

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE COMPOSTO ELASTOMÉRICO FLUORADO
CONTENDO MESOPOROSO COMO CARGA**

Diana Exenberger Finkler

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, dezembro 2017.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE COMPOSTO ELASTOMÉRICO FLUORADO
CONTENDO MESOPOROSO COMO CARGA**

Diana Exenberger Finkler

Dissertação realizada sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Michèle Oberson de Souza, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro 2017.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por me proporcionar, mais uma vez, a possibilidade de estudar e por todas as oportunidades oferecidas.

À minha orientadora e professora, Dra. Michèle Oberson de Souza, por estar sempre disposta a ensinar e guiar seus alunos pelo mundo da pesquisa científica. Pela amizade, conselhos e incentivo nos momentos que mais precisei. Obrigada, novamente, por abrir as portas para participar do Prêmio Santander e ter me aceito como sua aluna e orientanda, desde a graduação. Obrigada e parabéns pelo pioneirismo em provocar o empreendedorismo para a UFRGS, através da disciplina transversal.

Aos meus colegas da Marina Tecnologia, Diego Ivan, Bruna Athayde e Ana Hoffmann, por todos os momentos de auxílio, amizade e trocas de experiências.

Às minhas colegas de Mestrado, Joice e Márcia, pelas horas de estudo, trocas de conhecimento e pela grande amizade que construímos neste último ano da Pós-Graduação.

Ao meu amigo e namorado, Robson Vieira, por, simplesmente, toda a felicidade que me proporciona e por estar sempre torcendo pelo meu sucesso.

Aos meus queridos pais, Tania e Eusébio Finkler, pelo suporte, auxílio, incentivo e amor por todos estes anos, por segurarem a barra nos momentos mais complicados e por não desistirem de sonhar comigo.

Ao meu querido irmão, Max Finkler, por sempre estar ao lado nos momentos difíceis e me trazer equilíbrio.

À Dra. Tatiana Rocha, por ter me acolhido em visita ao Laboratório DIK, quando eu ainda projetava entrar na UFRGS e, com isso, ter me inspirado a participar.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Apresentações em congressos:

FINKLER, D. E.; PETKOWICZ, D.; ATHAYDE, B.; ROLLA, G.; SOUZA M. O. *Zeolita A a new reinforcing filler of the fluoroelastomer FKM*. The 8th International Zeolite Conference, Junho/2016, Rio de Janeiro, Brasil.

RESUMO

Foi investigada a utilização da MCM-41, uma peneira molecular mesoporosa a base de sílica, como carga inorgânica alternativa nas formulações de elastômeros fluorados (FKM). Um estudo comparativo foi desenvolvido empregando cargas clássicas como o negro de fumo (Spheron 4000), sílica (Aerosil 972) e a carga inovadora Zeólita. O principal benefício, correspondente ao uso das cargas brancas, a MCM-41 e a Zeólita para o FKM, está relacionado ao aumento da resistência química e física do composto reticulado, sem que seus valores de viscosidade sejam aumentados, o que garante a conservação das propriedades de processabilidade para a confecção industrial de artefatos. A carga MCM-41 se destacou por conferir ao material o aumento significativo de sua resistência em relação ao ataque por produtos químicos líquidos como solventes orgânicos e gasolina. A MCM-41, tendo mesoporos, permite a permeação de cadeias poliméricas na sua porosidade que podem ser acessíveis aos ativadores. Não é o caso para a Zeólita, para qual cadeias poliméricas circulam isoladamente na sua microporosidade. A densidade particularmente baixa dos materiais que contém a MCM-41, em comparação ao uso das demais cargas, foi atribuída à sua mesoporosidade. Foi evidenciado que a MCM-41 é eficiente para atuar como um novo reforçador de tipo “carga branca” para o elastômero FKM, conferindo um aumento das propriedades químicas do composto sem prejudicar as propriedades de processamento que são equivalentes aquelas obtidas com o emprego de cargas usuais como o negro de fumo.

Palavras-chave: Fluorelastômero. MCM-41. Carga. Resistência Química. Mesoporoso.

ABSTRACT

The use of MCM-41, a mesoporous silica-based material, was investigated as an alternative inorganic filler for the manufacture of fluorinated rubbers formulations (FKM). A comparative study was developed employing classical fillers such as carbon black (Spheron 4000), silica (Aerosil 972) and innovative zeolite. The main benefit of using MCM-41 and zeolite as filler for FKM is the increase in the chemical and physical resistance of the vulcanized compound without its viscosity values being increased. This ensures that the ability to process is maintained for the industrial confectionery of artifacts. The addition of MCM-41 as filler gives the material a significant increase in its resistance to liquid chemicals such as organic solvents and gasoline. MCM-41, having mesopores, allows the of several polymer chains in its porosity that may be accessible to the activators. This is not the case for the zeolite, for which polymer chains circulate individually in their microporosity. The particularly low density of materials containing MCM-41, compared to the use of other fillers, was attributed to their mesoporosity. The MCM-41 proved to be efficient in acting as an innovative "white charge" type reinforcer for the FKM elastomer, yielding an increase in the chemical properties of the compound without impairing the processing properties which are equivalent to those obtained with the usual loads using carbon black.

Keywords: Fluorelastomer. MCM-41. Filler. Chemical Resistance. Mesoporous.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Correlação dos principais elastômeros e suas siglas conforme ASTM e DIN	16
Figura 2: Combinações possíveis entre os monômeros VF2/HFP/TFE	18
Figura 3: Estrutura química do sal de bisfenol	18
Figura 4: a) Exemplo de curva típica reométrica; b) Exemplo de valores reométricas de um composto clássico de FKM.....	20
Figura 5: Rota geral do processo de vulcanização de um composto elastômero contendo enxofre como acelerador e agente de reticulação.....	22
Figura 6: Reação indesejada do óxido de zinco com grupo silanol presente na superfície da sílica.....	24
Figura 7: Representação de uma curva reométrica que avalia o torque em função do tempo durante a reação de vulcanização.....	25
Figura 8: Representação da derivada primeira em função do tempo de uma curva reométrica que mede a variação do torque em função do tempo	25
Figura 9: Representação da MCM-41	26
Figura 10: Passos da síntese da MCM-41 empregando sílica e o CTAB como direcionador de estrutura	27
Figura 11: Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas	29
Figura 12: Exemplo de carga dispersiva e distribuída.....	31
Figura 13: Processo de reticulação com formação de ligações cruzadas (linhas vermelhas).....	34
Figura 14: Acompanhamento da reticulação por análise reométrica.....	35
Figura 15: Propriedades dos vulcanizados em função do grau de vulcanização	36
Figura 16: a1) Estrutura molecular do FKM – Copolímero; a2) Estrutura molecular do FKM – Terpolímero; b) Estrutura molecular do bisfenol AF; c) Estrutura molecular do sal formado; d) Reação de reticulação.....	37
Figura 17: Esquema exploratório para definição do composto	39
Figura 18: Fotografia do reator equipado com sistema de agitação, aquecimento e painel de controle (volume do reator é de 60 L).....	40
Figura 19: Misturador aberto	46
Figura 20: a) Molde de compressão; b) Prensa hidráulica	47
Figura 21: a) Corpo de prova obtido; b) Reômetro; c) Cavidade reômetro ODR.....	49

