



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102015024025-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102015024025-2

(22) Data do Depósito: 17/09/2015

(43) Data da Publicação Nacional: 21/03/2017

(51) Classificação Internacional: C08L 97/02; C08L 1/00; C08J 3/18; C08L 9/00; C08L 9/02; C08L 9/06; C08L 7/00.

(52) Classificação CPC: C08L 97/02; C08L 1/00; C08J 3/18; C08L 9/00; C08L 9/02; C08L 9/06; C08L 7/00.

(54) Título: COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA COM FIBRA DE CELULOSE EM ESCALA NANOMÉTRICA E PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: R. Francisco Getúlio Vargas 1130, Bloco A, Sala 301, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560

(72) Inventor: ROSMARY NICHELE BRANDALISE; VÂNIA CELESTINI; AVI TZUR; ADEMIR JOSÉ ZATTERA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 17/09/2015, observadas as condições legais

Expedida em: 22/03/2022

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA COM FIBRA DE CELULOSE EM ESCALA NANOMÉTRICA E PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve uma composição elastomérica compreendendo pelo menos um elastômero e pelo menos uma composição com celulose como carga de reforço na condição de nanofibras, e o processo de produção desta composição. A presente invenção se situa no campo da Engenharia de Materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] Em uma formulação elastomérica, um grande número de componentes são selecionados e combinados na busca de um composto que apresente propriedades necessárias ao produto final, para uma dada aplicação. Dentre estes componentes, em um composto elastomérico, estão as cargas de reforço que são responsáveis pela promoção ou melhoramento de propriedades de interesse em uma dada formulação, e as de enchimento que proporcionarem redução do custo do produto.

[0003] As cargas de reforço utilizadas tradicionalmente em compostos elastoméricos são: negro de fumo e sílica. Estas possuem restrições internacionais com relação ao seu uso e problemas que podem causar à saúde dos seres vivos. No caso do negro de fumo, restrições ao seu uso são estabelecidas pela Portaria N^o9, de 09 de outubro de 1992, indicando até 3,5 mg.m⁻³ de contato com a substância para uma jornada de até 48 horas semanais, devido ao alto risco do desencadeamento de doenças pulmonares e câncer em exposições superiores a esta. A sílica proporciona riscos similares quanto ao desenvolvimento de doenças, como silicose e câncer.

[0004] Além dos riscos à saúde citados, as cargas de reforço,

dependendo da granulometria, necessitam da incorporação de elevadas quantidades na formulação para obtenção de propriedades adequadas, fator que encarece o produto final e dificulta o processamento.

[0005] Diante deste cenário, a busca por cargas de origem renovável para substituir cargas tradicionalmente utilizadas, tem despertado o interesse tecnológico e acadêmico.

[0006] Desta forma, o emprego de uma carga de reforço, a partir da biomassa residual da indústria do papel, em substituição a cargas tradicionalmente utilizadas, torna-se um desafio promissor para a área dos elastômeros.

[0007] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0008] O documento JP2009249449 revela uma composição de borracha que compreende uma carga de nanofibra de celulose. Entretanto, em comparação com a presente invenção, há distinção entre o processo de incorporação das nanofibras à carga elastomérica e também das propriedades atingidas pelo produto final obtido.

[0009] O documento KR1020140022311 revela uma composição de borracha para pneu que compreende 5-40 partes em massa de nanofibra celulósica para cada 100 partes em massa de borracha. Entretanto, o documento não revela semelhança entre a técnica de incorporação das nanofibras celulósicas à carga elastomérica descrita e a utilizada pela presente invenção, como também não revela semelhança entre as propriedades adquiridas pela formulação elastomérica final deste documento e da presente invenção.

[0010] O documento *Fracture behavior of nitrile rubber-cellulose II nanocomposites* (Lapa,Vera Lucia C.; Suarez,João Carlos Miguez; Visconte,Leila Lea Y.; Nunes,Regina Célia Reis. Journal of Materials Science, 2007, Volume 42, Number 24, Page 9934) sugere a síntese de nanocompósitos

de borracha de nitrila (NBR) e celulose II preparados a partir da coagulação de látex de borracha de nitrila e misturas de xantato de celulose. Este documento distingue-se da presente invenção, pois utiliza componentes diferentes dos empregados, como xantato de celulose, para a obtenção de propriedades similares as alcançadas pela formulação elastomérica desta invenção.

