cavidades dificulta a recuperação elástica do composto quando o esforço é aliviado.

O comportamento viscoelástico dos compostos também foi avaliado no sentido transversal ao de orientação das fibras. A Figura 22 apresenta os gráficos referentes à variação da tan delta com o aumento da temperatura para todos os compostos no sentido transversal ao de laminação. Através dela, é possível verificar uma queda do fator de perda com o aumento da temperatura em todos os casos, assim como ocorreu no sentido longitudinal.



**Figura 22.** Variação da tan delta com a temperatura dos Compostos 1%FA, 2%FA, 3%FA e 5%FA (TD).

Comparando-se a Figura 21 e 22, é possível verificar que os valores de tan delta sofreram uma maior alteração no sentido longitudinal ao de orientação das fibras. Logo, no sentido transversal ao de laminação, os valores de tan delta tiveram valores mais próximos ao do Composto Referência. Com isso, evidencia-se a anisotropia dos compostos, assim como no ensaio de tração e de resistência ao rasgo.

Houve uma variação mais significativa para maiores concentrações de fibra aramida curta. Os Compostos 3%FA e 5%FA apresentaram fatores de perda próximos entre eles, mas maiores do que os encontrados no Composto Referência. Já os compostos 1%FA e 2%FA apresentaram valores muito semelhantes aos encontrados na referência. Os valores de tan delta, módulo de perda e módulo de armazenamento obtidos através da análise dinâmico-mecânica transversal (para temperaturas diferentes) encontram-se na Tabela 16.

**Tabela 16.** Módulo de perda ( $E''$ ), módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  dos compostos SBR/FA obtidos por DMA (TD) nas temperaturas 35, 60 e 85°C.

		<u>Composto</u>				
		Referência	1%FA	2%FA	3%FA	5%FA
35°C	Módulo de perda (MPa)	1,107	1,272	1,156	1,789	1,610
	Módulo de armazenamento (MPa)	10,382	11,944	10,996	16,312	14,617
	Tan delta	0,106	0,106	0,106	0,110	0,110
60°C	Módulo de perda (MPa)	0,882	1,031	0,954	1,535	1,333
	Módulo de armazenamento (MPa)	9,307	10,808	10,085	14,957	13,049
	Tan delta	0,095	0,095	0,094	0,103	0,102
85°C	Módulo de perda (MPa)	0,635	0,773	0,724	1,213	1,000
	Módulo de armazenamento (MPa)	7,949	9,516	8,970	13,176	11,325
	Tan delta	0,081	0,081	0,081	0,092	0,089

Assim como no sentido longitudinal, houve um aumento em ambos os módulos com a incorporação das fibras. Além disso, também houve um aumento maior referente ao módulo de perda do que em relação ao módulo de armazenamento, o que faz com que haja um pequeno incremento no fator de perda para maiores teores de FA. No entanto, esse aumento nos módulos viscoso e elástico não foi regular como no sentido longitudinal e os aumentos foram bem menores em relação ao Composto Referência, como se pode concluir a partir da comparação entre a Tabela 15 e 16. O fato das fibras no sentido transversal não restringirem tanto a deformação da matriz (por estarem aderidas ao longo do comprimento) e pelo menor deslizamento das mesmas (o que resulta em um número menor de cavidades), a elasticidade dos compostos com FA ficou mais próxima à do Composto Referência no sentido transversal ao de orientação das fibras.

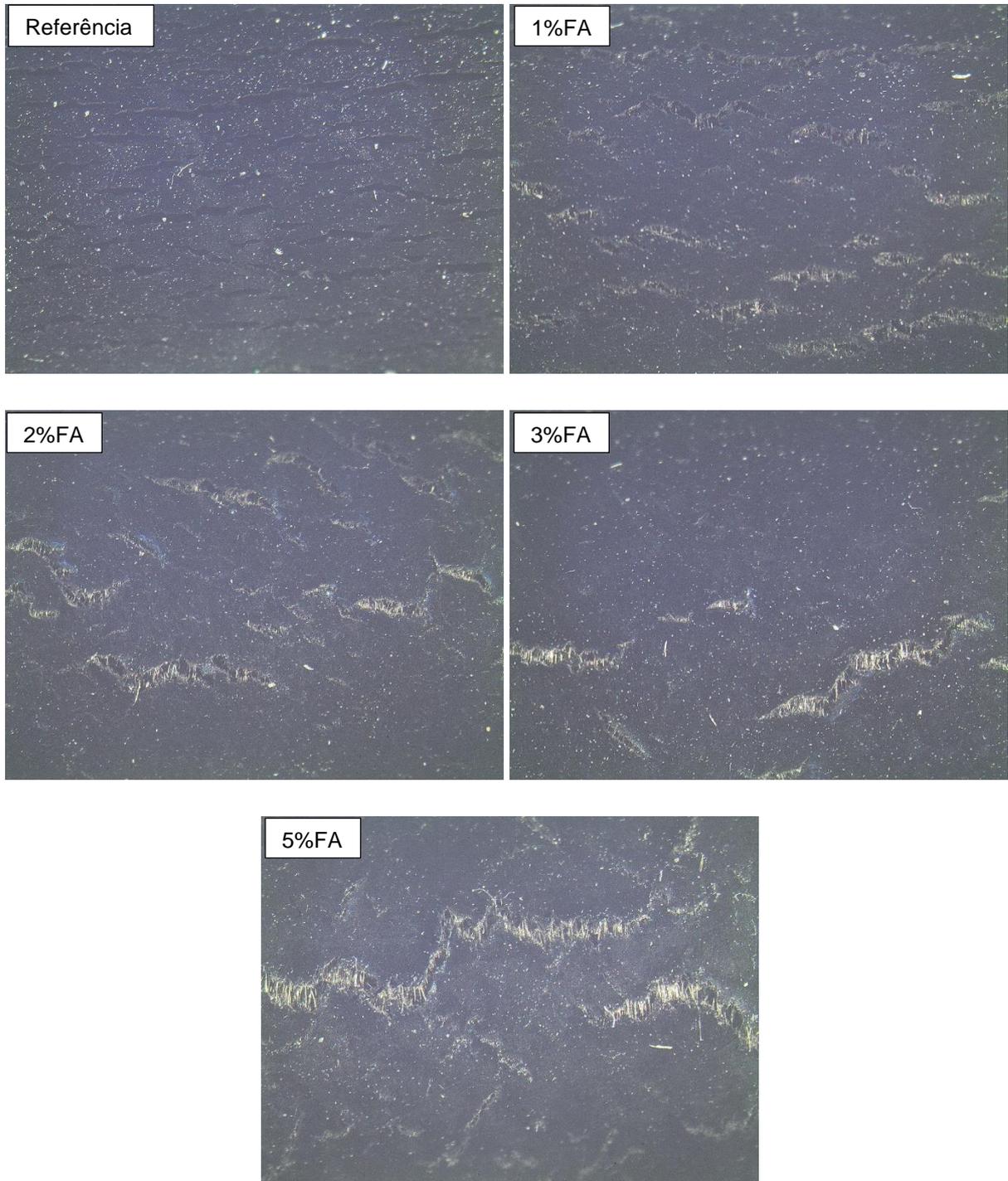
### **5.8 Influência da fibra aramida na resistência ao ozônio**

A resistência ao ozônio de compostos de SBR é bem pobre devido a presença de insaturações na sua estrutura química. Logo, é necessário o uso de agentes de proteção (como o TMQ e o 6PPD) a fim de melhorar a sua resistência frente a ambientes agressivos. Com o objetivo de verificar a influência da presença de fibra aramida nessa propriedade, conduziu-se um ensaio em condições aceleradas (50 ppm de concentração de ozônio e 40°C). Os corpos de prova no dispositivo de ensaio antes do período de exposição podem ser vistos na Figura 23.



**Figura 23.** Imagem fotográfica dos corpos de prova antes da exposição ao ozônio.

Após o período de exposição em câmara de ozônio (24h), os corpos de prova foram analisados em microscópio ótico. Todos apresentaram fissuras ou fendas, como pode ser observado nas micrografias de MO mostradas na Figura 24.



