

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRAS
PARA O REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

CAMILA TALOTTO SCARTON
ORIENTADOR: JANAINA DA SILVA CRESPO
COORIENTADOR: SUELEN MORESCO

CAXIAS DO SUL
2022

CAMILA TALIIOTTO SCARTON

COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRAS
PARA O REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e co-orientação da Dr^a Suélen Moresco.

CAXIAS DO SUL, 2022.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S287c Scarton, Camila Taliotto

Composições elastoméricas reforçadas com fibras para o revestimento de superfícies metálicas [recurso eletrônico] / Camila Taliotto Scarton. – 2022.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Suélen Moresco.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Materiais - Testes. 2. Resistência de materiais. 3. Superfícies (Tecnologia). I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Moresco, Suélen, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

CAMILA TALIIOTTO SCARTON

COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRAS PARA O
REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS

Tese julgada aprovada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais (PPGMAT) da Universidade de Caxias do Sul.

ORIENTADORES:

Prof. Dra. Janaína da Silva Crespo (orientador) –
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dra. Suélen Moresco (co-orientador) –
Borrachas Vipal S.A

Aprovada em 09/12/2022.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (UCS)

Prof. Dra. Regina Celia Reis Nunes (UFRJ)

Profe. Dra. Eveline Bischoff (IFRS)

Profe. Dra. Izabel Machado (USP)

Profe. Dra. Larissa Nardini Carli (UFSC)

Profe. Dra. Maria Cristina Moré Farias (UCS)

1) Artigos publicado

Periódico: Journal of Applied Polymer Science, 2019, 48314: 1-10.

DOI 10.1002/app.48314

Título: Natural rubber compositions with the partial/total replacement of carbono black/naphthenic oil by renewable additives: Rice husk ash and cashew nut oil.

Autores: Suélen Moresco, Camila Taliotto Scarton, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli, Dariusz Bieliński, Janaina da Silva Crespo.

Periódico: Journal of Elastomers & Plastics, 2022, 54 (2): 264-278.

DOI 10.1177/00952443211038655

Título: Evaluation of natural and epoxidized vegetable oil in elastomeric compositions for tread rubber.

Autores: Camila Taliotto Scarton, Nyrin B. Guerra, Marcelo Giovanela, Suélen Moresco, Janaina da Silva Crespo.

2) Artigo publicado em anais de congressos

Congresso: Les Doctoriales – 2019

Título: Aumento de desempenho e durabilidade de pneus de passeio. Avaliação da dispersão de cargas tradicionais em látex de borracha natural e sua posterior incorporação em composições elastoméricas para pneus de passeio.

Autores: Camila Taliotto Scarton, Suélen Moresco e Janaina da Silva Crespo

3) Participação em congresso

Congresso: 17º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha

“Nunca desista de um sonho por causa do tempo que levará para concretizá-lo. O tempo passará de todo o jeito.”

Earl Nightingale

AGRADECIENTOS

À Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pela orientação, disponibilidade e dedicação. Obrigada por estar ao meu lado e sempre acreditar e confiar na minha capacidade.

À Dr^a. Suélen Moresco, pelo excepcional esforço de estar presente. Obrigada por ter me conduzido até aqui.

Ao professor Dariusz Bieliński da Lodz University of Technology – Polônia, e ao estimado André Hamerski, pela atenção e motivação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul.

À Escola Politécnica da USP, Prof^a. Dr^a. Izabel Fernanda Machado e ao colega Thiago Gatti, pelo acolhimento e colaboração nos ensaios tribológicos.

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

À empresa Vipal Borrachas, pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Grupo Borilli, especialmente ao Renato Borilli, por permitir a conclusão deste doutorado e pelo suporte fundamental durante todo o período. Obrigada pela recepção.

Às queridas amigas Liamar dos Santos, Rubiane Cortelini e Karina Didoné pela indispensável ajuda nos ensaios de laboratório, e pela presença constante.

Ao amado Samuel, pelo companheirismo e compreensão. Obrigada por aceitar meus sonhos e me apoiar incondicionalmente. Obrigada por me tornar uma pessoa melhor a cada dia.

À minha mãe Ana e minha irmã Graciela, a vocês agradeço por consentirem minhas faltas tão constantes. Obrigada pelo apoio, pela preocupação, e pelas orações que sempre me guiam. Obrigada pela nossa união.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABELAS.....	11
SIGLAS E ABREVIATURAS	12
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Formulações	17
3.1.1 Elastômeros	18
3.1.2 Cargas de reforço.....	19
3.1.3 Fibras de reforço.....	21
3.2 Vulcanização	26
3.3 Revestimentos de engenharia.....	27
3.4 Adesão Borracha-metal.....	28
3.5 Desgaste e corrosão	32
4. Materiais e métodos	36
4.1 Matérias-primas	36
4.1.1 Tratamento da fibra de Juta.....	36
4.2 Preparação das composições elastoméricas	37
4.3 Caracterização das fibras de reforço	38
4.3.1 Termogravimetria (TGA)	38
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
4.4 Caracterização das composições – Propriedades não-vulcanizadas	39
4.4.1 Reometria	39
4.4.2 Viscosidade.....	39
4.5 Caracterização das composições – Propriedades mecânicas	40
4.5.1 Dureza.....	40

4.5.2	Resistência à tração.....	40
4.5.3	Resistência ao rasgamento	40
4.5.4	Peel-Test.....	41
4.6	Caracterização das composições – Propriedades Tribológicas	41
4.6.1	Desgaste abrasivo a dois corpos	42
4.6.2	Desgaste abrasivo a três corpos	42
4.6.3	Perfilometria	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	Avaliação das fibras de reforço	44
5.1	Avaliação das composições – 1º Etapa.....	49
5.2	Avaliação das composições – 2º Etapa.....	51
5.3	Avaliação das composições – Desempenho das propriedades mecânicas	54
5.4	Avaliação das composições – Desempenho das propriedades Tribológicas	58
6.	Conclusão.....	64
	Referências.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura química do mero da NR [43].	19
Figura 2 - Representação da estrutura química do NF [22].	20
Figura 3 – Morfologia do NF [49].	21
Figura 4 – Classificação das fibras e alguns exemplos. Adaptado de [60].	22
Figura 5 – Mecanismo de reação entre TESPT e a NR durante a vulcanização [75].	24
Figura 6 – Etapas da reação do silano com a fibra e a matriz polimérica [78].	25
Figura 7 - Mecanismo de formação de ligações cruzadas com a presença do sistema de ativação, utilizando o acelerador CBS (R - cadeia polimérica; L – co-ativador). Adaptado de [84].	27
Figura 8 – Representação das camadas da (a) Superfície do latão presente no metal; (b) Superfície de interface metal-borracha após a vulcanização. Adaptado de [99].	29
Figura 9 – Representação esquemática das reações que ocorrem na interface durante a vulcanização [102].	30
Figura 10 – Esquema da formação das interfaces de adesão entre a borracha e o metal [12].	32
Figura 11 – Microscopia ótica da superfície de borracha natural com formação de trincas [106].	33
Figura 12 - Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo. Adaptado de [136].	39
Figura 13 – Peel-test: corpo de prova. Adaptado de [142].	41
Figura 14 – Esquema do equipamento de ensaio de roda de borracha em meio úmido. Adaptado de [148].	43
Figura 15 – Curva de TGA/DTG da fibra de vidro.	44
Figura 16 – Curva de TGA/DTG da fibra de poliamida.	45
Figura 17 – Curva de TGA/DTG a) fibra de juta e b) fibra de juta tratada.	47
Figura 18 – Imagens de micrografia: a) fibra de vidro; b) fibra de basalto; c) fibra de poliamida; d) fibra de juta; e) fibra de juta tratada.	49
Figura 19 – 1º Etapa: propriedades mecânicas.	50
Figura 20 – Propriedades reométricas das composições: M_L , M_H e viscosidade.	51
Figura 21 – Propriedades reométricas das composições: t_{s2} , t_{90} .	53
Figura 22 – Propriedades mecânicas: resistência à tração das composições.	54
Figura 23 – Propriedades mecânicas: dureza e resistência ao rasgamento.	56
Figura 24 – Propriedades mecânicas: resistência ao descolamento.	57
Figura 25 – Imagem da superfície dos corpos-de-prova após ensaio de descolamento adesivo das amostras: a) P, b) GF, c) BF, d) PAF, e) JF, f) TJF.	58
Figura 26 – Propriedades tribológicas: desgaste abrasivo a dois corpos.	59

Figura 27 – Propriedades tribológicas: desgaste abrasivo a três corpos.	60
Figura 30 – Propriedades tribológicas: desgaste das composições.	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Formulações desenvolvidas	37
Tabela 2 – Comprimento da fibra.	48
Tabela 3 – Valores de ΔM obtidos para as amostras.	53

SIGLAS E ABREVIATURAS

ΔM	Diferença entre torques máximo e mínimo
Al	Alumínio
BF	Fibra de basalto
C	Carbono
Ca	Cálcio
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida
DTGA	Derivada da termogravimetria
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
GF	Fibra de vidro
H	Hidrogênio
JF	Fibra de juta
LCMIC	Laboratório central de microscopia – UCS
LFS	Laboratório de fenômenos de superfície
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
N	Nitrogênio
NF	Negro de fumo
NR	Borracha natural
O	Oxigênio
P	Formulação padrão/de controle
PAF	Fibra de poliamida
PHR	<i>per hundred rubber</i>
S/A	Razão enxofre/acelerador
Si	Silício
t_{90}	Taxa de tempo ótimo de cura
TDAE	Óleo Extrato Aromático Destilado Tratado
TESPT	Bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfeto
TGA	Termogravimetria
TJF	Fibra de juta tratada
t_{s2}	Tempo de segurança de processo

RESUMO

O uso de materiais poliméricos para o revestimento de dutos de transporte, compreende uma técnica muito utilizada para a proteção dos materiais metálicos, principalmente contra o desgaste abrasivo. Além da necessidade de a camada de revestimento de borracha ser suficientemente resistente ao atrito causado pela passagem dos materiais, como minérios, também é requerido uma boa adesão entre a borracha e o metal. A incorporação de materiais fibrosos à matriz polimérica, considerados elementos de reforço, levam a formação de um compósito. Assim, neste trabalho, diversas fibras sintéticas e naturais, com e sem tratamento, em diferentes proporções, foram incorporadas em compostos de borracha natural vulcanizados por enxofre. Primeiramente as fibras foram caracterizadas através de técnicas de Termogravimetria (TGA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e apresentaram perdas de massa, picos de absorção e elementos presentes característicos de cada fibra. Uma formulação padrão, sem a adição de fibra, foi utilizada e partir dela outras misturas foram realizadas com o objetivo de avaliar as possíveis interferências nas propriedades mecânicas, tribológicas, e na adesão borracha-metal. As composições foram processadas em misturador fechado, tipo Banbury, e após a homogeneização foi completada em misturador aberto, tipo cilindro. As características dos compostos não vulcanizados foram avaliadas por um reômetro de disco oscilatório e por um viscosímetro Mooney. Ensaio mecânicos de dureza, resistência à tração e ao rasgamento e adesão (peel-test) foram aplicados em todas as composições. O comportamento de resistência ao desgaste abrasivo à dois e à três corpos também foi avaliado. As fibras inorgânicas de vidro e basalto, e as fibras orgânicas de origem sintética, como a poliamida, de origem mineral como o basalto, e de origem vegetal como a juta apresentaram propriedades mecânicas semelhantes ao padrão, pouco contribuindo com as propriedades de reforço esperadas. Contudo, a fibra de juta tratada por um processo químico apresentou resultados satisfatórios, tanto na resistência às forças e cargas aplicadas na adesão borracha-metal, quanto nas características e propriedades tribológicas de desgaste abrasivo. Dessa forma, além de contribuir para o sistema de reforço, a fibra de juta tratada contribui para uma cadeia mais sustentável.

Palavras-chaves: compósitos elastoméricos, fibras de reforço, dutos de transporte, cadeia sustentável

ABSTRACT

The usage of elastomeric materials for pipeline coating realizes a technic to protect the metallic materials, mainly against abrasion wear. The rubber layer must be sufficiently resistant to friction caused by the passage of materials through the pipeline, such as ores. Also, it is necessary to have good adhesion with rubber metal. The incorporation of fiber materials into the polymeric matrix is considered a reinforcing element, forming a composite. Thus, several synthetic and natural fibers, in many proportions, and some of that with treatment have been incorporated into compounds with natural rubber and sulfur vulcanized. First, fibers have been characterized by thermogravimetry (TGA), Fourier Transform Infrared (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (MEV), which confirmed a typical structure and the appearance of bands indicating each fiber. A formulation without fiber was used as a standard sample and from it, other mixtures were made with aim of evaluating the capacity of fiber dispersion into the polymeric matrix, the possible interference in the mechanical properties, and the adhesion. The compositions were processed in a closed mixer and the homogenization was performed in a cylinder. The occurring properties were evaluated on an oscillatory disk rheometer, and by a Mooney viscometer. The physical-mechanical properties were evaluated through the tests of hardness, tensile strength, and tear and adhesion (peel-test). The behavior of abrasion wear with two and three bodies has been evaluated as well. Glass and polyamide synthetic fiber, basalt mineral fiber, and jute natural fiber showed mechanical properties similar to the standard sample, not contributing enough to the expected reinforcing properties. However, the jute fiber with chemical treatment has shown satisfactory results in resistance to applied forces and loads, rubber-to-metal adhesion, and the tribological characteristics and properties of abrasion wear. Therefore, in addition to contributing to the reinforcement system, the treated jute fiber also increased the useful life of the composite formed and contributed to a sustainable chain.

Keywords: elastomeric compounds, reinforced fiber, pipeline, sustainable chain.

1. INTRODUÇÃO

Uma economia sustentável requer o uso de produtos de engenharia com propriedades específicas, com maior grau de resistência física, mecânica e química [1, 2]. Os elastômeros, classificados como polímeros amorfos, são conhecidos por suas propriedades únicas de elasticidade e amortecimento, e fornecem funcionalidades insubstituíveis em diversas aplicações [3].

Os compostos de borracha são desenvolvidos a partir do uso de um ou mais elastômeros, e ainda a adição proporcional de cargas de reforço e outros aditivos químicos. A estrutura resultante dessa combinação de elementos, escolhidos e quantificados de acordo com o propósito, promove resistência, desempenho e durabilidade ao material [4, 5].

A presença de cargas de reforço na matriz polimérica fornece um papel importante no aprimoramento das propriedades mecânicas, como resistência à tensão de ruptura e à fratura e de propriedades tribológicas, como abrasão [6, 7]. Além das cargas de reforço convencionais na indústria da borracha, como negros de fumo (NF) e sílicas, o uso de outros materiais orgânicos, inorgânicos ou sintéticos, tem ganhado destaque na busca por melhores propriedades de resistência às forças impostas pelas condições de uso de certos materiais [7].

O processo de combinação e incorporação de componentes fibrosos que atuem no reforço da matriz polimérica, na forma de fibras curtas, entrega maior grau de resistência mecânica e rigidez. Esse resultado é obtido através da transferência da tensão da fibra para a matriz, com o objetivo de não degradar em condições mais severas. Ademais, está aliado a manutenção de custo da composição final, já que a adição de fibras não requer etapas específicas de processabilidade [8-10].

Além disso, a redução da proporção de uso de matérias-primas finitas, provenientes do petróleo, e a inclusão de materiais com maior facilidade de reposição, contribuem para minimizar o impacto negativo ao meio ambiente [3, 8]. As fibras mais utilizadas para o uso em matrizes poliméricas são fibras derivadas de silicatos e as fibras naturais [9].

A incorporação de materiais fibrosos à matriz polimérica, com propriedades químicas ou físicas diferentes entre si, que permaneçam separados e distintos na escala macroscópica ou microscópica, e que possam ser considerados elementos de reforço, compreendem a formação de um compósito. A finalidade de um compósito é obter propriedades ou funcionalidades superiores à de materiais individuais [11, 12].

A combinação entre materiais à base de metal, cerâmica ou polímero também apresentam vantagens elevadas do que se utilizados separadamente [6, 13]. A junção desses materiais é ainda identificada como uma classe importante no conceito de tribologia, que envolvem fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação em superfícies interagentes, fenômenos relacionados à deformação, dano ou remoção de materiais nas superfícies de contato [14, 15].

Neste contexto, o uso de materiais poliméricos para o revestimento de substratos metálicos compreende uma técnica muito utilizada para a proteção de metais industriais contra possíveis ataques químicos, como a corrosão [16]. Sistemas como purificadores, tanques de armazenamento, dutos de transporte de produtos químicos e soluções aquosas de sais, oleodutos de conexão, entre outros, geralmente passam por um processo de revestimento antes de entrarem em operação [12, 17-19].

Ainda, por razões econômicas e ambientais, há um enorme interesse industrial pelo desenvolvimento de processos mais produtivos e duráveis [11, 12]. Especialmente, para dutos condutores ou sistemas de transporte, além da necessidade de uma boa adesão entre a borracha e o metal também é requerido que a camada de borracha seja suficientemente resistente ao desgaste causado pela passagem dos materiais, como minérios.

Os materiais utilizados nessas operações estão sujeitos a condições extremas de pressão, temperatura e vibrações, além de exigirem propriedades como amortecimentos, permeabilidade, abrasão, características de histerese, velocidade de fluxo, entre outros fatores que podem comprometer a vida útil operacional, a produtividade e segurança [18, 19]. As características e o comportamento de degradação dessas tubulações ocorrem pela reação química do fluido transportador ou, na maioria das vezes, devido ao impacto das partículas que provoca a gradativa remoção do material polimérico por erosão [20]. LI *et al.* [21] comentaram que o desgaste por erosão na parede de um duto de transporte é inevitável, porém é possível estender a vida útil utilizando um revestimento de borracha adequado.

Assim, o propósito deste trabalho é abordar o desenvolvimento de compósitos fibrosos aplicáveis ao processo de adesão borracha-metal. A atuação desta pesquisa visa ampliar o conhecimento do uso de fibras e suas características de reforço, estabelecendo uma solução para minimizar a degradação interna de revestimento de dutos de transporte, contribuindo para que esse sistema seja uma operação mais sustentável.

2. OBJETIVOS

Desenvolver compósitos fibrosos à base de borracha natural, para o revestimento de dutos de transporte.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a compatibilidade de diferentes materiais fibrosos na matriz polimérica;
- Avaliar a interferência de materiais fibrosos na adesão metal-borracha;
- Estimar a resistência mecânica e tribológica dos compósitos formados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de composições de borracha tem proporcionado progressos importantes para as mais diversas áreas industriais. Como exemplo, a borracha desempenha um papel fundamental quando utilizada para o revestimento de um metal, prevenindo contra os efeitos provocados em decorrência de ataques físicos e químicos. A incorporação de fibras, de origem natural ou sintética, na matriz polimérica, promove maior capacidade do reforço mecânico e, conseqüentemente proporciona maior vida útil ao sistema.

3.1 Formulações

Uma formulação de borracha compreende a sinergia entre polímeros e uma grande variedade de aditivos químicos. A maior parte da aplicação dos polímeros seria improvável sem a adição desses elementos [22]. Dessa forma, vários componentes são acrescentados à formulação, cada qual com uma função específica, e dispersos na matriz polimérica através de um processo mecânico, a fim de promover ou melhorar as características mecânicas do composto final [23].

Os principais componentes adicionados à uma formulação de borracha são as cargas de reforço, os plastificantes e os agentes e aceleradores de vulcanização. As cargas de reforço, como os negros-de-fumo e as sílicas, interagem com a matriz polimérica para reforçar as propriedades físicas, influenciando na maioria das características da formulação [24].

Os óleos são adicionados para facilitar a lubrificação ou incorporação de todos os componentes durante o processo de mistura, além de auxiliar no equilíbrio entre as propriedades mecânicas. Ainda é possível adicionar auxiliares de processos, de acordo com a aplicação, como antiozonantes, antioxidantes [25], ou ainda como agentes de *tack*, para facilitar a pegajosidade.

Com o objetivo de promover a reação de vulcanização são adicionados componentes chamados de agentes de vulcanização, sendo o enxofre o mais utilizado pela indústria da borracha. Sua função é conduzir a formação das ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero, atuando em conjunto com os ativadores e aceleradores, resultando em um complexo ativado, a fim de controlar a taxa e o processo da vulcanização [26]. A vulcanização, responsável por estas interações, transforma as moléculas do polímero essencialmente lineares em uma estrutura tridimensional, responsável pelo desenvolvimento das propriedades requeridas [27].

Para o controle da natureza e a estrutura de formação das ligações cruzadas, são adicionados também agentes ativadores da vulcanização, que atuam como agentes de coesão entre os aceleradores e o enxofre, influenciando também no controle e estabilidade ao calor (histerese), e nos efeitos de reversão dos vulcanizados. O sistema de ativação geralmente é composto por uma dupla de óxido

metálico e ácido graxo. O sistema mais conhecido e utilizado é formado por óxido de zinco e ácido esteárico, que reagem entre si formando o estearato de zinco [27].

Vários óxidos metálicos promovem a cura, no entanto o grau de vulcanização varia de acordo com o íon metálico utilizado, por isso o zinco é considerado o óxido mais eficiente para sistemas de cura com enxofre [28]. Apesar de ser um importante elemento para a formação das ligações cruzadas, estudos indicam a necessidade de redução de níveis de zinco em composições de borracha, por ser classificado como um metal pesado e perigoso para o meio ambiente [29].

E por fim, os aceleradores atuam como catalisadores e são adicionados junto com o agente de cura para aumentar a taxa de vulcanização, influenciando principalmente no tempo de segurança (*scorch time*). As propriedades físicas tendem a atingir um patamar à medida que a vulcanização avança, influenciadas pelas características do acelerador utilizado.

Outros aditivos como branqueadores, pigmentos, aromatizantes, agentes de expansão, desmoldantes, endurecedores, estabilizantes, são adicionados de acordo com as necessidades e exigências do artefato [30]. Além disso, o uso de matérias-primas renováveis e provenientes da biomassa tem ganhado destaque devido a capacidade de substituir os aditivos sintéticos, além de apresentarem características químicas e comportamentos físicos interessantes, como os óleos vegetais, as fibras curtas, as sílicas naturais entre outros [31-33].

3.1.1 Elastômeros

Os elastômeros pertencem à classe dos polímeros, e se destacam por serem extremamente flexíveis, permitirem grandes alongamentos, podendo sofrer deformações e retornarem ao formato original logo após a força ser cessada, sem perder a forma ou dimensão original. São essencialmente formados por moléculas orgânicas com composições químicas baseadas no carbono, hidrogênio e outros elementos não-metálicos, unidos por ligações covalentes [34, 35].

A NR é um elastômero extraído e derivado da natureza, apresenta excelentes propriedades, como resistência à tração e ao rasgamento e resiliência, e por isso seu uso abrange uma ampla variedade de aplicações, principalmente na forma de vulcanizados [36], como mangueiras, peças técnicas, pneus, entre outros. A NR é proveniente do látex, definido como uma suspensão coloidal que é extraído de uma planta chamada *Hevea brasiliensis*, também conhecida por seringueira, e após ser submetido a um processo de coagulação e secagem, adquire as características e formato de borracha. [37].