Figura 22: a) Durômetro; b) Dimensões da agulha	50
Figura 23: Representação de a) corpo de prova num formato de “gravata”; b) dinamômetro	52
Figura 24: a) Dinamômetro; b) Corpo de prova de rasgo	53
Figura 25: Modelo de Corpo de Prova	53
Figura 26: Imagens: a) do reator ao término da síntese da MCM-41; b) da MCM-41 após sua retirada do reator (ainda com a presença do CTAB) e secagem em estufa, 6 horas, a 80°C; c) da MCM-41 após a sua calcinação em mufla, durante 12 horas, à 550°C (aproximadamente 100 gramas produzidas)	55
Figura 27: Análise DRX da MCM-41 com a atribuição dos planos de difração	56
Figura 28: Absorção de N ₂ da MCM-41	56
Figura 29: Curvas reométricas do Branco Q registradas a 170°C e 190°C e executadas em duplicata para cada temperatura	58
Figura 30: Curvas reométricas do composto contendo MCM-41 Q com adição na segunda etapa de mistura a 190°C	59
Figura 31: Curvas reométricas registradas a 170°C e a 190°C dos compostos contendo MCM-41 e quantidade Q de ativador	60
Figura 32: Curvas reométricas registradas a 190°C do composto Branco e dos compostos contendo as cargas MCM-41, Aerosil, Spheron e Zeólita (3 phr) e uma quantidade Q de ativadores, sendo que a adição da carga foi efetuada na terceira etapa do processo	61
Figura 33: Curvas derivadas primeiras obtidas a partir das curvas reométricas registradas a 190°C dos compostos contendo cargas adicionadas na terceira etapa do processo de mistura e quantidades Q de ativador, com adição na terceira etapa de mistura a 190°C	63
Figura 34: a) Curvas reométricas registradas a 190°C dos compostos contendo as cargas adicionadas na terceira etapa do processo de mistura e uma quantidade 2Q de ativadores; b) curvas derivadas primeiras das curvas apresentadas em (a)	64
Figura 35: Modelo comparativo proposto para representar a presença das cadeias poliméricas junto à Zeólita e microporosa e a MCM-41 mesoporosa	68
Figura 36: Densidade dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)	69

Figura 37: Dureza dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)	70
Figura 38: Tensão de Ruptura dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R).....	71
Figura 39: Alongamento dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)	72
Figura 40: Resistência ao rasgo dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)	73
Figura 41: Inchamento dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ingredientes típicos de uma formulação de elastômero	28
Tabela 2: Energia de ligação (por tipo de ligação)	35
Tabela 3: Formulação do Branco Q	42
Tabela 4: Formulação do Branco 2Q	43
Tabela 5: Formulação do composto contendo MCM-41 Q com 3 e 5 PHR de MCM-41	44
Tabela 6: Formulação dos compostos elastoméricos	45
Tabela 7: Condições de mistura e ordem de adição do Branco Q e 2Q	46
Tabela 8: Condições de mistura e ordem de adição dos compostos com carga Q e 2Q	47
Tabela 9: Composição das misturas líquidas L001 e L003 expressa em % volumétrica	54
Tabela 10: Área específica de cargas derivadas do Silício	57
Tabela 11: Parâmetros reométricos dos compostos elastoméricos	61
Tabela 12: Valores de MH-ML dos compostos contendo carga e uma quantidade Q de ativadores Q e o Branco Q.....	63
Tabela 13: Parâmetros reométricos dos compostos contendo uma carga e uma quantidade 2Q de ativadores	65
Tabela 14: Variação de MH-ML dos compostos contendo carga 2Q e o Branco 2Q	66
Tabela 15: Variação em percentual de MH-ML dos compostos contendo carga 2Q e o Branco 2Q	67
Tabela 16: Relação entre área superficial de cargas e % de inchamento em L003 (Q)	75
Tabela 17: Relação entre área superficial de cargas e % de inchamento em L003 (2Q)	75
Tabela 18: Quadro geral de influência das diferentes cargas quando aplicado ao FKM	77

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 ELASTÔMEROS	15
2.1.1 Elastômero fluorado e suas aplicações	17
2.1.2 Processabilidade dos elastômeros	19
2.1.3 Cinética de reticulação	22
2.2 MCM-41.....	26
2.3 FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS	28
2.3.1 Cargas	28
<i>2.3.1.1 Dispersão de cargas</i>	<i>31</i>
2.3.2 Ativadores	32
2.3.3 Auxiliares de processo	33
2.3.4 Agentes de cura	33
3 OBJETIVOS	38
3.1 OBJETIVO GERAL	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4 METODOLOGIA	39
4.1 SÍNTESE DA MCM-41	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCM-41	41
4.2.1 Granulometria	41
4.2.2 Difração de Raio-X (DRX)	41
4.2.3 Adsorção de Nitrogênio	42
4.3 FORMULAÇÃO DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO BRANCO	42
4.4 FORMULAÇÃO DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO CONTENDO A MCM-41 ..	43
4.5 FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO AS DIFERENTES CARGAS EM COMPARAÇÃO COM O BRANCO Q E BRANCO 2Q	44
4.6 ETAPAS DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS E DOS CORPOS DE PROVA	45
4.6.1 Pesagem	45
4.6.2 Mistura	45
4.6.3 Prensagem	47
4.6.4 Pós cura	48

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO.....	48
4.7.1 Reometria.....	48
4.7.2 Dureza (Shore A)	50
4.7.3 Densidade	51
4.7.4 Alongamento – Tensão de ruptura	51
4.7.5 Resistência ao rasgamento	52
4.7.6 Inchamento – Solvente orgânico L003	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1 SÍNTESE DA MCM-41	55
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCM-41.....	55
5.3 ANÁLISE DE REOMETRIA DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO BRANCO Q ...	57
5.4 ANÁLISE DE REOMETRIA DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO CONTENDO A MCM-41 E QUANTIDADE Q DE ATIVADOR.....	58
5.4.1 Ordem de adição na etapa 2.....	58
5.4.2 Ordem de adição na etapa 3.....	59
5.5 ANÁLISE DE REOMETRIA DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO CARGAS E QUANTIDADE Q DE ATIVADORES.....	60
5.6 ANÁLISE DE REOMETRIA DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO CARGAS E QUANTIDADE 2Q DE ATIVADORES.....	64
5.7 COMPARATIVO DE PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO CARGA E QUANTIDADES Q E 2Q DE ATIVADORES	69
5.7.1 Densidade	69
5.7.2 Dureza	70
5.7.3 Tensão de ruptura	71
5.7.4 Alongamento	72
5.7.5 Resistência ao rasgo.....	73
5.7.6 Inchamento em L003.....	73
5.8 COMPARAÇÃO DO EFEITO DA MCM-41 QUANDO COMPARADA COM AS OUTRAS CARGAS	76
6 CONCLUSÃO	78
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Materiais elastoméricos fazem parte do nosso dia a dia e são utilizados para a fabricação de artefatos de elastômeros. Existem diversos tipos de elastômeros, que se diferenciam pela composição química e propriedades físicas (massa molecular, morfologia, etc.) (ASTM INTERNATIONAL, 2017b). Tais características determinam, além do custo, a resistência mecânica, térmica e química do material. Em geral, quanto maior os valores destas resistências, maior será o custo.

