



IPI INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102019011629-3

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 102019011629-3

(22) Data do Depósito: 04/06/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 15/12/2020

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

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

(54) Título: COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS COM FIBRAS DE CELULOSE, PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS MESMOS E USO DOS COMPOSTOS E DAS FIBRAS DE CELULOSE

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: RUA FRANCISCO GETÚLIO VARGAS, 1130, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560, Brasileira

(72) Inventor: ROSMARY NICHELE BRANDALISE; ADEMIR JOSÉ ZATTERA; MICAELA DANI FERRARI; AVI TZUR.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 04/06/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 18/02/2025

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS COM FIBRAS DE CELULOSE, PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS MESMOS E USO DOS COMPOSTOS E DAS FIBRAS DE CELULOSE

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve uma composição elastomérica com fibras de celulose moída, processo de obtenção da mesma e usos da composição elastomérica e da fibra de celulose. A presente invenção se situa nas áreas de Química e Engenharia de Materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] Um composto elastomérico requer o emprego de diversos componentes, como um sistema de vulcanização, de proteção, aditivos diversos, auxiliares de processo, reforços e matriz elastomérica. Os níveis de incorporação ao elastômero variam de acordo com cada necessidade e/ou exigência do artefato final. As cargas de reforço, adicionadas ao elastômero, são responsáveis por alguns aspectos do composto, como, por exemplo, a promoção ou melhoramento de propriedades de interesse.

[0003] Usualmente, as cargas de esforço mais utilizadas na literatura são o negro de fumo e a sílica. No entanto, no caso do negro de fumo, por exemplo, o mesmo apresenta certas restrições e os parâmetros de seu uso foram estabelecidos pela Portaria N°9, publicada em 09 de outubro de 1992, que limita uma quantidade de 3,5 mg.m⁻³ de contato para o usuário, considerando um período de 48 horas. Normalmente, o negro de fumo é utilizado em quantidades superiores a 60 phr (podendo chegar a 90 phr em formulações convencionais).

[0004] Essa limitação se dá devido a um alto risco à saúde do usuário, como doenças pulmonares e até mesmo câncer proveniente de contato prolongado.

[0005] Adicionalmente, outro empecilho apresentado pelas cargas de esforço é

a proporção da quantidade utilizada das mesmas, que varia de acordo com a sua granulometria, resultando, em alguns casos, quantidades elevadas para a manutenção da propriedade desejada em um composto elastomérico.

[0006] A celulose é um exemplo de carga de reforço que pode ser utilizada em substituição ao negro de fumo. O emprego de celulose não é usual na indústria dos elastômeros, muito menos como carga de reforço. No entanto, sua granulometria é um fator de extrema importância, sendo que seu processo visa à obtenção da mesma em escala nanométrica/micrométrica.

[0007] Diversas rotas vêm sendo desenvolvidas para a produção de nanopartículas de celulose. Entre elas, rotas químicas podem ser empregadas, como a hidrólise ácida utilizando o ácido sulfúrico, podendo haver a combinação da mesma com outras metodologias, como diferentes processos mecânicos, como, por exemplo, a moagem da celulose.

[0008] Desta forma, a busca por novas cargas de reforço que apresentem um menor risco à saúde do usuário, assim como uma aplicação de uma menor quantidade da mesma, vem ganhando grande interesse dentro da área.

[0009] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0010] O documento BR 102015024025-2, intitulado “*Composição elastomérica com fibra de celulose em escala nanométrica e processo de obtenção de uma composição elastomérica*”, revela uma composição elastomérica constituída pelo elastômero e pelo menos uma carga de reforço de fibra de celulose na condição de nanofibras e um processo de produção da composição. A composição elastomérica é compreendida por elastômero de copolímero de acrilonitrila-co-butadieno (NBR), borracha natural (NR), copolímero de butadieno-co-estireno (SBR) ou combinações dos mesmos e uma carga de fibra de celulose. A presente invenção apresenta uma composição diferente e ganhos no processo em relação ao tempo, custo e no menor emprego de componentes com restrições de uso.

[0011] O documento intitulado “*Dynamic Mechanical Analysis of cellulose*

nanofiber/polyester resin composites”, publicado em 2015, revela um processo de moagem de resíduos de celulose seca de fibras de madeira dura e de fibra longa dispersos em 6 litros de água e deixados em dispersão por 24h. A presente invenção apresenta um composto elastomérico, que difere conceitualmente de compósitos, e apresenta uma metodologia de obtenção, preparação de corpos de prova, das propriedades de interesse e resultados diferentes.

[0012] O documento intitulado *“Compósitos de Borracha Natural ou Policloropropeno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula”*, publicado em 2004, revela um compósito compreendendo um elastômero (NR ou CR) e celulose, em que a celulose é obtida a partir da coagulação da solução de xantato de celulose em meio ácido. Adicionalmente, é relatada uma tentativa de moagem da celulose II por um período de 1 hora, em que a celulose encontra-se misturada a água. A presente invenção apresenta uma formulação e um elastômero distintos, apresentando diferentes propriedades.

[0013] 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.