A estrutura da NR é constituída por unidades do monômero 2-metilbut-1,3-dieno [38], que se repetem em uma longa cadeia linear, conforme apresentado na Figura 1. Devido a essa estrutura, a massa molar, e a presença de componentes como água, proteínas, minerais, carboidratos e lipídios

[39], a NR possui propriedades únicas, dificilmente encontradas em qualquer outro polímero sintético, e que permite aplicações importantes [37, 40, 41]. SARKAWI *et al.* [42] indicaram que a presença desses aminoácidos e a estrutura de rede formada pela ligação deles com a parte polimérica contribuem para o módulo de vulcanização e maior resistência à deformação e ao rasgamento.

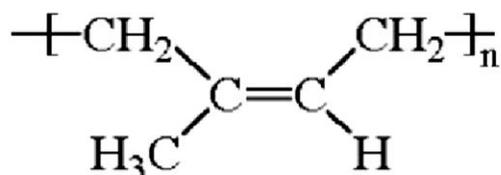


Figura 1 - Representação da estrutura química do mero da NR [43].

A NR possui caráter apolar, e por isso é compatível com a maioria dos polímeros sintéticos, apresenta boas condições de processamento. Dentre as propriedades mecânicas, apresenta boa resiliência, elasticidade, flexibilidade e resistência ao impacto. Após a vulcanização, apresenta boa resistência à tração e ao rasgamento, excelente resistência à abrasão e à deformação permanente por compressão, e adesão a tecidos e metais [30, 44].

Geralmente a NR apresenta uma viscosidade mais alta em relação a outros polímeros, que por vezes pode ser prejudicial para o produto final. A viscosidade é uma variável definida de acordo com o processo de manufatura, durante a coagulação do látex, e dos teores dos elementos presentes no próprio látex. É possível corrigir o grau de viscosidade da NR por meio químico, com o uso de peptizantes que diminuem a viscosidade por meio da lubrificação interna das moléculas, ou por meio mecânico, através do cisalhamento em alta temperatura [45].

3.1.2 Cargas de reforço

Em composições de borracha, a adição de cargas de reforço apresentam um efeito significativo nas propriedades mecânicas, tornando-se indispensáveis [46, 47]. Por ser compatível com a maioria dos polímeros, o NF é a carga mais utilizada para o reforço [48]. A partícula de NF é basicamente formada por grupos carbonila (C=O) e ácidos carboxílicos (COOH) [5], conforme está apresentado na Figura 2, com tamanhos de partícula que variam de 10 – 1000 μm , quando estão aglomerados. A compatibilidade é possível devido à área superficial da partícula de NF ser hidrofóbica, semelhante com a superfície do polímero [46].

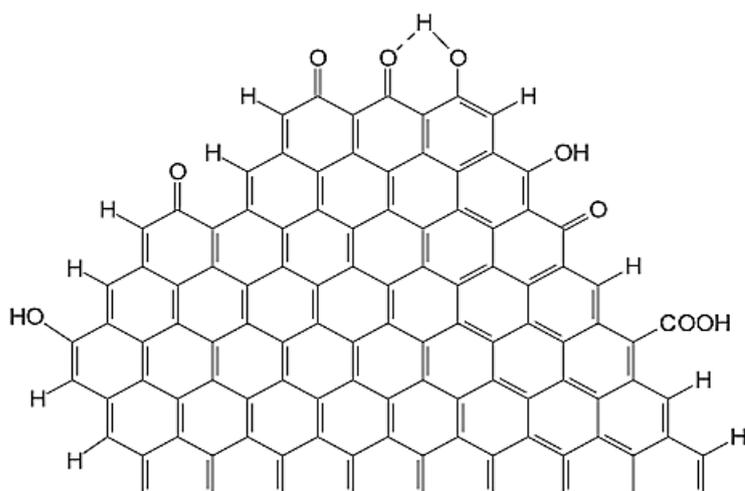


Figura 2 - Representação da estrutura química do NF [22].

O NF é obtido da combustão incompleta de produtos de petróleo, e pode ser fabricado pela combustão parcial ou por decomposição térmica de hidrocarbonetos, gasosos ou líquidos, sob condições controladas e otimizadas. Como produto dessa reação é possível obter uma variedade de grades com intervalos de propriedades específicos, como por exemplo, área de superfície, tamanho de partícula e estrutura, condutividade e cor [49]. O tamanho de partícula, estrutura química da superfície, tamanho, forma e área superficial das partículas, são fatores importantes que influenciam nas propriedades dos produtos de borracha [6, 50]. Especialmente em blendas, ou misturas de borrachas, o NF é capaz de interagir com cada fase da mistura de uma maneira diferente, desempenhando um papel significativo [47].

O efeito do reforço ocorre devido às interações químicas e físicas das partículas entre carga-carga e carga-matriz polimérica. As propriedades químicas e físicas tanto da borracha quanto da carga, bem como a proporção ou quantidade presente influenciam nas interações do composto final. Segundo o estudo de DARMSTADT *et al.* [51], a energia superficial deve ser considerada a principal propriedade de uma carga de reforço, devendo ser elevada, a fim de alcançar uma alta interação entre a carga e a matriz polimérica. As interações carga-polímero são descritas pela compatibilidade do material de enchimento com a borracha, enquanto as interações carga-carga são descritas pela atração da própria carga para si mesmo e pela capacidade de formar uma rede [5].

O NF possui uma morfologia característica de partículas que consiste em agregados de partículas primárias esféricas altamente fundidas. Esses agregados se agrupam em aglomerados de tamanho maior [49, 52], conforme apresentado na Figura 3. Devido as interações físicas, e a estrutura ramificada do agregado, durante a etapa de dispersão, os agregados tendem a se aglomerar e, em altas concentrações, podem formar uma rede tridimensional de percolação. Em geral, o aumento de ramificações dos agregados confere um aumento do reforço [50], porém o mais importante entre a

interação carga-matriz polimérica é evitar que esses aglomerados se formem, e que uma porção de borracha fique presa ou ocluída nesta rede, formando uma estrutura de partículas secundária [53]. A porção de polímero aprisionada na rede de aglomerados deixa de fazer parte da matriz elasticamente ativa, e passa a agir como parte da carga, aumentando o volume de enchimento efetivo [5, 49, 52]. WANG [53] demonstra que quanto maior for a área superficial da estrutura do NF, menor será a distância entre os agregados, favorecendo a aglomeração e a formação de redes secundárias.

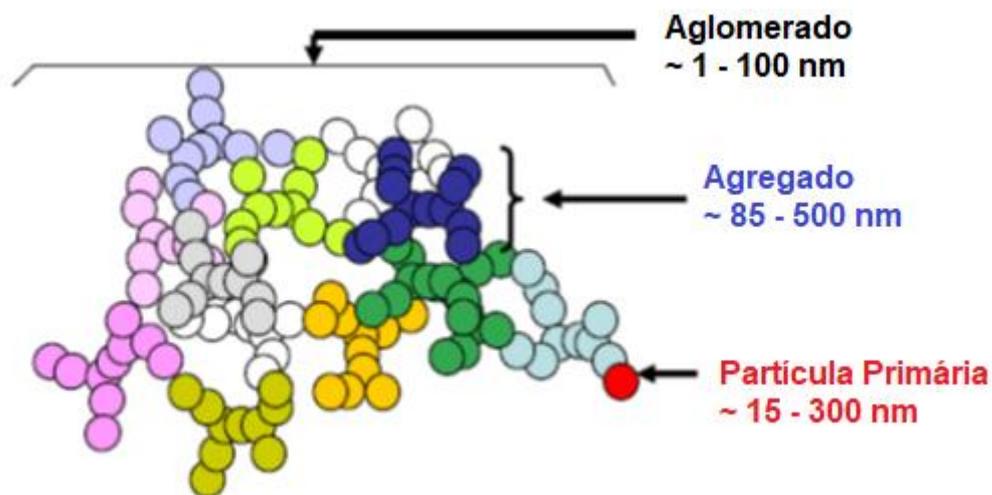


Figura 3 – Morfologia do NF [49].

A formação dos aglomerados também é muito dependente das condições de mistura do processo. O tempo e temperatura utilizados durante o processamento, principalmente durante a primeira fase da mistura, realizado por um misturador interno, são responsáveis por fornecer uma dispersão suficientemente boa para a formação das propriedades físicas. Na busca por uma produtividade maximizada, o controle da temperatura deve ser realizado de forma equilibrada, pois altas temperaturas podem evitar a formação da rede de aglomerados, por outro lado podem prejudicar as propriedades dinâmicas. [53].

3.1.3 Fibras de reforço

Desde as últimas décadas, um grande esforço é dado para o uso de materiais de maior sustentabilidade. O objetivo é reduzir o impacto ambiental destrutivo, através do desenvolvimento de materiais mais resistentes, com garantia de maior tempo de vida útil, e com o uso de materiais que consumam menor quantidade de derivados de combustíveis fósseis [54]. No estudo de SARKAR *et al.* [2] foi reconhecido que a substituição completa de matérias-primas convencionais por de origem natural, com a obtenção do mesmo nível de propriedades, pode não ser possível, porém a utilização ou substituição parcial, já enquadra o desenvolvimento em um meio mais sustentável.

Neste contexto, o processo de combinação e incorporação de componentes fibrosos, em uma composição de borracha estabelece à formulação um grau de sustentabilidade [1, 2, 55]. Além disso, contribui para a melhoria das propriedades mecânicas devido à alta resistência à tração e tenacidade da fibra [56].

SHUBHRA [57], dividiu as fibras em dois grupos, sendo um descrito como fibras descontínuas (partículas, flocos ou fibras curtas), com diferentes relações de aspecto, e a outro como as fibras contínuas (contínuas ou de folhas longas). Fibras curtas geralmente são recomendadas para o uso na composição de borracha devido à considerável vantagem de processabilidade (orientação da fibra) e baixa densidade, que resulta em altas propriedades mecânicas, além do baixo custo [8, 10, 48, 56]. WATTEGEDARA *et. al.* [58] citaram que as fibras contínuas geralmente são utilizadas para laminação junto à borracha para posterior aplicação na construção de pneus, por exemplo.

Conforme esquema apresentando na Figura 4, as fibras utilizadas para incorporação em uma matriz polimérica são classificadas em sintéticas e naturais [48, 59-61]. As fibras sintéticas são basicamente originárias de produtos químicos ou petroquímicos, polimerizados em cadeias longas e lineares. Possuem aplicação em todos os campos de tecnologia, e ganham destaque no setor têxtil, principalmente náilon, poliéster e acrílico [61]. Para o uso em matrizes poliméricas, comumente é utilizado fibras de vidro, carbono, aramida e o poliéster [9].

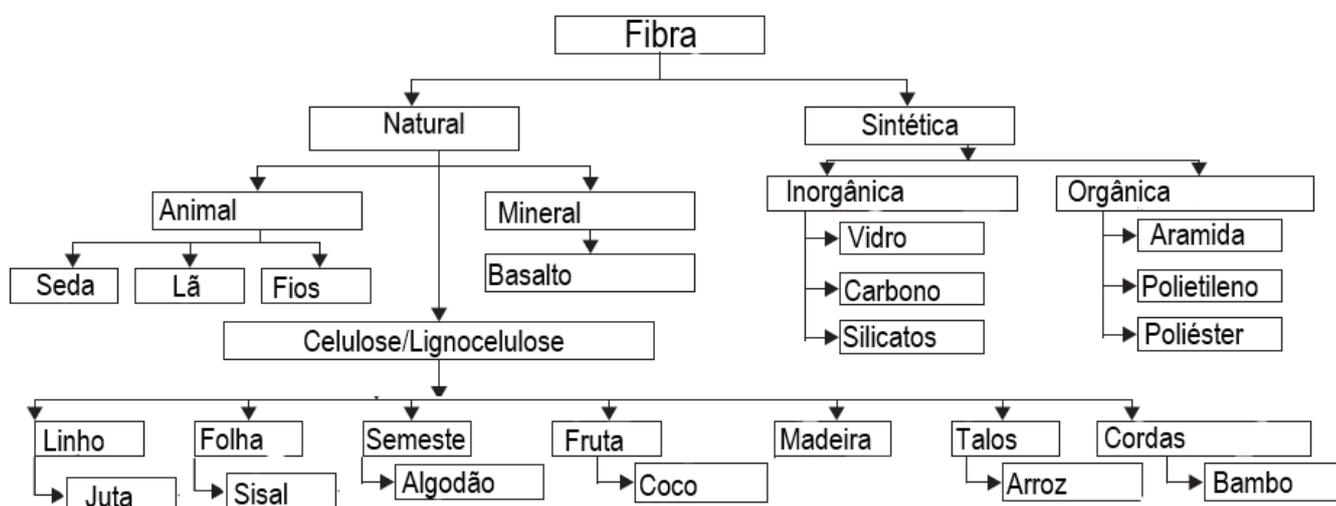


Figura 4 – Classificação das fibras e alguns exemplos. Adaptado de [60].

As fibras sintéticas fornecem materiais de alta resistência e rigidez, dada pela relação superfície-volume, que fornece uma adesão interfacial aprimorada frente a matriz de contato. Além disso, são consideradas mais duráveis do que a maioria das fibras naturais [59]. Ademais, quando

homogeneizada com uma matriz polimérica, apresentam maior facilidade de processamento, visto que são mais compatíveis [61].

Fibras de vidro, carbono e aramida são as mais utilizadas em todos os setores industriais. Diversas literaturas [9, 62-64] mencionam a fibra de vidro como o agente mais utilizado em compósitos, devido ao seu bom equilíbrio entre custo e propriedades mecânicas. Ainda assim, contínuas mudanças tecnológicas trouxeram ao uso materiais compósitos feitos de polímeros reforçados também com as fibras de poliamidas, precursoras do carbono [62, 65].

Em um cenário mais atual, aparece a fibra de basalto, de natureza inorgânica derivada dos silicatos, com boa resistência mecânica, podendo suportar altas temperaturas e funcionar na presença de produtos químicos [8]. De acordo com Pareek e Saha [66], a fibra de basalto é mais resistente do que a de vidro, especialmente em soluções salinas.

Contudo, existem questões que favorecem a substituição de fibras naturais em detrimento às sintéticas, com resultados favoráveis [59, 61]. Um dos motivos é o aumento da conscientização sobre possíveis danos causados pelo uso de sintéticos, o apelo ambiental pelo uso de matérias-primas de fontes renováveis, a possibilidade de reduzir a emissão de gases com derivados poluentes, e ainda a qualidade de materiais extraídos da natureza [61, 67-69].

Dentre outras diversas vantagens na escolha de fibras naturais a maior explicação também é dada pelo fato da fibra natural apresentar densidade menor em relação às fibras sintéticas, como o vidro. A densidade de fibras naturais é aproximadamente $1,2 - 1,6 \text{ g/cm}^3$, enquanto a fibra de vidro é $2,4 \text{ g/cm}^3$, o que leva ao desenvolvimento de produtos mais leves [68].

As fibras naturais classificadas e subdivididas com base em suas origens de plantas, animais ou minerais [61]. A composição das fibras de uma planta é baseada na celulose e lignina, enquanto as fibras animais são compostas de proteínas [61], já as fibras minerais são extraídas de rochas vulcânicas [70].

Fibras como bambu, sisal, palma, coco, dendê, entre outras, são largamente utilizadas em formulações elastoméricas [54]. Quando incorporadas a matriz polimérica, principalmente a base de NR, resultam em maior dureza, alto módulo, alongamento reduzido e maior resistência ao rasgamento, perfuração e cortes. Outra vantagem é o baixo custo, menor densidade e a biodegradabilidade [59]. A fibra de juta é conhecida por ser um dos exemplares de maior disponibilidade no meio ambiente, composta de principalmente de celulose (71,5%) [71]. É caracterizada pela baixa resistência à tração, e contribui para o módulo de elasticidade [72, 73].

No entanto, grande parte das fibras naturais apresentam baixa compatibilidade com matrizes poliméricas devido à diferença de polaridade entre os pontos hidrofílicos da fibra, fornecida por grupos hidroxila altamente polarizados, e grupos hidrofóbicos da matriz de polímeros [74-76]. Essa

baixa compatibilidade pode comprometer a dispersão da fibra e limitar seu uso para aplicações que exigem propriedades de reforço mecânico [76].

O estudo de ZHOU *et. al.* [74] comentaram que a qualidade da interface entre a fibra e a matriz desempenha um papel vital nas propriedades mecânicas do compósito. Devido a isso, alguns métodos físicos e químicos são empregados a fim de modificar a superfície da fibra, além de melhorar a adesão interfacial, tornando mais compatível com a matriz elastomérica [74-76].

Muitos estudos [74, 75, 77] indicaram o uso de agentes de acoplamento, como os silanos orgânicos, que possuem estruturas capazes de criar fortes ligações químicas entre a fibra e a matriz, como por exemplo, o Bis (3-trietoxisililopil) tetrasulfide (TESPT). ZENG *et. al.* [75] apresentaram a estrutura da matriz polimérica ligada à fibra através do acoplamento do silano, conforme apresentado na Figura 5, que ocorre durante a vulcanização.

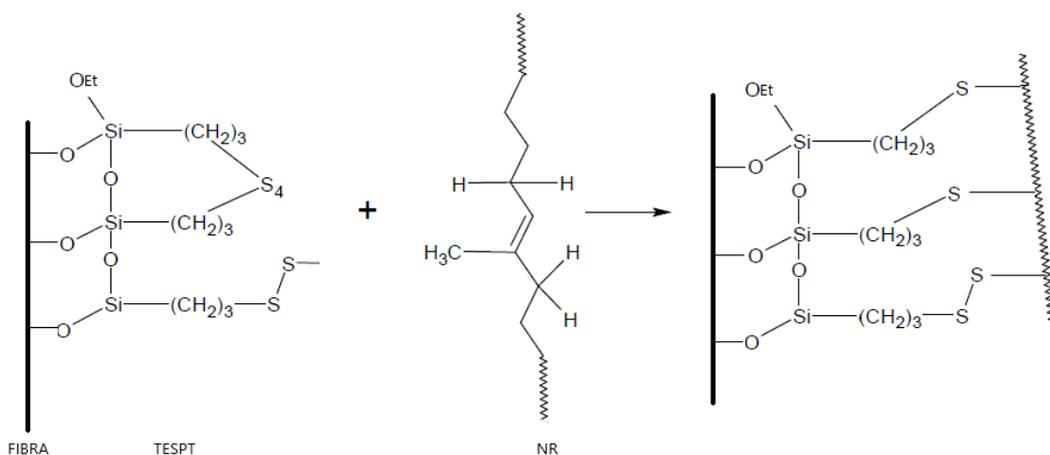


Figura 5 – Mecanismo de reação entre TESPT e a NR durante a vulcanização [75].

A presença de radicais bifuncionais, permitem que a estrutura química do silano possa reagir com as duas fases respectivamente, ou seja, um lado da molécula estabelece ligação com a superfície da fibra enquanto a outra extremidade estabelece ligação com a matriz polimérica [77, 78]. Desta forma a organofuncionalidade do silano interage com a matriz do polímero, através de ligações covalentes e fisicamente compatíveis [77]. A literatura [10, 61, 74] ainda apresentou outros métodos de tratamento para melhorar a energia de contato, as quais devem ser escolhidas de acordo com o tipo de fibra e suas características intrínsecas.

De acordo com DEÁK, *et. al.* [78] considerando que a estrutura molecular do silano seja R-SiX₃ ou R-(CH₂)_n-SiX₃, a extremidade que contém o grupo etóxi (SiX₃), após passar por um processo de hidrólise, se transforma em solução aquosa, Figura 6 (a). Seguido por um processo de secagem, desenvolve ligações covalentes ou de hidrogênio com os grupos hidroxila presentes na superfície da fibra, Figura 6 (b). Por fim, a extremidade R estabelece ligações com os grupos laterais reativos da matriz do polímero, Figura 6 (c) [78].

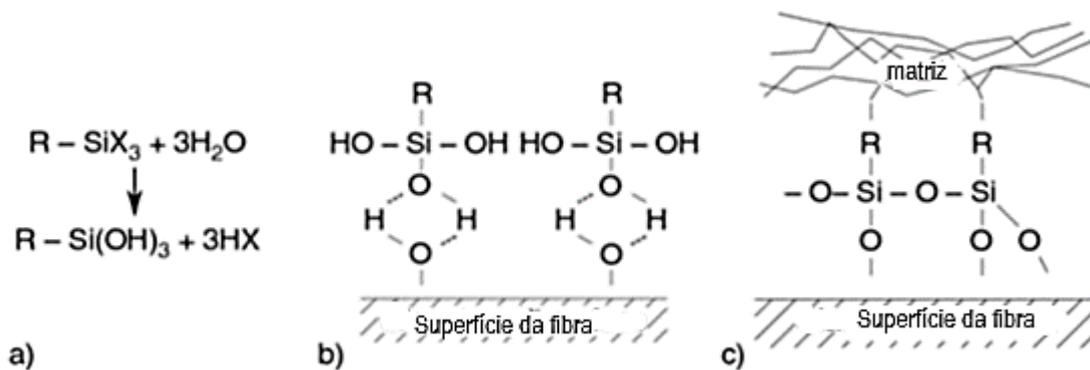


Figura 6 – Etapas da reação do silano com a fibra e a matriz polimérica [78].

O desempenho geral de um composto de borracha reforçado com fibras curtas está relacionado com diversos fatores, tais como a estrutura química e o comprimento da fibra, o controle de orientação, o grau de dispersão e a capacidade de incorporação na matriz polimérica [54, 56]. Contudo, o ganho de reforço somente será percebido se uma transferência de tensão suficiente da fibra para a matriz e vice-versa puder ocorrer por uma ligação adequada entre os dois constituintes. Isso significa que a compatibilidade física e, em certa medida, química é necessária entre a fibra e a matriz [9]. Portanto, a estrutura e as propriedades da interface fibra-matriz desempenham um papel decisivo nas propriedades mecânicas e físicas desses materiais.

Além do reforço mecânico, a incorporação de elementos fibrosos contribui para o aumento da resistência ao desgaste e atrito [14, 79, 80]. Para superfícies metálicas que possuem contato com outros materiais, como dutos de transporte, é desejável que a alta resistência ao desgaste esteja associada a um baixo coeficiente de atrito. Ou seja, a redução de coeficiente de atrito é essencial para diminuir a gradativa remoção do material polimérico da superfície aderida, enquanto o aumento da resistência ao desgaste melhora a durabilidade e vida útil da peça metálica. É importante que esses benefícios surjam sem comprometer as outras propriedades mecânicas, como tenacidade, dureza e resistência à flexão do composto polimérico fibroso [81].

A incorporação de materiais com composição diferente da matriz polimérica, como é o caso das fibras, compreende a formação de um compósito. Esta condição é um processo considerado muito importante para a obtenção de propriedades físicas, mecânicas e resistivas, de acordo com as condições funcionais desejadas [57].

Os compósitos são classificados de acordo com o tipo de fase da matriz, incluindo nesta classe os compósitos formados a partir de uma matriz polimérica [59]. O estudo de SALIM *et. al.* [82] mostrou que os compósitos são denominados por materiais híbridos, onde os elementos devem manter suas propriedades originais, ao mesmo tempo em que unidos criam seus próprios aspectos benéficos.