Para a produção de artefatos de elastômero é previamente preparado um composto, que é desenvolvido a partir de uma formulação, cujos componentes, além do elastômero, são escolhidos de acordo com a aplicação do produto e o valor econômico envolvido. Alguns exemplos dos materiais utilizados são: cargas, ativadores, auxiliares de processo e agentes de cura, antioxidantes, antiozonantes, entre outros (HOFMANN, 1989). Cada ingrediente, em quantidade e natureza empregado, influencia diretamente as propriedades do composto e este é responsável pelas propriedades finais do artefato. O elastômero é o principal componente da formulação e pode ser utilizado individualmente ou em blenda (mais de um tipo de elastômero), com a adição de cargas, que são as principais responsáveis pela resistência mecânica e química do composto e, também, utilizadas com o objetivo de reduzir o seu custo.

Dentre os diferentes elastômeros, existe especial interesse na família dos fluorelastômeros (FKM), pois eles possuem melhores propriedades de resistência à alta temperatura (acima de 220°C) e química (solventes apolares), quando comparados a outros materiais (LEDERER; BOWERS, 2004). Devido as suas características de alto desempenho, é considerado um material de alto valor agregado, se comparado ao valor de um elastômero natural, que custa U\$ 4,00 por quilo. Enquanto isso, o custo do FKM pode variar de U\$ 20,00 a U\$ 400,00 por quilo.

Apesar das enormes vantagens citadas para seu uso em condições críticas de aplicação, o FKM é de difícil processabilidade e apresenta baixíssima resistência mecânica. Por isso, o FKM depende do uso de cargas de reforço em sua formulação, para a maior parte das aplicações. Ocorre que devido à presença do flúor (elemento muito eletronegativo) na cadeia, ele possui caráter polar, com baixa compatibilidade química, quando misturado com a maior parte das cargas tradicionalmente utilizadas em composto elastoméricos (OHM, 1990). Diante destas dificuldades, se estabeleceu

um paradigma, quanto aos tipos de cargas que podem ser utilizadas para FKM, tornando as formulações bem restritas. Na prática, utiliza-se pouca quantidade de cargas, prejudicando em diversos aspectos, tanto o processamento, quanto os custos.

Assim, se torna interessante, técnica e economicamente, realizar estudos que visem encontrar novas cargas potenciais que possam ser aplicadas aos compostos de FKM, mantendo ou melhorando as suas propriedades, e otimizando custos dos artefatos com ele produzidos.

A realização deste trabalho baseou-se em conhecimento prévio obtido no estudo de um composto de elastômero nitrílico (NBR), também com caráter polar, no qual se utilizou Zeólita (material cristalino microporoso a base de sílica) oriundo de fonte renovável (cinza da casca do arroz) como carga inorgânica. Os resultados revelaram que os compostos contendo Zeólita apresentaram melhores propriedades de resistência mecânica, química e maior resistência à permeabilidade de líquidos e vapores. Esses benefícios observados devido ao uso de Zeólita como carga de reforço foram atribuídos à presença de microporos, característicos desses sólidos cristalinos. (SOUZA; FINKLER, 2012).

Assim, motivados pelos resultados acima relatados, evidenciou-se o potencial de testar novos materiais porosos em FKM (KHAJEHPOUR, 2014), entre eles a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*), uma peneira molecular, também a base de sílica (SOHRABNEZHAD; JAFARZADEH; POURAHMAD, 2017), porém mesoporosa, igualmente sintetizado, empregando sílica contida na cinza da casca de arroz. O uso da MCM-41 será comparado como uma carga alternativa ao uso de Zeólita e de cargas clássicas, o Spheron 4000, um negro de fumo e a sílica pirogênica, Aerosil 972.

Como a MCM-41 é um sólido parecido quimicamente com as Zeólitas, será avaliado o efeito do tamanho da porosidade, de forma pioneira. Será comparado o uso, como carga de reforço, da peneira molecular microporosa, a Zeólita A e da peneira molecular mesoporosa, a MCM-41. Outros materiais de referência serão igualmente empregados para comparação: uma sílica amorfa pirogênica (Aerosil R972) e o negro de fumo (Spheron400), ambas cargas classicamente usadas como materiais de reforços de elastômeros.

O impacto deste estudo pode ser contextualizado em termo ambiental, pois no estado do Rio Grande do Sul são geradas aproximadamente 200.000 toneladas por ano de cinzas, provenientes da queima da casca do arroz. A casca do arroz é uma

fonte alternativa de sílica. Esse resíduo agrícola, produzido em grandes quantidades no estado do Rio Grande do Sul, após sua queima, produz uma cinza rica em óxido de silício (sílica) de 80 a 90% em massa (10 – 20% de carbono) e dependendo do tipo de solo da plantação do arroz, alguns contaminantes inorgânicos (metais). Essa cinza da casca do arroz (CCA) é rica em sílica, matéria-prima de diversos compostos de interesse comercial, em particular materiais cristalinos microporosos, se tornando igualmente interessante estender o uso dessa sílica para a síntese de materiais mesoporosos de tipo MCM-41, principalmente, empregados em processos petroquímicos como suporte e/ou catalisadores e que serão mais amplamente descritos nesse documento.

É apresentada a seguir uma revisão bibliográfica, contendo os conceitos sobre os diferentes tipos de elastômeros e suas formulações, assim como um aprofundamento sobre o FKM. O estudo foi dividido em seis capítulos. Em seguida são descritos os objetivos, os desafios deste trabalho, a metodologia empregada, desde a preparação da cinza da casca do arroz, preparo, escalonamento e caracterização da MCM-41 e preparo e caracterização do composto. Por fim, são discutidos os resultados, levando às conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