**Figura 24.** Micrografias de MO dos corpos de prova após exposição ao ozônio (Aumento 10x).

Observa-se que há uma diminuição na quantidade de fendas com o aumento do teor de fibra aramida. Essa diminuição foi ocorrendo de forma gradual até o Composto 3%FA, que apresentou uma quantidade semelhante de fendas em relação ao Composto 5%FA. Além disso, observou-se um aumento do tamanho das fendas a medida que o percentual de fibra aramida foi aumentando. Esse comportamento, por sua vez, foi regular; logo, as fendas se tornaram maiores à medida que uma maior quantidade de fibra aramida curta foi incorporada. Assim, no Composto 5%FA, o tamanho das fendas foi superior ao observado nas fendas do composto 3%FA, mas não houve uma diminuição da quantidade das mesmas. É importante ressaltar que a direção das fendas foi sempre perpendicular ao sentido de orientação das fibras, sendo possível observá-las dentro das fendas. Desta forma, nota-se que a fibra aramida tende a proteger a degradação do composto de SBR pelo ozônio.

### **5.9 Correlação propriedade versus densidade dos compostos SBR/FA**

Uma grande preocupação na indústria de petróleo é em relação a densidade, já que se busca sempre o melhor desempenho com a menor massa. Assim, visando a utilização em mangotes, é importante a realização de um estudo que verifique as propriedades relativas para ser avaliado o real ganho (ou perda) que as fibras oferecem ao composto. A Tabela 17 apresenta os valores relativos das propriedades físico-mecânicas dos compostos analisados.

Verifica-se que há um ganho real em propriedade mesmo levando-se em consideração a maior densidade dos compostos com fibra. Este ganho é evidenciado, principalmente, em relação aos módulos, dureza e resistência ao rasgamento. Assim como há um real ganho em determinadas propriedades, há uma real perda em relação ao alongamento e à tensão de ruptura. Portanto, os compostos com fibra aramida curta realmente oferecem um melhor desempenho, em determinados aspectos, que podem vir a resultar em uma diminuição de massa do componente (no caso, do mangote). Este aspecto é vantajoso na aplicação em mangotes pela necessidade de sustentação dos mesmos no mar através do uso boias de polietileno; logo, uma diminuição na massa dos mangotes possibilitaria a utilização de uma menor quantidade de boias acopladas a eles. Levando-se todos esses aspectos em consideração, os compostos de SBR reforçados com fibra aramida curta apresentam potencial de aplicação em mangotes para a indústria de petróleo e gás.

**Tabela 17.** Propriedades físico-mecânicas relativas dos compostos SBR/FA.

		<u>Composto</u>				
		Referência	1%FA	2%FA	3%FA	5%FA
<b>Densidade [g/cm<sup>3</sup>]</b>		1,124	1,129	1,132	1,135	1,141
<b>Dureza Shore A / (g/cm<sup>3</sup>)</b>		55	62	64	67	70
<b>Tração Longitudinal</b>	<b>Tensão de ruptura x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	16,4	15,1	14,2	14,4	13,4
	<b>Alongamento na ruptura [% / (g/cm<sup>3</sup>)]</b>	383	354	327	317	263
	<b>Módulo de 50% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	1,4	3,6	5,2	7,2	9,4
	<b>Módulo de 100% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	2,8	4,3	5,7	7,3	9,3
	<b>Módulo de 200% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	7,5	7,7	8,1	8,8	9,9
	<b>Módulo de 300% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	11,7	11,7	11,8	12,5	13,0
<b>Tração Transversal</b>	<b>Tensão de ruptura x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	13,3	12,9	12,9	11,8	10,5
	<b>Alongamento na ruptura [% / (g/cm<sup>3</sup>)]</b>	302	319	327	291	245
	<b>Módulo de 50% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	1,4	1,9	1,9	2,3	3,2
	<b>Módulo de 100% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	2,8	3,3	3,2	3,8	4,7
	<b>Módulo de 200% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	7,1	7,2	6,9	7,4	7,8
	<b>Módulo de 300% x 10<sup>-3</sup> [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]</b>	11,5	11,2	10,7	11,1	-
<b>Resistência ao Rasgamento longitudinal [m<sup>3</sup>/s<sup>2</sup>]</b>		32,3	36,5	35,2	43,5	47,3
<b>Resistência ao Rasgamento transversal [m<sup>3</sup>/s<sup>2</sup>]</b>		30,0	40,9	50,0	54,9	57,7

## 5.10 Considerações Finais

A preparação dos compostos na câmara de mistura do reômetro de torque Haake e a metodologia adotada foram adequadas para o processamento de SBR com fibra aramida curta, não se observando segregação das fibras;

Pela análise termogravimétrica foi possível verificar que as composições reais dos compostos se encontravam muito próximas às teóricas, o que confirmou que o método adotado para a realização das misturas foi eficiente;

O aumento da rigidez dos compostos não vulcanizados com maiores teores de fibra dificultou a laminação destes no moinho de rolos, ocorrendo maior desenvolvimento de calor devido a presença de fibra na matriz elastomérica. Este comportamento contribuiu para uma diminuição do tempo de pré-vulcanização e do tempo ótimo de cura dos compostos, e aumento do fenômeno de reversão;

Houve um aumento significativo do torque máximo da mistura, indicativo da ocorrência de ligações cruzadas e, portanto, da rigidez do composto. O aumento do teor de fibra no composto SBR aumentou a dureza e a densidade dos compostos com FA;

Houve variação do perfil da curva tensão-deformação no sentido longitudinal ao de laminação dos compostos com fibra. Houve um aumento significativo nos módulos, principalmente em baixas deformações (50 e 100% de deformação) por se situarem na região representativa da fibra. O ensaio de tração ainda evidenciou a anisotropia dos compostos, apresentando resultados mais satisfatórios no sentido de orientação das fibras. Se observou uma diminuição do alongamento dos compostos em função do aumento da rigidez destes, e diminuição da tensão de ruptura pelo efeito *pull out*, observado nas microscopias de MEV;

Houve melhora da resistência ao rasgo com a incorporação da fibra aramida e os resultados obtidos no sentido transversal foram superiores aos observados no sentido longitudinal. A melhor resistência ao rasgamento no sentido transversal se deve ao não deslizamento e arrancamento das fibras e melhor adesão fibra-matriz ao longo do comprimento da fibra, sendo necessário um descolamento de toda a fibra para que o rasgo pudesse propagar;

A análise dinâmico-mecânica mostrou uma diminuição do fator de perda  $\tan \delta$  com o aumento da temperatura para todos os compostos, o que pode ser explicado pelo amolecimento do elastômero e conseqüente queda do módulo viscoso. Houve uma diminuição do módulo de armazenamento também, mas não de forma tão acentuada como ocorreu no módulo de perda;

No sentido longitudinal ao de laminação, houve um aumento no valor de  $\tan \delta$  para os compostos com fibra aramida pelo fato de o aumento do módulo viscoso ter sido maior do que o aumento do módulo elástico. A presença da fibra dificultou a mobilidade e o escoamento do elastômero, além de prejudicar a recuperação elástica pela decorrente formação de cavidades. Assim, evidenciou-se uma diminuição na elasticidade dos compostos com o aumento do teor de fibra. No entanto, os compostos reforçados com fibra se mostraram mais estáveis com o aumento da temperatura (principalmente os Compostos 3%FA e 5%FA);

No sentido transversal ao de orientação da fibra aramida, também ocorreu um pequeno aumento no fator de perda. Contudo, o efeito da incorporação das FA foi menor do que no sentido longitudinal e só foi evidenciado para maiores teores de fibra (Composto 3%FA e 5%FA);

Através do ensaio de resistência ao ozônio, verificou-se uma variação no tamanho e na quantidade de fendas ou ranhuras. A quantidade de fendas diminuiu até o Composto 3%FA, mas evidenciou-se um crescimento das mesmas conforme o teor de fibra aramida curta foi aumentando. Além disso, a direção de crescimento das fendas foi sempre perpendicular ao sentido de orientação das fibras. Assim, houve melhora na resistência ao ozônio com a incorporação de fibra aramida curta;

A análise das propriedades físico-mecânicas em relação à densidade mostrou que realmente houve um ganho significativo de dureza, módulo e resistência ao rasgamento com a incorporação da fibra aramida.