3.2 Vulcanização

O termo vulcanização refere-se ao processo que utiliza enxofre ou doadores de enxofre como agentes de reticulação, responsáveis pela formação dessas ligações químicas, sob condições específicas de temperatura e pressão [83]. A fim de otimizar o processo e torna-lo mais eficiente, melhorando significativamente a qualidade de resistência ao envelhecimento, são adicionados à formulação aceleradores orgânicos, podendo ser empregados de forma independente ou combinados, sendo classificados como primários ou secundários, de acordo com o desempenho em relação à taxa de cura e a quantidade utilizada [27, 28].

Em decorrência da vulcanização, e com a formação de um número suficiente de ligações cruzadas, o deslizamento das moléculas entre as cadeias poliméricas fica restrito, por outro lado, a parte amorfa da estrutura molecular ganha maior elasticidade [25]. Assim, o composto de borracha passa a ter uma estrutura fixa, não mais moldável, porém flexível e elástica, melhorando o comportamento de fluência do composto [84].

O desenvolvimento da reação de vulcanização pode ser dividido em três subcategorias: (i) química do acelerador, que envolve as reações que levam à formação de um agente de enxofre ativo; (ii) química de reticulação, que inclui reações que levam à formação de ligações cruzadas; e (iii) química de pós-reticulação, que envolve reações que levam ao encurtamento e à degradação de algumas ligações cruzadas [85]. Na primeira etapa, os ácidos carboxílicos como o ácido esteárico, são utilizados para solubilizar o zinco no sistema, formando dodecanoato de zinco, e liberar íons de zinco (Zn^{2+}), para formar complexos com aceleradores ($Ac-S_x-Ac$), a fim de formarem complexos ativos capazes de interagir com o enxofre ($Ac-S_x-Zn-S_x-Ac$), produzindo um agente sulfurante ativo. Essa espécie reage com átomos de hidrogênio alílico da matriz polimérica, como (borracha- S_x-Ac) (borracha sulfurada), para formar os precursores de ligações cruzadas [28, 86, 87].

Os precursores de ligação cruzada subsequentemente reagem com outra cadeia de borracha, resultando em reticulações polissulfídicas. As ligações cruzadas iniciais podem eventualmente dessulfurar para formar ligações cruzadas mais curtas ou degradar em sulfetos cíclicos. Consequentemente os precursores se rompem a fim de estabelecer a rede de ligações cruzadas final entre as cadeias do elastômero, borracha- S_x -borracha. Esse rompimento acontece de acordo com a posição do Zn, e essa condição irá definir a presença das diferentes espécies polissulfídicas (mono, di ou poli-insaturadas) [27, 28, 84]. A formação das diferentes espécies de ligações é dependente da razão enxofre/acelerador (S/A) usada na mistura vulcanizada, tipo de acelerador, temperatura de cura e tempo de cura, e influenciam diretamente nas propriedades finais do composto vulcanizado [85,

88]. O mecanismo de formação de ligações cruzadas, utilizando o acelerados CBS (*N*-cliclohexil-2-benzotiazolsulfenamida) está apresentado na Figura 7.

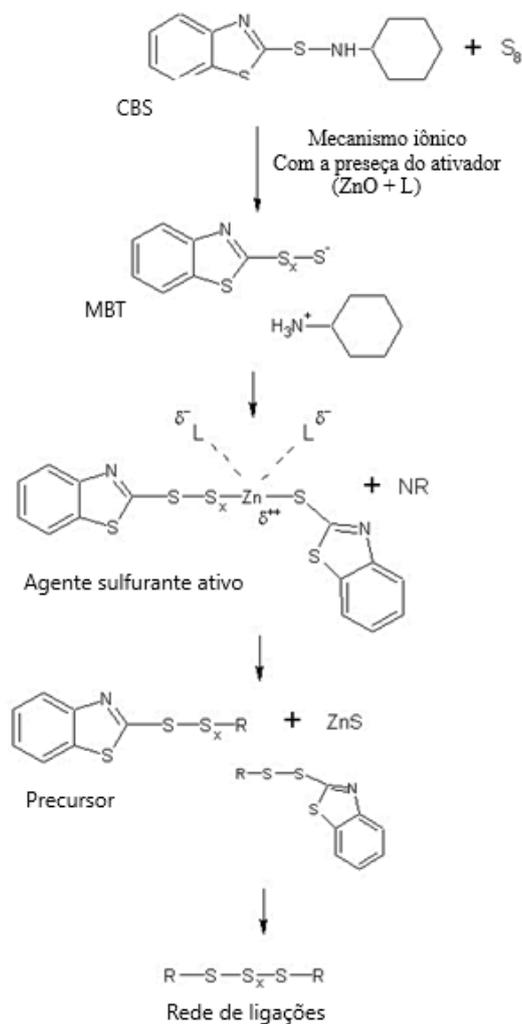


Figura 7 - Mecanismo de formação de ligações cruzadas com a presença do sistema de ativação, utilizando o acelerador CBS (R - cadeia polimérica; L – co-ativador). Adaptado de [84].

O processo de formação da ligação adesiva capaz de unir a borracha ao metal ocorre durante a vulcanização, onde espera-se a formação de um agente de ligação eficaz para a união da borracha ao metal. O estabelecimento dessas ligações está diretamente relacionado com a combinação de S/A, e especialmente com o mecanismo do acelerador utilizado [89].

3.3 Revestimentos de engenharia

Especialmente para a indústria que necessita transportar partículas sólidas, um dos métodos mais viáveis de transporte é bombear o material sólido extraído na forma triturada, por uma tubulação

fechada, junto com um transportador líquido ou gás, utilizado como força motriz [90, 91]. Estes sistemas são projetados para uma longa vida útil, porém estão expostos a operações extremas, comprometendo à resistência operacional [19, 90]. Sendo assim, o desgaste na parede do tubo de transporte é inevitável [21]. De fato, o processo de reparação desses materiais não é economicamente viável em indústrias que utilizam para o transporte de mineração, por exemplo. O reparo, geralmente, é impossibilitado devido ao acesso limitado ou ao risco de maior degradação da estrutura, além do alto custo [92].

Logo, a tecnologia de revestimento é requerida a fim de aumentar a vida útil e prevenir, proteger ou prolongar destruições internas provocadas pela abrasão e, principalmente pela corrosão [12, 21, 89, 93]. SALIBA *et al.* [18] comentaram que a corrosão reduz significativamente a vida útil dos dutos, aumentando os custos e, mais seriamente, pode causar acidentes ambientais catastróficos. Comenta ainda que, além da aplicação segura e da alta eficiência, o processo de revestimento apresenta um custo relativamente baixo e um curto período de construção. PRABHAKAR *et al.* [94] também salientaram que a segurança dos dutos é fundamental, principalmente para os que transportam fluidos, e que o fator de corrosão é extremamente importante, pois um dano causado por este tipo de falha pode ser irreparável para o sistema ecológico.

O reforço de dutos de transporte através de processos que envolvem o uso de materiais poliméricos é requerido principalmente em processos industriais que tratam de condições atípicas e que necessitam o reforço geral para manutenção da integridade estrutural [95]. Os polímeros têm destaque em relação a outros materiais de engenharia especialmente porque as propriedades tribológicas da borracha diferem da maioria dos outros sólidos, sobretudo devido ao baixo módulo de elasticidade e suas propriedades viscoelásticas, que estão diretamente relacionadas com históricos de desgaste por atrito e histerese da composição de borracha [96].

3.4 Adesão Borracha-metal

A adesão entre dois materiais ocorre pelo estabelecimento de contato interfacial no nível molecular, devido a forças intermoleculares, e interações físico-químicas entre suas moléculas, assim pode ser considerada uma reação iônica-covalente mista [89, 97]. Essas ligações podem ser afetadas, principalmente, pela tensão superficial dos líquidos ou pela energia superficial dos sólidos, ou ainda pela equivalência entre as propriedades mecânicas do substrato e viscoelásticas do composto de borracha [12, 98].

Para um desempenho favorável durante o processo de adesão, na maioria das vezes, o metal possui em sua superfície uma fina camada de liga de Cu-Zn (latão). A superfície do latão, por sua

vez, é constituída por um sistema complexo de camadas de diferentes óxidos. Um esquema dessas camadas é mostrado na Figura 8 (a). A película superior, é constituída por Cu_2O , e por apresentar espessura menor de 5 nm, pode ser desprezada. Em seguida está uma camada de ZnO com inclusões de cobre, como resultado de um mecanismo de oxidação da superfície do zinco, com espessura entre 10-50 nm, e abaixo, a própria camada do latão.

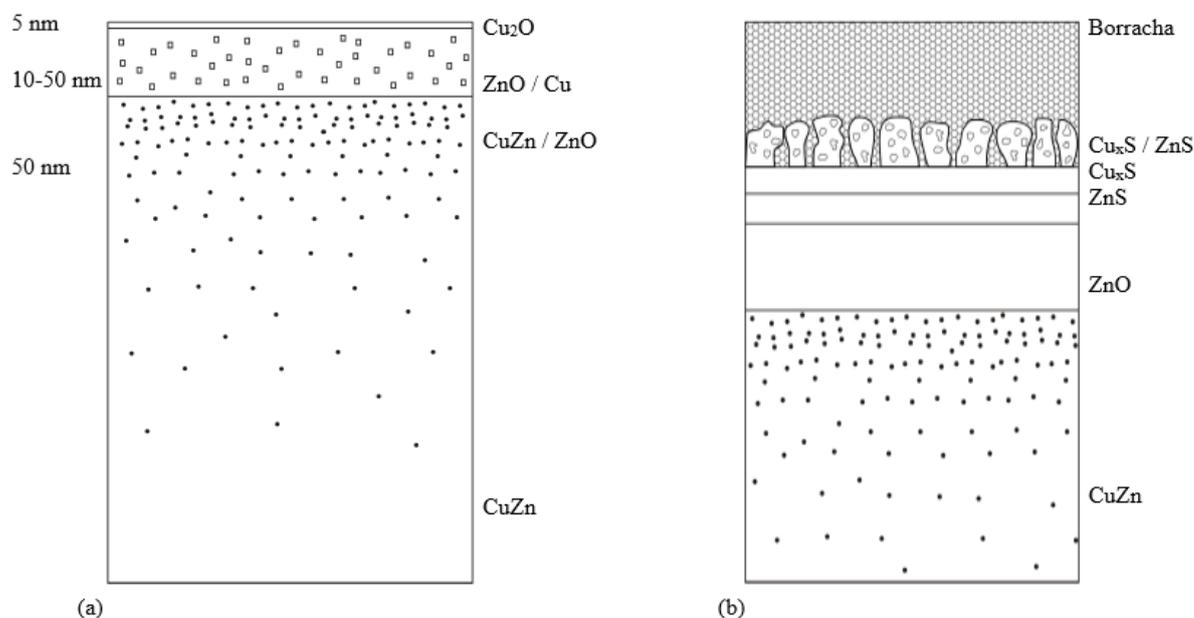


Figura 8 – Representação das camadas da (a) Superfície do latão presente no metal; (b) Superfície de interface metal-borracha após a vulcanização. Adaptado de [99].

Durante o processo de vulcanização, estes íons de cobre e zinco reagem com moléculas ativas de enxofre, presentes na borracha, formando uma camada de Cu_xS não estequiométrico. Esta reação é chamada de sulfetação, e à medida que os íons de cobre migram para a camada de sulfeto de cobre, a camada de Cu_xS fica mais espessa, até que todas as inclusões de cobre da camada de ZnO se esgotem, como mostra a Figura 8 (b). Junto com a formação de Cu_xS , alguns ZnS também são formados na interface e auxiliam na sustentação da camada aderente de Cu_xS [100]. Por consequência, estas camadas são ancoradas pela rede de ligações cruzadas (*crosslink*) das moléculas da borracha. A borracha adere a essas camadas sólidas induzidas por vulcanização por meio de interações físicas e químicas, como ligação covalente e interações de van der Waals. As forças de adesão das interfaces sólido-sólido e sólido-borracha determinam a aderência entre as camadas e a durabilidade desta [101].

Assim, o principal fator que afeta a resistência da união borracha-metal está relacionado com a formação da camada de sulfetos de cobre não estequiométricos (Cu_xS) na superfície de contato de

adesão [17]. Um esquema detalhado da reação que ocorre na interface durante a vulcanização é representado na Figura 9.

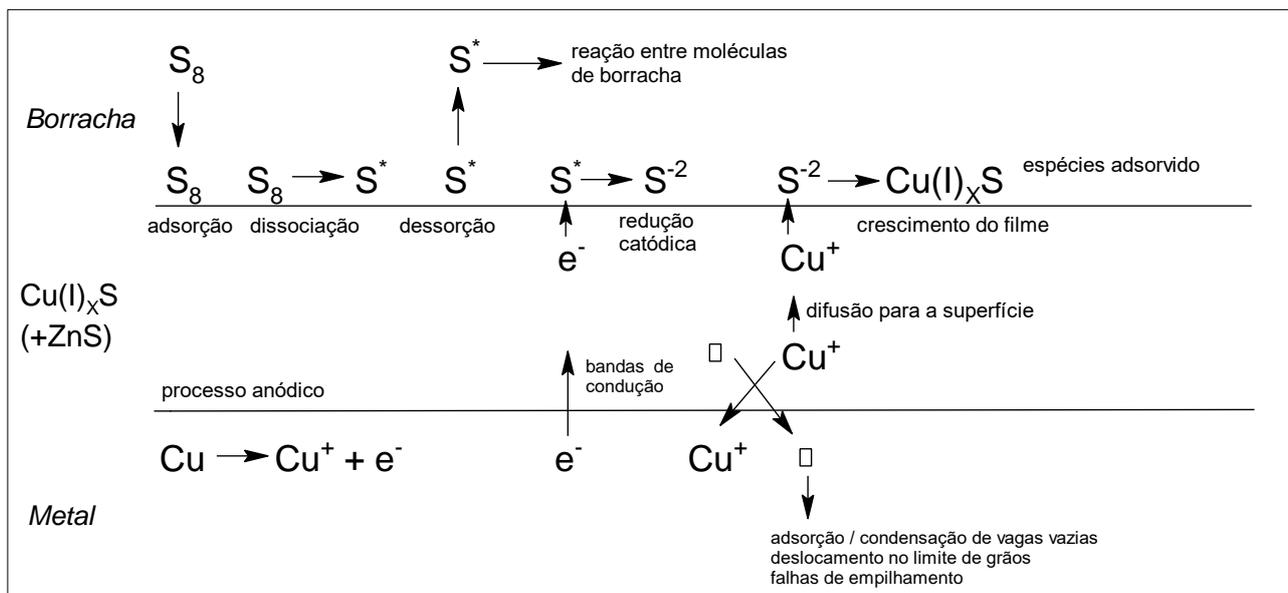


Figura 9 – Representação esquemática das reações que ocorrem na interface durante a vulcanização [102].

Conforme o esquema, sob um processo lento durante a reação de vulcanização, o enxofre presente na borracha vai liberando íons e elétrons livres através de redução catódica, ao mesmo tempo em que íons de Cu são liberados da superfície do metal através de um processo anódico. A borracha reticulada, sob ação combinada do enxofre e aceleradores, formará uma rede firme e interligada de moléculas, como uma espécie de âncora à camada de sulfeto de cobre que cresceu na superfície do metal, até completa formação de $Cu_xS-S-NR$ [100, 102].

A formação de uma camada suficiente de sulfetos impede que outros íons possam difundir e reagir com íons zinco, iniciando o processo de corrosão. Além disso, a taxa de formação de sulfeto de cobre depende tanto da composição da borracha quanto dos parâmetros do substrato de metal, ou seja, a estabilidade de aderência também depende do teor de cobre disponível na superfície do metal, que deve ser baixo o suficiente para não gerar uma superfície altamente polar, e com isso induzir falhas coesivas, que levem à corrosão. Considerando que o óxido de zinco, presente no composto de borracha, seja semicondutor, e o mecanismo se dê por difusão intersticial de íons Zn^{2+} , é esperado que esses íons retardem a difusão do Cu na superfície, gerando um efeito positivo na adesão. Além disso, uma grande quantidade de óxido de zinco na superfície também pode induzir a falhas coesas e, por consequência, uma falta de adesão, mas deve ser suficiente para controlar a taxa de transferência de massa na formação da interface de adesão [102, 103].

Existem algumas teorias que explicam a adesão entre borracha-metal, entre elas a teoria ácido-base, que relaciona às forças de dispersão interfacial e interações ácido-base, onde a função da matriz

polimérica é aceitar elétrons, enquanto o substrato doa seus elétrons. Tais interações resultam na formação de ligações polares através da criação de juntas adesivas polímero-polímero e polímero-metal de alta resistência [12, 104]. Conforme KRAUS *et al.* [104] a determinação das propriedades ácidas e básicas das superfícies poliméricas resultantes, podem variar de acordo com o peso molecular do polímero, e com a incorporação dos aditivos presentes na formulação, como cargas e plastificantes. No estudo de STAROSTINA *et al.* [105] foi comentado que as características do grau de acidez e basicidade de várias substâncias são muito significativas, porque são responsáveis pela interação entre um líquido e outro líquido e com sólidos, bem como pela adesão de polímeros a substratos sólidos, e que a relação entre energia da superfície e adesão deve ser considerada.

Conforme FUKAHORI *et al.* [106] outro fator a ser considerado é a quantidade de formação de rede de ligações cruzadas. De acordo com estudos citados, os pontos não reticulados, devido a presença de aditivos como ácido esteárico, óleos e outras resinas, funcionam como agentes de aderência, e com isso a pegajosidade pode ser útil na formação da interface. Além disso, o estudo relacionou o coeficiente de atrito e a aderência com a propriedade de viscosidade da borracha e a capacidade de deslizamento.

Embora a interface borracha-metal seja propensa à deterioração, principalmente devido à umidade, salinidade e altas temperaturas, o efeito do tipo e da funcionalização da borracha, bem como o controle e estabilização do processo de adesão, mantém de forma durável essas ligações na interface borracha-metal [16, 107]. No entanto, o processo de adesão borracha-metal requer uma boa preparação do substrato para que a adesão seja realmente efetiva.

A superfície do substrato deve ser preparada com o objetivo de obter as forças de resistências necessárias para uma energia superficial, capaz de promover a combinação de diferentes materiais [108]. Usualmente, o tratamento é realizado de forma mecânica por um processo de jateamento abrasivo, capaz de dissolver e remover contaminantes que possam diminuir a força de interação, como impurezas do próprio metal, incrustações, graxas, ceras, tintas e poeira, e ainda com o objetivo de aumentar a rugosidade superficial do substrato. O jateamento é seguido por uma limpeza, utilizando líquidos com baixo ponto de ebulição, como propanona (acetona), álcoois e clorometano (clorofórmio) [12]. No entanto, embora a preparação mecânica seja eficaz para a formação de uma boa estrutura geométrica da camada externa, ainda não permite uma boa ativação da superfície em questão [109]. Por esse motivo, os tratamentos químicos costumam ser empregados como método adicional, com a deposição de uma camada de um agente ou promotor de adesão, geralmente a base de organosilanos [12, 110].

No processo convencional é utilizado um sistema de ligação composto por um primer, aditivo líquido com a função de aumentar a resistência à corrosão do substrato metálico, e por um adesivo, usado para aderir a borracha ao substrato revestido [111], formando interfaces de adesão,

apresentadas na Figura 10. ISMAIL *et al.* [111] indicaram o uso de Chemlok 205[®] como primer e o Chemlok 220[®] como adesivo, ambos fabricados pela empresa Lord Corporation. Os estudos de ISMAIL *et al.* [111] e COOK *et al.* [112], indicaram que embora a composição não seja publicada, é provável que o primer Chemlok 205[®] contenha uma mistura de borracha clorada e resinas fenólicas dissolvidas em butan-2-ona (metiletilcetona), agentes de cura, extensores de zinco e pigmentos. Já o adesivo Chemlok 220[®] consiste em polímero de borracha clorada, negro de fumo e um agente de reticulação, possivelmente enxofre, dissolvidos no solvente o, m, p-dimetilbenzeno (xileno).

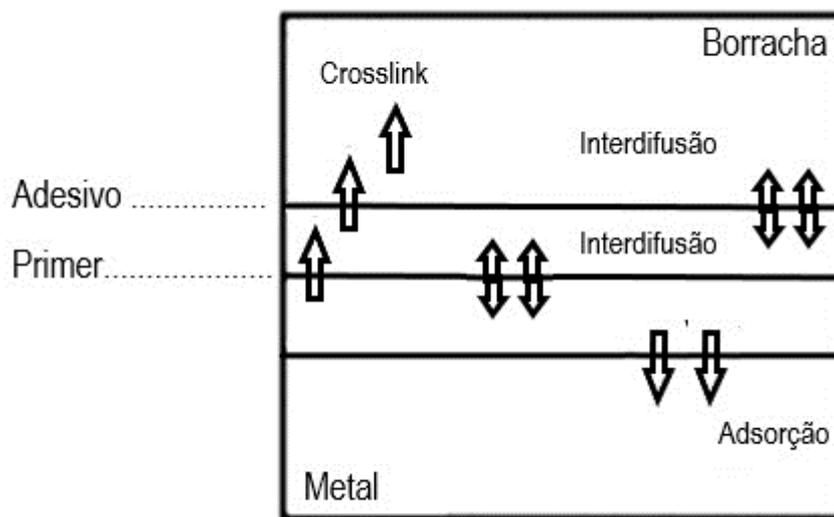


Figura 10 – Esquema da formação das interfaces de adesão entre a borracha e o metal [12].

3.5 Desgaste e corrosão

A degradação de um inserto metálico revestido com borracha, como dutos de transporte, pode ocorrer pela combinação de processos de desgaste [113]. O estudo de SHI *et al.* [114] consideraram também que a camada de borracha, utilizada no revestimento, endurece e torna-se quebradiça devido a temperatura, e ao contato com o oxigênio e a umidade presentes no sistema, contribuindo para o processo de degradação. O envelhecimento acelera a ocorrência desses fatores.

O desgaste é um fenômeno de superfície, compreendido pela perda gradual e progressiva de material, devido à ação mecânica [15, 115]. Especialmente se tratando de revestimentos de engenharia, e mais específico, do transporte de minérios por dutos, o processo de remoção de material é caracterizado pelo desgaste abrasivo, causado pela deformação de uma aspereza mais dura em relação a aspereza de uma superfície mais mole, durante o deslizamento repetitivo de um corpo sólido, sob ação de elevadas tensões de contato [116]. O processo é muito mais severo sob condições úmidas, quando o atrito entre a borracha e o objeto de corte é bastante reduzido [117].

Durante a movimentação das partículas mais duras, sobre a camada revestida de borracha, surgem tensões na região de contato, motivado pelo carregamento imposto pelo tribossistema. Devido a essas tensões, a superfície lisa da borracha torna-se rugosa. Ou seja, microfadigas, em formato de trincas ou estrias por microfadiga, são lentamente propagadas, como mostra a Figura 11. A convergência das trincas mais profundas podem provocar o desprendimento ou arrancamento de pequenos fragmentos do material, neste caso partículas de borracha [106, 118].