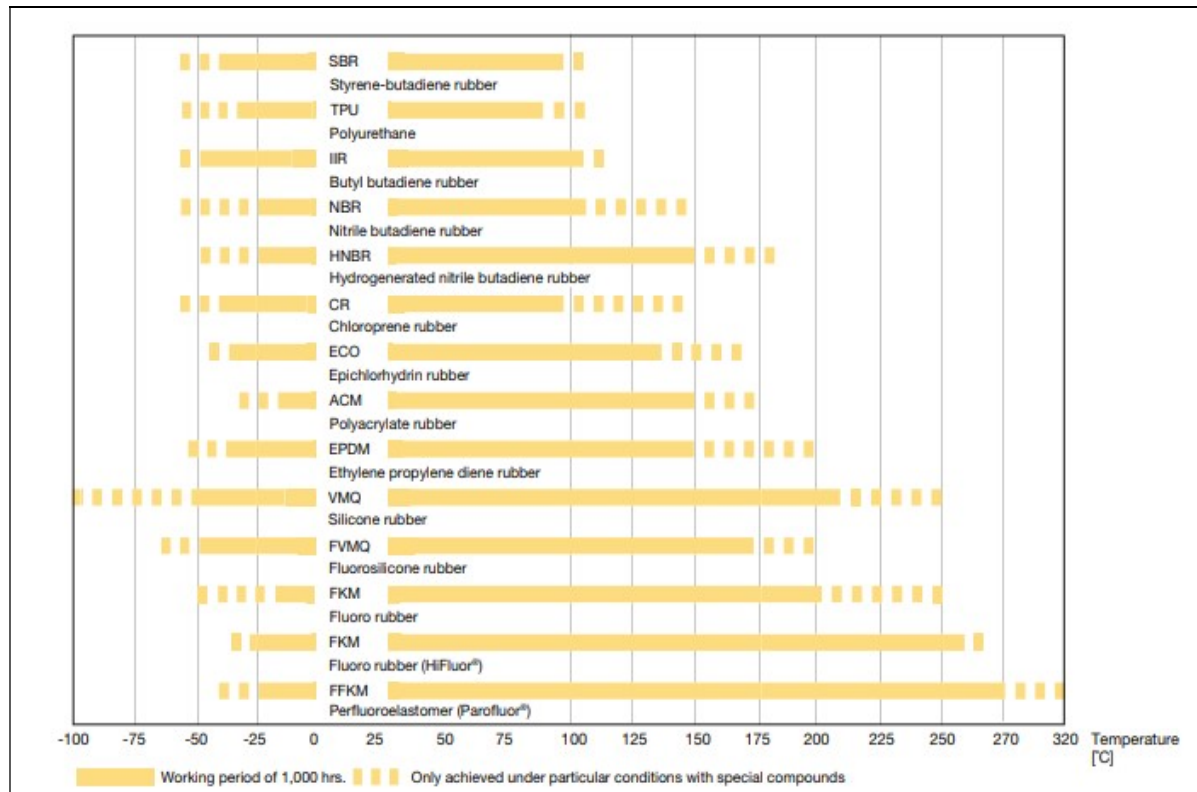
2.1 ELASTÔMEROS

Elastômeros, ou elastômeros, são classes de materiais que, como os metais, as fibras, as madeiras, os plásticos ou o vidro são imprescindíveis à tecnologia moderna.

Um elastômero é um material macromolecular cuja propriedade predominante é o comportamento elástico (HOFMANN, 1989), mesmo após sofrer deformação por compressão ou tração, após cessar a aplicação de uma tensão, o material recupera rapidamente sua forma e dimensões iniciais. É possível, por exemplo, esticar um elastômero até dez vezes seu comprimento inicial, e após remoção da tensão aplicada, verificar que ele voltará, sob circunstâncias ideais, à forma e comprimento originais. A deformação elástica que ocorre mediante a aplicação de uma carga de tração consiste em desenrolar as cadeias parcialmente e como resultado, alongá-las na direção da tração, já quando ocorre a liberação da tensão, as cadeias voltam a se enrolar, a força motriz deste processo é um parâmetro termodinâmico, a entropia (CALLISTER, 2000).

O perfil das propriedades dos artefatos depende fundamentalmente do elastômero escolhido, da formulação usada para a sua obtenção, do processo de produção e da forma do produto. Cada elastômero é adequado para uma determinada faixa de temperatura, o que permite a adequação dos custos para cada aplicação. Os principais elastômeros disponíveis no mercado estão apresentados na Figura 1.

Figura 1: Correlação dos principais elastômeros e suas siglas conforme ASTM e DIN



Fonte: Parker (2018).

Após determinado o material a ser utilizado, para torná-los úteis, os elastômeros são formulados e sofrem uma sucessão de processos, dentre eles os principais são: a mistura e a vulcanização (VISCONTE, 2001; CORAN, 1989). A mistura é a etapa para qual todos os ingredientes da formulação são adicionados ao elastômero em um equipamento industrial apropriado (cilindro). A etapa de mistura corresponde a um processo mecânico. A vulcanização, por sua vez, corresponde a uma etapa durante a qual ocorrem reações químicas que resultam na formação de ligações cruzadas (tridimensionais) entre as cadeias poliméricas. Essas reações cruzadas ocorrem devido à presença na formulação do agente de cura enxofre, ou outros materiais como peróxidos, óxidos metálicos entre outros. Os termos vulcanização, cura e reticulação são classicamente usados para descrever a formação de ligações cruzadas, sendo que reticulação é o mais adequado. A reticulação do elastômero ou vulcanização é realizada numa prensa hidráulica.

2.1.1 Elastômero fluorado e suas aplicações

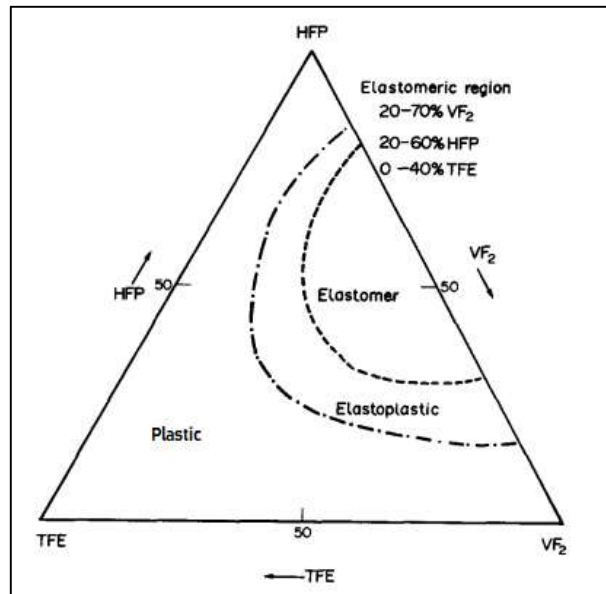
Os fluorelastômeros são uma classe de elastômeros sintéticos que fornecem níveis muito elevados de resistência a produtos químicos, óleo e calor, proporcionando vida útil acima de 200°C. A excelente estabilidade térmica e a excelente resistência a solventes orgânicos destes materiais são devidos à elevada proporção de flúor em relação ao hidrogênio presente na sua composição, à força da ligação carbono-flúor (485 kJ mol⁻¹) e à ausência de ligações insaturadas (PATAI, 1983).

Os fluorelastômeros são referidos genericamente como polímeros FKM de acordo com a nomenclatura indicada na norma ASTM D1418. No sistema de classificação ASTM D2000 (ASTM INTERNATIONAL, 2017b), usado para materiais de elastômero, os fluorelastômeros são documentados como um material "HK" e podem ser encontrados na secção HK desta especificação, sendo que H significa alta resistência à temperatura e K alta resistência à solventes orgânicos. Como uma lista parcial de aplicações do FKM pode-se citar: aeroespacial, automotivo e industrial (selos e vedações).

Os polímeros fluorados são compostos particularmente interessantes e atraentes devido à sua versatilidade. Eles podem ser utilizados para obtenção de termoplásticos, elastômeros, plastômeros, elastômeros termoplásticos. Também podem ser encontrados tanto semicristalino como totalmente amorfo.