[0014] Em suma, percebe um desenvolvimento de compostos elastoméricos com a utilização de diferentes cargas de reforço além do negro de fumo e sílica, como nanocelulose, e processos de obtenção destes compostos. No entanto, a presente invenção apresenta composição elastomérica diferente do estado da técnica, assim como melhorias funcionais do processo de obtenção da mesma, além de uma carga de reforço em escala diferente.

Sumário da Invenção

[0015] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir de uma formulação de uma composição elastomérica que utiliza como carga de reforço de biomassa fibras de celulose moída, nas dimensões

micro e nanométricas. A presente invenção também traz um processo de obtenção da composição elastomérica com uma redução significativa do tempo de moagem da celulose em micro e nanopartículas e o uso da fibra de celulose como carga de reforço na incorporação de compostos elastoméricos, em compósitos com termoplásticos e em termorrígidos, e uso da composição elastomérica em artefatos resistentes à gasolina.

[0016] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta uma composição elastomérica que compreende pelo menos um elastômero, uma carga de reforço de celulose moída na forma de fibras, óxido de zinco, enxofre, ácido esteárico, CBS, TMTD.

[0017] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção da composição elastomérica que compreende as etapas de:

- (a) Moagem da celulose;
- (b) Incorporação da celulose moída (a) a pelo menos um elastômero;
- (c) Coagulação do elastômero com celulose moída incorporada;
- (d) Produção dos compostos elastoméricos por coagulação, secagem e

vulcanização; em que a etapa a) é realizada durante o período de 1 hora.

[0018] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta uso da carga de reforço de fibras de celulose moída na incorporação a compostos elastoméricos.

[0019] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso da composição elastomérica na aplicação de artefatos resistentes à gasolina e diesel.

[0020] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0021] São apresentadas as seguintes figuras:

[0022] A figura 1 mostra os elastômeros com todos os componentes após misturador fechado, antes da incorporação dos aceleradores em misturador

aberto.

[0023] A figura 2 mostra as mantas removidas do misturador aberto (acima) e placas vulcanizadas (abaixo).

[0024] A figura 3 mostra a vista superior da câmara de mistura do misturador fechado.

[0025] A figura 4 mostra a vista frontal do misturador aberto.

Descrição Detalhada da Invenção

[0026] A presente invenção descreve uma composição elastomérica com o emprego de cargas de reforço de biomassa de fibras de celulose moída de 10 micro (CEL 10 micro), nas dimensões micrométricas/nanométricas, reduzindo a quantidade da carga de reforço negro de fumo, resultando em uma redução aos riscos à saúde dos operadores e custo de formulação. A dimensão nano/micrométrica é o fator que possibilita as fibras de celulose atuar como carga de reforço. Adicionalmente, a presente invenção descreve um processo de tal composição elastomérica compreendendo as etapas de:

- (a) Moagem da celulose;
- (b) Incorporação da celulose moída (a) a pelo menos um elastômero;
- (c) Coagulação do elastômero com celulose moída incorporada;
- (d) Produção dos compostos elastoméricos por coagulação, secagem e

vulcanização;

em que há uma redução de tempo da realização da etapa a) para o período de 1 hora, resultando em uma proporção de 50/50 % em massa de partículas de dimensões micro e nanométricas das fibras de celulose moída e em uma redução de custo para o processo. Além disso, a presente invenção traz o uso das cargas de reforço de fibras de celulose moída nas dimensões micro e nanométricas na incorporação a compostos elastoméricos e uso da composição elastomérica em artefatos resistentes à gasolina.

[0027] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta uma composição elastomérica que compreende pelo menos um elastômero, uma

carga de reforço de celulose moída na forma de fibras, óxido de zinco, enxofre, ácido esteárico, CBS, TMTD.

[0028] Em uma concretização da composição elastomérica, o elastômero utilizado está na forma de látex (suspensão líquida).

[0029] Em uma concretização da composição elastomérica, o composto elastomérico pode ser selecionado do grupo compreendendo copolímero de acrilonitrila-co-butadieno (NBR), borracha natural (NR), copolímero de butadieno-co-estireno (SBR) e copolímero de etileno-co-propileno e dieno (EPDM), borracha de policloropreno (CR), borracha de polibutadieno (BR), ou combinações dos mesmos.

[0030] Em uma concretização da composição elastomérica, a celulose está na forma de fibras e moída.

[0031] Em uma concretização da composição elastomérica, a carga de reforço de fibras de celulose moída de 10 micro (CEL 10 micro), compreende dimensão micrométrica/nanométrica.

[0032] Esta carga de reforço de 10 micro (CEL 10 micro) com dimensões micro/nanocelulose pode ser incorporada em outros elastômeros, para cada caso, de acordo com a natureza do elastômero e demais componentes, o resultado final pode ser diferente.

[0033] Em uma concretização da composição elastomérica, a carga de reforço de fibras de celulose moída tem uma proporção de 50/50 % em massa de dimensão micro e nanométrica.

[0034] Em uma concretização da composição elastomérica, a carga de reforço de fibras de celulose moída está na faixa de 0 a 20 partes para cada cem partes de elastômero (phr).

[0035] Em uma concretização da composição elastomérica, ela pode compreender adicionalmente o negro de fumo.

Em uma concretização da composição elastomérica, o negro de fumo está na faixa de concentração de 0 a 20 partes para cada cem partes elastômero (phr).