## 6. CONCLUSÕES

A incorporação de fibra aramida curta reforçou os compostos de SBR. Este reforço foi evidenciado através do aumento da rigidez dos mesmos com a presença da fibra e do aumento significativo dos módulos, principalmente a baixas deformações (50% e 100%). Além disso, o aumento da resistência ao rasgo também é um indicativo do reforço dos compostos.

O processamento dos compostos de SBR reforçados com fibra aramida curta foi possível em equipamentos usuais de preparação de misturas elastoméricas. A metodologia adotada se mostrou eficiente para a obtenção dos compostos e houve um maior desenvolvimento de calor com a presença de FA. No entanto, maiores concentrações de fibra dificultaram o processo de laminação, principalmente na obtenção de mantas com espessuras menores.

A fibra aramida acelerou os compostos de SBR, diminuindo o tempo de pré-vulcanização e o tempo ótimo de cura. Além disso, houve uma melhora na resistência ao ozônio na presença de FA, o que é um fator importante caso haja algum tipo de exposição ao ambiente. É importante ressaltar, ainda, a perda de elasticidade, pela diminuição do fator de perda ( $\tan \delta$ ) com a incorporação de FA, e a diminuição da tensão de ruptura e do alongamento na ruptura dos compostos com fibra.

Por fim, através da correlação das propriedades físico-mecânicas, foi possível perceber que realmente houve um ganho significativo de dureza, módulo e de resistência ao rasgamento. Assim, os compostos de SBR reforçados com fibra aramida curta, pelos valores apresentados pelas propriedades, apresentam potencial de aplicação em mangotes para a indústria do petróleo e gás, uma vez que as mantas destes são colocadas ao longo da circunferência dos mesmos, ou transversal ao comprimento do mangote, no mesmo sentido em que este deve resistir aos esforços aplicados.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Desenvolver formulação específica de SBR para o uso em mangotes para a indústria do petróleo e verificar a capacidade de reforço da fibra aramida curta especificamente para esta formulação.
- Verificar a compatibilidade do composto de SBR com fibra aramida curta e fibras de poliéster ou de aramida utilizadas entre as camadas de elastômero do mangote. Avaliar a redução da espessura das mantas de SBR no mangote em função dos melhores valores de propriedades dos compostos com fibra aramida curta.
- Investigar novos campos de aplicação para esse tipo de composto e realizar ensaios mais específicos para a sua avaliação.
- Verificar a capacidade de reforço de outras fibras sintéticas ou de fibras naturais em compostos de SBR.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lima, C.A.F. Exploração de Petróleo no Mar: Plano Logístico para Atendimento ao Combate de Derramamento de Óleo no Mar de um Campo Offshore de Produção da Petrobras no Estado do Espírito Santo. Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [2] Silva, A.C.B.; Santos, I.C.; Conceição, W.L.; Silva, D.J.A.; Nascimento, S.; Silva, V.T. Operação Offloading: Análise Preliminar de Perigo e os Impactos Ambientais. Revista Eletrônica Novo Enfoque, V. 13, N. 13, p. 207 – 221, 2011.
- [3] Flexible Hoses Marine Offshore. Disponível em: <<http://www.pie-france.com/images/013-010.jpg>>. Acesso em 05 de junho de 2015.
- [4] Rocha, E.C.; Lovison, V.M.H.P.; Pierozan, N.J. Tecnologia e Transformação dos Elastômeros, 2 ed., 2007.
- [5] Brito, K.J.S. Nanocompósitos de Borracha SBR com Nanoargila Organicamente Modificada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
- [6] Akiba, M.; Hashim, A.S. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. Progress in Polymer Science, V. 22, p. 475-521, 1997.
- [7] Coran, A.Y. Vulcanization: Conventional and Dynamic. The institute of Polymer Engineering, The University of Akron, OH 44325.
- [8] Brito, K.J.S. Elastômeros de uso Geral: Borracha SBR. Slides ministrados no curso: Introdução ao Desenvolvimento de Formulações de Compostos Elastoméricos. Centro Tecnológico de Polímeros, SENAI – RS, 2014.
- [9] Barlow, F.W. Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics. Marcel Dekker, 1988.
- [10] Nagdi, K. Manuale della Gomma. Tecniche Nuove, 1987.
- [11] Sgriecia, N.; Hawley, M.C; Misra, M. Characterization of Natural Fiber Surfaces and Natural Fiber Composites. Composites Parte A: Applied Science and Manufacturing, V.39, p.1632-1637, 2008.

- [12] CRUZ, M.E.; MATT, C.F. Enhancement of the Thermal Conductivity of Composites Reinforced with Anisotropic Shor Fibers. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, V.13, p.17-38, 2006.
- [13] Neto, F.L.; Pardini, L.C. *Compósitos Estruturais - Ciência E Tecnologia*. Editora Edgard Blücher, 2006.
- [14] Carvalho, L.H.; Cavalcanti, W. Propriedades Mecânicas De Tração De Compósitos Poliéster Híbridos Sisal/Vidro. *Polímeros: Ciência E Tecnologia*, V.16, .33-37, 2006.
- [15] Reubmann, T.; Mieck, K.P.; Nechwatal, A. Developments In the Characterization of Natural Fibre Properties and in the use of Natural Fibers for Composites. *Composites Science and Tchnology*, V.63, p.1273-1279, 2003.
- [16] MAZUMDAR, S.K. *Composites Manufacturing: Materials. Product and Process Engineering*, CRC Press LLC, 2002.
- [17] SHELDON, R.P. *Composite Polymeric Materials*. Applied Science Publishers. London and New York, 1982.
- [18] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shav, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press. London, 1979.
- [19] D'Almeida, J.R.M.; Barreto, D.W.; Calado, V.; D'Almeida, A.L.F.S. Flexural Mechanical Behavior of Sponge Gourd - Resin Matrix Composites as Function of Fiber's Surface Treatment. XI International Macromolecular Colloquium and 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2007.
- [20] D'Almeida, J.R.M.; Barreto, D.W.; Calado; V.; D'Almeida, A.L.F.S. Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa Cylindrica*). *Polímeros: Ciência E Tecnologia*, V.15, p.59-62, 2005.
- [21] Bernardi, S.T. Avaliação do Comportamento de Materiais Compósitos de Matrizes Cimentícias Reforçadas com Fibra de Aramida Kevlar. Dissertação Metrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

- [22] DuPont. Engineered Elastomer for Tire Reinforcement. Disponível em: <[http://www2.dupont.com/Kevlar/en\\_US/assets/downloads/9.%20%20H-96437%20Engineered%20elastomer%20for%20tire%20reinforcement.pdf](http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/downloads/9.%20%20H-96437%20Engineered%20elastomer%20for%20tire%20reinforcement.pdf)>. Acesso em 23 de fevereiro de 2015.
- [23] Salaverría, J.H.; Casas, J.R.; Aparicio, A.C. Estudio Experimental Sobre el uso de Fibras Aramidias para Reparación y Refuerzo de Puentes Exixtentes. IV Congresso Iberoamericano de Patologia das Construções, 1997.
- [24] Kleinknecht, H. Rhenogran P91 And Rhenogran AFP - Predispersed, Polymer Bound Aramid Short Fiber Pulp. Technical Report, N.74, 2009.
- [25] Goettler, L.A.; Shen, K.S. Short Fiber Reinforced Elastomers. Rubber Chemistry Technology, V. 56, N.3, p. 619-638, 1983.
- [26] Schuller, Th. F. Kevlar Short Fiber Reinforcement of Elastomer Matrices. Internationale Kautshuk-Tagung, V.24, N.27, p.41-44, 1991.
- [27] Goettler, L.A. Mechanical Property Enhancement in Short-Fiber Composites. Polymer Composites, V.5, p.60-71, 1984.
- [28] Dennenberg, E.M. The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers. Rubber and Chemistry Technology, V.48, N.3, p.410-444, 1975.
- [29] Kashani, M.R. Aramid-Short-Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite. Journal Applied Polymer Science, V.113, p.1355-1363, 2009.
- [30] Sreeja, T.D.; Kutty, S.K.N. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber-Short Nylon Fiber Composites. Journal Elastic Plastic, V.33, N.3, p.-225-238, 2001.
- [31] Sreeja, T.D.; Kutty, S.K.N. Studies on Acrylonitrile Butadiene Rubber - Short Nylon Fiber Composites. Journal Elastic Plastic, V.34, N.2, p.-157169, 2002.
- [32] Sreeja, T.D.; Kutty, S.K.N. Styrene Butadiene Rubber-Short Nylon Fiber Composites. International Journal of Polymeric Materials, V.52, N.3, P.239-250, 2003.