O fluorelastômero original era um copolímero de hexafluoropropileno (HFP) e fluoreto de vinilideno (VF2). Esse material foi desenvolvido pela DuPont Company, em 1957, em resposta às necessidades de selagem de alto desempenho na indústria aeroespacial. Para proporcionar ainda maior estabilidade térmica e resistência aos solventes, introduziram-se terpolímeros de fluorelastômero, contendo tetrafluoroetileno (TFE), em 1959. Após, diversas combinações foram realizadas, que são ilustradas na Figura 2.

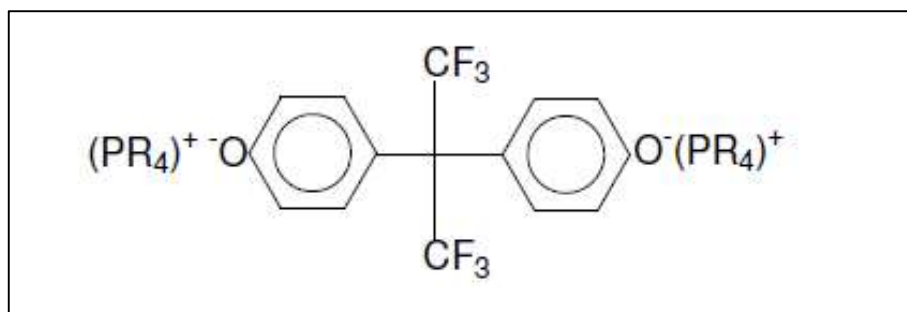
Figura 2: Combinações possíveis entre os monômeros VF₂/HFP/TFE



Fonte: Logothetis (1989).

Em sequência, foram desenvolvidas versões empregando como agente de reticulação o bisfenol ((2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano)), permitindo a formação de ligações cruzadas (AMÉDURI; BOUTEVIN; KOSTOV, 2001). Com esse agente de reticulação, o material resultante oferece maior resistência ao calor e à compressão sendo que o tempo de cura mais rápido é acompanhado de um melhor tempo de segurança para obter uma reticulação eficiente (evitando falhas de pré-vulcanização). Na Figura 3 está apresentada a estrutura química do sal de bisfenol, que será melhor discutido no capítulo 2.3.4 – Agente de cura.

Figura 3: Estrutura química do sal de bisfenol



Fonte: Silva (2008).

No final dos anos 70 e início dos anos 80 foram introduzidos fluorelastômeros com flexibilidade a baixa temperatura usando o éter perfluorometilvinílico (PMVE) em vez do HFP (AMÉDURI; BOUTEVIN; KOSTOV, 2001). Estes polímeros requerem a

presença de um peróxido no processo de reticulação. Os últimos polímeros FKM têm um perfil de resistência aos fluidos muito mais amplo do que os fluorelastômeros clássicos e são capazes de suportar bases e cetonas fortes, bem como hidrocarbonetos aromáticos, óleos, ácidos e vapor.

O fluorelastômero utilizado neste trabalho foi desenvolvido pela 3M, é um copolímero chamado de Dyneon FC 2120™ (AMINABHAVI; HARLAPUR, 1997), composto por fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno com propriedade tecnologia de cura incorporada (3M CENTER, 2017). Para reticular e dar propriedades mecânicas e de resistência química aos produtos, é necessário agregar materiais ao Dyneon FC 2120™, como ativadores e cargas, sendo estas últimas de impacto direto nas propriedades mecânicas, tais como dureza, tensão de ruptura, resistência ao rasgamento, entre outras. O Dyneon FC 2120™ possui alta densidade, 1,33g/ml à 20°C (3M CENTER, 2018).

2.1.2 Processabilidade dos elastômeros

Características físicas, tais como massa molar, distribuição de peso molecular e teor de ramificações, têm importância significativa na processabilidade do polímero. No caso dos elastômeros é comum adicionar cargas visando o aumento das propriedades mecânicas o que geralmente provoca um aumento significativo da viscosidade do material. Este aumento de viscosidade em muitos casos acaba prejudicando a processabilidade dos compostos quando submetidos aos processos de mistura e de vulcanização.

Por isso, é constante a busca por novas cargas que agreguem propriedades mecânicas e químicas e que igualmente potencializem a boa processabilidade dos compostos de elastômero (BARRERA; CORNISH, 2017). Para tal, deve haver um balanceamento das características que definem a macroestrutura do polímero visando boas processabilidade e propriedades mecânicas juntamente com as cargas que serão utilizadas.

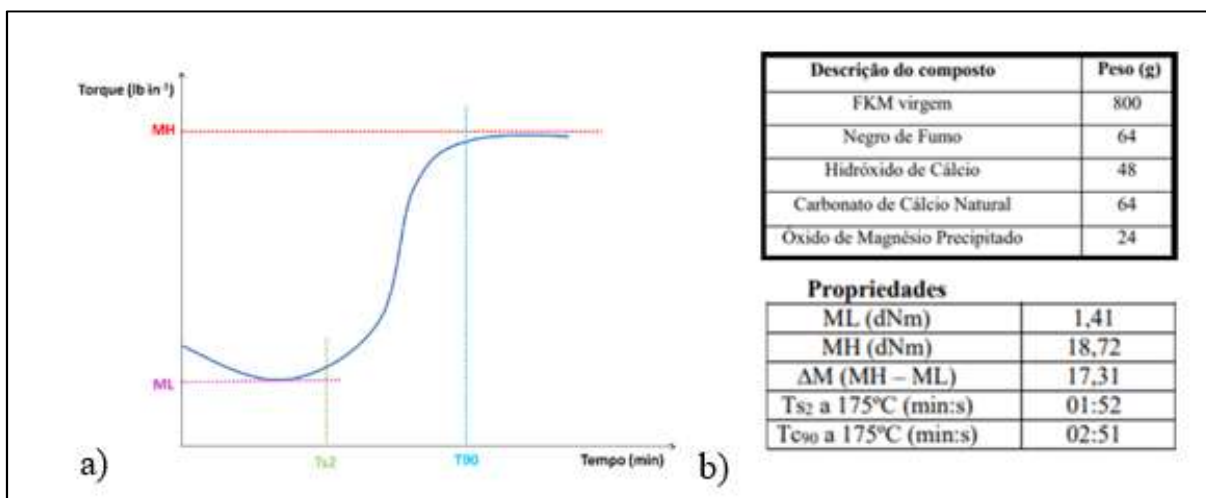
Para avaliar a processabilidade de compostos elastoméricos os principais métodos instrumentais são: a viscosidade *Mooney* (ASTM INTERNATIONAL, 2017a) e a reometria (ASTM INTERNATIONAL, 2017c), sendo que este último é de primordial importância para o dia a dia das indústrias e que será adotado para caracterizar as amostras objeto deste estudo.

O teste de reometria é feito em um equipamento chamado Reômetro de Torque. Esse método é usado para determinar as características de processamento e de vulcanização de uma composição de elastômero, e é realizado conforme a norma ASTM D2084 (ASTM INTERNATIONAL, 2017c). O reômetro opera em condições padronizadas de temperatura e tempo.

Cada formulação possui um padrão reométrico específico como se fosse uma identidade definida através dos parâmetros: tempo de *scorch* (TS2), o tempo ótimo (T90) e os torques mínimo (ML) e máximo (MH) (OHM, 1990). Não é possível estipular valores absolutos para os parâmetros de reometria, pois eles dependem de diversas propriedades como da dureza do material, as condições de análise, entre outras.