[0036] Em uma concretização da composição elastomérica, ela pode

compreender adicionalmente um plastificante.

[0037] Cada tipo de elastômero tem plastificantes que podem ser incorporados. Na seleção de um plastificante, considera-se a compatibilidade com o elastômero, manchante ou não, sua resistência à temperatura. Para o elastômero do estudo, NBR o dioctil adipato (DOA) é indicado. Para o SBR, o plastificante aromático é indicado. Logo, depende da composição ensaiada.

[0038] O plastificante auxilia na incorporação das cargas e demais componentes e no processamento. Sua incorporação pode alterar propriedades de interesse.

[0039] Em uma concretização da composição elastomérica, o plastificante pode ser selecionado do grupo ftalatos.

[0040] Em uma concretização da composição elastomérica, o plastificante está na faixa de proporção de 5 a 25 partes para cada cem partes do elastômero (phr).

[0041] Em uma concretização da composição elastomérica, a composição elastomérica compreendendo o NBR como elastômero compreende o DOA como plastificante.

[0042] Em uma concretização da composição elastomérica, o DOA está na faixa de concentração de 5 a 25 partes para cada cem partes do elastômero (phr).

[0043] Em uma concretização da composição elastomérica, o DOA está na concentração de 5 partes para cada cem partes do elastômero (phr).

[0044] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção da composição elastomérica que compreende as etapas de:

- (a) Moagem da celulose;
- (b) Obtenção da celulose moída nas escalas nano/micro;
- (c) Coagulação do elastômero com celulose moída incorporada;
- (d) Produção dos compostos elastoméricos por coagulação, secagem e

vulcanização;

em que a etapa a) é realizada durante o período de 1 hora.

[0045] Em uma concretização do processo, são realizadas 15 passagens pelo equipamento durante a etapa a) e a etapa a) é realizada durante o período de 1 hora.

[0046] Em uma concretização do processo, as fibras de celulose moída obtidas na etapa a) possuem proporção de 50/50 % em massa de dimensão micro e nanométrica.

[0047] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta uso das cargas de reforço de fibras de celulose moída na incorporação a compostos elastoméricos.

[0048] Em uma concretização, a presente invenção apresenta como uma possível aplicação o uso da carga de reforço de fibras de celulose moída na incorporação a compósitos com termoplásticos e em termorrígidos.

[0049] Em uma concretização do uso na incorporação a compósitos com termoplásticos e em termorrígidos, os termoplásticos são selecionados do grupo consistindo de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), e, possivelmente, poli(tereftalato de etileno) (PET).

[0050] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso da composição elastomérica na aplicação de artefatos resistentes à gasolina e diesel, entre outras aplicações.

[0051] Na presente invenção, entende-se por:

[0052] Nanofibras de celulose: como aqui utilizado, o termo “nanofibras de celulose” se refere a um material nanofibrilar da celulose, que é um material biodegradável.

[0053] NBR: como aqui utilizado, o termo “NBR” se refere a um copolímero de butadieno-*co*-acrilonitrila, obtido a partir da polimerização por condensação pela técnica de emulsão dos monômeros acrilonitrila e butadieno.

[0054] -co-: como aqui utilizado, o termo “-*co*-“ em itálico, presente na nomenclatura dos polímeros, se refere à mistura dos monômeros presentes na composição, sendo que o que se apresenta em maior quantidade, deve ter

citado por primeiro.

[0055] Siglas phr: como aqui utilizado, o termo “siglas de phr” se refere à “partes por cem partes de elastômero”, isto é, a quantidade em massa de aditivo incorporada em uma dada formulação de um composto elastomérico, em relação a 100 unidades de massa de elastômero.

[0056] CBS: como aqui utilizado, o termo “CBS” se refere ao composto N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida.

[0057] TMTD: como aqui utilizado, o termo “TMTD” se refere ao composto dissulfureto de tetrametil tiuram.

[0058] Caulim: como aqui utilizado, o termo “Caulim” se refere ao material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita, a saber: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, destes traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4. O caulim é uma carga de enchimento, mas pode auxiliar no custo final do elastômero, barateando, da mesma forma que pode interferir na propriedade de dureza. A propriedade de dureza, para alguns artefatos elastoméricos, é considerada fundamental.

[0059] NDF: como aqui utilizado, o termo “NDF” se refere ao composto negro de fumo.

[0060] Considerando a incorporação da nano/microcelulose como carga, destacam-se como vantagens obtidas da presente invenção a redução na quantidade de negro de fumo utilizada como carga de reforço, conseqüentemente reduzindo o custo da composição e risco à saúde dos usuários em contato com a mesma; redução da quantidade utilizada de óleos plastificantes e de todos os demais componentes da formulação, havendo uma diminuição do custo da mesma. Além disso, a composição da presente

invenção apresenta propriedades melhoradas em relação ao estado da técnica, como maiores resistências ao rasgamento, à tração, maior dureza, melhor desempenho de índice de abrasão, aceleração da formação de densidade de ligações cruzadas, menor tempo de vulcanização, maior velocidade de cura, melhores resultados de inchamento a gasolina e diesel, assim como a permanência das propriedades mecânicas citadas após envelhecimento de 7 e 14 dias.