- [33] Ibarra, L.; Chamorro, C. Short Fiber-Elastomer Composites. Effects of Matrix and Fiber Level on Swelling and Mechanical and Dynamic Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, V.43, N.10, p.1805-1819, 1991.
- [34] Das, B.J. Restricted Equilibrium Swelling - A True Measure of Adhesion Between Short Fibers and Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, N.17, N.4, p.1019-1030, 1973.
- [35] Abdel-Bary, E.M.; Eman, W.; El-Nesr, M.; Helaly, F.M. Effects of Gamma Radiation-Grafted Aramid Chopped Fiber as the Reinforcing Filler in Styrene-Butadiene Rubber Mixtures. *Polymer for Advanced Technologies*, V.8, N.3, p.140-145, 1997.
- [36] Lopez M.M.A.; Arrozo, M. Polymer Composites Short Fibers as Reinforcement of Rubber Compounds, V.21, N.4, p.666-673, 2002.
- [37] Saikrasuna, S.; Amornsakchaia, T.; Sirisinhaa, C.; Meesirib, W.; Bualek-Limcharoena, S. Reinforcement of Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomer. *Polymer*, V.40, N.23, p.6437-6442, 1999.
- [38] Rajeev, R. S.; Bhowmick, A. K.; De, S. K. New Composites Based on Short Melamine Fiber Reinforced EPDM Rubber. *Polymer Composites* N.23, p.574-591, 2002.
- [39] Trombetta, F. Uso De Fibras Aramidas Para Melhorias De Propriedades De Compostos De Borrachas Nitrílicas. Dissertação De Mestrado, PPGE3M, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2012.
- [40] Oliveira, V.; Becker, C.; Lovison, V.; Forte, M.M.C. Compostos De Borracha Nitrílica Reforçados Com Fibras Curtas De Aramida. Artigo Apresentado No Congresso Da ABTB. PPGE3M - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul.
- [41] Ziangiacomí, M.H.; Bittencourt, E. Compósitos poliméricos reforçados com fibras de PDNox e fibras de aramida. *Recie*, V.15, N.1/2, p.55-61, 2006.
- [42] Barlow, F. *Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics*. Marcel Dekker, 1988.
- [43] Data, R.N. 165th ACS Rubber Division Meeting, Paper 26.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A: Formulações individuais considerando o *masterbatch*

<b>Formulação Referência</b>				
<b>Ingredientes</b>	<b>Quantidades, phr</b>	<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Volume, cm<sup>3</sup></b>	<b>Quantidades a serem pesadas, gramas</b>
SBR 1502	100,00	0,94	106,38	175,89
Negro de fumo N550	55,00	1,80	30,56	96,74
Fibra Aramida curta 23%	0,00	1,05	0,00	0,00
Óleo parafínico	15,00	0,86	17,44	26,38
Óxido de zinco	3,00	5,57	0,54	5,28
Ácido esteárico	1,50	0,86	1,74	2,64
6PPD	2,00	1,10	1,82	3,52
TMQ	1,00	1,04	0,96	1,76
TMTD	0,20	1,42	0,14	0,35
TBBS	1,50	1,30	1,15	2,64
Enxofre	1,80	2,07	0,87	3,17
<b>TOTAL</b>	<b>181,00</b>		<b>161,61</b>	<b>318,36</b>

<b>Formulação Composto 1% FA</b>				
<b>Ingredientes</b>	<b>Quantidades, phr</b>	<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Volume, cm<sup>3</sup></b>	<b>Quantidades a serem pesadas, gramas</b>
SBR 1502	93,87	0,94	99,86	164,03
Negro de fumo N550	55	1,8	30,56	96,11
Fibra Aramida curta 23%	7,96	1,05	7,58	13,91
Óleo parafínico	15	0,86	17,44	26,21
Óxido de zinco	3	5,57	0,54	5,24
Ácido esteárico	1,5	0,86	1,74	2,62
6PPD	2	1,1	1,82	3,49
TMQ	1	1,04	0,96	1,75
TMTD	0,2	1,42	0,14	0,35
TBBS	1,5	1,3	1,15	2,62
Enxofre	1,8	2,07	0,87	3,15
<b>TOTAL</b>	<b>182,83</b>		<b>162,67</b>	<b>319,48</b>

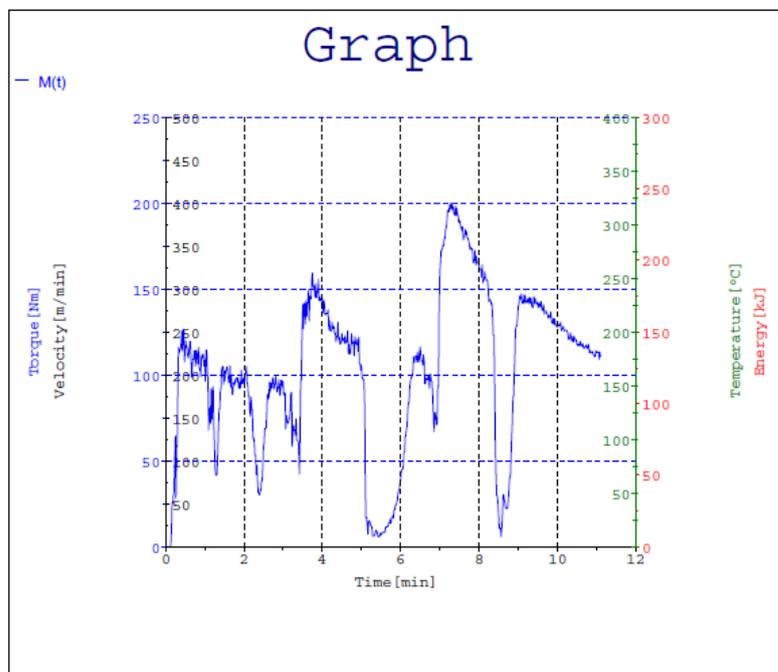
<b>Formulação Composto 2% FA</b>				
<b>Ingredientes</b>	<b>Quantidades, phr</b>	<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Volume, cm<sup>3</sup></b>	<b>Quantidades a serem pesadas, gramas</b>
SBR 1502	87,65	0,94	93,24	152,15
Negro de fumo N550	55	1,8	30,56	95,48
Fibra Aramida curta 23%	16,04	1,05	15,28	27,84
Óleo parafínico	15	0,86	17,44	26,04
Óxido de zinco	3	5,57	0,54	5,21
Ácido esteárico	1,5	0,86	1,74	2,60
6PPD	2	1,1	1,82	3,47
TMQ	1	1,04	0,96	1,74
TMTD	0,2	1,42	0,14	0,35
CBS	1,5	1,3	1,15	2,60
Enxofre	1,8	2,07	0,87	3,12
<b>TOTAL</b>	<b>184,69</b>		<b>163,75</b>	<b>320,61</b>