A seguir estão ilustrados um modelo de curva reométrica (4a) e os valores de referência para um composto clássico de FKM (4b), cuja formulação, desenvolvida por Beda e Wowarth (2017), é similar à utilizada neste trabalho.

Figura 4: a) Exemplo de curva típica reométrica; b) Exemplo de valores reométricas de um composto clássico de FKM



Fonte: Beda e Wowarth (2017).

O reômetro, que permite medir a resistência da composição à deformação, assemelha-se a uma prensa hidráulica. Esse equipamento consiste essencialmente em dois pratos posicionados em paralelo, nos quais há uma cavidade onde a amostra é colocada. Os pratos que são aquecidos numa temperatura constante definida geralmente entre 160°C e 190°C. Os pratos são submetidos à ação de um disco biônico que executa um movimento de oscilação senoidal com frequência de 10 ou

100 rpm. Um registrador de torque¹ permite acompanhar a mudança de comportamento do material em função do tempo. Neste estudo, a frequência utilizada foi de 100 rpm. A amplitude de oscilação do disco é de $1 \pm 0,05^\circ$. O reômetro mede a resistência da composição à deformação.

O torque mínimo (ML) permite avaliar a viscosidade do composto (OHM, 1990). Geralmente a adição de uma carga leva ao aumento do valor de ML, ou seja, ao aumento da viscosidade. Quando maior é a viscosidade dos materiais, mais difícil será de processá-los durante as etapas de fabricação. Um aumento de viscosidade está associado a uma dificuldade de escoamento do material, para preenchimento do molde, por exemplo, ou, até mesmo, a realização da injeção.

O torque máximo (MH) corresponde ao módulo do composto (OHM, 1990). Os parâmetros que influenciam o valor do MH são os mesmos que influenciam no ML. O MH está relacionado com as propriedades mecânicas do material. Geralmente o uso de carga leva ao aumento do valor de MH, que traduz a modificação das propriedades mecânicas, como o aumento de dureza, aumento da resistência à ruptura, e o aumento da resistência ao rasgo. Geralmente, a redução do alongamento do material é associada ao aumento das três propriedades citadas (dureza, resistência à ruptura e resistência ao rasgo).

O TS2, também conhecido com tempo de *scorch*, é o tempo necessário para que o torque mínimo (lb.in) aumente (OHM, 1990). Este parâmetro é de grande importância para verificar se a reticulação ocorreu de forma eficiente. Ao ser aquecida, ocorrem na amostra reações de reticulação que permitem o movimento da matéria no interior da cavidade junto às oscilações impostas pelo disco biônico. O início desse movimento é associado, portanto, ao início do processo de reticulação. Por isto, do ponto de vista industrial, é desejado que esse tempo seja o menor possível e não inferior nem superior ao valor especificado (padrão do composto). Diferenças entre o valor encontrado e o valor especificado indica um erro na formulação ou no processo de mistura do composto. Caso o valor de TS2 for menor do especificado, o material é considerado “ativado” precocemente, ou seja, terá risco que o processo de reticular/vulcanizar “queima” o material. Se o valor de TS2 for superior ao do valor padrão o processo de reticulação/vulcanização não acontecerá conforme previsto. No caso presente, para amostras contendo cargas inovadoras, e cuja não possuem

¹ **Torque:** lb.in ou dNm. Para converter lb.pol para dNm, multiplica-se lb.in por 1,129854.

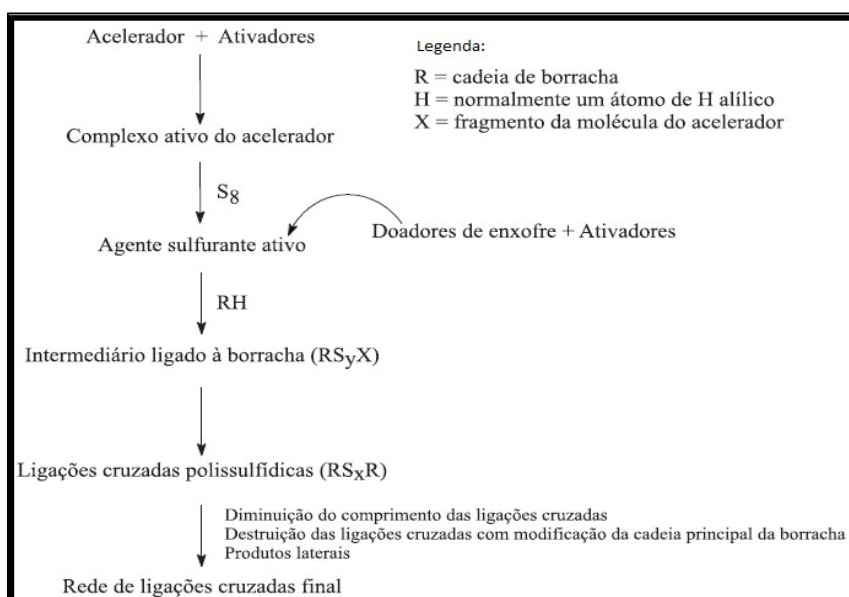
valores padrão, o valor de TS2 permitirá visualizar o tempo necessário para iniciar a reticulação, valor que poderá ser comparado com os valores obtidos com as cargas clássicas.

Quando o valor do torque é constante (formação de um platô) após ter sofrido um aumento, considera-se que a reticulação é terminada e completa. É determinado então o tempo T90, também chamado tempo ótimo de reticulação, que corresponde ao tempo necessário para que o composto seja reticulado a 90% (OHM, 1990). O valor de T90 indica o tempo de reticulação necessário para considerar que as propriedades do composto são definidas. Este parâmetro define as condições de reticulação/vulcanização de cada produto.

2.1.3 Cinética de reticulação

A cinética de reticulação ou de vulcanização de compostos de elastômero sem cargas contendo somente enxofre como agente de reticulação foi objeto de grande número de pesquisa que levaram a resultados consolidados (MARK; ERMAN; EIRICH, 2005), que são ilustrados pela Figura 5. Da mesma forma, é amplamente conhecido que a presença de cargas de reforço pode influenciar a cinética de reticulação e a densidade de reticulação (SEMSARZADEH; BAKHSHANDEH; GHASEMZADEH-BARVARZ, 2005).

Figura 5: Rota geral do processo de vulcanização de um composto elastômero contendo enxofre como acelerador e agente de reticulação



Fonte: Semsarzadeh; Bakhshandeh; Ghasemzadeh-Barvarz (2005).

Classicamente, o ativador (citado na Figura 5) é obtido pela reação do ácido esteárico com o óxido de zinco, o estearato de zinco. O processo de reticulação é iniciado pela formação do “complexo ativo do acelerador” que é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador (doadores de enxofre) e o ativador (estearato de zinco). Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel S₈, para formar um agente sulfurante (CORAN, 1994). O agente sulfurante reage com as cadeias do elastômero para formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor, subsequentemente, leva à formação de ligações cruzadas polissulfídicas. Neste meio tempo, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações paralelas, como a decomposição ou a dessulfurização dos precursores (PARKS et al., 1970). Podem ser observadas reações paralelas indesejadas, como a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, treinos, ZnS, e grupos monossulfídicos pendentes. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas. Foi observado que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações paralelas citadas (MORRISON; PORTER, 1984).