[0061] Com relação ao processo, a presente invenção traz redução de tempo e custo na etapa a) de moagem da celulose, juntamente com uma melhora da obtenção de partículas de celulose nas escalas micro/nanométrica, de 50/50 % em massa, viabilizando economicamente o uso deste reforço.

[0062] Outras vantagens incluem uma nova aplicação de resíduos da indústria de papel (celulose), incorporação de uma biomassa de fonte renovável, como a carga de reforço da presente invenção, em diferentes elastômeros.

Exemplos

[0063] 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.

[0064] Os exemplos a seguir mostram a incorporação da carga de reforço da presente invenção em diferentes elastômeros.

Exemplo I – Composições da formulação de nanocelulose

[0065] Durante a realização dos experimentos de composição da formulação de nano/microcelulose, foram testadas quatro formulações diferentes, visando a substituição do negro de fumo, de acordo com a Tabela 1:

Tabela 1. Composição das formulações de nanocelulose

	F1	F2	F3	F4
Componentes	phr	phr	phr	phr
NBR N615B	100	0	0	0
NBR N615B/CEL 10micro	0	100	100	100

ZnO	5	5	5	5
Enxofre	0,5	0,5	0,5	0,5
Ácido esteárico	2	2	2	2
Negro-de-fumo N-550	20	0	20	10
DOA	10	0	0	0
CBS	2	2	2	2
Caulim	0	0	0	0
TMTD	2	2	2	2

Obs: O teor, em phr, do NBR para formulações com 90/10 (micro/nanocelulose).

[0066] A formulação F1 foi utilizada como formulação controle de interesse do elastômero NBR utilizado.

[0067] Foram preparadas 7 misturas para cada formulação – em misturador fechado e aceleradas as 7, em misturador aberto. (Figura 1)

Preparação dos compostos

[0068] A moagem da celulose foi realizada em um moinho micronizador modelo MKCA 6-2 da Mazuko Sangyo Ltda, (Japão). Aparas de celulose, resíduo da indústria do papel, foram reduzidas em pedaços pequenos e moídas na proporção de 2% em massa em água destilada, no moinho micronizador, a 2500 rpm, pelo um período de 1 hora. Neste período, foram realizadas 15 passagens pelo equipamento da suspensão moída (água + pedaços de celulose) pelo equipamento. Esta moagem pelo período de 1h permitiu a produção de celulose nas dimensões microcelulose e nanocelulose, 50/50 % em massa. O equipamento possui um sistema de entrada e saída de matéria moída em meio aquoso que deve ser realizado 15 passagens pelo equipamento, que no período de 1h, possibilitará a obtenção dos % nas dimensões indicadas. Maior tempo de moagem implica em custo maior e aumenta o % de nanocelulose na suspensão.

[0069] A obtenção de nano em % superiores a 80, 90% tornam o processo de obtenção extremamente oneroso e reduz as possibilidades de aplicação, pois o

tempo para obtenção passa a ser de 5 a 6h.

[0070] A agitação da suspensão de celulose (2% massa – 15passagens) foi realizada durante 60 minutos, a 1500 rpm, com o emprego de um agitador mecânico.

[0071] Em seguida, foi feita a mistura do NBR 615B + suspensão de celulose durante 30 minutos, a 1500 rpm, em uma faixa de temperatura de 15 a 18°C.

[0072] Foi feita a coagulação da mistura (NBR 615B + suspensão de celulose) com sulfato de zinco, ácido sulfúrico. O material sólido foi lavado até a obtenção do líquido de limpeza adquirir um pH neutro. Em seguida, foi realizada a secagem do NBR+celulose coagulado em estufa a 70°C durante 24 horas.

[0073] A partir do composto coagulado seco obtido, foram adicionados os demais componentes, nas proporções definidas na Tabela 1 em um misturador fechado (Figura 3), por 4 a 5 minutos, a 60 rpm e 60°C, obtendo a pré-mistura de cada formulação.

[0074] Após a obtenção da pré-mistura, a mistura dos aceleradores foi realizada em misturador aberto da marca MH-600 (Figura 4), nas proporções definidas na Tabela 1, havendo a homogeneização e mistura dos mesmos, durante a faixa de 5 a 6 minutos, a 65°C. Posteriormente, foi realizada a vulcanização à 160°C, por moldagem por compressão (Figura 2)

[0075] Posteriormente, foram medidos os resultados das propriedades reológicas e reométricas, propriedades mecânicas e de inchamento em solventes. A resistência à tração foi também avaliada após envelhecimento de 7 e 14 dias.