A taxa de desgaste pode ser associada com a taxa de crescimento da trinca, usando a relação da taxa de liberação de energia de deformação e a força de atrito [106]. Além disso, o trabalho de fratura necessário para propagar uma trinca, também está associado com a dissipação viscoelástica da composição de borracha [119].

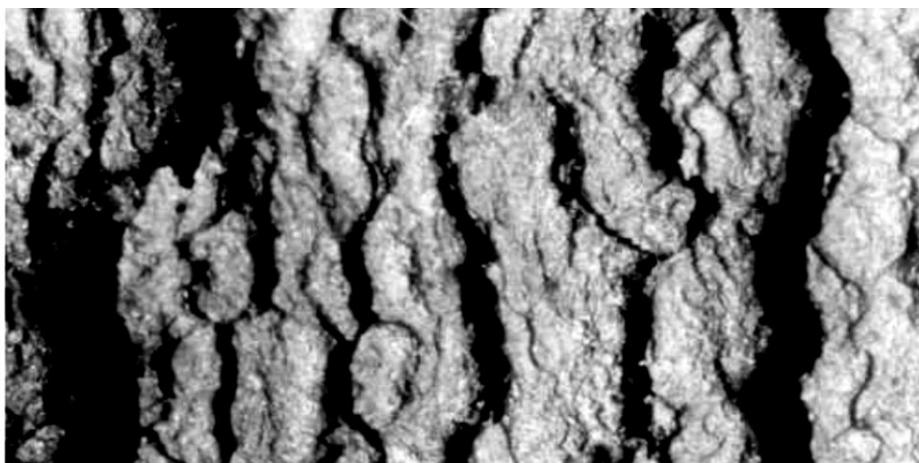


Figura 11 – Microscopia ótica da superfície de borracha natural com formação de trincas [106].

O desgaste mecânico também pode ser imposto pelo processo erosivo, provocado pelo impacto repetitivo de partículas sólidas ou líquidas, ou pela implosão de bolhas formadas em um fluido contra uma superfície de um corpo sólido [120]. Os materiais frágeis desgastam por causa das trincas que se formam na superfície, semelhantes ao desgaste por abrasão [20, 121]. Esse tipo de desgaste é maior em borrachas não cristalinas, como é o caso da NR [122].

O desgaste erosivo ocorre basicamente por dois mecanismos identificados por deformação e corte. LIU et al. [123] descreveram que a erosão em dutos é uma forma de corrosão local, e citam várias pesquisas afirmando que a erosão pode causar grandes danos, principalmente em dutos não retos, onde o fluido experimenta mudanças repentinas na direção do fluxo, podendo ser dez vezes mais severa. A velocidade da partícula erosiva tem muita influência no processo de desgaste, principalmente quando as partículas são afiadas, o corte ou a fratura frágil são mais comuns.

LAKZIAN et al. [124] descreveram vários estudos que comprovaram que a forma, dureza, tamanho das partículas, ângulo de impacto das partículas, composição e velocidade de fluxo têm um

grande efeito no desgaste por erosão. MELENDEZ et al. [125] concluíram que existem mais de 100 variáveis utilizadas nos modelos matemáticos neste tipo de desgaste.

A degradação de um sistema de dutos pode ainda ser provocada por uma ação química conhecida por corrosão, e ocorre principalmente, devido a presença de oxigênio que reage com o fluido deslizante. Além disso, a presença de agentes corrosivos como o cloro, cálcio e sulfetos de hidrogênio, e ainda, a presença de água salgada, que geralmente compõem o sistema, agravam o processo de corrosão, pois são os primeiros a serem depositados nas superfícies internas de um duto. Variáveis de processo, como taxa de fluxo, pressão e o próprio projeto, contribuem para um efeito sinérgico de corrosão [126].

A corrosão ocorre por reações eletroquímicas de oxirredução, ou seja, por transferência de elétrons, que se resume a deposição ou formação de compostos orgânicos em superfícies metálicas. O ataque químico ocorre de forma espontânea, gradual e irreversível [127, 128]. A solução mais indicada para reverter ou controlar esta reação é implantar à superfície um obstáculo físico na forma de filmes e revestimentos [127]. Contudo, em muitos casos, o eletrólito corrosivo pode penetrar pela camada de revestimento, através dos poros da camada de borracha, por exemplo, até atingir a superfície subjacente do metal, formando produtos corrosivos sob o revestimento, causando delaminação e perda catódica do substrato de metal [127, 128].

Além dos processos mecânicos e químico descritos, o grau de fratura provocado na superfície também está relacionado com a velocidade do fluido deslizante, o ângulo de impacto, o tamanho de partícula, densidade, concentração e outras características intrínsecas ao material que está sendo transportado [20, 91]. O tamanho de partícula dos sólidos transportados pode variar em três ordens de grandeza e tem um efeito considerável no diâmetro ótimo da tubulação, ou seja, a vida útil da tubulação também depende significativamente do tamanho das partículas sólidas que estão sendo transportadas [90, 129].

Segundo VLASAK et al. [91], as características das partículas sólidas formam um comportamento reológico específico para o fluido. Com o fluxo, essas partículas colidem entre si e entre as paredes, provocando uma dissipação de energia viscosa, devido às forças atrativas e repulsivas, que devem ser consideradas durante o dimensionamento de um duto de transporte.

A ciência da tribocorrosão é definida quando um mesmo sistema, sob movimento relativo, sofre transformações irreversíveis, resultantes da ação simultânea de desgaste mecânico e decorrentes de interações químicas, por corrosão [113], e ainda devido às condições estruturais do sistema [130]. Conforme PANDA et al. [131] o sinergismo entre a corrosão e o desgaste resulta em um aumento significativo na taxa de perda de material, em comparação com a contribuição que qualquer um desses fatores prejudiciais pode causar por si mesmo. Concluem ainda, que esses fatores determinam a

substituição de toda a infraestrutura com muita frequência, a menos que estratégias inovadoras sejam desenvolvidas para mitigar o impacto da tribocorrosão.

4. Materiais e métodos

Esta seção apresenta a descrição dos materiais utilizados, os procedimentos adotados para a preparação das formulações desenvolvidas, bem como a metodologia adotada para a caracterização de cada amostra.

4.1 Matérias-primas

As fibras sintéticas incorporadas à formulação foram cedidas pela empresa STW Schwarzwälder Textil-Werke:

- Fibra de Vidro (GF), comprimento médio 170 μm , tratada conforme dados do fornecedor.
- Fibra de Basalto (BF), comprimento médio 160 μm .
- Fibra de Poliamida (PAF), comprimento médio 500 μm .

A fibra natural foi cedida pela empresa Castanhal Companhia Textil.

- Fibra de Juta (JF), natural.

As demais matérias-primas utilizadas foram cedidas pela empresa Borrachas Vipal S.A.

- Borracha natural do tipo GEB da empresa Braslatex,
- Negro de fumo N-330 da empresa BIRLA CARBON,
- Óxido de zinco da empresa Votorantim,
- Ácido esteárico da empresa SGS,
- Óleo Extrato Aromático Destilado Tratado (TDAE) da empresa Petrobrás,
- Enxofre da empresa Basile Química,
- *N*-cliclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) da empresa Interquímica.

4.1.1 Tratamento da fibra de Juta

Seguindo os procedimentos recomendados pela literatura [10, 73, 76-78], o tratamento químico da fibra de Juta (TJF) foi realizado com uso de uma solução concentrada de silano. Esta solução foi previamente preparada adicionando o silano TESPT (0,2 mol/L) em uma mistura de 80 % de etanol e 20 % de água, em temperatura ambiente, e mantida em descanso por 24 h. Após este período a fibra foi imersa na solução, considerando a proporção de 1g para cada 100 mL. Essa mistura foi mantida à temperatura ambiente por 72 h. Por fim, a fibra foi extraída por filtragem e colocada para secar, em temperatura ambiente, até um peso constante ser atingido.

4.2 Preparação das composições elastoméricas

As composições utilizadas para o desenvolvimento deste estudo foram adaptadas de acordo com os estudos de SURYA *et al.* [132] e SARKAR *et al.* [2]. A primeira etapa do trabalho tem por objetivo variar a proporção de cada fibra na matriz polimérica, a fim de selecionar a melhor proporção entre o sistema fibra-matriz polimérica. As formulações estão apresentadas na Tabela 1, e a quantidade de fibra utilizada foi de 0,5, 1,0, 2,0 e 5,0 phr (*per hundred rubber*). As fibras usadas para o reforço não foram incluídas na formulação de controle (P), com o objetivo de avaliar a interferência das mesmas nas propriedades mecânicas e tribológicas das demais amostras.

Tabela 1 – Formulações desenvolvidas

Matéria-prima	Composição das formulações (phr)					
	P	GF	BF	PAF	JF	TJF
NR	100	100	100	100	100	100
Negro-de-fumo 330	40	40	40	40	40	40
Fibra	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Óleo TDAE	10	10	10	10	10	10
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2	2
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

P: padrão; Fibras: GF - vidro; BF - basalto; PAF - poliamida; JF - juta; TJF - juta tratada.

Δ (variável): corresponde a 0,5 phr, 1,0 phr, 2,0 phr e 5,0 phr de cada fibra, respectivamente.

O processo de mistura, incorporação e homogeneização foi executado primeiramente em um misturador fechado tipo Banbury, da marca Copé, utilizando carga de 1,3 kg por mistura e velocidade dos rotores de 450 rpm. Nesta etapa, foram adicionados os polímeros, as cargas, as fibras, os ativadores, e o óleo. O tempo de mistura foi de aproximadamente 300 s. A descarga ocorreu em uma temperatura controlada de 155 °C.

A homogeneização foi concluída em um misturador aberto (cilindro), também da marca Copé, em aproximadamente 180 s, onde se adicionou os componentes de vulcanização (enxofre e aceleradores), a uma temperatura controlada de 90 °C com velocidade dos cilindros de 1200 rpm para o cilindro traseiro e 1500 rpm para o cilindro dianteiro, sendo a razão de fricção de 1:1,35. A mistura foi retirada em forma de lâmina com espessura de 5 mm e largura de 170 mm, ficando sob repouso na bancada por no mínimo 16 h.

4.3 Caracterização das fibras de reforço

Para a caracterização de cada fibra, foi utilizado análises térmicas e de microscopia, que consideram principalmente, as mudanças estruturais que ocorrem em um material devido a alterações impostas por uma variação de temperatura [23, 133]. As respectivas análises foram realizadas no Centro de Pesquisa e Tecnologia da empresa Vipal Borrachas S/A e no laboratório central de microscopia (LCMIC) da UCS.

4.3.1 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos obtidos foi analisada através de análise termogravimétrica (TGA). Os experimentos foram realizados em um equipamento TA Instruments Q-5000. As amostras foram aquecidas de 50 °C a 550 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹). Após atingir a temperatura de 550 °C, elas sofreram resfriamento até 310 °C. Então, houve a mudança na purga de gás nitrogênio para ar sintético. As amostras foram novamente aquecidas até 790 °C sob atmosfera de ar sintético (50 mL min⁻¹). O teor inorgânico (resíduo a 790 °C), juntamente com as temperaturas características de degradação T5% e T_p, que são respectivamente a temperatura inicial de decomposição (para 5% de perda de massa) e a temperatura de máxima taxa de degradação, obtida a partir do pico da derivada da curva de termogravimetria (DTG), foram determinadas.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização de cada amostra de fibra foi realizada por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), em um espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR, Marca Perkin Elmer, número de scans de 9 cm⁻¹ e faixa de varredura de 667 a 4000 cm⁻¹.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fibras também foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) TM3000 com Acessório EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Hitachi, com ampliação de 800x, utilizado para identificar quais elementos químicos estavam presentes na composição de cada fibra. Para obtenção das imagens, as amostras foram recobertas com ouro, a fim de tornar a amostra condutora.

4.4 Caracterização das composições – Propriedades não-vulcanizadas

As características de vulcanização e de processabilidade foram conhecidas mediante a análise da curva reométrica e de viscosidade Mooney, respectivamente. As análises foram realizadas no Centro de Pesquisa e Tecnologia da empresa Vipal Borrachas S/A

4.4.1 Reometria

O ensaio de reometria foi realizado em um reômetro de disco oscilatório (Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies), de acordo com a norma ASTM D 5289-12 [134]. A curva reométrica, Figura 12, apresenta valores de torque mínimo (M_L), relacionado com a viscosidade da composição na temperatura de vulcanização considerada, e de torque máximo (M_H), relacionado com a rigidez do composto vulcanizado. O valor da diferença entre torques ($\Delta M = M_H - M_L$) expressa a densidade relativa de reticulação da borracha, é uma medida indireta da formação de ligações cruzadas durante a reação [135]. Além dos torques fornece dados sobre a evolução da vulcanização a uma dada taxa de tempo (t_{90}), e os tempos de segurança do processo (t_{s2}) [136].

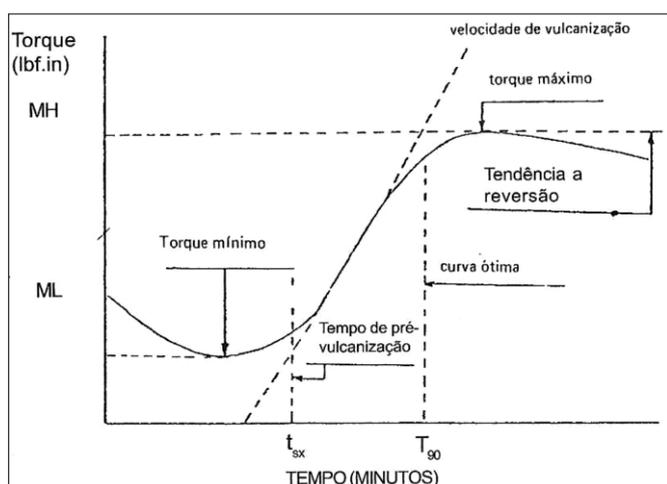


Figura 12 - Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo. Adaptado de [136].

4.4.2 Viscosidade

Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados segundo a norma ASTM D1646-03 [137] em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies na temperatura de 100 °C por 5 min (ML 1+4), sendo 1 min o tempo de pré-aquecimento e o tempo do teste de 4 min, e rotor grande.

4.5 Caracterização das composições – Propriedades mecânicas

Para a realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova foram vulcanizados em prensas hidráulicas de moldagem por compressão, na temperatura de 150 °C a 7,5 MPa de pressão, durante o tempo correspondente ao t_{90} , obtido na avaliação reométrica de cada composição, com acréscimo de 3 min. Para todos os ensaios foram utilizadas matrizes específicas, de acordo com a respectiva norma. As análises foram realizadas no Centro de Pesquisa e Tecnologia da empresa Vipal Borrachas S/A

4.5.1 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. O ensaio de dureza Shore A foi realizado segundo a norma ASTM D 2240-05 [138] em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

4.5.2 Resistência à tração

A tensão e alongamento na ruptura e módulo a 300 % das amostras foram determinados por ensaio de resistência à tração, através de uma ruptura vertical, conforme descreve a norma ASTM D 412-06 [139]. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies, com corpos de prova do tipo C, especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 5 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm min⁻¹. Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

4.5.3 Resistência ao rasgamento

No ensaio de resistência ao rasgamento o corpo-de-prova é influenciado por uma força longitudinal até iniciar ou propagar o rasgamento. O ensaio foi conduzido conforme descreve a norma ASTM D 624-00 [140]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada foram de 5 kN e 500 mm min⁻¹, respectivamente. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies.

4.5.4 Peel-Test

Com os testes de adesão da borracha a substratos metálicos rígidos (*peel test*), espera-se avaliar a resistência de ligação e verificar a interferência da fibra nesta adesão. A metodologia usa a abordagem mecânica da fratura em correlação com a resistência de união entre a borracha e o metal, sendo que baixas energias estão associadas à fratura. Durante o tensionamento, a falha pode ocorrer de forma adesiva, que ocorre na interface do adesivo, no caso a borracha, ou coesiva, quando a ligação adesiva é mais forte do que o adesivo usado, levando a fratura do aderente [141, 142].

O resultado é obtido de acordo com a carga de tração necessária para separar uma tira de borracha de uma superfície metálica em um ângulo de 90° , de acordo com a norma ASTM D429 método E [143]. Para este ensaio, uma tira de borracha é vulcanizada junto com o material metálico previamente preparado. Uma polegada de borracha é impedida de aderir ao metal para ser presa à máquina de ensaio universal Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies, como mostra a Figura 13. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada foram de 5 kN e 500 mm min^{-1} , respectivamente.

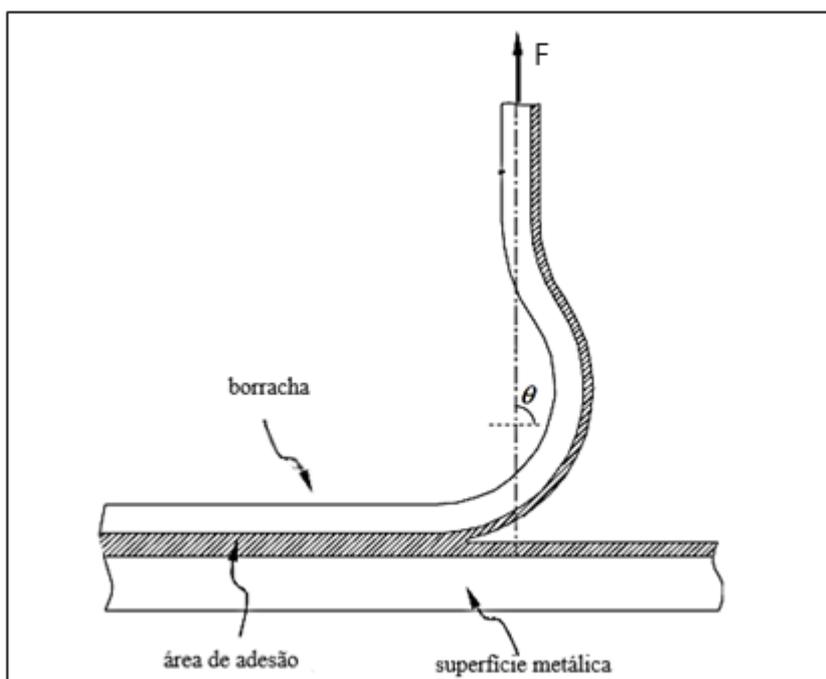


Figura 13 – Peel-test: corpo de prova. Adaptado de [142].

4.6 Caracterização das composições – Propriedades Tribológicas

Ensaio tribológicos geralmente envolvem o estudo de mais de um mecanismo, como desgaste, fadiga, atrito, cisalhamento, entre outros. Além desses aspectos, o resultado também é dependente

das características viscoelásticas da borracha [96]. As análises foram realizadas no Centro de Pesquisa e Tecnologia da empresa Vipal Borrachas S/A e no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP.

4.6.1 Desgaste abrasivo a dois corpos

A resistência ao desgaste por abrasão pode ser definida como a resistência ao desgaste por fricção ou deslizamento de dois corpos, quando um corpo é posto contra outro de material abrasivo [144, 145].

O ensaio foi realizado em um abrasímetro marca Frank. A norma DIN ISO 4649-06, método A [146], que utiliza um cilindro ou tambor coberto com uma lixa medida que o tambor gira em sentido horário, uma amostra com uma quantidade específica de força (10 kN) é pressionada contra o tambor e movida pela face do mesmo, por uma distância de 50 cm. A massa antes e depois do teste é registrada.

4.6.2 Desgaste abrasivo a três corpos

Um sistema formado por um corpo contra outro de material abrasivo, e entre eles deslizem livremente partículas sólidas, entende-se por abrasão a três corpos [145]. Para entender o comportamento das composições frente a esse sistema, as amostras foram submetidas ao ensaio descrito por roda de borracha em meio úmido, conforme ASTM G105 [147]. Durante o ensaio a amostra é pressionada contra uma roda de borracha giratória com uma força específica por meio de um braço de alavanca, semelhante à Figura 14. O meio úmido é constituído com 1,5 kg de areia de mesh 16 (1,2 mm retido na peneira) e 1 L de água deionizada. A granulometria da areia foi escolhida por ser a mais abrasiva disponível.

Um procedimento de lavagem utilizando 150 mL de álcool etílico 99 PA em ultrassom, e secagem em estufa, foi realizado antes e após o ensaio. A pesagem das amostras, também antes e após o ensaio, foi realizada em balança analítica (modelo MJ300, marca Chyo, com 5 casas decimais e peso máximo de 3100 g), para comparar a perda de material em peso. Cada etapa teve duração de 10 minutos.

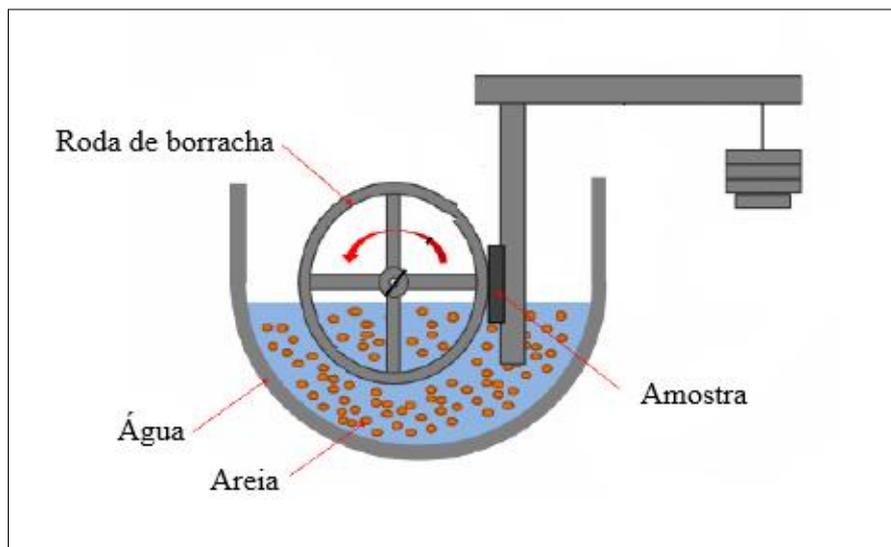


Figura 14 – Esquema do equipamento de ensaio de roda de borracha em meio úmido. Adaptado de [148].

4.6.3 Perfilometria

A superfície da borracha pode ser quantificada de várias maneiras. A técnica de perfilometria serve à finalidade de verificar a espessura, o perfil de rugosidade e de extrair uma imagem tridimensional da superfície da amostra, usando ferramentas de software integrada a um microscópio ótico [149].

Assim, esta técnica foi traçada a partir da topografia de superfície resultante do ensaio de desgaste a três corpos de cada amostra. O ensaio seguiu as metodologias ISO 4287 [150] que trata do Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade e ISO 25178 [151] que trata das Especificações Geométricas do produto.

Para o ensaio foi utilizado um Interferômetro ótico CCI MP da marca Taylor Hobson. As medições foram registradas utilizando lente ótica com ampliação de 20x, laser verde com comprimento de onda de 530 nm e área de medição de 0,86 mm².

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das fibras teve como objetivo avaliar e identificar sua composição, a fim de auxiliar na interpretação dos resultados mecânicos. A partir dos parâmetros de reometria e das propriedades físico-mecânicas e tribológicas de cada amostra foi possível comparar a avaliar a compatibilidade com a matriz polimérica e a eficiência das diferentes fibras curtas utilizadas em cada composição.