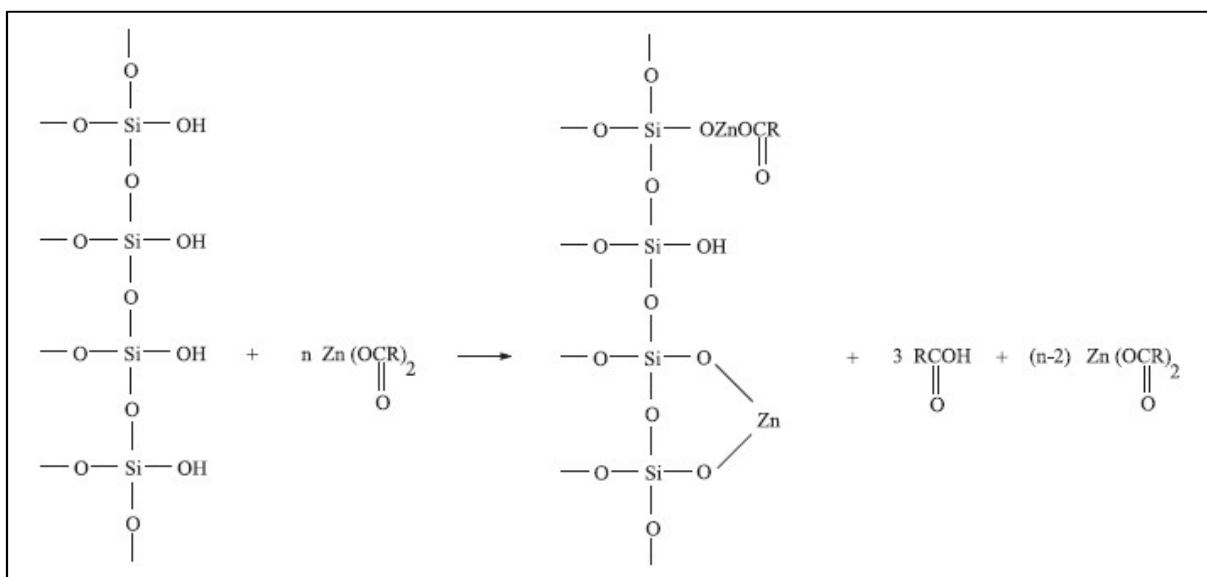
O impacto das cargas através de reações paralelas tem sido estudado em diferentes sob diferentes perspectivas, tanto pelo conceito químico (componentes presentes na superfície na carga que desativam percussores de reação, e sua interação com polímero), quanto pelo conceito físico (preenchimento da carga no polímero influenciando a mobilidade das cadeias e causando efeitos na entropia) (HOSSEINI; RAZZAGHI-KASHANI, 2014).

Do ponto de vista químico, Cotten (1972) sugere que o efeito adverso do negro de fumo sobre a cinética ocorre devido a uma grande variedade de grupos funcionais contendo oxigênio presentes no negro de fumo, tais como carboxila, hidroxila, fenol, lactonas, quinonas, cetonas, aldeídos e hidroperóxidos (CAMPBELL; WISE, 1964; BATEMAN et al, 1963).

A adição de sílica nos compostos elastoméricos resulta em tempos de vulcanização mais longos e de densidade de reticulação inferior à esperada. Esse comportamento ocorre em virtude da energia livre superficial da sílica, a qual adsorve os aceleradores que são responsáveis pela formação dos precursores de vulcanização, o que leva a maiores tempos de vulcanização (CHOI, 2002). Além desse efeito de adsorção, há na superfície da sílica de grupamentos hidroxilas ácidas,

siloxanos e silanóis, que são grupos que reagem com os aceleradores básicos através dos hidrogênios desses grupos funcionais. Essas reações são responsáveis pela desativação dos precursores de reação de reticulação, o que retarda a taxa e o grau de vulcanização (PARKS et al., 1970). A sílica que reage com o óxido de zinco reduz consequentemente a quantidade de ativador (estearato de zinco) que poderá reagir com o enxofre (WAGNER, 1976).

Figura 6: Reação indesejada do estearato de zinco com grupo silanol presente na superfície da sílica

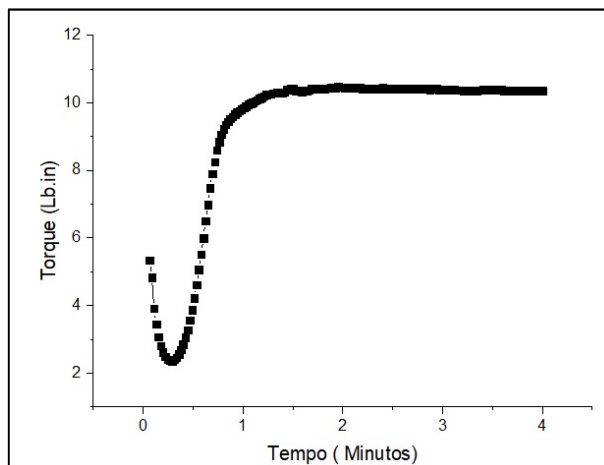


Fonte: Wagner (1976).

As reações paralelas descritas acima podem ser corrigidas pela modificação da superfície da sílica por agentes de acoplamento, ou pela adição de aminas ou glicóis.

Conforme estudo conduzido por Hosseini e Razzaghi-Kashani (2014), o processo de reticulação/vulcanização pode ser avaliado a partir da curva reométrica, registrada em função do tempo e a partir da derivada primeira desta curva em função do tempo. Na Figura 7 encontra-se um exemplo ilustrativo de uma curva reométrica.

Figura 7: Representação de uma curva reométrica que avalia o torque em função do tempo durante a reação de vulcanização

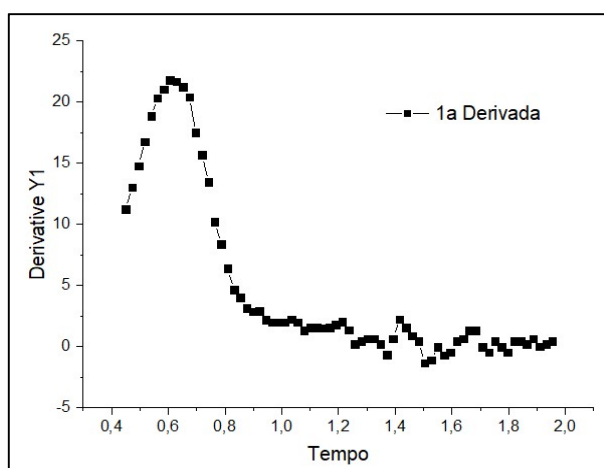


Fonte: elaborada pela autora (2018).