[0011] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0012] Desta forma, a presente invenção procura resolver o problema da necessidade de substituição de cargas de reforço provindas de fontes não renováveis por cargas oriundas de fontes renováveis, que não acarretem riscos à saúde das pessoas que fazem o manuseio destas ou ainda na perda ou diminuição das propriedades do produto final em comparação às obtidas pelos métodos tradicionalmente utilizados. Cabe ressaltar que o emprego de materiais nanotecnológicos possibilita a obtenção das mesmas propriedades, ou ainda mais significativas, utilizando quantidades muito menores de material que as tradicionalmente usadas.

Sumário da Invenção

[0013] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir da incorporação de cargas de reforço oriundas de fontes renováveis, neste caso biomassa residual da indústria do papel, ao componente elastomérico da formulação.

[0014] A celulose é a mais abundante biomassa na Terra, e pode ser utilizada como carga de reforço em compostos elastoméricos. Porém, esta deve ser processada de forma que sejam obtidas partículas nanométricas para melhores resultados de reforço. Há diversas rotas de produção para obtenção de nanocelulose que têm sido estudadas e pesquisadas. Dentre estas há as rotas químicas, como a hidrólise ácida com o uso de ácido sulfúrico,

modificando as variáveis de tempo e temperatura de reação ou combinando-as com o uso de outras metodologias, e os processos mecânicos, como a moagem da celulose para promover ruptura das ligações de hidrogênio e a estrutura celular por meio das forças de cisalhamento.

[0015] A incorporação de nanofibras celulósicas ao componente elastomérico proporcionou alterações nas propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento, na resistência à tração e na dureza em comparação ao composto sem carga. Na presente invenção, observou-se que a adição de cargas de resíduo de celulose, na condição de nanofibrilas, acarretou em resultados de resistência ao rasgamento 200% superiores aos tradicionalmente obtidos.

[0016] Como primeiro objeto, a invenção apresenta uma composição elastomérica compreendendo pelo menos um elastômero e pelo menos uma carga de reforço de celulose moída na forma de fibras, em que a fibra de celulose compreende pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica.

[0017] Como segundo objeto, a invenção apresenta um processo de obtenção de uma composição elastomérica compreendendo as etapas de:

- a) Moagem da celulose;
- b) Incorporação da celulose moída ao elastômero;
- c) Coagulação do elastômero com celulose moída incorporada;
- d) Produção dos compostos elastoméricos e vulcanização.

[0018] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o uso de fibras de celulose com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica como carga de reforço de formulações elastoméricas, de forma que estas proporcionem propriedades superiores às atingidas pela adição de cargas de reforço de origem não renovável, como o negro de fumo e a sílica.

[0019] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no

segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0020] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, é apresentada a seguinte figura:

[0021] A figura 1 mostra uma micrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da celulose moída com inserto a esquerda ampliando a fibrila com escala nanométrica.

Descrição Detalhada da Invenção

[0022] A presente invenção descreve uma composição elastomérica que faz uso de uma carga de reforço de fibras de celulose com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, e o processo de obtenção da dita composição elastomérica.

[0023] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta uma composição elastomérica compreendendo pelo menos um elastômero e pelo menos uma carga de reforço de celulose moída na forma de fibras, em que a fibra de celulose compreende pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica.

[0024] Em uma concretização da composição elastomérica, o elastômero é selecionado do grupo consistindo de borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha natural (NR), copolímero de butadieno-co-estireno (SBR) ou combinações dos mesmos. Em uma concretização, durante a obtenção dos elastômeros, estes passam pelo estado líquido, i.e. de látex.

[0025] Em uma concretização da composição elastomérica, a carga de reforço é constituída por celulose proveniente de resíduos da indústria do papel.

[0026] Em uma concretização da composição elastomérica, a carga de reforço de fibras de celulose está na faixa de proporção entre 10 a 30 partes em massa (phr) em relação a uma carga de 100 partes do elastômero.

[0027] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de uma composição elastomérica compreendendo as etapas de:

- a) Moagem da celulose;
- b) Incorporação da celulose moída à pelo menos um elastômero;
- c) Coagulação do elastômero com celulose moída incorporada;
- d) Produção dos compostos elastoméricos e vulcanização.

[0028] Em uma concretização do processo de obtenção de uma composição elastomérica, o elastômero é selecionado do grupo consistindo de látex de acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha natural (NR), copolímero de butadieno-co-estireno (SBR) ou combinações dos mesmos.

[0029] Em uma concretização do processo de obtenção de uma composição elastomérica, a composição elastomérica é conforme definida acima.

[0030] Em uma concretização do processo, a etapa de moagem da celulose compreende a redução prévia das aparas de celulose em pedaços pequenos, seguida da moagem em moinho micronizador, na proporção e 0,5 a 2% em massa em água destilada, por um período de 3 a 5 horas.