5.1 Avaliação das fibras de reforço

O TGA é uma análise instrumental usada para medir a redução de massa de uma amostra em função da uma taxa de temperatura ou tempo, decorrentes da presença de elementos orgânicos na composição [152]. A Figura 15 apresenta as curvas de TGA/DTG da GF, com a presença de um pico de degradação em uma temperatura próxima a 300 °C com menos de 2 % de perda de massa. Considerando que a GF é um material inorgânico, derivado de borosilicato, a perda de massa percebida é decorrente de um tratamento prévio com elementos orgânicos. Segundo dados fornecidos pelo fabricante, a GF utilizada possui um tratamento superficial à base de organosilanos, contendo de 0,5 a 1,5 %.

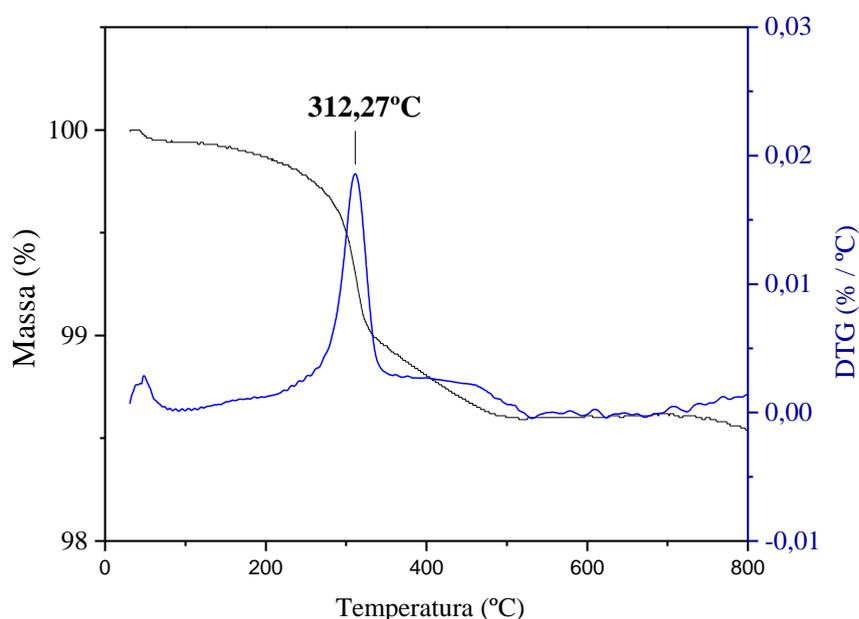


Figura 15 – Curva de TGA/DTG da fibra de vidro.

Os estudos de GEHLEN *et al.* [153] e BÜCHELER *et al.* [152] analisaram a GF por TGA, e também descreveram a detecção de um único pico de degradação, em uma temperatura de 381 °C,

com redução de massa de 1,5 %. Outros pesquisadores [62-64, 154] indicaram que a GF possui maior estabilidade térmica, e associam esta propriedade à própria composição química da fibra.

A BF não apresentou degradação na faixa de temperatura analisada, confirmando ser uma matéria-prima formada estritamente por material inorgânico [155, 156]. Contudo, o estudo de SHI [157] apresentou a curva de TGA de uma amostra de BF com um pico entre 480 °C e 630 °C, com 22,18 % de perda de massa atribuído à decomposição de resíduos de carbono mineral presentes na fibra [157].

A Figura 16 apresenta a curva TGA/DTG da PAF. É possível observar que a fibra têxtil analisada possui dois picos de degradação, sendo o primeiro pico próximo a 460 °C, com aproximadamente 80 % de perda de massa, correspondente à decomposição da poliamida, e um segundo pico, em aproximadamente 570 °C, com 12 % de perda de massa, correspondente à decomposição da celulose. O teor de resíduos é menor que 1%. O estudo de UMAR *et al.* [158] apresentou resultados semelhantes aos encontrados para a curva TGA/DTG da PAF.

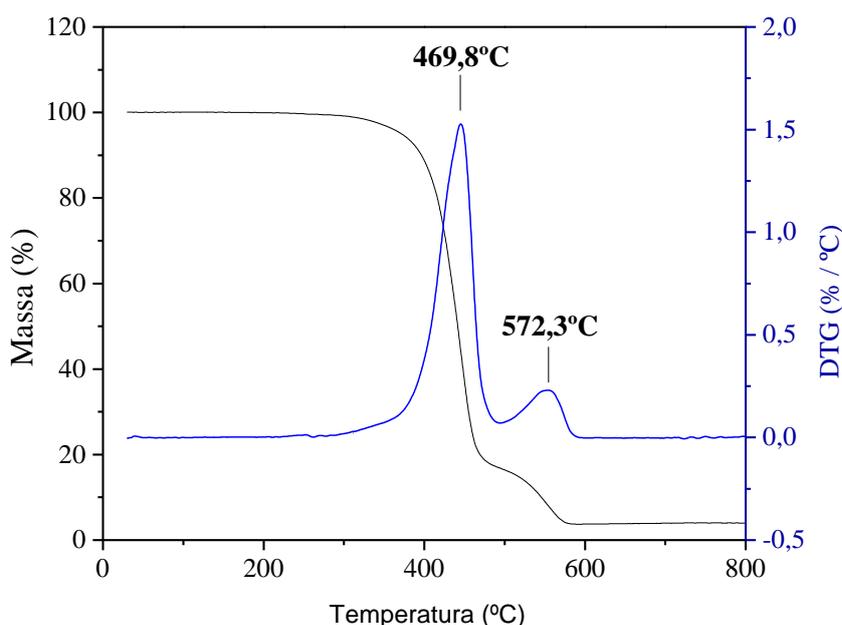
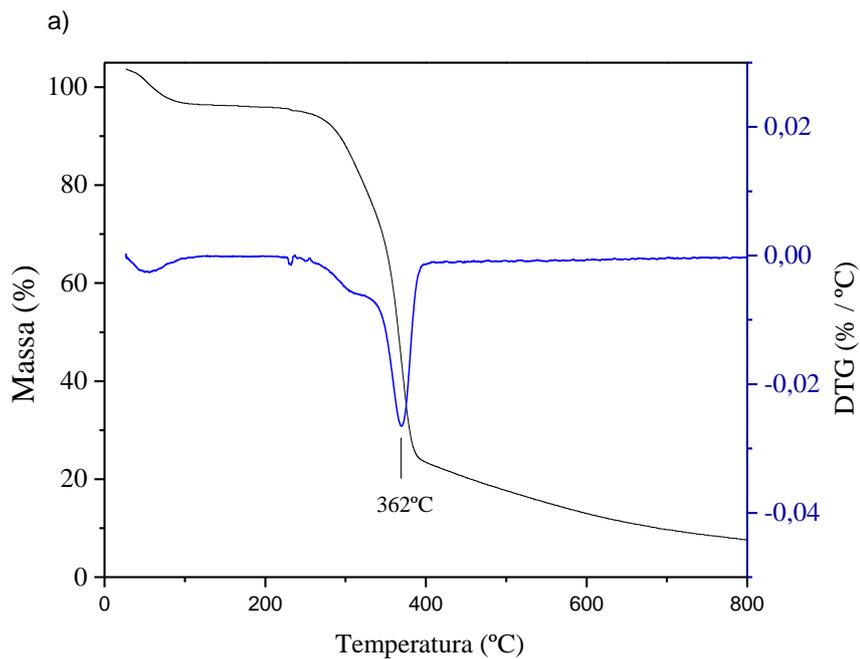


Figura 16 – Curva de TGA/DTG da fibra de poliamida.

A Figura 17 apresenta as curvas TGA/DTG para a JF e TJF. É possível observar que as duas apresentam um pico de degradação em 362 °C, com perda de massa de 81 % para a JF e 31 % para a TJF, decorrente da decomposição de teores de lignina e celulose.

A TJF ainda apresenta um pico de degradação em 280 °C com perda de massa de 54,47 %. Assim como observado na análise de TGA/DTG da GF, esta decomposição se refere à presença dos anéis aromáticos, decorrentes do tratamento com organosilanos ao qual a fibra de juta foi submetida. Este resultado deixa claro que o tratamento químico foi eficaz. SHAHINUR *et al.* comentaram que as degradações térmicas das JF quimicamente modificadas são diferentes em diferentes estágios de mudança de temperatura, em comparação à fibra bruta. Estabilidade térmica e porcentagem do resíduo para as fibras de juta modificadas e brutas raramente estão relacionados. O estudo encontrou picos nas mesmas temperaturas indicadas.



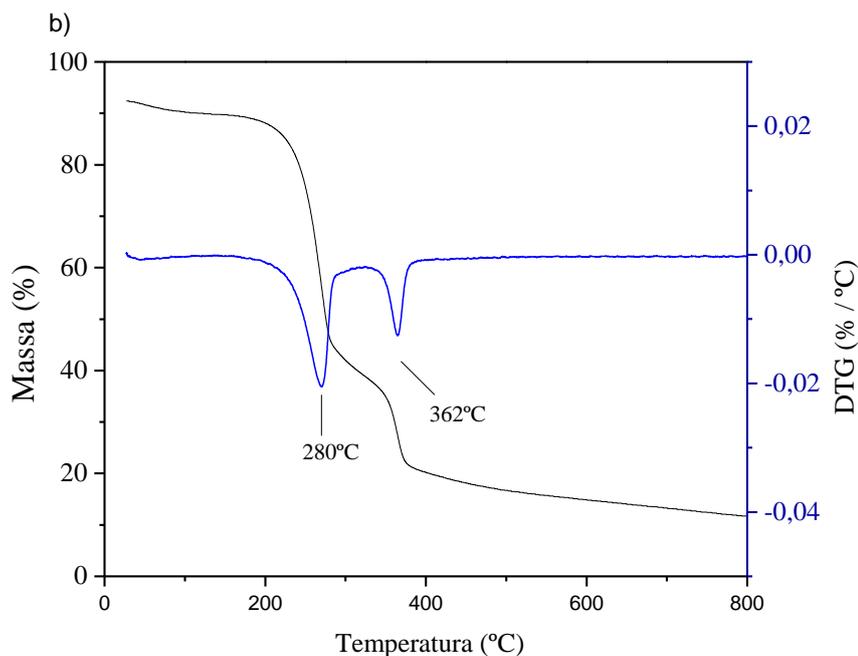


Figura 17 – Curva de TGA/DTG a) fibra de juta e b) fibra de juta tratada.

Além do TGA, as matérias-primas utilizadas foram submetidas a análises de FTIR e MEV, que confirmam absorções e elementos presentes característicos de cada grupo pertencente à cada fibra, respectivamente. Na análise de FTIR da GF foi identificado uma absorção em 1736 cm^{-1} , correspondente à banda ester/carbonil (C=O), duas bandas em 1372 cm^{-1} e 907 cm^{-1} , referente ao grupo Si-O-Si, característica do organosilano. PETERSEN[159], em sua tese comentou que sendo a fibra de vidro tratada com organosilano, é impossível distinguir se a absorção em 907 cm^{-1} realmente refere-se ao silício, ou o Si-O presente no agente de acoplamento silano.

Assim como na técnica de TGA, a análise por FTIR para a BF não apresentou picos de absorção.

Para a PAF, a análise de FTIR bandas de absorção intensas em $3298,14\text{ cm}^{-1}$ correspondente à banda de N-H, duas absorções em $2931,81\text{ cm}^{-1}$ e $2858,94\text{ cm}^{-1}$ referente à $-\text{CH}_2$, em $1632,50\text{ cm}^{-1}$ referente à C=O da amida, em $1532,58\text{ cm}^{-1}$ referente a N-H e C-N, e em $1463,85\text{ cm}^{-1}$ específica da poliamida. O estudo de LIU *et al.* [160] sobre a preparação e caracterização da poliamida 6 também descreveu estas mesmas absorções.

Diferenciando a JF, a análise de FTIR para a TJF tratada apresentou bandas de absorção em $1362,31\text{ cm}^{-1}$ e 858 cm^{-1} , referente ao grupo Si-O-Si, característica do organosilano. Este resultado acompanha as absorções da GF e confirma que o processo de tratamento químico ao qual a fibra foi submetida foi eficaz. O estudo de RUMINI *et al.* também indicou absorções semelhantes, e comentaram que o aparecimento destas absorções confirma a reação química entre o silano

hidrolisado e os grupos hidroxila do tecido de juta formando ligações Si-O-C criando uma rede de polissiloxano.

Pela análise de MEV, elementos como silício (Si), cálcio (Ca), alumínio (Al) e magnésio (Mg) foram identificados nas GF e BF, assim como identificados em outros estudos [70, 155, 157, 161]. Apenas elementos orgânicos de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram detectados na PAF. Estudos da literatura [162-164] confirmam a presença destes elementos orgânicos na fibra têxtil. Elementos orgânicos de C e H foram detectados na JF. O MEV para a amostra de TJF identificou ainda o elemento oxigênio (O).

A análise de MEV permitiu obter imagens de cada fibra, mostradas na Figura 18, com aumento de 250x. A partir de cada imagem foi possível obter o comprimento (D) médio de cada fibra, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Comprimento da fibra.

Fibra	Vidro	Basalto	Poliamida	Juta	Juta Tratada
D (µm)	150	180	280	180	60

A GF e a BF apresentaram comprimentos semelhantes, e pelas imagens aparentam apresentarem diâmetros também semelhantes. Na Figura 18 a) é possível observar pequenas incrustações pressas à superfície da fibra, supostamente provenientes do tratamento químico orientado pelo fornecedor. Na Figura 18 b) também é possível observar a presença de pequenos pontos diferentes da composição da fibra, podendo estar relacionado a cristais de impurezas intrínsecos ao basalto, como minérios. Já a fibra de poliamida apresentou maior comprimento, aparentemente com uma superfície mais lisa em relação à fibra de vidro e basalto, o que por vezes poderá dificultar a interação entre carga-matriz polimérica.

A Figura 18 d) apresenta a fibra de juta, visivelmente com uma superfície mais áspera, e embora tenha comprimento médio semelhante à fibra de vidro, esta apresentou menor diâmetro, podendo facilitar a interação com o polímero. Analisando os dados de comprimento e a Figura 18 e) referente a fibra de juta tratada, é observado que o tratamento com organossilano, realizado em laboratório, foi eficaz e contribuiu para a quebra da cadeia molecular da fibra. O tratamento químico também foi capaz de modificar a superfície da fibra, tornando-a mais lisa, fator que certamente irá influenciar na dispersão e interação com a matriz-polimérica, melhorando propriedades mecânicas e interferindo na capacidade de resistência ao desgaste do composto. A presença das partículas de organossilano é comprovada pela imagem de micrografia, que mostrou grandes cristais ancorados à fibra.

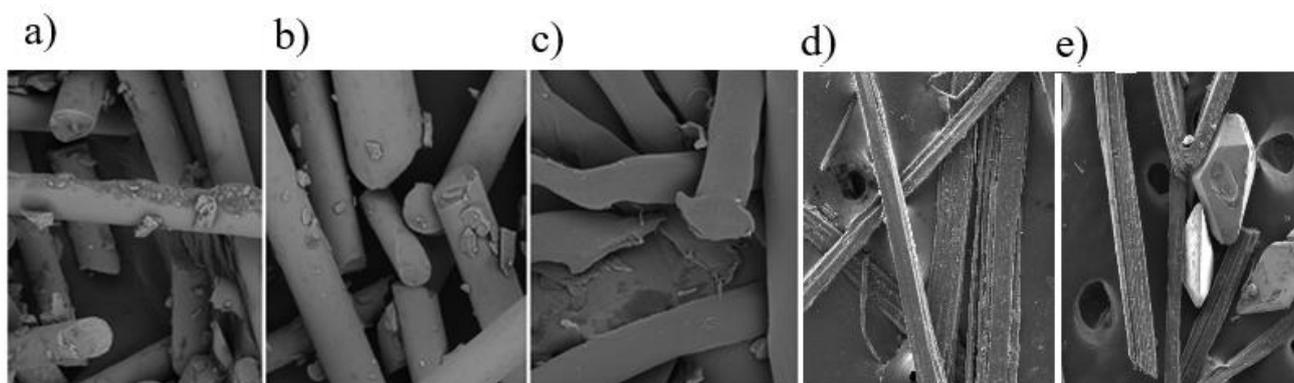


Figura 18 – Imagens de micrografia: a) fibra de vidro; b) fibra de basalto; c) fibra de poliamida; d) fibra de juta; e) fibra de juta tratada.

5.1 Avaliação das composições – 1º Etapa

A primeira etapa deste trabalho foi desenvolvida através da preparação de amostras com a adição de fibra e comparadas ao padrão. As composições contendo as variações de 0,5 phr, 1,0 phr e 2,0 phr, respectivamente a cada tipo de fibra, foram analisadas com o objetivo de verificar se pequenas quantidades de fibras são capazes de interferir e modificar as propriedades da matriz polimérica.

Para cada uma das amostras foi realizado ensaios de reometria, viscosidade Mooney, dureza e resistência à tração. Na Figura 19 a dureza, principal propriedade para identificar alterações, é possível observar que as composições contendo variações de 0,5 phr e 1,0 phr não apresentam diferenças significativas de dureza entre elas, e em relação ao padrão, independente da fibra utilizada. Em muitos casos como as amostras BF e PAF, os valores de dureza ficam iguais ao padrão. A variação esperada, no entanto, começa a ser observada a partir da adição de maiores quantidades de fibra, como é o caso das variações contendo 2,0 phr.

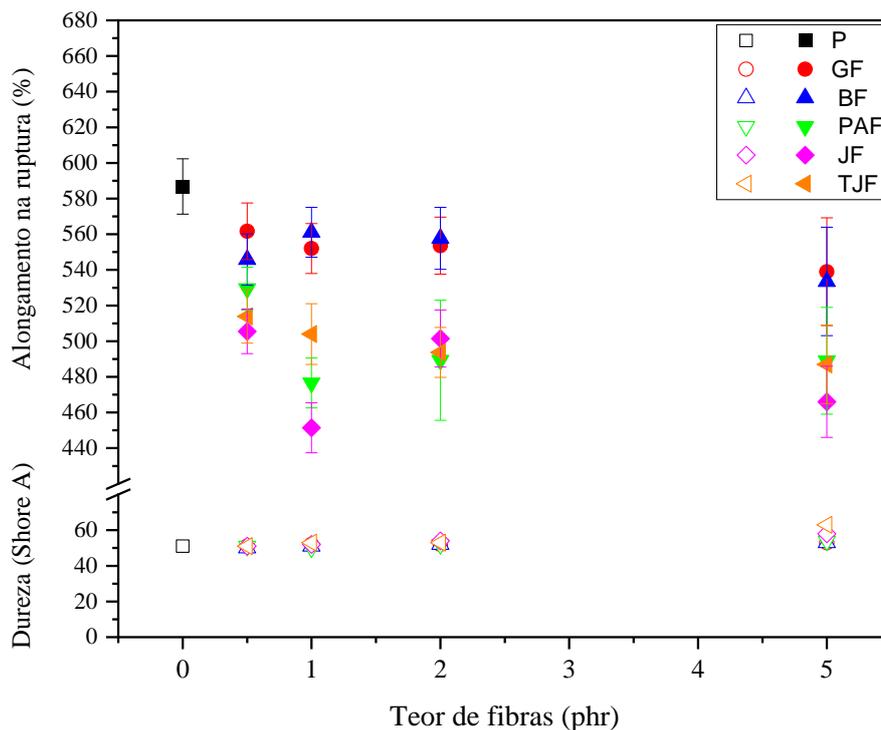


Figura 19 – 1º Etapa: propriedades mecânicas.

Além da dureza, a Figura 19 também compara valores de alongamento na ruptura, obtidos pelo ensaio de resistência à tração, visto ser um dado relativamente paralelo, para a avaliação de resistência ao desgaste. O alongamento pode ser relacionado com a dureza de um material, pois as duas propriedades são refletidas de acordo com a resistência à deformação plástica localizada [34]. Como pode ser observado, o alongamento das composições contendo a variação de 1,0 phr de fibra, apresenta valores intermediários às composições anterior e posterior, sendo assim não contribui para resultados expressivos. Em relação ao padrão, as fibras apresentaram menor alongamento indicando que a presença das fibras reduz a capacidade de deformação.

De acordo com estes dados as variações de 0,5 phr e 1,0 phr deixaram de ser consideradas. Novas amostras, com adição de 5,0 phr de cada fibra, foram produzidas e incorporadas ao estudo. Com esta maior proporção de fibra é esperado que as propriedades mecânicas e tribológicas tenham maior efeito frente ao padrão.

5.2 Avaliação das composições – 2º Etapa

A segunda etapa se desenvolveu com a avaliação das variações de 2,0 phr e 5,0 phr respectivamente a cada fibra. As propriedades não vulcanizadas de reometria e viscosidade, além das propriedades mecânicas e tribológicas, são discutidas nesta etapa.

A reação de vulcanização provoca aumento da força de retração e redução da quantidade de deformação, gerada após a remoção da força deformante, transformando o composto em um estado de maior elasticidade e menor plasticidade [135]. Essa transformação pode ser acompanhada pela evolução de torque no ensaio de reometria, sendo o mínimo (M_L), associado à viscosidade, e o máximo (M_H), associado à rigidez do material e formação das ligações cruzadas.

Os dados apresentados na Figura 20 mostram que as composições GF, BF, PAF e JF apresentaram valores de M_L similares ao padrão, porém não é possível afirmar que as fibras não interferiram na resistência ao fluxo das cadeias moleculares antes da vulcanização. Para este grupo, os valores de viscosidade encontrados apresentam o mesmo comportamento, e acompanham os valores do M_L para cada amostra.

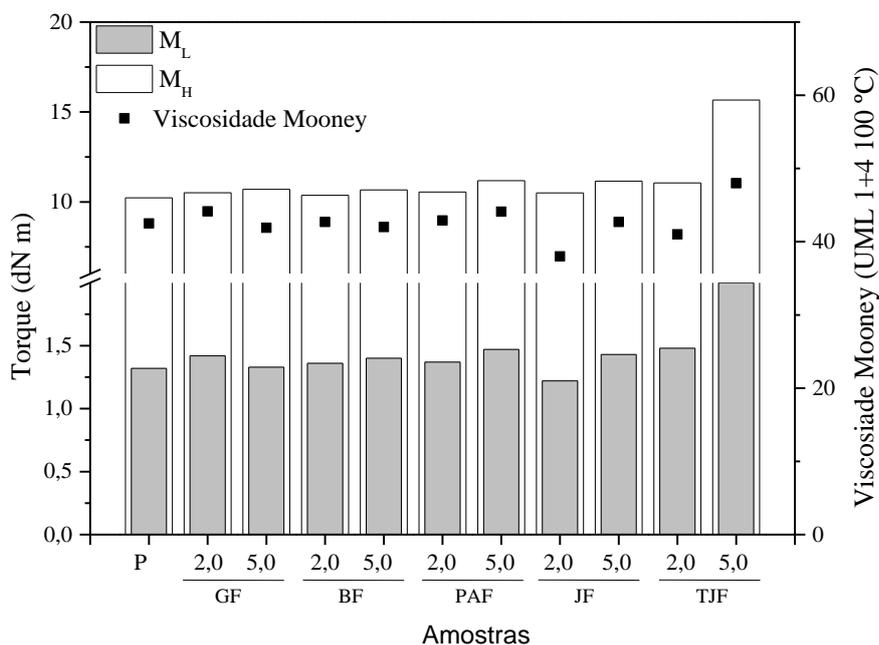


Figura 20 – Propriedades reométricas das composições: M_L , M_H e viscosidade.