Resultados – Propriedades reológicas e reométricas

Tabela 2. – Parâmetros da vulcanização

Amostra	MH	ML	t90	tst	ΔM (MH - ML)	CRI	Mooney [ML 1+4 (100°C)]	Densidade de ligações cruzadas (mol/cm ³⁰)

F1	30,3	6,9	8,2	2,6	23,4	17,6	*34	1,2 E 03
F2	17,4	3,7	4,4	2,8	13,7	62,5	*46	9,4 E 04
F3	12,6	3,5	3,5	1,4	9,1	47,6	*61	1,2 E 03
F4	13,9	3,5	5,1	3	10,5	47,6	*54	1,3 E 03

* sem DOA

Resultados – Propriedades mecânicas

Tabela 3. – Resultados obtidos de diferentes propriedades mecânicas

Amostra	Tensão Força Máxima (MPa)	Alongamento Ruptura (%)	Módulo elasticidade a 100% (MPa)	Módulo elasticidade a 300% (MPa)	Módulo elasticidade (MPa)
F1	6,5 ± 0,1	482,9 ± 90,2	1,45 ± 0,1	4,09 ± 3,9	1,98 ± 0,3
F2	2,68 ± 0,1	196,3 ± 23,3	2,07 ± 0,1	-	3,83 ± 0,2
F3	7,48 ± 0,9	294,6 ± 34,5	4,75 ± 0,4	5,83 ± 3,6	7,88 ± 0,6
F4	4,77 ± 0,2	174,9 ± 59,7	4,41 ± 0,3	-	14 ± 2,6

* sem DOA

Continuação da Tabela 3. – Resultados obtidos de diferentes propriedades mecânicas

Amostra	Dureza (Shore A)	DPC (%)	Resistência rasgamento (N/mm)	Índice de resistência à abrasão
F1	57,6 ± 0,5	13,2	19,5 ± 1,2	135,8 ± 13,3
F2	65,6 ± 0,5	17,9	15,9 ± 2,1	93,9 ± 12,8
F3	75 ± 0,6	29	36,5 ± 3	126,9 ± 12,5
F4	72 ± 0,6	23,3	27,8 ± 6,3	120,3 ± 4,2

Tabela 4. – Resultados obtidos de parâmetros de inchamento

Amostra	IMR 901(%)	IMR 903(%)	
F1	-7,5	+5,2	Δ massa %
	-7,8	+6,6	Δ volume %
F2	-0,5	+13,2	Δ massa %
	+0,5	+15,2	Δ volume %
F3	-1,8	+10,2	Δ massa %
	-0,3	+13,1	Δ volume %
F4	-2,1	+11,9	Δ massa %
	-1,2	+14,9	Δ volume %

[0076] É importante destacar que o teste de inchamento das formulações F1, F2, F3 e F4 foi realizado com dois tipos de óleos ASTM especiais (IMR 901 e IMR 903) exigidos em testes de caracterização de compostos com NBR.

Resultados após envelhecimento 7 e 14 dias

Tabela 5. – Variação da tensão na força máxima (MPa) após envelhecimento de 7 e 14 dias

	Tensão na força máxima (MPa) Antes	Tensão na força máxima (MPa) 7 dias	Tensão na força máxima (MPa) 14 dias	
F1	6,50 ± 0,1	7,28 ± 0,9 (*12,0 %)	6,84 ± 0,5	Perda de 6% em relação a 7 dias
F2	2,68 ± 0,1	3,03 ± 0,3 (13,0%)	3,17 ± 0,2	**Ganho de % em relação a 7 dias
F3	7,48 ± 0,9	8,07 ± 0,2 (8,0%)	7,12 ± 1,1	Perda de 12% em relação a 7 dias
F4	4,77 ± 0,2	5,65 ± 0,9 (*18,4%)	4,71 ± 0,08	Perda de 17% em relação a 7 dias

* Desempenho superior ao controle.

** celulose confere um melhor desempenho à exposição ao calor que o NDF.

[0077] Com base nos resultados dos testes, pode-se concluir que com o uso da celulose:

- As amostras contendo celulose vulcanizam em menores tempos. Este importante resultado diz respeito ao tempo que os compostos elastoméricos vulcanizam (curam). A cura implica na obtenção das propriedades mecânicas finais e da resistência química/térmica. Um menor tempo de cura evidenciado para os compostos com celulose propicia redução de custo do produto e ganho de tempos de processo de produção.

- A presença de NDF com a celulose acelera a formação de densidade de ligações cruzadas. A maior e mais rápida formação de ligações cruzadas pode favorecer tanto as propriedades mecânicas, térmicas e químicas do composto finalizado, como os tempos no processo produtivo, respectivamente. A densidade de ligações cruzadas é um indicativo de ligações que se estabelecem entre as cadeias poliméricas, e isso implica na propriedade principal dos elastômeros, a elasticidade e a capacidade de retornar ao estágio inicial após estirado. Essa característica é típica de elastômeros.

- F3 tem resistência à tração 15% maior que a amostra com NDF como carga. A combinação da celulose com negro de fumo em baixos phr (20) promoveu resultados de resistência à tração superior a composição F1 com negro de fumo apenas. Atribui-se esse melhor desempenho a possibilidade de intercalar estas duas cargas entre as cadeias do elastômero uma vez que o negro de fumo é nano e a celulose é micro/nano. Em compostos elastoméricos, estes resultados podem ser obtidos com 40 a 85 phr de negro de fumo.

- F3 tem resistência ao rasgamento 87% maior que a amostra com NDF como carga (F1). A mesma justificativa acima é válida para esta propriedade também. Tanto a resistência à tração como ao rasgamento, importantes propriedades para um composto elastomérico, dependem de forma diferenciada do valor de densidade de ligações cruzadas.