[0031] Em uma concretização do processo, a etapa de incorporação da celulose moída ao elastômero compreende a mistura do elastômero com o acréscimo da carga de celulose moída com o emprego de um agitador mecânico, com de agitação de 500 a 1000 rpm, por tempo entre 30 a 60 minutos.

[0032] Em uma concretização do processo, a etapa de coagulação do elastômero com celulose moída incorporada compreende a adição lenta sob agitação de uma solução equimolar de ácido sulfúrico e sulfato de zinco à mistura do elastômero com celulose moída incorporada, seguido por limpeza do coagulado com água destilada até pH 7, com posterior secagem em estufa na temperatura de 70°C, por 24 horas.

[0033] Em uma concretização do processo, a etapa de produção dos

compostos elastoméricos e vulcanização compreende, após a etapa de secagem do elastômero coagulado reforçado com celulose, a incorporação dos demais componentes em misturador aberto, na temperatura de 60°C, velocidade dos rolos de 50 rpm, num tempo total de mistura de aproximadamente 10 minutos.

Celulose:

[0034] É um polímero orgânico e polar, de fórmula molecular geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, constituído por polissacarídeos, que formam cadeias longas e lineares de centenas a vários milhares de unidades de D-glucose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4). Cada unidade monomérica apresenta três grupos hidroxilas em sua estrutura, o que proporciona alta capacidade de formar ligações com hidrogênio, fator que influencia em suas propriedades mecânicas e físicas.

Nanofibras de celulose:

[0035] É o termo que se refere à estrutura nanométrica das fibras celulósicas, também denominadas de Nanocelulose. São caracterizadas por apresentarem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, por exemplo, abaixo de 100nm.

O copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR)

[0036] Copolímero produzido a partir da polimerização por condensação pela técnica em emulsão dos monômeros: acrilonitrila e butadieno. O percentual de acrilonitrila influencia diretamente em diversas propriedades do composto vulcanizado devido à diferença de polaridade que confere ao produto final.

Sigla phr:

[0037] Siglas de “partes por cem partes de resina” ou “parts per hundred of resin” significam a quantidade em massa de aditivo incorporada na formulação do composto elastomérico, em relação a 100 unidades de massa do elastômero.

[0038] Dentre as vantagens presentes nesta invenção encontram-se o aprimoramento das propriedades mecânicas da composição elastomérica, devido ao processo de incorporação das nanofibras de celulose à matriz elastomérica, como aumento da resistência ao rasgamento, sendo esta 200% superior aos tradicionalmente obtidos.

[0039] Outra vantagem da presente invenção é o uso de materiais de origem renovável que não prejudicam o meio ambiente durante a sua decomposição nem a saúde daqueles que o manuseiam durante o processo de produção desta formulação.

Exemplos - Concretizações

[0040] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo I – Processo de obtenção da composição elastomérica

Moagem da celulose

[0041] A moagem da celulose foi realizada em um moinho micronizador modelo MKCA 6-2 da Mazuko Sangyo Ltda, (Japão). As aparas de celulose foram reduzidas em pedaços pequenos e moídas na proporção de 0,5 a 2% em massa em água destilada, por um período de 3 a 5 horas.

Incorporação da celulose moída ao látex de NBR

[0042] A mistura da celulose moída no NBR látex foi realizada com o emprego de um agitador mecânico, modelo 715 da Fisatom, (Brasil), com de agitação de 500 rpm, por 30 a 60 minutos. Incorporou-se o teor de celulose moída de 10 phr (considerando o teor de 25% de sólidos no látex). Para a coagulação do látex de NBR adicionou-se lentamente e sob agitação manual, uma solução equimolar de ácido sulfúrico e sulfato de zinco (0,1 mol.L-1), seguido por limpeza com água destilada até pH 7, com posterior secagem em estufa Erzinger Ind. Mec. Ltda, (Brasil), na temperatura de 70°C, por 24 horas

como indicado na literatura.

Produção dos compostos elastoméricos e vulcanização

[0043] Para o desenvolvimento dos compostos foi utilizada a formulação ASTM D3187-06 com o acréscimo de 10 phr de carga celulósica moída como carga de reforço, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição e codificação do estudo

Componentes	Compostos/quantidade (phr)	
	NBRC 0	NBRC 10
NBR	100	100
Óxido de Zinco	3,0	3,0
Ácido Esteárico	1,0	1,0
Enxofre	1,5	1,5
TBBS	0,7	0,7
Celulose moída	0	10

NBRC – copolímero de butadieno-acrilonitrila coagulado

[0044] Após a etapa de secagem do NBR coagulado reforçado com celulose, os demais componentes da formulação foram incorporados ao NBR reforçado com celulose em misturador aberto, modelo MH-600, (Brasil), na temperatura de 60°C, velocidade dos rolos de 50 rpm, num tempo total de mistura de aproximadamente 10 minutos.