No estudo sobre adição de GF em composições de borracha, realizado por RATHINASAMY *et.al* [165] as composições contendo fibra também apresentaram valores similares de torque mínimo e viscosidade, e considerando estas propriedades indicadores de processo, concluíram que o processamento das misturas não foram prejudicadas com a adição dos componentes fibrosos.

WATTEGEDARA *et al.* [58] pesquisaram a PAF a em composições de borracha, em que a fibra foi gradativamente aumentada até 20 phr, e concluíram que, em pequenas quantidades (até 5 phr), a fibra contribui para reduzir a proporção da NR presente, considerado o fator predominante no controle da viscosidade, facilitando o processamento com baixo consumo de energia, e assim, em certas amostras reduzir os valores de M_L e da viscosidade.

Ainda avaliando este grupo de amostras, é possível observar que entre as composições houve um aumento de M_H , proporcional ao aumento da quantidade de fibra, porém sem aumento significativo em relação ao padrão. Estes resultados indicam que, em geral, houve pouca interferência da presença das fibras na rigidez da matriz polimérica e na formação das ligações cruzadas.

MASLOWSKI *et al.* [76] explicaram que o aumento do torque só é esperado com a adição de teores elevados de cargas de enchimento. Comentam também que quando a afinidade entre carga e matriz não é muito forte, é necessária uma grande quantidade de carga, para que as tensões geradas na rede elastomérica sejam maiores do que aqueles resultantes da aplicação da deformação, ao contrário, o torque máximo permanecerá constante.

Quando a amostra TJF é comparada com as demais amostras e com o padrão observa-se que a variação de 5,0 phr apresentou um expressivo aumento de M_L em relação à variação de 2,0 phr e aproximadamente 40% em relação ao padrão, portanto, parece provável que o aumento do torque reológico das misturas tenha sido causado pelo aumento da densidade da rede espacial do vulcanizado. A viscosidade desta variação, aproximadamente 14% mais elevado em relação ao padrão, acompanhou o aumento de M_L . CORREIA *et al.* também publicaram estudos [72, 166] de compostos de NR com adição de fibras, e descreveram um efeito mais pronunciado do M_L , com uso de TJF, em relação a outras fibras, e justificaram a maior restrição na mobilidade nas moléculas de borracha, devido ao efeito do tratamento com silanos aplicados nesta fibra, que a torna mais compatível com a matriz do polímero.

O aumento de M_H também foi mais evidenciado nas composições de TJF, em um nível maior do que 50%, acompanhando os resultados de M_L e viscosidade. ROY *et al.* [73] também observaram que a composição contendo fibra de juta tratada foi o que apresentou a maior diferença. Concluíram que este resultado pode considerar uma melhora significativa na interação interfacial entre a matriz polimérica e a fibra, devido ao efeito positivo do tratamento da fibra.

Calculando ΔM é possível inferir sobre a densidade de reticulação, Tabela 3. Todas as amostras apresentaram em média um valor de ΔM de 9,31 enquanto a variação de 5,0 phr da amostra TJF foi capaz de aumentar o valor da diferença entre os torques para 13,67, aproximadamente 47% maior em relação ao padrão. Logo a amostra TJF apresenta maior densidade de reticulação, que possivelmente resultará em melhores propriedades de resistência mecânica. De acordo com ROY *et*

al. [73] este resultado pode ser explicado considerando a excepcional melhora na interação interfacial entre a matriz NR e a fibra após o tratamento combinado de silano.

Tabela 3 – Valores de ΔM obtidos para as amostras.

AMOSTRA	P	GF (phr)		BF (phr)		PAF (phr)		JF (phr)		TJF (phr)	
	-	2,0	5,0	2,0	5,0	2,0	5,0	2,0	5,0	2,0	5,0
$\Delta M = M_H - M_L$ (dN m)	8,91	9,08	9,36	9,01	9,27	9,17	9,71	9,27	9,30	9,58	13,6

Os valores para t_{s2} e t_{90} , que representam o índice de segurança da reação de vulcanização e 90 % da taxa de vulcanização, respectivamente estão apresentados na Figura 21. É possível observar que as composições apresentaram valores de t_{s2} , em média, similares entre si, incluindo a amostra padrão. Os valores de t_{s2} da composição JF apresentaram valores inferiores, aproximadamente 15%, que foram recuperados na composição TJF.

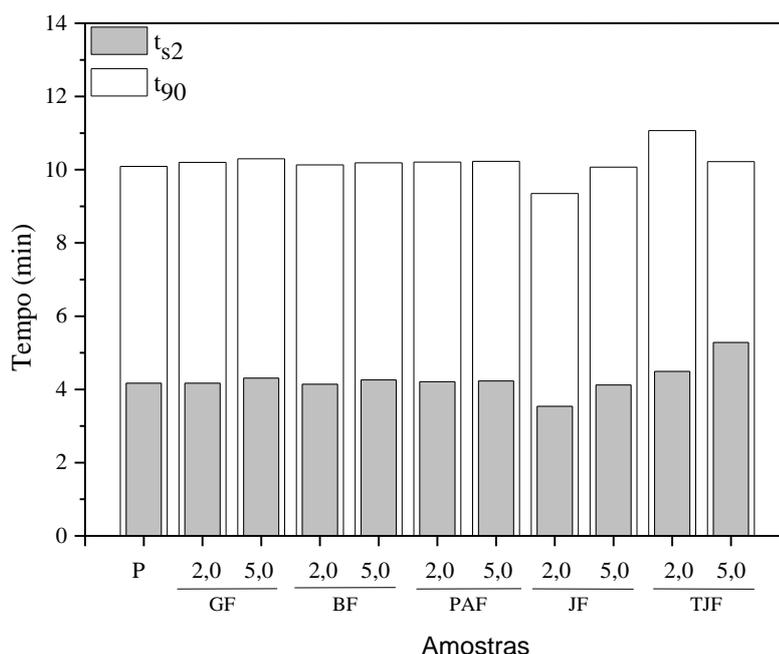


Figura 21 – Propriedades reométricas das composições: t_{s2} , t_{90} .

Os valores de t_{90} acompanharam com os valores obtidos no t_{s2} . Segundo MENTE *et al.* [59], a formação de compósitos por meio da adição de componentes fibrosos à matriz polimérica pode provocar redução nos valores de tempo de cura, pois a presença da fibra aumenta a taxa de velocidade da reação e, conseqüentemente, reduz os tempos. Ademais, ressaltam que o tratamento químico das fibras pode reverter a taxa de reação, devido à hidrofiliçidade das fibras, ou seja, pela redução da

quantidade de água presente na composição das fibras. Outra forma indicada para reverter a taxa de cura seria o uso de agentes de acoplamento para melhorar a incorporação da carga-matriz, provavelmente o que ocorre com as composições de TJF em comparação com as composições JF, comprovando a eficiência do sistema de tratamento químico proposta para a fibra de juta.

5.3 Avaliação das composições – Desempenho das propriedades mecânicas

Os valores de módulo a 300 %, resistência à tração e alongamento na ruptura das amostras estão apresentadas na Figura 22. Analisando individualmente cada grupo de fibra, é possível observar que em todas as composições o módulo à 300 % aumentou proporcionalmente ao aumento da variação da fibra. Em comparação com a amostra padrão, todas as composições apresentaram valores de módulo à 300 % levemente acima do padrão, visto que a presença de fibras curtas reduz a elasticidade dos compósitos. Quando maior for a adição da quantidade de fibras, mais restrição na mobilidade é experimentada pelas cadeias de borracha e, como resultado, os compósitos de borracha natural tornam-se mais duros e rígidos. CORREIA *et al.* [166] também obtiveram valores similares de módulo a 300% com adição de fibras e concluíram que o uso de fibras naturais ou sintéticas podem levar a um aumento no módulo de acordo com o nível de interações entre a superfície da fibra e a matriz, já que este é uma propriedade diretamente relacionado com o módulo plástico, e obtido durante o processamento da borracha e seus aditivos.

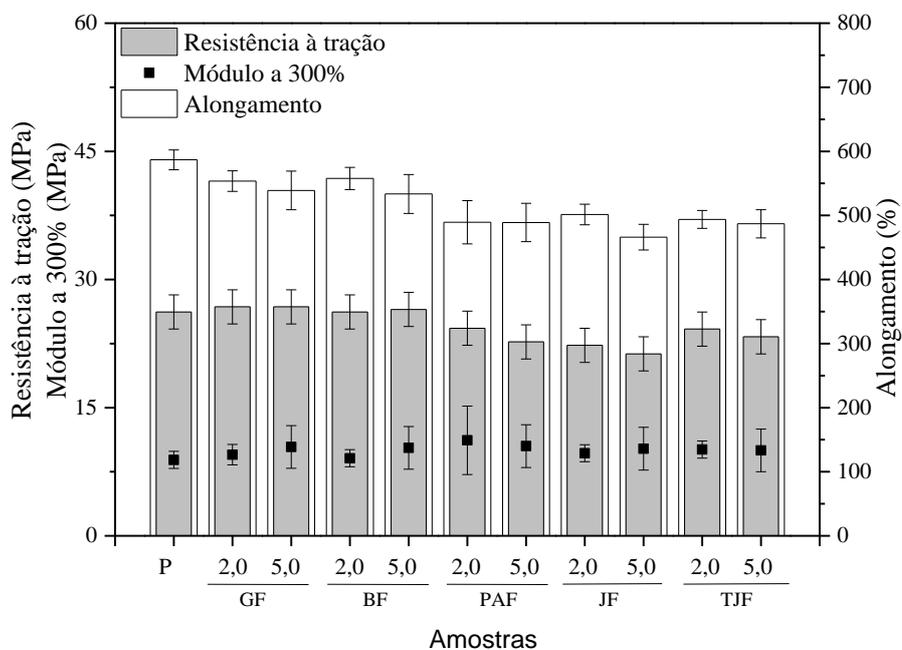


Figura 22 – Propriedades mecânicas: resistência à tração das composições.

Em relação à resistência à tração, as composições da amostra GF e BF apresentaram, em média, valores similares entre si e também em relação ao padrão. Embora essas composições não tenham melhorado à resistência à tração, devido a baixa compatibilidade com a matriz polimérica, o fato do tamanho médio das partículas das GF e BF serem menores, e estarem em pequena quantidade, pode justificar a manutenção das propriedades, ou de não serem inferiores ao padrão. No trabalho de PAREEK *et al.* [66] as fibras de basalto e vidro também foram comparadas e, em suas conclusões, também descrevem semelhança na resistência às tensões aplicadas.

As composições das amostras PAF, JF e JTF, apresentaram decaimentos à resistência à tração nas composições contendo 5,0 phr de fibra, em relação à suas respectivas composições anteriores, e ainda todas inferiores ao padrão, decorrido provavelmente pela orientação da fibra. FARD *et al.* [167] compararam algumas fibras, dentre elas a fibra de vidro e da poliamida, e também identificaram um decaimento da resistência à ruptura após a adição de fibras de carbono à matriz polimérica. Nesta comparação concluíram que a densidade do carbono é menor do que o vidro, e na mesma proporção de peso, haverá maior volume de fibra de carbono, e sua orientação aleatória pode ter enfraquecido o efeito sobre a matriz, diminuindo o comportamento plástico e ocasionando uma ruptura antecipada.

O mesmo comportamento foi observado nos estudos de CORREIA *et al.* [84, 166] e ROY *et al.* [73] referente à JF. Os autores relacionaram a redução de resistência à ruptura devido à pobre interação da carga com a matriz polimérica, e a dificuldade de estabelecer uma rede robusta suficiente para suportar o aumento da carga exercida. Shi [157] em seu estudo apresenta uma tabela para comparar as propriedades destas fibras e justificar as baixas propriedades das fibras naturais. Novamente o tratamento aplicado à composição TJF se mostrou eficaz, visto que a resistência à ruptura aumentou nestas variações. Este fenômeno também é descrito pelos autores citados.

Ainda analisando a Figura 22, em todas as composições, o alongamento na ruptura foi coerente com os valores encontrados para a tensão de ruptura. Esta característica pode indicar que a capacidade de deformação diminui, quanto maior for a plasticidade da amostra. Em comparação com a amostra padrão, nenhuma composição apresentou valor de alongamento próximo ou superior, sugerindo que a incorporação de fibras na matriz polimérica provoca uma maior deformação plástica, corroborando com os resultados de M_H obtidos no ensaio de reometria.

A Figura 23 apresenta os resultados de dureza e resistência ao rasgamento. Analisando de forma geral, é possível observar que a propriedade de dureza teve comportamento semelhante entre as composições, mesmo com o aumento de quantidade de fibra, corroborando com os resultados de M_H apresentado na Figura 20. Essa mesma comparação pode ser utilizada para a amostra padrão, com exceção da variação de 5,0 phr de TJF, que apresentou aumento de aproximadamente 24% em relação ao padrão. KAMAL e ISMAIL [168] avaliaram a PAF, e RATHINASAMY *et al.* [165] estudaram a GF em composições de NR, aonde também observaram comportamento semelhante.

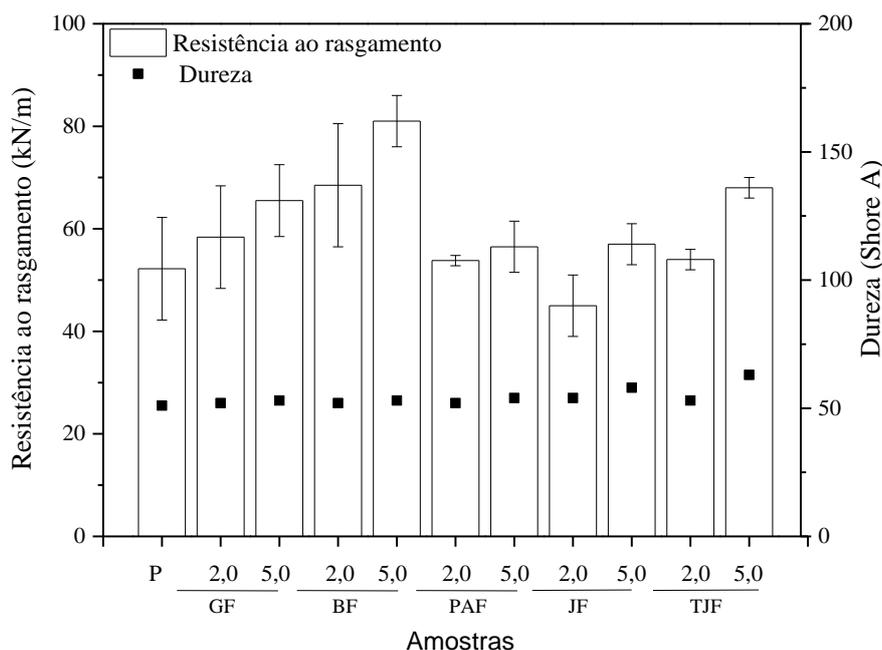


Figura 23 – Propriedades mecânicas: dureza e resistência ao rasgamento.

Quanto à resistência ao rasgamento, as composições das amostras de GF e BF apresentaram comportamento similar, com o aumento da capacidade de resistência à medida que a quantidade de fibra aumentou. A resistência também foi mais elevada em relação ao padrão, principalmente nas amostras com 5,0 phr de fibra, sendo 27% para GF e 55% para BF, possivelmente influenciado pela dureza da própria fibra. A fibra sintética PAF apresentou melhor resistência em relação às fibras naturais, corroborando com os resultados anteriores, e confirmando que possuem melhor afinidade com a matriz polimérica. Novamente é observado a eficácia do tratamento químico visto que a composição TJF apresentou maiores valores de resistência em relação à JF, e até mesmo em relação ao padrão.

Em geral, quando comparado à amostra padrão, todas as variações de 5,0 phr apresentaram aumento expressivo de resistência ao rasgamento. No estudo realizado por RATHINASAMY, *et al.* [165] também observaram um aumento na resistência ao rasgamento, principalmente com o aumento de quantidade da fibra de 10 phr para 30 phr.

A abordagem mecânica da fratura também foi utilizada para avaliar a resistência de união entre a borracha e um metal, através do ensaio de Peel-test, igualmente conhecido por ensaio de resistência ao descolamento. Na Figura 24, é possível observar que os valores de resistência aplicados para as variações de 5,0 phr de GF, BF e PAF são superiores à amostra padrão, comprovando que a incorporação da fibra auxiliou na manutenção da resistência ao descolamento. A composição JF apresentou resultado inferior ao padrão, possivelmente prejudicada pela baixa interação das

moléculas. Novamente, o tratamento da fibra devolveu a resistência necessária à matriz polimérica, permitindo que a composição de TJJ também seja superior ao padrão.

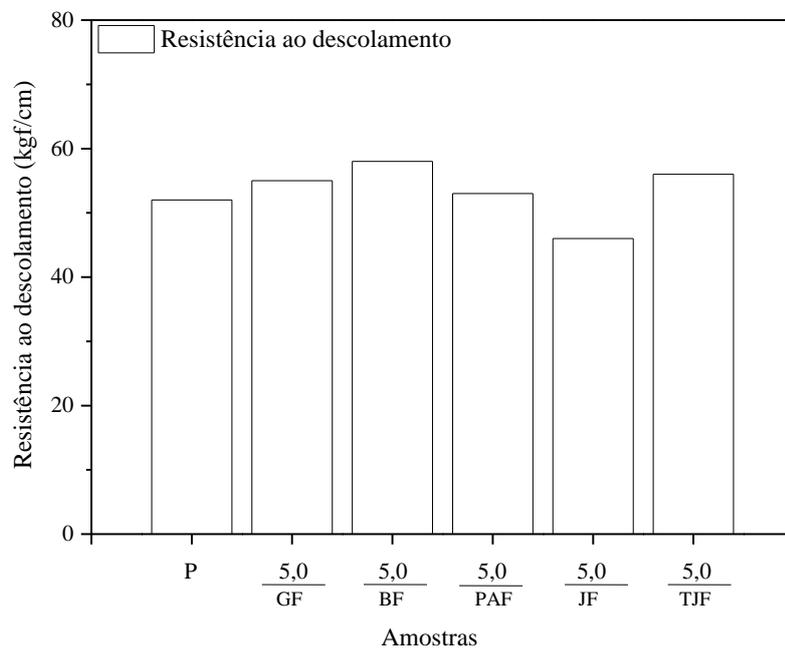


Figura 24 – Propriedades mecânicas: resistência ao descolamento.

A Figura 25 apresenta imagens dos corpos-de-prova do ensaio de descolamento, após o tensionamento ocorrer. Cada corpo de prova possui largura de 25,4 cm. É possível observar que o descolamento ocorreu de forma adesiva em todas as composições, incluindo o padrão. Ou seja, em todas as composições, a resistência de adesão entre a borracha e o metal foi alta o suficiente para provocar o descascamento interlaminar da borracha, sem ocorrer descolamento com o metal. Este resultado também indica que a incorporação da fibra não prejudicou o processo de adesão borracha-metal.

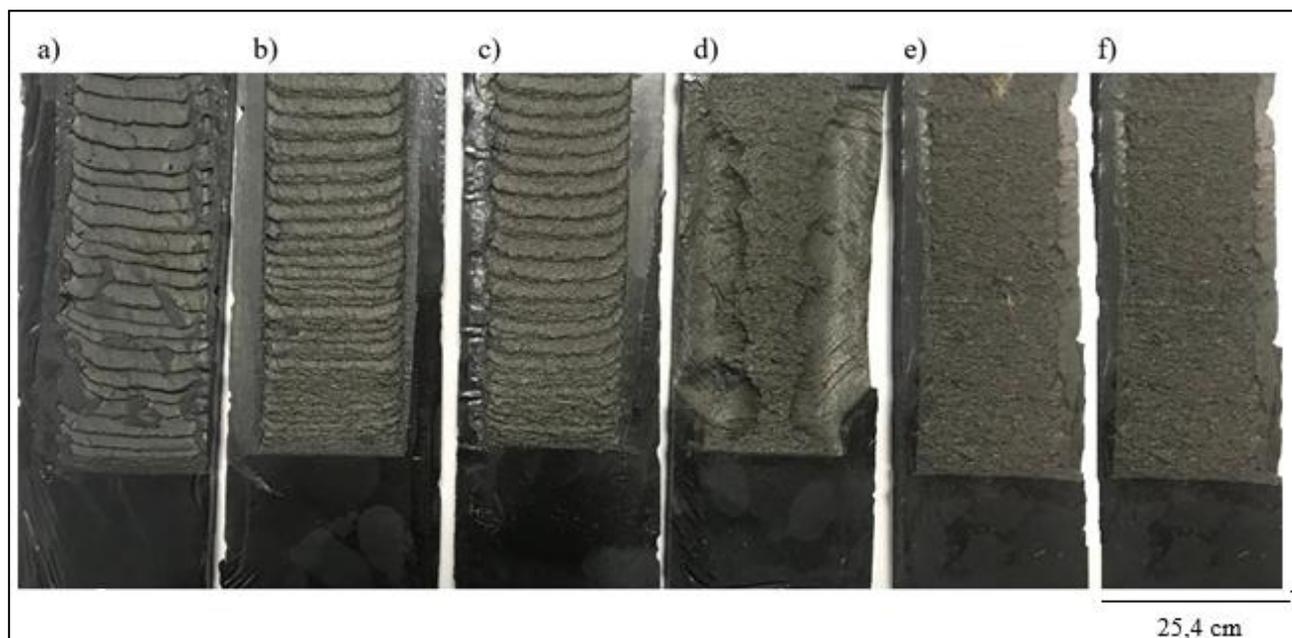


Figura 25 – Imagem da superfície dos corpos-de-prova após ensaio de descolamento adesivo das amostras: a) P, b) GF, c) BF, d) PAF, e) JF, f) TJF.

Dado os resultados apresentados nas avaliações anteriores, é possível concluir que, em geral, a variação contendo 5,0 phr é o que apresenta os resultados mais satisfatórios, se comparar à variação de 2,0 phr. Desta forma, as propriedades de desgaste por abrasão foram avaliadas apenas nas amostras com a composição de 5,0 phr, respectivamente para cada fibra.

5.4 Avaliação das composições – Desempenho das propriedades Tribológicas

No ensaio de resistência ao desgaste abrasivo a dois corpos, o efeito do desalinhamento e a baixa dispersão das fibras na matriz polimérica, visivelmente provocam um aumento do desgaste por abrasão das composições. As amostras GF, BF, PAF e JF apresentaram menor resistência ao cisalhamento, e por consequência maior desgaste, quando comparado com a amostra padrão, apresentado na Figura 26. Novamente, a amostra TJF apresentou uma melhora considerável na resistência se comparado com as demais, inclusive com o padrão, com perda de massa aproximadamente 10% inferior. KUMAR e RAJESH também observaram efeito semelhante em sua pesquisa e comentaram que uma baixa resistência ao desgaste é observada devido à falha da interface matriz-reforço provocando falhas por fadiga, ou devido a regiões com concentração de fibras desalinhadas.