<b>Formulação Composto 3% FA</b>				
<b>Ingredientes</b>	<b>Quantidades, phr</b>	<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Volume, cm<sup>3</sup></b>	<b>Quantidades a serem pesadas, gramas</b>
SBR 1502	81,26	0,94	86,45	140,11
Negro de fumo N550	55	1,8	30,56	94,84
Fibra Aramida curta 23%	24,34	1,05	23,18	41,97
Óleo parafínico	15	0,86	17,44	25,86
Óxido de zinco	3	5,57	0,54	5,17
Ácido esteárico	1,5	0,86	1,74	2,59
6PPD	2	1,1	1,82	3,45
TMQ	1	1,04	0,96	1,72
TMTD	0,2	1,42	0,14	0,34
TBBS	1,5	1,3	1,15	2,59
Enxofre	1,8	2,07	0,87	3,10
<b>TOTAL</b>	<b>186,60</b>		<b>164,85</b>	<b>321,75</b>

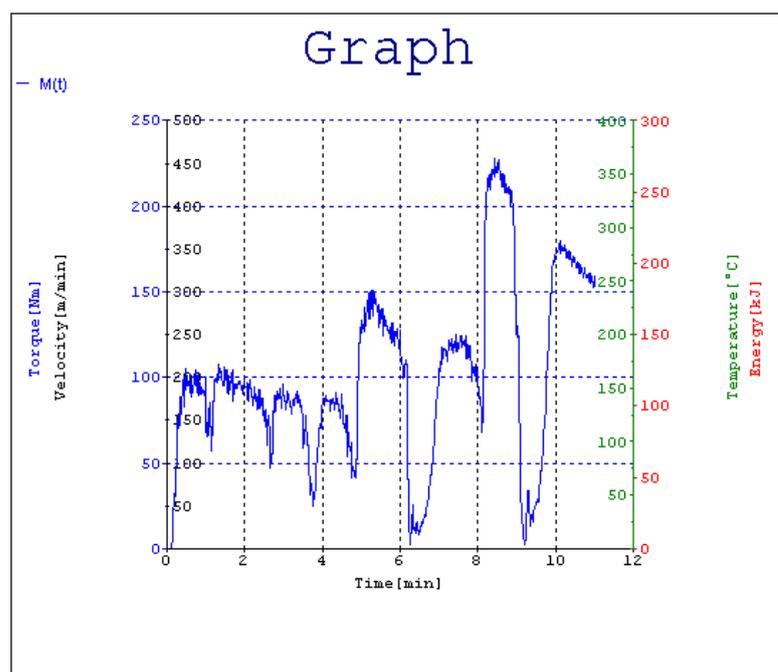
<b>Formulação Composto 5% FA</b>				
<b>Ingredientes</b>	<b>Quantidades, phr</b>	<b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Volume, cm<sup>3</sup></b>	<b>Quantidades a serem pesadas, gramas</b>
SBR 1502	68,11	0,94	72,46	115,84
Negro de fumo N550	55	1,8	30,56	93,54
Fibra Aramida curta 23%	41,42	1,05	39,45	70,45
Óleo parafínico	15	0,86	17,44	25,51
Óxido de zinco	3	5,57	0,54	5,10
Ácido esteárico	1,5	0,86	1,74	2,55
6PPD	2	1,1	1,82	3,40
TMQ	1	1,04	0,96	1,70
TMTD	0,2	1,42	0,14	0,34
TBBS	1,5	1,3	1,15	2,55
Enxofre	1,8	2,07	0,87	3,06
<b>TOTAL</b>	<b>190,53</b>		<b>167,13</b>	<b>324,05</b>