- As amostras com celulose e NDF têm desempenho à abrasão superior a amostra com NDF. A resistência à abrasão ou ao desgaste por

abrasão é importante para determinados artefatos como pneus, mangueiras, esteiras, e quanto maior, melhor. Essa propriedade está associada a resistência da carga ao cisalhamento, e a celulose conferiu melhores resultados. O tamanho da partícula também é um fator que apresenta possibilidade de influenciar esta propriedade.

- Quando envelhecidos os compostos após 7 dias, apresentam aumento de resistência à tração (F4), de até 18%, comparado a F1 com NDF. A celulose mostrou desempenho superior à exposição ao calor (14 dias) quando comparadas ao NDF. A melhoria nas propriedades após envelhecimento acelerado se justifica pela complementação da formação de densidade de ligações cruzadas (sistema de aceleração residual). Importante destacar, com base neste comportamento após envelhecimento, que enquanto o uso, os compostos com celulose têm seu desempenho melhorado comparado à formulação com negro de fumo apenas (F1).

- Tem maiores valores de deformação permanente à comparação (DPC) que o NDF. Este parâmetro depende do emprego e ajustes de outros componentes da formulação. Esta propriedade dos compostos com celulose não mostrou o melhor desempenho em relação ao negro de fumo. Para determinados produtos, como anéis de vedação, a deformação permanente a compressão deve ser mínima. Neste caso, e neste estudo, com o sistema de aceleração proposto, o negro de fumo foi melhor.

- Tem menores alongamentos na ruptura que a amostra com NDF. Este parâmetro depende do emprego e ajustes de outros componentes da formulação – sem plastificante (F2, F3 e F4). A celulose propicia deformações menores em % comparado a F1 com negro de fumo. Essa propriedade está associada à presença de cargas(dimensão/forma) entre as cadeias e a densidade de ligações cruzadas. Quanto maiores, menor é a deformação.

- Os compostos com celulose apresentam maiores valores de inchamento nos óleos indicados. Esses parâmetros dependem da aplicação e dos índices indicados na norma. Mesmo os valores sendo maiores comparados

com o negro de fumo, atendem a especificação para o emprego destes óleos. O inchamento a um determinado solvente está associado à interação/resistência química do composto x solvente.

[0078] Com base nos testes descritos acima, novos testes foram definidos, como o emprego de plastificante (DOA), em vista de monitorar aspectos mais importantes das formulações, como apresentados na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6. – Composição das novas formulações de nanocelulose

	F1	F5	F6	F7
Componentes	phr	phr	phr	phr
NBR N615B	100	0	0	0
NBR N615B/CEL/10 (90/10)	0	100	100	100
ZnO	5	*5	*5	*5
Enxofre	0,5	*0,5	*0,5	*0,5
Ácido esteárico	2	*2	*2	*2
Negro-de-fumo N-550	20	15	10	10
DOA	10	5	5	5
CBS	2	*2	*2	*2
Caulim	0	0	0	10
TMTD	2	*2	*2	*2

* Incorporados no misturador aberto

[0079] O procedimento de preparo das amostras foi mesmo descrito anteriormente neste Exemplo, assim como os parâmetros medidos.

Resultados – Propriedades reométricas

Tabela 7. – Parâmetros da vulcanização.

Amostra	MH	ML	t90	ts1	ΔM (MH - ML)	CRI
F1	23,5	5,3	8,5	2,7	18,2	17,1

F5	6,3	2,0	5,1	2,8	2,3	47,2
F6	8,5	2,5	5,5	3,5	6,0	48,8
F7	12	2,9	4,8	2,7	9,0	49,0

Resultados – Propriedades mecânicas

Tabela 8. – Propriedades mecânicas

	Tensão Força Máxima (MPa)	Alongamento Ruptura (%)	Módulo elasticidade a 100% (MPa)	Módulo elasticidade a 300% (MPa)	Módulo elasticidade (MPa)
F1	7,4 ± 0,8	400,1 ± 43,1	1,4 ± 0,04	5,3 ± 0,2	2,5 ± 0,2
F5	5,0 ± 0,3	323,5 ± 14,9	3,6 ± 0,2	4,7 ± 0,1	7,0 ± 0,5
F6	3,7 ± 0,1	293,0 ± 14,4	2,7 ± 0,1	3,6 ± 0,2	10,5 ± 2,8
F7	4,3 ± 0,2	143,9 ± 52,1	3,8 ± 0,1	-	12,1 ± 5,7

Tabela 9. – Parâmetros de Tração Após Envelhecimento Acelerado – 7 Dias

	Tensão Força Máxima (MPa)	Alongamento Ruptura (%)	Módulo elasticidade a 100% (MPa)	Módulo elasticidade a 300% (MPa)	Módulo elasticidade (MPa)
F1	6,9 ± 0,9	364,8 ± 39,9	1,52 ± 0,0	5,43 ± 0,45	2,7 ± 0,5
F5	4,9 ± 0,2	274,8 ± 0,2	3,65 ± 0,0		5,8 ± 0,9
F6	3,7 ± 0,3	236,2 ± 72,1	3,01 ± 0,2	-	18,9 ± 6,9
F7	4,2 ± 0,2	137,9 ± 31,7	4,05 ± 0,2	-	11,6 ± 2,5