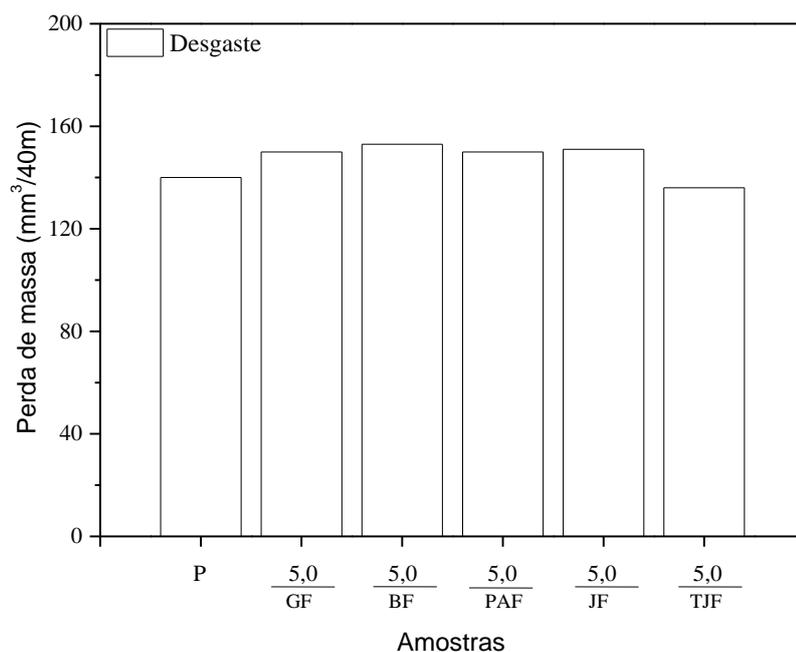


Figura 26 – Propriedades tribológicas: desgaste abrasivo a dois corpos.

O resultado do ensaio de desgaste abrasivo a três corpos corroborou com todos os demais ensaios realizados. De forma mais expressiva, foi possível observar que as amostras GF, BF, PAF e JF apresentaram maior perda de massa em relação ao padrão. Entre este grupo, a amostra BF foi a que apresentou maior desgaste, aproximadamente 83% de perda de massa, possivelmente devido à baixa dispersão da fibra na matriz polimérica. Ainda neste grupo, a amostra PAF teve o resultado mais próximo ao padrão, corroborando os resultados anteriores como resistência à tração e ao rasgamento.

Neste ensaio, a amostra TJF mais uma vez apresentou resultados satisfatórios frente a sua amostra sem tratamento, JF, e frente à amostra padrão. A perda de massa foi 82% inferior em relação à amostra contendo fibra natural, e 72% em relação ao padrão, comprovando a eficácia do tratamento químico submetido à fibra de juta.

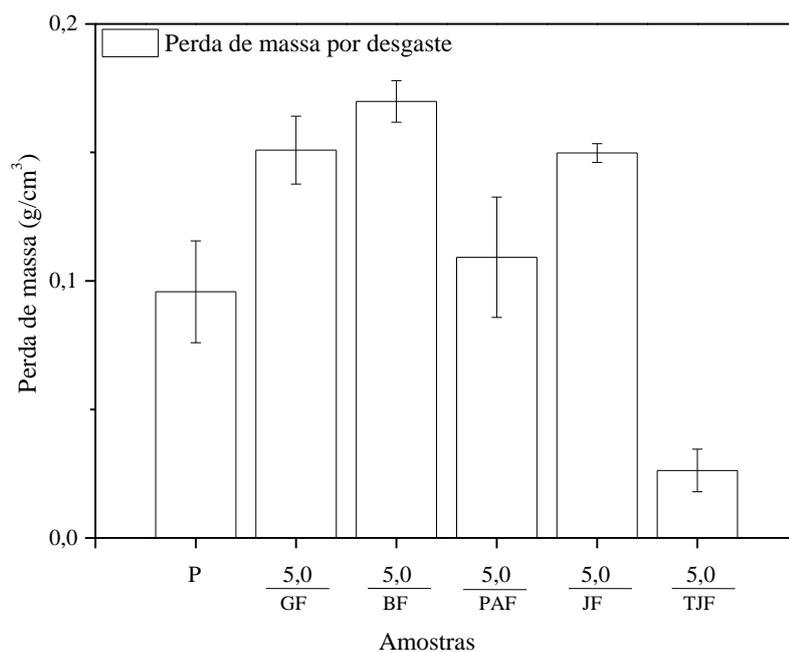


Figura 27 – Propriedades tribológicas: desgaste abrasivo a três corpos.

Após os ensaios tribológicos terem sido realizados, as superfícies dos corpos-de-prova foram avaliadas aplicando técnicas de perfilometria. O perfil de rugosidade de cada amostra, foi traçado e está esquematizado na Figura 28. Também foram obtidas imagens em 3D de cada perfil, apresentadas na Figura 29. As imagens evidenciam a textura superficial destes sistemas devido ao desgaste por atrito gerado em contato com o meio úmido (água + areia) adotado no ensaio de desgaste a três-corpos, simulando a passagem de uma solução de minérios. Nas Figuras 28 e 29, é possível observar que as variações de amplitude entre o plano médio de superfície e os picos ou vales formados, são reduzidas com o uso de fibras, mas nitidamente é possível verificar que a agressividade do efeito de desgaste é minimizada na amostra TJF.

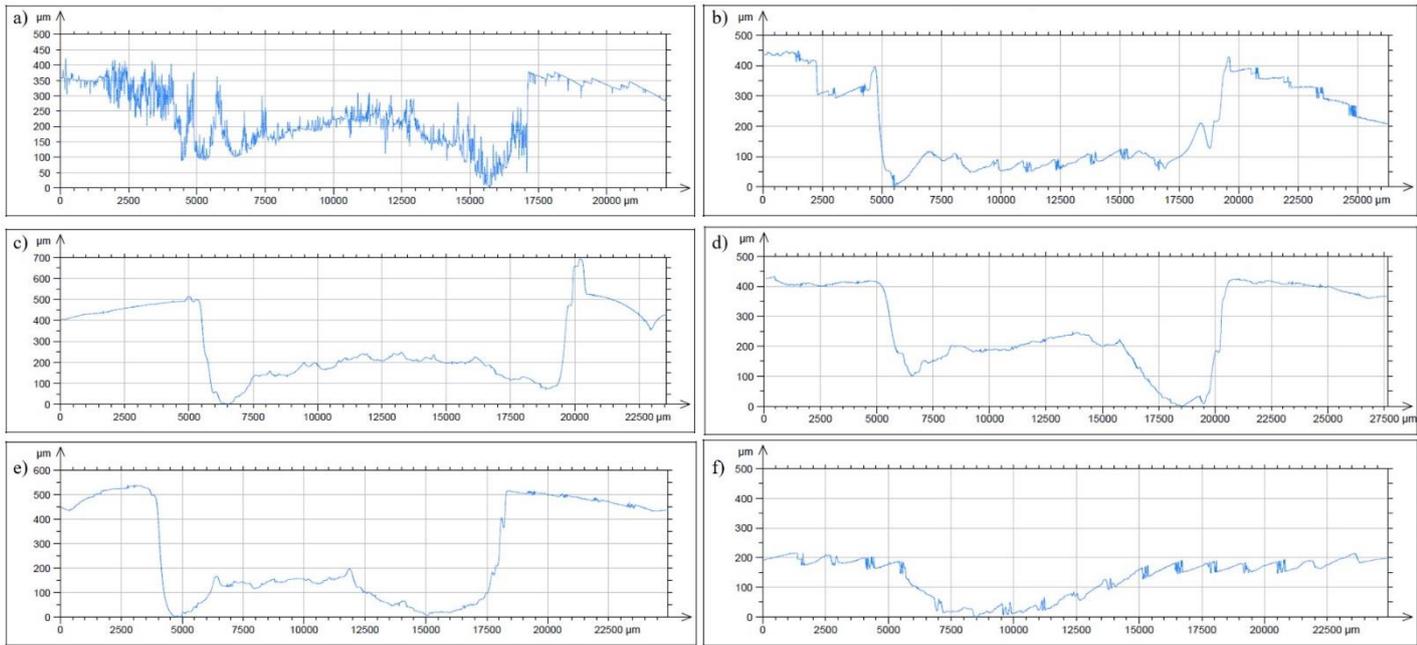


Figura 28 – Propriedades tribológicas: Perfil de desgaste das composições: a) P, b) GF, c) BF, d) PAF, e) JF e f) TJF.

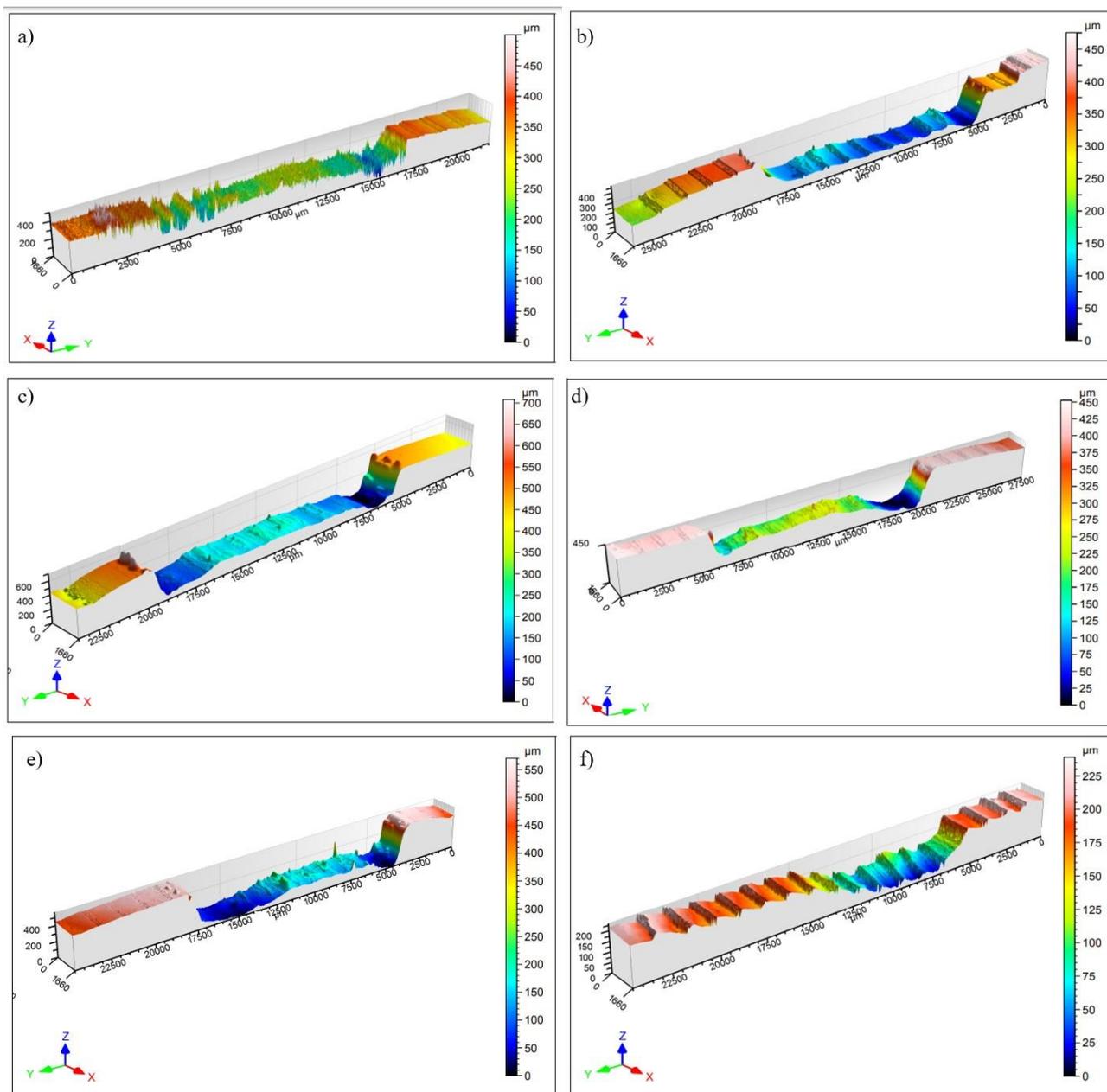


Figura 29 – Imagens 3D do perfil de desgaste das composições: a) P, b) GF, c) BF, d) PAF, e) JF e f) TJF.

Os dados extraídos destas avaliações são mostrados na Figura 30, sendo que os valores de S_v representam a diferença entre o plano médio da superfície e o respectivo vale mais profundo, e os valores de S_a quantificam a rugosidade apresentada e decorrente do desgaste gerado de cada amostra. Corroborando com o ensaio de desgaste abrasivo a três-corpos, e ainda com os demais ensaios mecânicos, foi possível observar que as amostras GF, BF, PAF e JF apresentaram maiores valores de S_v e S_a em relação ao padrão, ou seja, vales mais profundos e com maior rugosidade.

Isso significa que o perfil de desgaste destas amostras é mais agressivo e, logo, o uso destas fibras não contribuiu na resistência do compósito formado. Entre este grupo de fibras, a amostra GF

apresentou vales menos profundos, enquanto que a amostra PAF apresentou menor rugosidade. Este resultado reforça a hipótese de a matriz polimérica ter maior afinidade com PAF, em relação a GF, BF e a JF. Certamente se o mesmo tratamento químico da fibra de juta fosse aplicado à fibra de poliamida, os resultados desta seriam mais expressivos e melhores em relação ao padrão.

Reiterando os resultados anteriores, a amostra TJF apresentou resultados satisfatórios frente a amostra sem tratamento, JF, e frente à amostra padrão. Em relação à S_v , a amostra TJF apresentou vales 53% menores em relação à amostra JF e 60,7 % em relação ao padrão, ou seja, o perfil de desgaste foi menos agressivo. Em relação à S_a , a amostra TJF apresentou uma rugosidade 72,2 % inferior à amostra JF e 35,4 % inferior ao padrão, ou seja, a amostra praticamente não sofreu desgaste. Em outras palavras, o compósito formado com TJF contribuiu para a resistência mecânica e tribológica.

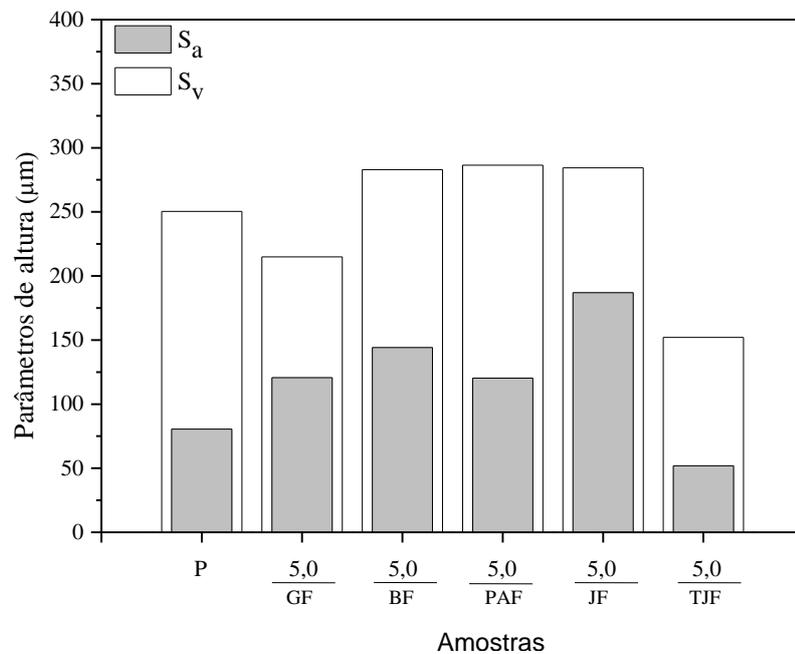


Figura 30 – Propriedades tribológicas: desgaste das composições.

6. Conclusão

Com o propósito de desenvolver compósitos de borracha para revestir dutos de transporte de mineração, com a garantia de maior resistência mecânica e maior resistência a processos de desgaste físicos, foram preparadas formulações de borracha natural com a adição de fibras. O objetivo foi avaliar a dispersão e a compatibilidade dessas fibras à matriz polimérica, e a interferências dessas matérias-primas na força necessária para romper a adesão entre a borracha e o metal, além de estudar sobre a capacidade de resistência mecânica e tribológica dos compósitos formados perante a passagem de minérios com um determinado gradiente de fluxo.

A utilização de pequenas proporções de fibra, como 0,5 phr, atuaram como cargas inertes, pois não apresentaram alterações significativas nas propriedades, não sendo capazes de atingir os objetivos. Comparativamente ao padrão, na avaliação das propriedades com composições de 2,0 phr e 5,0 phr de cada fibra, foi observado baixa afinidade entre as composições GF, BF e PAF frente à matriz, pouco interferindo nos resultados, e em alguns casos, declinando, principalmente nos resultados de desgaste. As amostras contendo a composição JF, nas mesmas proporções, também apresentaram comportamento similar.

Nas composições que receberam a fibra submetida à um tratamento químico com organosilanos, a afinidade com a matriz polimérica foi estabelecida, e as propriedades mecânicas e resistência às tensões da fibra de juta foram recuperadas. As composições contendo fibra de juta tratada (TJF), apresentaram maiores valores de torque máximo, que refletiram nas propriedades mecânicas de dureza, resistência à tração, e resistência ao rasgamento. A composição contendo 5,0 phr foi a que mais apresentou capacidade de resistência ao descolamento.

Além de contribuir com os fenômenos de resistência ao desgaste e deformação segundo os conceitos dos estudos tribológicos, o resultado dos ensaios de resistência ao desgaste abrasivo a três corpos confirmou e consolidou o potencial da fibra de juta tratada de interagir com a matriz polimérica formando um compósito capaz de promover as características de reforço e resistência com menor desgaste.

Se estima, portanto, que a fibra de juta tratada possa ser introduzida em composto elastoméricos vulcanizados com enxofre, e ser considerado uma carga de reforço, contribuindo para aumentar a resistência mecânica e de desgaste, sem alterar as demais propriedades necessárias para atender os critérios de desempenho de materiais utilizados em revestimentos de tubulações. Ademais, o uso de matérias-primas provenientes de fontes naturais, contribui para o desenvolvimento socioeconômico e afirma compromissos com a sustentabilidade.

Referências

1. GIRIJAPPA, Y., et al. Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly. Composites: A Comprehensive Review. 6, 1-14. 2019.
2. SARKAR, P., BHOWMICK, A. K. Sustainable rubbers and rubber additives. Journal Applied Polymer Science. 45701, 1-33. 2018.
3. HONG, M. Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability. Green Chemistry. 19, 3691-3706. 2017.
4. TAKINO, H., IWAMA, S., YAMADA, Y., KOHYIYA, S. Effect of processing additives on carbon black dispersion and grip property of high-performance tire tread compound. Rubber Chemistry and Technology. 70, 15 - 24. 1996.
5. KOHLS, J.D., BEAUCAGE, G. Rational design of reinforced rubber. Solid State & Materials Science. 6, 183-194. 2002.
6. ROY, K., DEDNATH, S. C., POTIYARAJ, P. A critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites. Journal of Elastomers & Plastics. 52, 1-27. 2019.
7. ANSARIFAR, E. A. Using a sulfur-bearing silane to improve rubber formulations for potential use in industrial rubber articles. Journal of Adhesion Science and Technology. 27, 371-374. 2013.
8. ALUMA, T., KHUDER, H., YAHYA, Y., AYOB, A. Numerical investigation of hybrid of e-glass and basalt fiber reinforced epoxy tube pressurized internally. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 638, 1-12. 2019.
9. HEMANTH, S., SURESHA, B. Effects of fibers and fillers on mechanical properties of thermoplastic composites. Indian Journal of Advances in Chemical Science. 2, 28-35. 2014.
10. MEISSNER, R., W. M., Use of short fibers as a filler in rubber compounds. AUTEX Research Journal. 13, 40-43. 2013.
11. JEEVI, G., KADER, M. A. Review on adhesive joints and their application in hybrid composite structures. Journal of Adhesion Science and Technology. 33, 1497-1520. 2019.
12. REZAEIAN I., Z.P., REZAEIAN A. Rubber Adhesion to Different Substrates and Its Importance in Industrial Applications: A Review. Journal of Adhesion Science and Technology. 26, 721-744. 2012.
13. HASHEMI, J., SADOOGHI, A., RAHMANI, K., NOKBEHROSTA, S. Experimental determining the mechanical and stiffness properties of natural rubber FRT triangle elastic joint composite reinforcement by glass fibers and micro/nano particles. Polymer Testing. 85, 1-13. 2020.
14. MEGAHED, A.A., AGWA, M. A., MEGAHED, M., Improvement of hardness and wear resistance of glass fiber-reinforced epoxy composites by the incorporation of silica/carbon hybrid nanofillers. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 14, 1-9. 2017.
15. ZHAI, W., et al. Recent Progress on Wear-Resistant Materials: Designs, Properties, and Applications. Advanced Science. 8, 1-29. 2021.
16. REZAEIAN, P., LOGHMANI, S. Formulation and Curing Characteristics of EPDM/NR and EPDM/SBR Polyblends Used in Metallic Surfaces Rubber Lining. Journal of Applied Polymer Science. 113, 849-854. 2009.
17. KROTOVA, A., KASPEROVICH, V., SHASHOK, S., STOYANOV, V. Adhesive Properties of Rubbers with Promoters Based on Modified Silica Filler. Polymer Science. 11, 128-133. 2018.
18. SALIBA, A., MANSUR, A., SANTOS, B, MANSUR, H. Fusion-bonded epoxy composite coatings on chemically functionalized API steel surfaces for potential deep-water petroleum exploration. Applied Adhesion Science. 3, 1-22. 2015.
19. XIAO, K., BAI, H., XUE, X., WU, Y. Damping Characteristics of Metal Rubber in the Pipeline Coating System. Shock and Vibration, 2018, 1-12. 2018.