**APÊNDICE B: Gráficos de torque versus tempo dos compostos de SBR obtidos no reômetro Haake - Etapa 1**

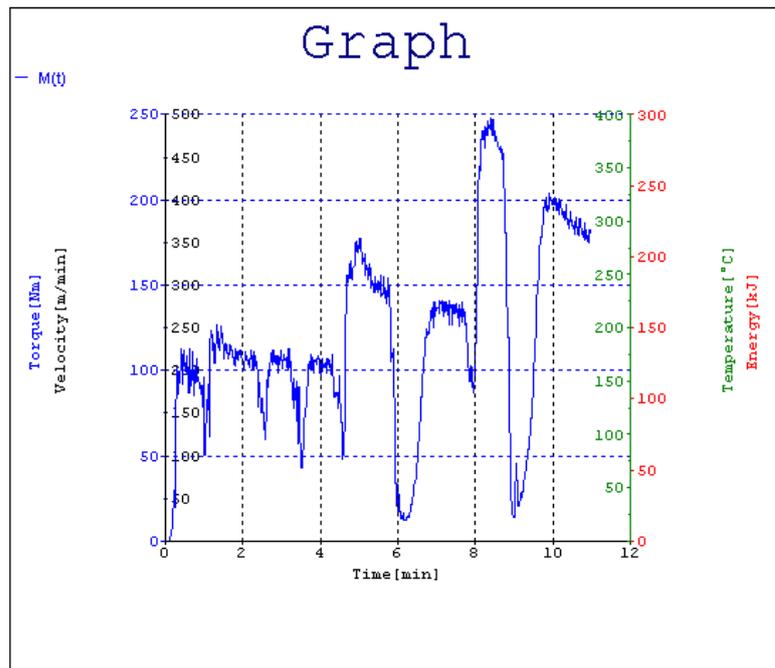
**Composto Referência**



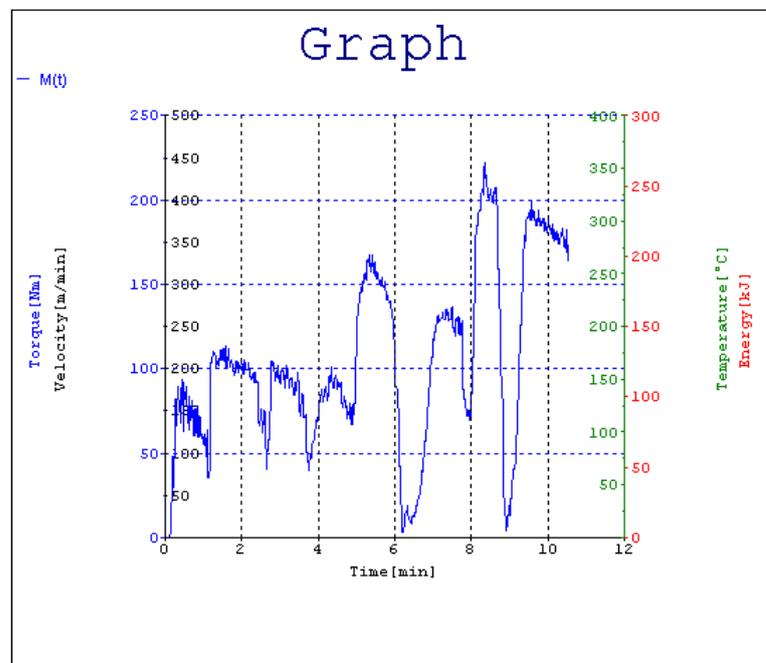
**Composto 1%FA**



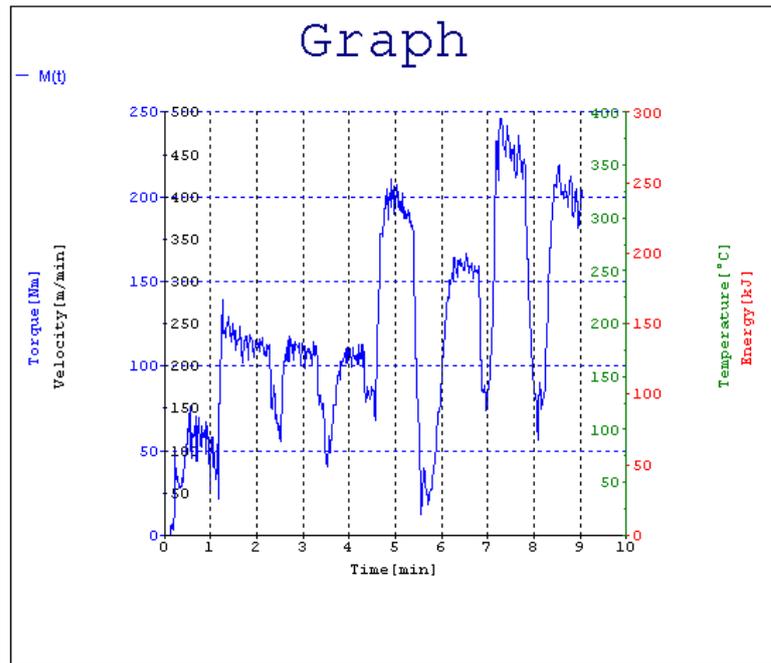
### Composto 2%FA



### Composto 3%FA

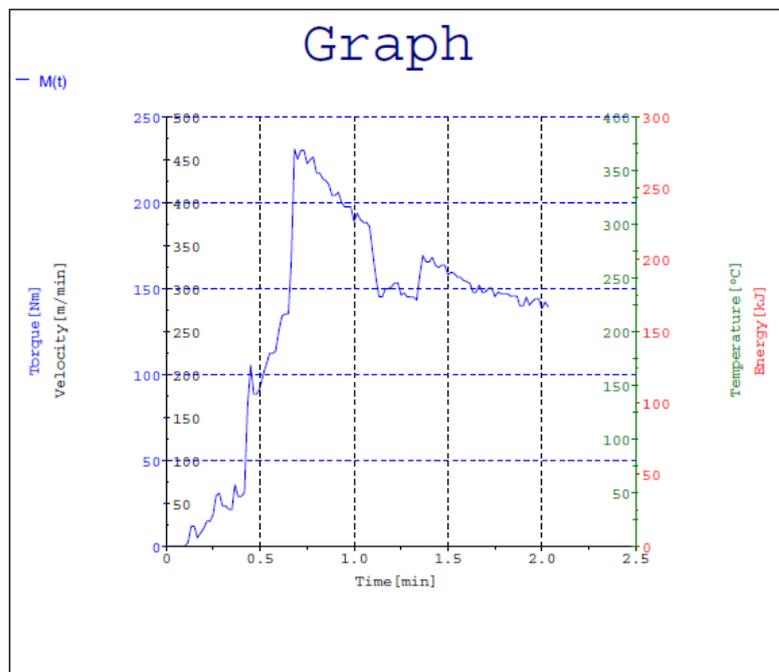


## Composto 5%FA

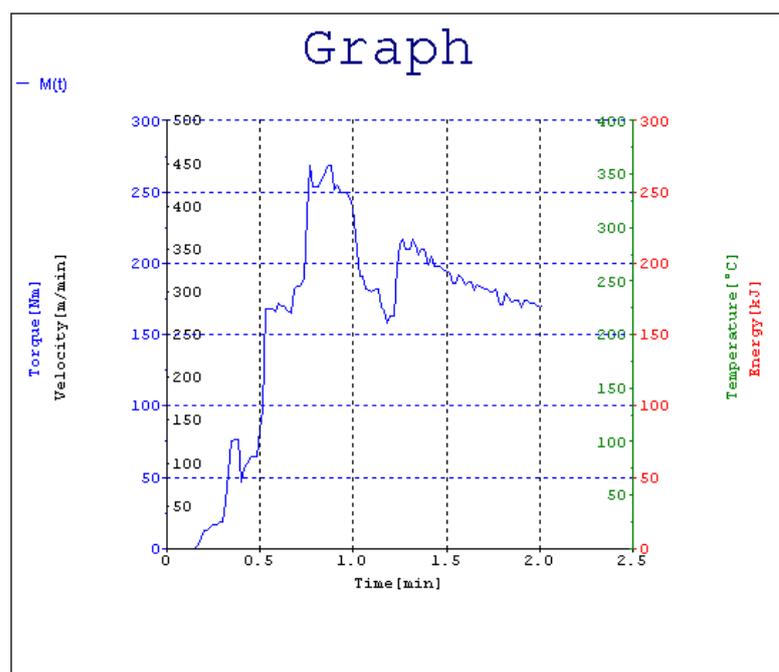