Tabela 10. – Parâmetros de Propriedades Mecânicas

Dureza (Shore A)	F1	F5	F6	F7
Média ± desvio padrão	55,4 0,9	68,9 0,7	70,6 0,5	70,9 0,7
Índice de resistência a abrasão	F1	F5	F6	F7
Média ± desvio padrão	126,9 10,4	111,6 11,8	77,4 9,4	102,3 7,1
DPC (%)	F1	F5	F6	F7
Média ± desvio padrão	9,9 6,2	26,8 2,6	32,4 4,7	43,2 3,6

Tabela 11. – Resultados obtidos de parâmetros de inchamento

Amostras	Inchamento Gasolina (%)	Inchamento Diesel (%)
F1	34,5	3,8
F5	29,2	4,3
F6	32,1	4,7
F7	29,6	4,0

Tabela 12. – Resultados obtidos da viscosidade de Mooney

Amostras	Viscosidade Mooney
F1	35
F5	44
F6	42
F7	42

[0080] Com base nos testes acima, pode-se concluir que a incorporação de DOA apresentou:

- Menor tempo de vulcanização e maior velocidade de cura – aproximadamente 50% menor que F1 (controle). O plastificante auxilia na incorporação das cargas e demais componentes e no comportamento. Sua inclusão também pode alterar propriedades de interesse.

- Maior rigidez (Módulo de elasticidade) – atribuída as fibras de microcelulose.

- Esta propriedade de rigidez está associada à dificuldade de movimentação molecular das cadeias, atribuída à presença de fibras de micro/nano celulose, enquanto que o negro de fumo faz aglomerados nano. O DOA favorece a dispersão/distribuição das cargas no elastômero durante a mistura. Mesmo com metade do DOA utilizado, a propriedade como celulose foi superior a F1.

- Dureza superior a amostra F1 – ocupação entre as cadeias.

- A celulose, como ocupa diferentes espaços entre as cadeias do elastômero, e a dimensão micro/nano favorece que espaços sejam preenchidos de forma mais eficiente, e, portando, em uma medida simples de espaçamento entre cadeias (dureza), a dureza seja maior. Importante entender como o penetrador faz a leitura da dureza, o que detecta ao penetrar em um corpo de prova.

- Comportamento superior no inchamento a gasolina e menor no diesel.

- O comportamento a solventes depende da natureza química das cargas e resistência a solventes. O ideal é que o composto não inche nos solventes, mostrando resistência aos mesmos.

- Após envelhecimento, não houve alterações das propriedades mecânicas avaliadas. Nas formulações propostas com DOA, que pode migrar com o envelhecimento acelerado, por ser uma molécula menor, as propriedades do envelhecido se mantiveram.

- Redução de 50% do negro de fumo (F6 e F7) em relação à F1 (controle).

[0081] -Sobre o emprego da celulose nas formulações em comparação a

controle (F1), foi observado:

- Redução da quantidade de NBR em 10 phr (F6 e F7) em relação à F1(controle). Isso implica em reduzir negro de fumo à metade.

- Redução de 50% do plastificante (F5 e F6) utilizado (DOA) em relação à F1(controle). Isso implica em reduzir pela metade o emprego de plastificante em cada formulação a executada. Cada mistura pode ter uma massa de até 100 kg, isso depende do volume do equipamento de mistura na indústria.

- Redução da quantidade de aceleradores (F5 e F6) utilizados (CBS e TMTD) em relação à F1. Como tem-se 90 phr de elastômero nestes compostos e 10 phr de carga de celulose, os aceleradores foram dosados para 90 phr de elastômero ao contrário de 100 phr. Os aceleradores são considerados os componentes mais caros entre os usados.

- Emprego da carga de enchimento Caulim (F5 e F6), que tem por função baratear o composto. Esta carga, além de contribuir com a propriedade de dureza, é de baixo custo, aumenta a massa final do composto produzido levando a redução do custo total. Não influencia nas demais propriedades.

[0082] O envelhecimento acelerado é um ensaio exigido para a área dos elastômeros, pois busca monitorar as perdas de propriedades dos produtos acabados em uso.

[0083] Com sete dias de envelhecimento, os artefatos ganham propriedades, pois o sistema residual de aceleração pode promover a formação de novas ligações cruzadas, e isso influencia na melhora de algumas propriedades. Com 14 dias, normalmente se tem perdas de propriedades (constatação de vários experimentos feitos e da literatura). A celulose apresentou melhor desempenho após 7 dias de envelhecimento e manutenção de propriedade após os chamados 14 dias de envelhecimento, o que justifica que seu uso pode contribuir, em vários aspectos, para o desenvolvimento de compostos elastoméricos.