Exemplo II – Caracterização da celulose moída e dos compostos elastoméricos

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

[0045] A dimensão da partícula de celulose obtida no processo de moagem foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com amostra moída seca e revestida com ouro (Au). A micrografia no MEV da celulose é apresentada na Figura 1.

[0046] Foi possível observar em algumas regiões, estruturas da micrografia da celulose em escala nanométrica. Observou-se a formação de aglomerados com feixes de celulose disformes com partículas de tamanho variado, pela tendência da celulose de sofrer auto-agregação em função da presença de grupos - OH em sua superfície.

Caracterização reométrica dos compostos:

[0047] Os parâmetros de vulcanização foram obtidos de curvas reométricas realizadas em um reômetro de disco oscilatório, segundo norma ASTM D2084-06, à temperatura de 160°C, com amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz e tempo de 30 minutos para cada análise. Os parâmetros reométricos dos compostos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Características reométricas dos compostos obtidos no reômetro de disco oscilatório

Amostras	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t _{S1} (min)	t ₉₀ (min)
NBRC 0	3,1	13,5	10,4	11,6	21,9
NBRC 10	4,7	21,1	16,3	8,3	18,1

M_L – torque mínimo; M_H - torque máximo; t_{S1}–tempo de segurança do processo; t₉₀ – tempo ótimo de vulcanização; ΔM- taxa de vulcanização.

[0048] Notou-se que o emprego de 10 phr de celulose moída aumentou a viscosidade do composto, avaliado pelo valor de M_L. A celulose moída incorporada por coagulação promoveu valores superiores de M_H, sendo esse relacionado com as ligações cruzadas que se estabeleceram no composto segundo a literatura. Observou-se que o NBRC10 tem um menor tempo de segurança pelo valor de t_{S1}, e vulcaniza em tempo inferior ao composto NBRC 0. O controle do tempo de vulcanização depende da natureza do artefato que se deseja produzir, contudo, tempos menores de vulcanização representam

menores custos de produção.

[0049] Os valores de ΔM (diferença entre o torque máximo e o torque mínimo) estão relacionados com a formação das ligações cruzadas no composto. Neste estudo, notou-se que o ΔM foi maior para NBRC 10, sugerindo que a carga utilizada favoreceu a formação de ligações cruzadas pela melhoria promovida na interação entre celulose com o grupo nitrila do NBR.

Caracterização mecânica dos compostos:

[0050] O comportamento mecânico dos compostos elastoméricos foi avaliado de corpos de prova obtidos por moldagem por compressão, na temperatura de 160°C, no tempo ótimo de vulcanização. A resistência ao rasgamento foi avaliada segundo norma ASTM D 624-00, a resistência à tração e alongamento na ruptura segundo norma ASTM 412-06, a dureza foi avaliada segundo norma ASTM D2240-05 e a deformação permanente à compressão (DPC) segundo norma ASTM D 395-14. As propriedades mecânicas dos compostos desenvolvidos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades de resistência à tração, rasgamento, dureza e deformação permanente a compressão dos compostos.

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Rasgamento (kN/m)	Dureza (Shore A)	DPC (%)
NBRC 0	2,8 ± 0,3	516,6 ± 27,1	14,8 ± 3,2	53,5 ± 0,8	8,8
NBRC 10	5,0 ± 1,2	133,5 ± 85,5	46,6 ± 8,1	68,0 ± 1,3	6,8

[0051] Observa-se a influencia da celulose moída nas propriedades mecânicas de resistência ao rasgamento, na resistência à tração e na dureza em comparação ao composto sem carga. No entanto, o alongamento na ruptura diminuiu. Observa-se que a dureza apresentou o mesmo

comportamento do torque máximo, isto é, aumentou com a incorporação da carga. Estes resultados podem ser comparados uma vez que tanto a dureza quanto o torque máximo estão associados à rigidez do material.

[0052] Com relação ao DPC e a quantidade de carga utilizada, constatou-se uma redução de 22,7%, sendo essa atribuída ao aumento da recuperação elástica do material à deformação imposta. Sabe-se que a recuperação elástica é influenciada pela densidade de ligações cruzadas estabelecidas. Logo, pode-se atribuir essas alterações a incorporação de celulose moída a carga, que promoveu restrições a movimentação das cadeias além de um possível aumento no número de ligações entre elastômero-elastômero ou elastômero-carga, que confere maior rigidez ao sistema e menor capacidade de deformação e aumento da resistência à tração propriedade.