**APÊNDICE C: Gráficos de torque versus tempo dos compostos de SBR obtidos no reômetro Haake - Etapa 2**

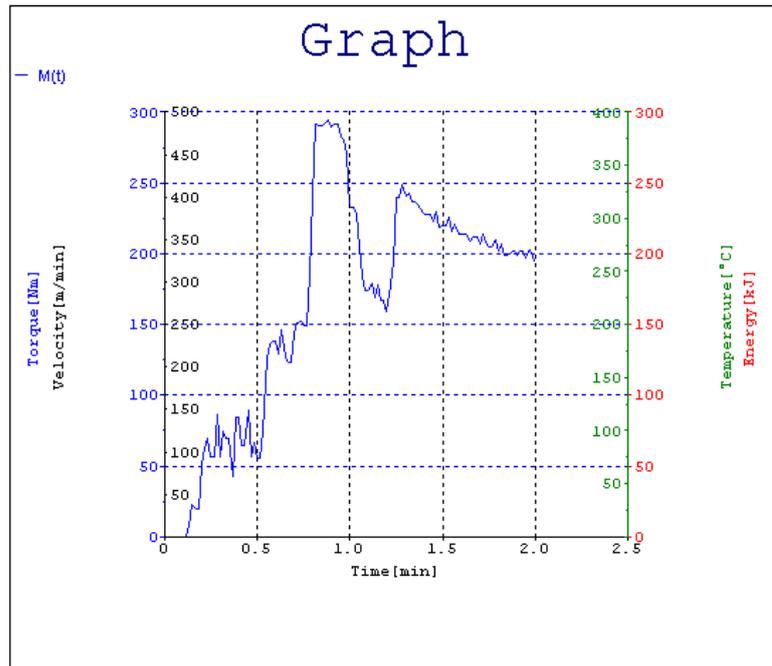
**Composto Referência**



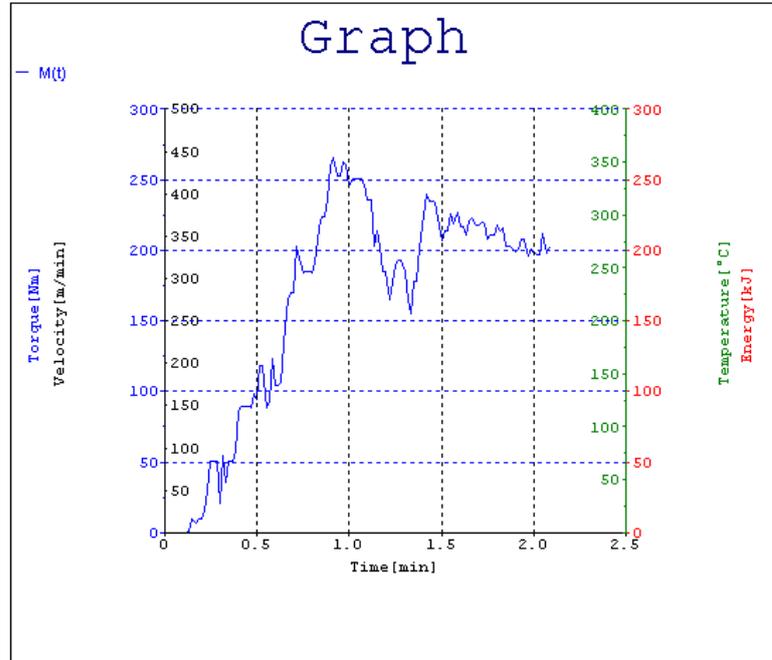
**Composto 1%FA**



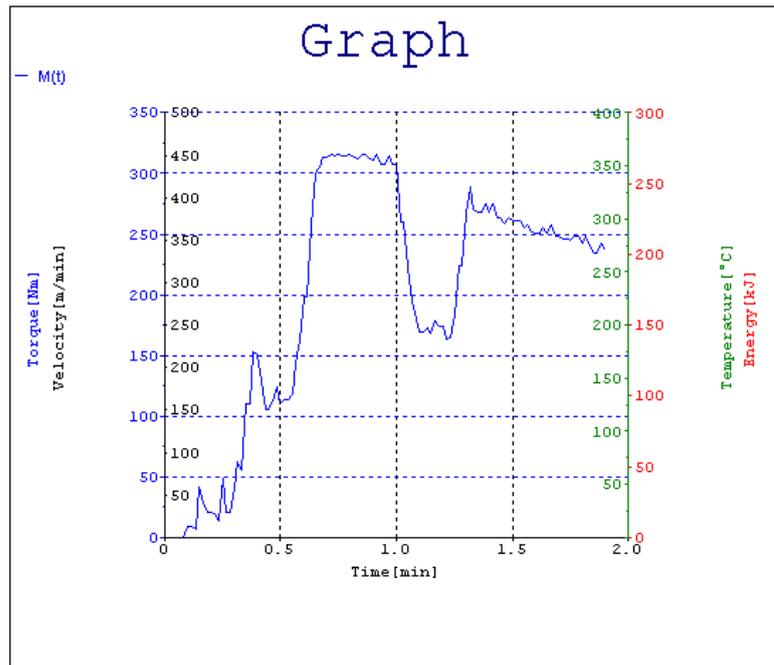
### Composto 2%FA



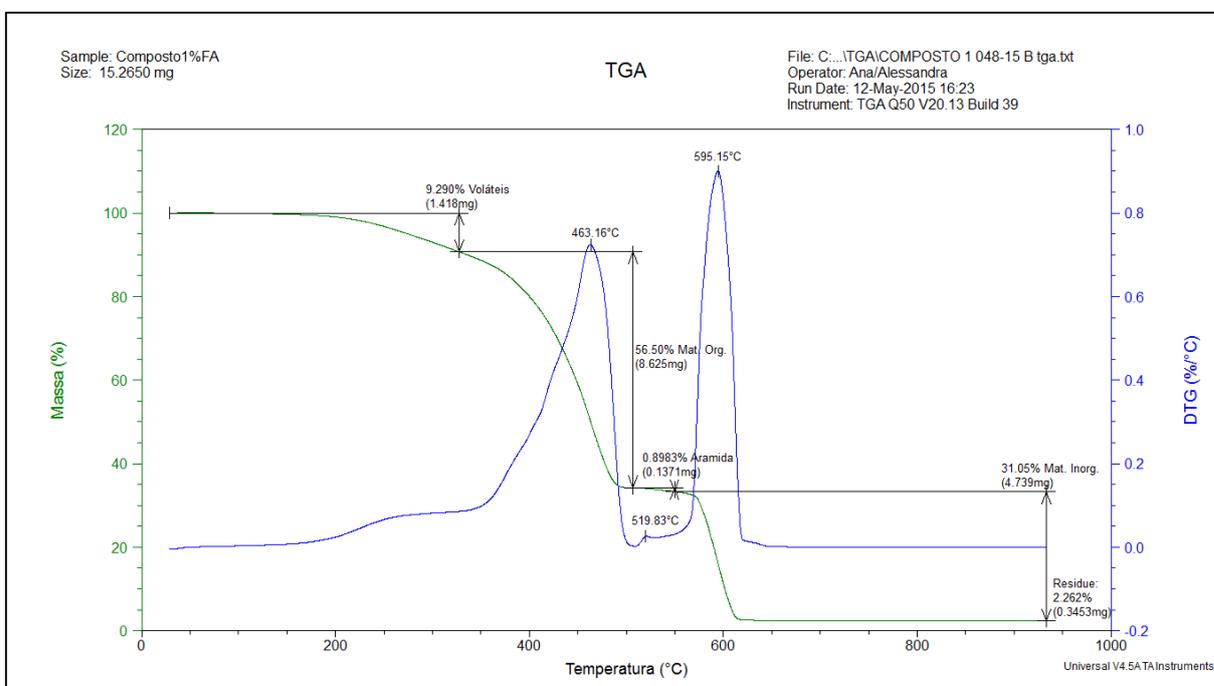
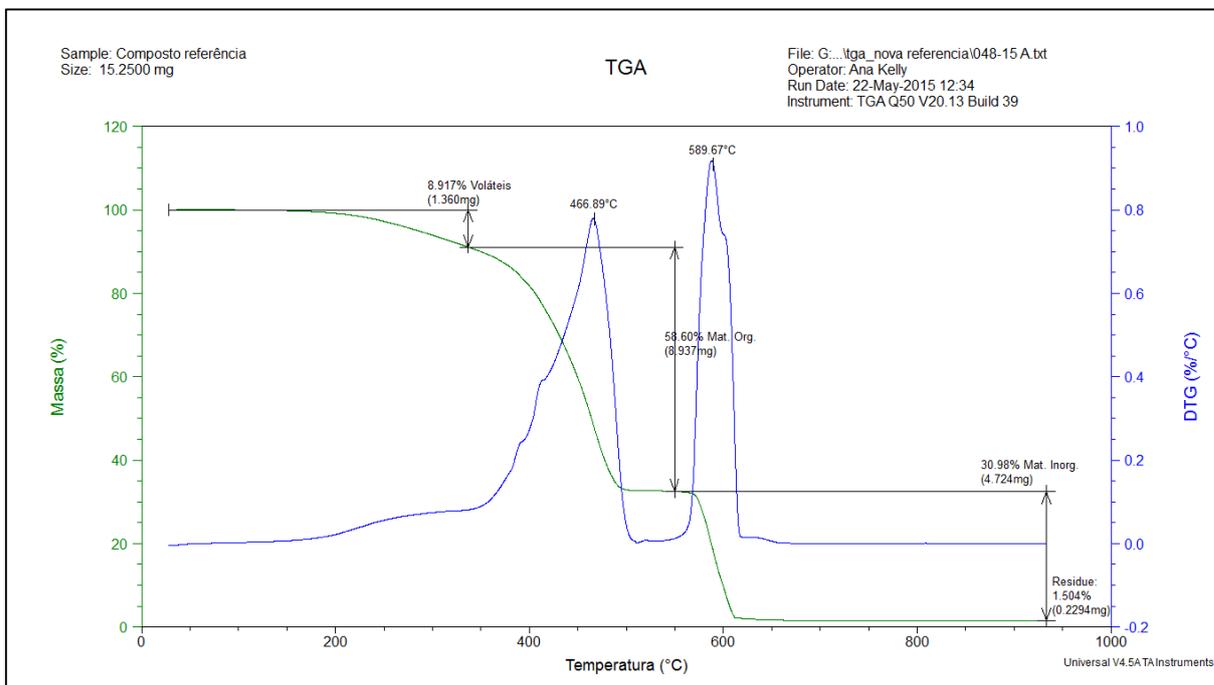
### Composto 3%FA