20. KANNOJIYA, V., KUMAR, S., KANWAR, M., MOHAPATRA, K. Simulation of Erosion Wear in Slurry Pipe Line Using CFD. *Applied Mechanics and Materials*. 852, 459-465. 2016.
21. LI, Y., et al. Relationship between wear formation and large-particle motion in a pipe bend. *Royal Society Open Science*. 6, 3-15. 2019.
22. LEBLANC, J. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*. 27, 627-687. 2002.
23. RIBA, J., MANSILLA, A., CANALS, T., CANTERO, R. Composition determination of rubber blends by applying differential scanning calorimetry and SPA-PLS treatment. *Materials Research*. 22, 1-8. 2019.
24. BRAUM, V.M. Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada, in Programa de Pós-Graduação em Química. 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. 1-109.
25. CORAN, Y. Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements *Journal of Applied Polymer Science*. 87, 24-30. 2002.
26. GHOSH, K., PATKAR, P., CARUTHERS, M., VENKATASUBRAMANIAN, V. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model. *Rubber Chemistry and Technology*. 76, 592-693. 2003.
27. JOSEPH, G., MADHUSOOSANAN, N., ALEX, R. Current status of sulphur vulcanization and desvulcanization chemistry: process of vulcanization. *Rubber Science*. 28, 82-121. 2015.
28. HEIDEMAN, N., et al. Effect of metal oxides as activator for sulphur vulcanisation in various rubbers. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*; 58, 30-42. 2005.
29. HEIDEMAN, G. Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds. 2004, University of Twente, Enschede: Netherlands. 1-197.
30. GRISON, E. Borracha e seus aditivos. 2010, Porto Alegre: Letra e Vida. 1-206.
31. DASGUPTA, A., et al. Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. *Polymer Testing*. 28, 251-163. 2009.
32. FERNANDES, S., A. M. F., FURTADO, G. Rice husk ash as filler in tread compounds to improve rolling resistance. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 27, 55-61. 2017.
33. GALEMBECK, F. Materials from renewable resources: new properties and functions. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 91, 1-15. 2019.
34. CALLISTER, W.D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. 5 ed. 2002, São Paulo: LTC. 589.
35. CANEVAROLO, S.V. *Ciência dos Polímeros*. 2 ed. 2006, São Paulo: Artliber. 282.
36. KAEWSAKUL, S., DIERKES, K., NOORDERMEER, M. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 85, 277-294. 2012.
37. MOOIBROEK, H.C. Alternative sources of natural rubber *Microbiol Biotechnol*. 53,355-365. 2000.
38. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). 2013.
39. SASIDHARAN, K. Natural rubber latex filler masterbatch by soap sensitised coagulation preparation, processing and evaluation, in Department of Polymer Science and Rubber Technology. 2014, Cochin University of Science and Technology. 1-123.
40. BEILEN, B., POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. *Trends in Biotechnology*. 25, 523-529. 2007.
41. LHAMO, M. Effect of protein addition on properties of Guayule natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 90, 387-404. 2017.
42. SARKAWI, D., W. K., NOORDERMEER, M. Reinforcement of natural rubber by precipitated silica: the influence of processing temperature. *Rubber Chemistry and Technology*. 87, 103-119. 2014.
43. ROCHA, L., V. M. H., PIOREZAN, N. J. *Tecnologia dos elastômeros*. 2 ed. 2000, São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros. 1-348.

44. RIPPEL, M., BRAGANÇA, C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*. 32, 818-826. 2009.
45. ROLERE, D., SAINTE-BEUVE, J., BONFILS, F. Effect of mastication on the structure of microgel present in natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 90, 445-454. 2017.
46. SAVETLANA, S., Z. I., SAPUTRA, A. The effect of carbon black loading and structure on tensile property of natural rubber composite. *Materials Science and Engineering*. 223, 1-9. 2017.
47. WOOTHIKANOKKHAN, R. Distribution of Carbon Black in Natural Rubber/Acrylic Rubber Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 102, 248–256. 2006.
48. HARIWONGSANUPAB, M. Development of green natural rubber composites : Effect of nitrile rubber, fiber surface treatment and carbon black on properties of pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites. 2017, Université de Haute Alsace - Mulhouse; : Mahidol University (Bangkok, Thaïlande). 1-228.
49. LONG, N., M. A., VALBERG, A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*. 181, 271 - 286. 2013.
50. GÖRITZ, R., FRÖHLICH, J., MAIER, P. Surface structure of carbon black and reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*. 72, 929-945. 1998.
51. DARMSTADT, H., et al. Surface activity and chemistry of thermal carbon blacks. *Rubber Chemistry and Technology*. 73, 293-309. 1999.
52. OMMÈS, T., PILVIN, P., GROHENS, Y., GILLET, S. Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modeling. *Composites: Part A*. 39, 1141–1149. 2008.
53. WANG, M. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*. 71, 520-589. 1997.
54. ROY, K., et al. Effect of Various Surface Treatments on the Performance of Jute Fibers Filled Natural Rubber (NR) Composites. *Polymers*. 12, 1-15. 2020.
55. SOVITC, N., et al. A review of environmentally friendly rubber production using different vegetable oils. *Polym Eng Sci*, 2020. p. 1-21.
56. JOHN, J., VARUGHESE, T., THOMAS, S. Green composites from natural fibers and natural rubber: Effect of fiber ratio on mechanical and swelling characteristics. *Journal of Natural Fibers*. 5, 47-60. 2008.
57. SHUBHRA, Q.T.H. Long and short glass fibre reinforced natural rubber composites. 9, 247-289. 2014.
58. WATTEGEDARA, B. Optimization of process parameters on friction stir welding of nylon 6 polymer plate. *Annual Sessions of IES*. 731-737. 2018
59. MENTE, M., TE. HLANGOTHI, P. Natural rubber and reclaimed rubber composites – A systematic review. *Polymer Sciences*. 2, 1-19. 2017.
60. ASIM, M., et al. Processing of hybrid polymer composites - a review. *Hybrid Polymer Composite Materials: Processing*. 1-22. 2017.
61. MOHAMMAD, M., et al. Natural lightweight hybrid composites for aircraft structural applications. *Sustainable Composites for Aerospace Applications*. 8, 155-170. 2018.
62. CHINNASAMY, V. Characterization on thermal properties of glass fiber and kevlar fiber with modified epoxy hybrid composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 9, 3158–3167. 2020.
63. LOU, F. The combination of glass dust and glass fiber as fluxing agents for ceramifiable silicone rubber composites. *The Royal Society of Chemistry*. 7, 38805-38811. 2017.
64. ZEGAOU, A. High-performance polymer composites with enhanced mechanical and thermal properties from cyanate ester/benzoxazine resin and short Kevlar/glass hybrid fibers. *High Performance Polymers*. 31, 1-14. 2018.
65. YAO, Y., et al. Modification of Polyacrylonitrile Fibers by Coupling to Thiosemicarbazones. *materials*. 12, 1-18. 2019.

66. PAREEK, K.P.S. Basalt Fiber and Its Composites: An Overview, in Proceedings of National Conference on Advances in Structural Technologies (CoAST-2019), R. Gate, Editor. 2019. 53-62.
67. ATMAKURI, A., et al. Review of Hybrid Fiber Based Composites with Nano Particles—Material Properties and Applications. *Polymer*. 12, 1-30. 2020.
68. GIRIJAPPA, Y., et al. Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly. *Composites: A Comprehensive Review*. 6, 1-14. 2019.
69. ROY, A., et al. Recent advances of natural fibers based green rubber composites: Properties, current status, and future perspectives. *Applied Polymer*, 2021. p.1-17.
70. MANIKANDAN, V, JAPPES, J.T.W., KUMAR, S.M.M, AMUTHAKKANNAN, Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites. *Composites: Part B*, 2012. p. 212-218.
71. DATTA, J., Preparation, morphology and properties of natural rubber composites filled with untreated short jute fibre. *Polym. Bull.*, 2016.
72. CORREIA, C.A. Cellulose Nanocrystals and Jute Fiber-reinforced Natural Rubber Composites: Cure Characteristics and Mechanical Properties. *Materials Research*, 2019.
73. ROY, K., et al. Effect of various surface treatments on the performance of jute fibers filled natural rubber (NR) composites. *Polymer*. 138, 1-15. 2020.
74. ZHOU, F., CHENG, G., JIANG, B. Effect of silane treatment on microstructure of sisal fiber. *Applied Surface Science*. 292, 806-812. 2014.
75. ZENG, Z., et al. Effect of Bis(3-triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide on the crosslink structure, interfacial adhesion, and mechanical properties of natural rubber/cotton fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 111, 437-443. 2009.
76. MASŁOWSKI, M., MIEDZIANOWSKA, J., STRZELEC, K. Natural rubber composites filled with cereals straw modified with acetic and maleic anhydride: preparation and properties. *Journal of Polymers and the Environment*. 26, 4141–4157. 2018.
77. XIE, Y., Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites: Part A*. 41, 806-819. 2010.
78. DEÁK, T., et al. Enhancement of interfacial properties of basalt fiber reinforced nylon 6 matrix composites with silane coupling agents. *Express Polymer Letters*. 4, 590-598. 2010.
79. SHAIKH, P., G. J., SIDHU S. Tribological characterisation and morphological study of epoxy composites filled with WS2 under dry sliding. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 2, 462-465. 2013.
80. GILL, S., SIDHU, S. Dry sliding wear behavior of epoxy based composites filled with WS2 and B4C. *International Journal of Material Sciences and Technology*. 1, 21-32. 2016.
81. TAPASZTÓ, O., et al. Highly wear-resistant and low-friction Si₃N₄ composites by addition of graphene nanoplatelets approaching the 2D limit. *Scientific reports*. 7, 1-8. 2017.
82. SALIM, A, HASSAN, A., ISMAIL, H. A review on hybrid fillers in rubber composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 57, 523-539. 2018.
83. AKIBA, M., HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Polymer Science*. 22, 475-521. 1997.
84. CORAN, A.Y. Vulcanization. *The Science and Technology of Rubber.*, ed. Ed. 2005, Burlington. 321-366.
85. LI, S., et al. Vulcanization characteristics of natural rubber coagulated by microorganisms. *Rubber Chemistry and Technology*. 6, 64-78. 2018.
86. MAGHAMI, S., DIERKES, K., NOORDERMEER, M. Functionalized SBRs in silica-reinforced tire compounds: evidence for interactions between silica filler and zinc oxide. *Rubber Chemistry and Technology*. 89, 559-572. 2016.
87. AHSAN, Q., NOHAMAD, N., SOH, T.C. Effects of accelerators on the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering (IJAME)*. 12, 2954-2966. 2015.

88. BOONKERD, K., DEEPRASERTKUL, C., BOONSOMWONG, K. Effect of sulfur to accelerator ratio on crosslink structure, reversion, and strength natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. 89, 450-464. 2016.
89. ACHARY, P.S., GOURI, C., RAMASWAMY, R. Reactive Bonding of Natural Rubber to Metal by a Nitrile Phenolic Adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*. 81, 2597–2608. 2001.
90. KOLLÁR, E., MISHRA, R., ASIM, T. Particle size effects on optimal sizing and lifetime of pipelines transporting multi-sized solid-liquid mixtures, in 2nd International Through-life Engineering Services Confere, ELSEVIER, Editor. 2013. 317 – 322.
91. VLASAK, P., CHARA, Z. Effect of particle size distribution and concentration on flow behavior of dense slurries. *Particulate Science and Technology*. 52, 53-65. 2011.
92. BANEÁ, M., SILVA, M., CAMPILHO, R., SATO, S. Smart Adhesive Joints: An Overview of Recent Developments. *The Journal of Adhesion*. 90, 16-40. 2014.
93. ZACARIA, M., Z. M.; HAMZA, F. Performance and critical issues of polymer liners in Pipeline Industry: A review. *Materials Today: Proceedings*. 16, 389–2397. 2019.
94. PRABHAKAR, M., et al. An overview of burst, buckling, durability and corrosion analysis of lightweight FRP composite pipes and their applicability. *Composite Structures*. 230, 1-28. 2019.
95. REIS, J., ANDRADE, B., WATANABE, M., MATTOS, H. Influence of temperature on the bending stiffness and tensile-shear strength of composite-metal joints. *The Journal of Adhesion*. 94, 1122-1136. 2017.
96. KARABORK, F., AKDEMIR, A. Friction and wear behavior of styrene butadiene rubber-based composites reinforced with microwave-devulcanized ground tire rubber. *Journal Applied Polymer Science*. 42419, 1-9. 2015.
97. MANDAL, N., et al. Synthesis of cobalt adhesion promoters and their evaluation in a passenger radial-belt skim compound. *The Journal of Adhesion*. 81, 911-923. 2005.
98. BISTAC, J., SCHULTZ, J. Fracture of metal/polymer/metal assemblies: Viscoelastic effects. *The Journal of Adhesion*. 78, 987-996. 2002.
99. ZIEGLER, E.D. Investigation of the rubber-brass adhesion, in *Technischen Universität Graz*. 2012.
100. BUYTAERT, G., COORNAERT, F., DEKEYSER, W. Characterization of the steel tire cord - Rubber interface. *Rubber Chemistry and Technology*. 82, 430-441. 2009.
101. SHIMIZU, K., et al. Visualization of the tensile fracture behaviors at adhesive interfaces between brass and sulfur-containing rubber studied by transmission electron microscopy. *Polymer*. 181, 1-6. 2019.
102. VAN OOJI, W.J., Mechanism of rubber to brass adhesion : Effect of rubber composition on the adhesion. *Rubber Chemistry and Technology*. 51, 52-71. 1978.
103. JEON, G. S. On characterizing microscopically the adhesion interphase for the adhesion between metal and rubber compound Part III. Effect of brass-plating amount for brass-plated steel cord. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 17, 1-15. 2017.
104. KRAUS, E., et al. Characterization of polymer surfaces by the use of different wetting theories regarding acid-base properties. *International Journal of Polymer Science*. 2017, 1-7. 2017.
105. STAROSTINA, I.A., et al. The role of acid–base interactions in the formation of polymer–metal adhesive joints. *Polymer Science*. 10, 16-21. 2007.
106. FUKAHORI, Y., et al. A new generalized philosophy and theory for rubber friction and wear. *Wear*. 446, 1-60. 2020.
107. FULTON, W.S. Steel tire cord-rubber adhesion, including the contribution of cobalt. *Rubber Chemistry and Technology*. 78, 426-457. 2004.
108. BALDAN, A. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 38, 95-116. 2012.

109. ÖZDEMİR, A., KOCABAS, I., SVANDA, P. Improving the strength of adhesively bonded joints through the introduction of various surface treatments. *JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 30, 2573-2595. 2016
110. ZAIN, A., S. H., ALI, E. S. Effect of surface treatments on the durability of green polyurethane adhesive bonded aluminium alloy. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 55, 43-55. 2014.
111. ISMAIL, I., HARUN, M. Adhesion failure of rubber/metal composites undergoing corrosion. *Rubber Chemistry and Technology*. 90, 455–466. 2017.
112. COOK, W., EDGE, S., PACKHAM, E. The adhesion of natural rubber to steel and the use of the peel test to study its nature. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 17, 333-337. 1997.
113. LOPES-ORTEGA, A., ARANA, J.L., BAYÓN, R. Tribocorrosion of Passive Materials: A Review on Test Procedures and Standards. *International Journal of Corrosion*. 2018, 1-24. 2018.
114. SHI, X.M., LIAN, M., ZHU, D. Investigation of the effects of adhesion promoters on the adhesion properties of rubber/steel cord by a new testing technique. *Journal Applied Polymer Science*. 131, 1-13. 2013.
115. HUTCHINGS, I.M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Vol. 1 Ed. 1992, Londres: Edward Arnold.
116. LAUX, K.A., Adhesive wear phenomena in high performance polyaryletherketone (paek) polymers, in Submitted to the Office of Graduate and Professional Studies of Texas A&M University. 2016.
117. GU, D., et al. Heat treatment to improve the wear resistance of PTFE/PMMA composites. *The Royal Society of Chemistry*. 9, 22289–22294. 2019.
118. TANGUNDOM, P., THONGSANG, S., SOMBATSOMPOP, N. Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene–butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid filler. *Materials and Design*. 53, 856-864. 2014.
119. ELMUKASHFI, E. Modeling of fracture and damage in rubber under dynamic and quasi-static conditions, in KTH School of Engineering Sciences. 2015.
120. BHUSHAN, B. *Principles and applications of tribology*. 1999: Ed. Wiley-Interscience.
121. YUST, S., CROUSE, S. Melting at Particle Impact Sites During Erosion of Ceramics. *Wear*. 51, 193-196. 1978.
122. LAKE, G.J. Fracture mechanics and its application to failure in rubber articles *Rubber Chemistry and Technology*. 76, 567-591. 2003.
123. LIU, G., et al. Simulation of abrasion characteristics of polar ship seawater pipelines under the coupling of ice particles and vibration. *Applied Sciences*. 10, 1-14. 2020.
124. LAKZIAN, E., GHANIZADEH, M.B., SALMANI, F. Prediction of erosion wear rate in a copper slurry pipeline (a case study). *Journal of the Balkan Tribological Association*. 22, 2081-2092. 2016.
125. MELENDEZ, C., et al. Predicting erosion in wet gas pipelines/elbows by mathematical formulations and computational fluid dynamics modeling. *Journal of Engineering Tribology*. 28, 1994-1996. 2017.
126. RODRIGUEZ-HERNÁNDEZ, et al. Corrosive wear failure analysis in a natural gas pipeline. *Wear*. 263, 567-571. 2017.
127. DUTTA, D., et al. Revisiting graphene-polymer nanocomposite for enhancing anti-corrosion performance: A new insight into interface chemistry and diffusion model. *NANOSCALE*. 26, 1-36. 2018.
128. ZHANG, M., SHI, X., LI, Z., XU, H. Enhanced corrosion and wear resistance of gradient graphene-CrC nanocomposite coating on stainless steel. *Carbon*. 174, 693-709. 2021.
129. SENAPATI, S., POTHAL, J.K., MOHANTY, A. Effect of particle size distribution on rheology of high concentration limestone–water slurry for economic pipeline transportation. *Particulate Science and Technology*. 37, 707-715. 2018.

130. SUN, Y., BAILEY, R. Effect of applied cathodic potential on Friction and Wear behavior of CoCrMo alloy in NaCl solution. *Lubrificants*. 101, 1-15. 2020.
131. PANDA, N., ORQUERA, Y., WONG, C., EGBERTS, P. Prediction of Optimal Process Parameters in Tribocorrosion Inhibition of Steel Pipes Using Response Surface Methodology. *Tribology Letters*. 69, 69-73. 2021.
132. SURYA, K.P., et al. Natural rubber nanocomposites based on nwe fibrous nanofillers with improved barrier properties for use in tire innerliner applications. *Rubber Chemistry and Technology*. 93, 471-497. 2020.
133. UMAR, M., OFEM, M.I., ANWAR, A.S., SALISU, A.G. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science & Engineering A*. 34, 77-87. 2022.
134. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM), ASTM D 2084: Standard test method for rubber property – vulcanization using rotorless cure meters. 2012: West Conshohocken.
135. KIM, Y., Correlation between the Crosslink Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound via Accelerators and Reinforcement. *Polymers*. 12, 1-14. 2020.
136. GUERRA, B.C. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 14, 289-294. 2004.
137. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM), ASTM D 1646: Standard test method for rubber viscosity, stress relaxation, and pre vulcanization characteristics (Mooney Viscometer). 2007: West Conshohocken.
138. _____, ASTM D 2240: Standard test method for rubber property – durometer hardness. 2005: West Conshohocken.
139. _____, ASTM D 412: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers tension. 2006: West Conshohocken.
140. _____, ASTM D 624: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. 2000: West Conshohocken.
141. LAWRENCE, C.C., LAKE, G. J., THOMAS, A. G. New technique for measurement of rubber to metal bond failure. *Rubber Chemistry and Technology*. 78, 271-285. 2005.
142. AWALEKAR, Y.J., TAKALKAR, A.S., SHINDE, S.S. Investigation of Peel Resistance of Adhesives Materials: A Review. *Proceedings of Engineering and Technology Innovation*. 10, 19-28. 2018.
143. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM), ASTM D 429. Standard test method for rubber property – Adhesion to rigid substrate. 2000: West Conshohocken.
144. KUMAR, R.G., RAJESH, R. A study on the abrasion resistance, compressive strength and hardness of banana–fibre reinforced natural rubber composites. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*. 7, 42 - 55. 2016.
145. HARSHA, A.P., TEWARI, U.S. Two-body and three-body abrasive wear behaviour of polyaryletherketone composites. *Polymer Testing*. 22, 403-418. 2003.
146. DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG (DIN). DIN 53516: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance. 1987: Alemanha.
147. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM), ASTM G 105. Standard test method for conducting wet sand/rubber wheel abrasion test. 2020: West Conshohocken.
148. WON, J., et al. Wear resistance characteristics of materials used in oil sands plants. 32, 4173 - 4181. 2018.
149. KHAN, S., CALVÉ, A.L., NWEPORT, D. A Review of Optical Interferometry Techniques for VOC Detection. *Sensors and Actuators A: Physical*. 302, 1-36. 2020.
150. ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 4287: Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: profile method – terms, definitions and surface texture parameters. 1997.

151. _____, ISO 25178: Surface texture areal. 2012.
152. BÜCHELER, D., KAISER, A., HENNING, F. Using thermogravimetric analysis to determine carbon fiber weight percentage of fiber-reinforced plastics. *Composites Part B*. 106, 218-223. 2016.
153. GEHLEN, G.S., et al. Tribological behavior of glass/sisal fiber reinforced polyester composites. *Polymer Composites*. 41, 112-120. 2020.
154. SHERIF, G., et al. Effect of glass fibers thermal treatment on the mechanical and thermal behavior of polysulfone based composites. *Polymers*. 12, 1-12. 2020.
155. AYUB, T., Compressive stress-strain behavior of HSFRC reinforced with Basalt Fibers. *J. Mater. Civ. Eng.* 28, 1-11. 2016.
156. DEÁK, T., et al. Chemical composition and mechanical properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison. 79, 645-651. 2009.
157. SHI, F. A study on structure and properties of Basalt Fiber. *Applied Mechanics and Materials*. 238, 17-21. 2012.
158. UMAR, M., OFEM, M.I., ANWAR, A.S., SALISU, A.G. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science & Engineering A*. 34, 77-87. 2022.
159. NORGAARD, P. H., et al. Investigation of sizing - from glass fibre surface to composite interface, in Department of Micro-and Nanotechnology. 2017. DTU Nanotech, Technical University of Denmark. 1-66.
160. LIU, k., et al. Preparation and characterization of polyamide 6 fibre based on a phosphorus-containing flame retardant. *The Royal Society of Chemistry*. 8, 9261-9271. 2018.
161. SATHISHKUMAR, T.P. Glass fiber-reinforced polymer composites - A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 33, 1-20. 2014.
162. JAIGANESH, V., MANIVANNAN, S. Optimization of process parameters on friction stir welding of nylon 6 Polymer Plate, in International Conference on Advances in Design and Manufacturing. 2, 684-689. 2014.
163. JING, W., et al. Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder. *Materials and Design*. 116, 253-260. 2017.
164. GRUSKA, S., et al. Structure and mechanical properties of polyamid fibres. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2, 133-136. 2005.
165. RATHINASAMY, T. P., SATHEESHKUMAR, S., NAVEEN, J. Effect of adhesive-coated glass fiber in Natural Rubber (NR), Acrylonitrile Rubber (NBR), and Ethylene–Propylene–Diene Rubber (EPDM) Formulations. I. Effect of Adhesive-Coated Glass Fiber on the Curing and Tensile Properties of NR, NBR, and EPDM Formulations. *Journal of Applied Polymer Science*. 91, 1111–1123. 2004.
166. CORREIA, C.A., OLIVEIRA, L.M., VALERA, T.S. The Influence of Bleached Jute Fiber Filler on the Properties of Vulcanized Natural Rubber. *Material Research*. 20, 466-471. 2017.
167. TAHERZADEH-FARD, A., et al. Mechanical properties and energy absorption capacity of chopped fiber reinforced natural rubber. *Composites Part C*. 7, 1-12. 2022.
168. KAMAL, M.M., ISMAIL, I. Nylon fabric reinforced natural rubber compound, in AIP Conference Proceedings. 03024, 1-7. 2017.