[0084] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras

variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Composição elastomérica, **caracterizada por** compreender:

a) pelo menos um elastômero selecionado do grupo compreendendo copolímero de butadieno-co-acrilonitrila, borracha natural, copolímero de butadieno-co-estireno, copolímero de etileno-co-propileno e dieno, borracha de policloropreno, borracha de polibutadieno, ou combinações dos mesmos, em que a composição compreendendo NBR como elastômero possui adicionalmente o DOA como plastificante, nas proporções de 5 a 10 por cem partes do NBR;

b) de 0 a 10 partes de uma carga de reforço de celulose por cem partes do elastômero, em que a carga de reforço de fibras de celulose moída é de 10 micro (CEL 10 micro) e que apresenta uma proporção de 50/50 % em massa de dimensão micrométrica/nanométrica;

c) 5 partes de óxido de zinco por cem partes do elastômero;

d) 0,5 partes de enxofre por cem partes do elastômero;

e) 2 partes ácido esteárico por cem partes do elastômero;

f) 2 partes de CBS por cem partes do elastômero; e

g) 2 partes de TMTD por cem partes do elastômero.

2. Composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** compreender adicionalmente negro de fumo, preferencialmente na faixa de proporção de 0 a 20 partes por cem partes do elastômero.

3. Processo de obtenção de uma composição elastomérica, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado por** compreender as etapas de:

(a) Moagem de 2% em massa de celulose por 1h à 2500 rpm;

(b) Incorporação de 2% de massa de celulose 10 micro (CEL micro) ao NBR, em que a carga de reforço de fibras de celulose moída de 10 micro (CEL 10 micro) e que apresenta uma proporção de 50/50 % em massa de dimensões micrométrica/nanométrica

(c) Coagulação do NBR com 10 phr de celulose 10 micro incorporada;

(d) Produção dos compostos elastoméricos por coagulação, secagem e vulcanização.

4. Processo de obtenção de uma composição elastomérica, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** serem realizadas 15 passagens pelo equipamento durante a etapa a) e em que a etapa a) é realizada durante o período de 1 hora.

5. Uso da composição elastomérica, conforme definida na reivindicação 1, **caracterizado por** ser aplicada para artefatos resistentes à gasolina e diesel.

FIGURAS

Figura 1

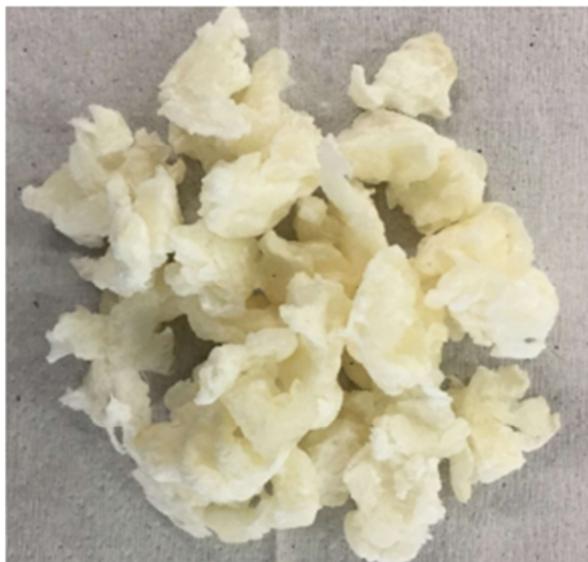


Figura 2

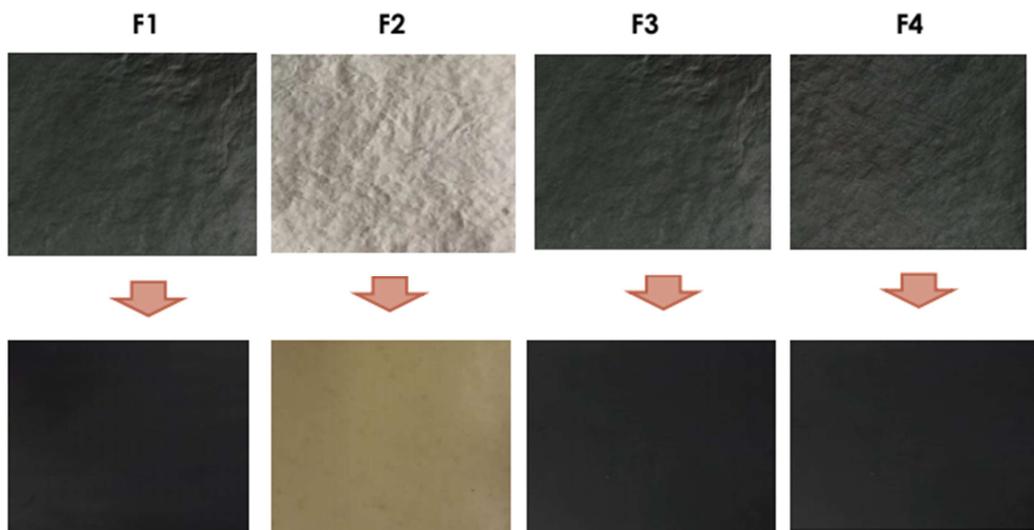


Figura 3

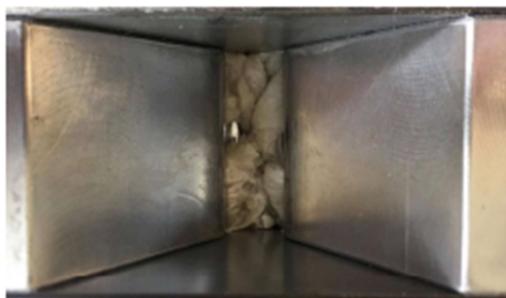


Figura 4