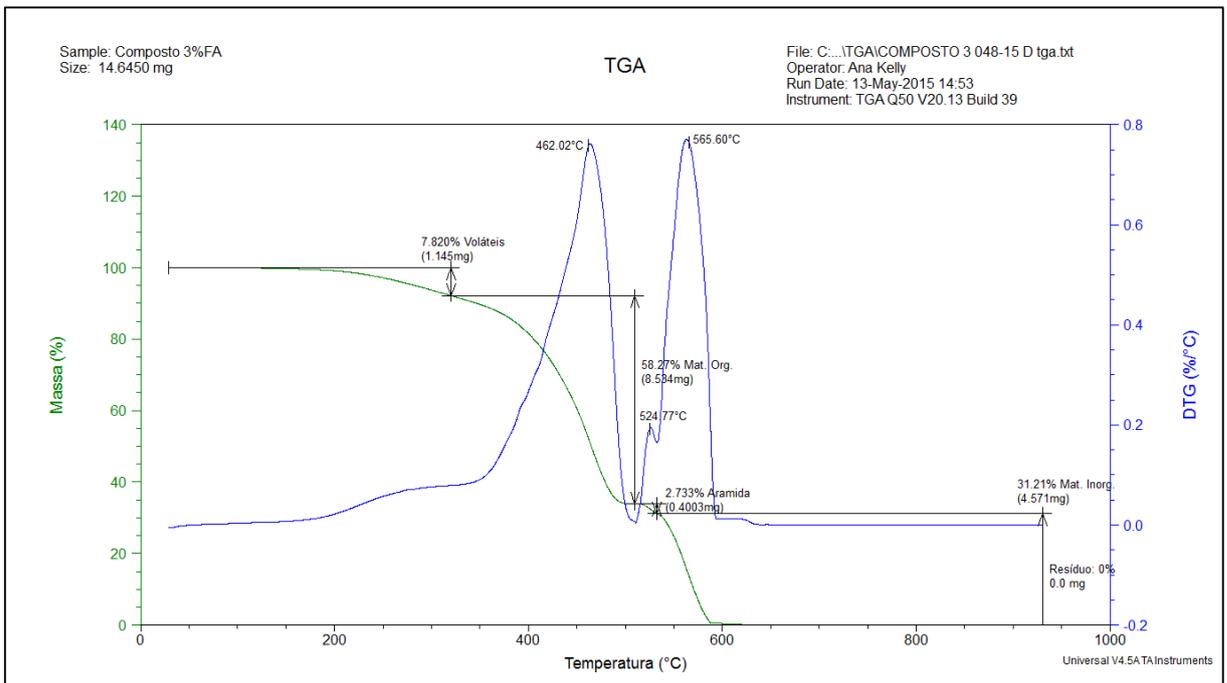
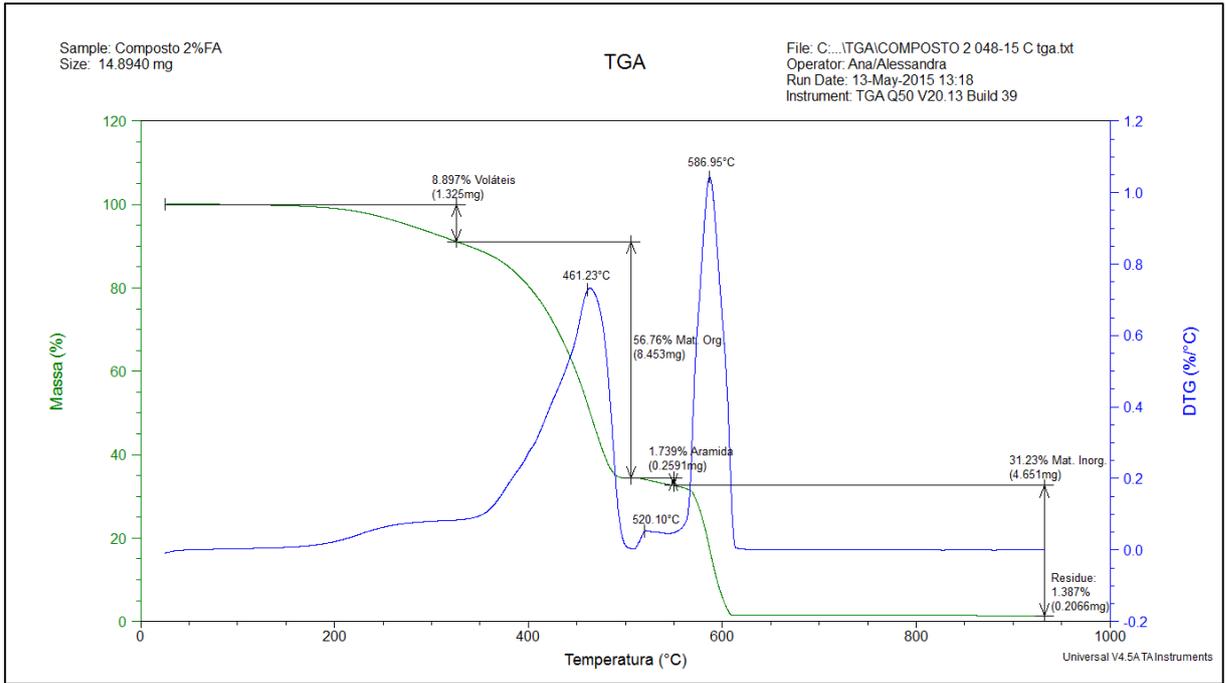


## Composto 5%FA



## APÊNDICE D: Termogramas dos compostos de SBR (referência e com fibra aramida curta)

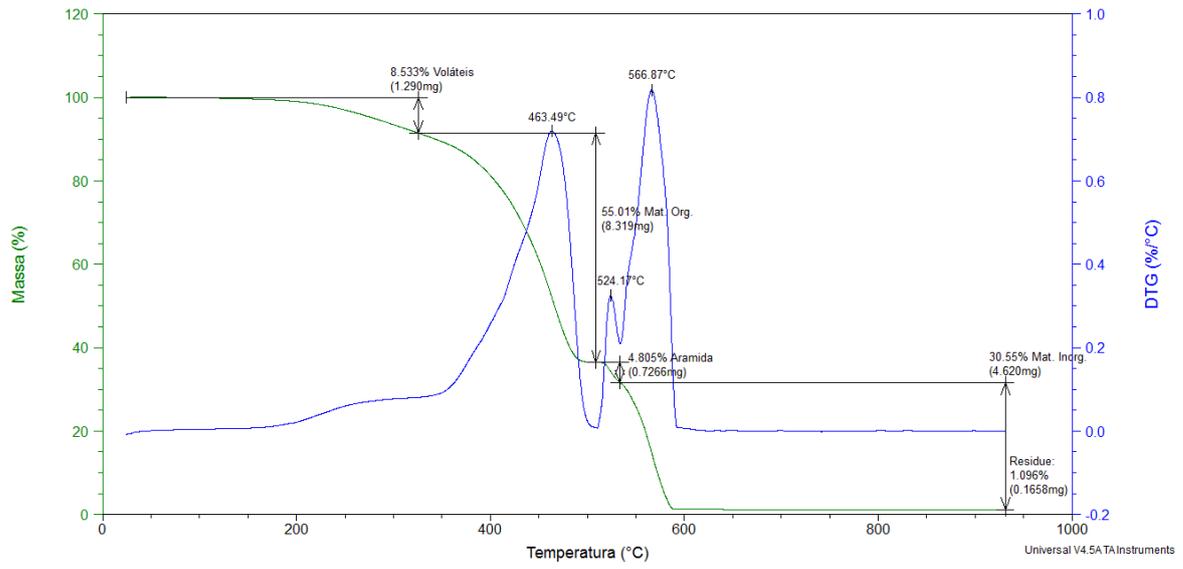




Sample: Composto 5%FA  
Size: 15.1220 mg

### TGA

File: C:\...TGA\COMPOSTO 4 048-15 E tga.txt  
Operator: Ana/Alessandra  
Run Date: 14-May-2015 13:28  
Instrument: TGA Q50 V20.13 Build 39



## KEVLAR® brand engineered elastomer

An elastomeric composite of KEVLAR® brand pulp and elastomer

Product Number	1F722	1F724	1F770	1K1239
<i>Properties</i>				
Matrix elastomer	Natural Rubber	SBR 1502	NBR Med ACN 23%	ENGAGE® 8400
Pulp concentration	23%	23%	23%	61.5%
Specific gravity	1.05	1.05	1.10	1.22
Physical form	nugget	nugget	nugget	granule

Product Number	1F723	1F1234	1F735	1F1168	1F819
<i>Properties</i>					
Matrix elastomer	Neoprene GW	Neoprene GW	Neoprene GRT	Neoprene GRT	Neoprene WRT
Pulp concentration	23%	28.6%	23%	28.6%	23%
Specific gravity	1.28	1.29	1.28	1.29	1.28
Physical form	nugget	nugget	nugget	nugget	nugget

### General Recommendations

KEVLAR® engineered elastomer enables the compounder and designer to achieve performance, properties and designs not possible in the past. Compounds have been engineered to improve wear and abrasion, achieve better frictional properties, improve tear, improve shear resistance, replace reinforcing fabric, reduce part thickness, or lower rolling resistance.

KEVLAR® is a registered trademark of E. I. du Pont de Nemours and Company  
 ENGAGE® is a registered trademark of DuPont Dow Elastomers L.L.C.