[0053] A resistência à tração e ao rasgamento são propriedades importantes para determinar do desempenho mecânico de compostos elastoméricos. O resultado de resistência ao rasgamento do composto com celulose como carga foi o mais significativo do estudo e esta associado às ligações cruzadas estabelecidas, e estas foram influenciadas pela provável interação entre celulose e o grupo nitrila do NBR.

[0054] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de obtenção de uma composição elastomérica **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) moagem de celulose em moinho micronizador, na proporção de 0,5% a 2% em massa em água destilada, por um período de 3 a 5 horas;
- b) incorporação de 10 a 30 partes em massa (phr) da celulose moída obtida na etapa a) para 100 phr de elastômero;
- c) coagulação do elastômero com celulose moída incorporada;
- d) produção dos compostos elastoméricos e vulcanização;

em que a celulose moída está na forma de fibras, em que a fibra de celulose compreende pelo menos o diâmetro em escala nanométrica.

2. Processo de obtenção de uma composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo elastômero ser selecionado do grupo consistindo de látex de acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha natural (NR), copolímero de butadieno-co-estireno (SBR) ou combinações dos mesmos.

3. Processo de obtenção da uma composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa a) compreender a redução prévia das aparas de celulose em pedaços pequenos.

4. Processo de obtenção de uma composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa b) compreender a mistura do elastômero com o acréscimo da carga de celulose moída com o emprego de um agitador mecânico, com de agitação de 500 a 1000 rpm, por 30 a 60 minutos.

5. Processo de obtenção de uma composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa c) compreender a adição lenta sob agitação de uma solução equimolar de ácido sulfúrico e sulfato de zinco à mistura do elastômero com celulose moída incorporada, seguido por limpeza do coágulo com água destilada até pH 7, com posterior

secagem em estufa na temperatura de 70 °C, por 24 horas.

6. Composição elastomérica **caracterizada** por ser obtida por um processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, e por compreender pelo menos um elastômero e pelo menos uma carga de reforço de celulose moída na forma de fibras, em que a fibra de celulose compreende pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e pela carga de reforço de fibras de celulose estar na faixa de proporção entre 10 a 30 partes em massa (phr) em relação a uma carga de 100 partes do elastômero.

7. Composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo elastômero ser selecionado do grupo consistindo de acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha natural (NR), copolímero de butadieno-co-estireno (SBR) ou combinações dos mesmos.

8. Composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pela carga de reforço de celulose moída ser proveniente de resíduos da indústria do papel.

FIGURA

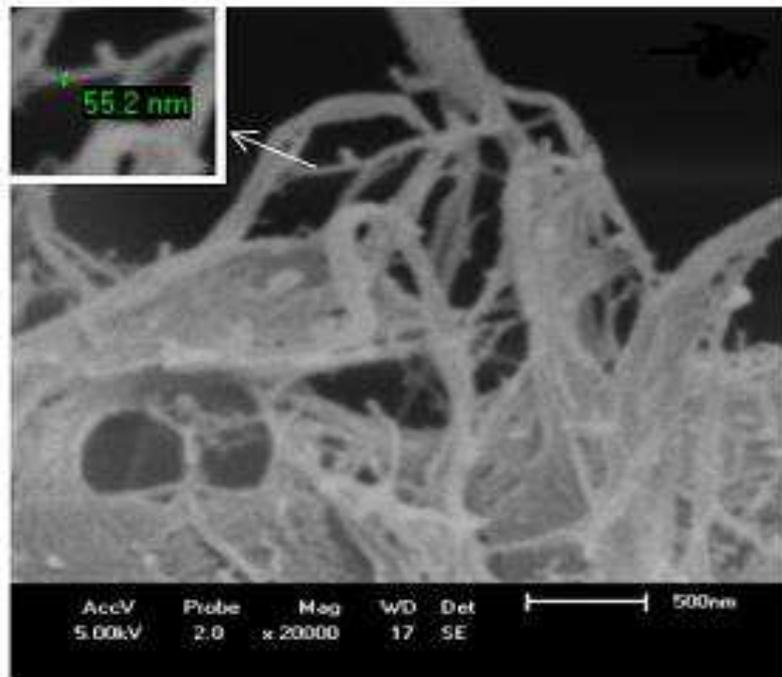


Figura 1