A Figura 7 representa uma curva reométrica em função do tempo para a qual é evidenciado o início da reticulação no tempo TS2 em 0,5 minutos e o tempo ótimo de vulcanização T90 (90% de vulcanização) em 0,9 minutos. Para ter uma informação mais precisa do tempo para o qual a reticulação ocorre de forma mais intensa, a derivada em relação ao tempo da curva reométrica poder ser estudada.

A derivada da curva da Figura 7 (terminada a partir do tempo para qual a reticulação inicia - observação do aumento do torque na curva reométrica) está representada na Figura 8. Nessa figura é possível identificar o máximo da derivada que corresponde ao tempo para a qual a vulcanização está ocorrendo com a maior intensidade.

Figura 8: Representação da derivada primeira em função do tempo de uma curva reométrica que mede a variação do torque em função do tempo



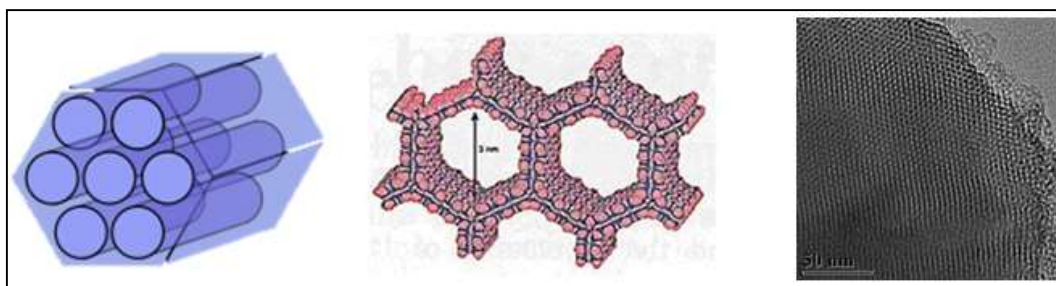
Fonte: elaborada pela autora (2018).

Por fim, mesmo após a reação de vulcanização utiliza-se um procedimento de pós-cura em polímeros reticulados com peróxido, ou bisfenol como no caso do FKM. O procedimento de pós-cura para o FKM é realizado em estufa com o objetivo de eliminar radicais livres da reação, e finalizar reações incompletas que poderiam ocorrer durante o processo de prensagem (DYNEON FLUOROELASTOMERS, 2018).

2.2 MCM-41

A MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*) é uma peneira molecular mesoporosa a base de sílica que possui uma área específica em torno de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, poros cilíndricos com um diâmetro variando de 2 a 20 nm que apresentam uma organização hexagonal, conforme a Figura 9 (SOHRABNEZHAD; JAFARZADEH; POURAHMAD, 2017).

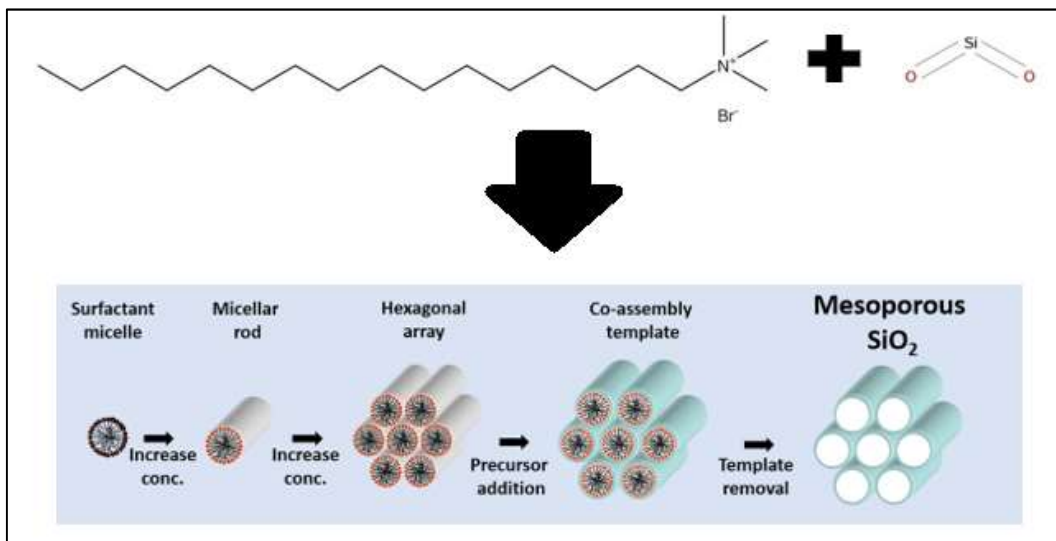
Figura 9: Representação da MCM-41



Fonte: Sohrabnezhad, Jafarzadeh e Pourahmad (2017)

A estrutura hexagonal organizada da MCM-41 deve-se à presença de um agente direcionador de estrutura na mistura reacional da síntese. Geralmente é usado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) que, em meio aquoso, forma micelas (SOHRABNEZHAD; JAFARZADEH; POURAHMAD, 2017). É em torno dessas micelas que os oligômeros de sílica cristalizam para formar os mesoporos. Uma vez a MCM-41 cristalizada, o CTAB é eliminado por calcinação ao ar, deixando acessível a mesoporosidade da peneira molecular.

Figura 10: Passos da síntese da MCM-41 empregando sílica e o CTAB como direcionador de estrutura



Fonte: Wikipédia (2018).

Diferentes fontes de sílica têm sido utilizadas para a síntese da MCM-41, alguns exemplos são as cinzas volantes de carvão, a casca de arroz, resíduos de vidro, sobras da produção de Zeólita (PANEK et al, 2017). A MCM-41 já é preparada em escala industrial utilizando fontes de sílica não renováveis, com área específica e tamanho dos mesoporos em torno de $950 \text{ m}^2/\text{g}$ e 41 nm , respectivamente (DA et al., 2002). Na produção da MCM-41 numa escala acima do grama, os valores de pH desempenham um papel muito importante na eficiência da cristalinidade e da estrutura. Na faixa de 10 a 12, os valores de pH favorecem a cristalização do gel precursor.

A MCM-41 é tradicionalmente aplicada no mercado de catalise, desde a sua descoberta em 1992, é uma opção interessante como suporte de catalisadores (MÉNDEZ, 2017). Sua aplicação em elastômeros ocorre ainda apenas em nível acadêmico com poucos estudos no assunto. Em 2011 a MCM-41 com partícula no tamanho nanométrico, foi testada como carga em compostos a base de elastômero natural, o estudo compara a partícula pura e com modificação da superfície (WANG et al., 2011). O estudo demonstra em ambos os casos acréscimo nas propriedades mecânicas como dureza e tensão de ruptura. Em 2013 foi descrita a utilização da MCM-41 como retardante de chama em elastômero natural, juntamente com poli fosfato de amônio (micro encapsulado). (WANG et al., 2013). Os resultados mostraram que a estabilidade térmica e a retardação das chamas do NR foram melhoradas.

2.3 FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Os compostos de elastômero são formulados em PHR (*Part Hundred Rubber*), ou seja, cada material está relacionado a 100 partes de elastômero (ELFAHAM; ALNOZAHY; ASHMAWY, 2018). A composição de uma formulação varia de acordo com as necessidades do produto. A composição típica de uma formulação de elastômero é descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Ingredientes típicos de uma formulação de elastômero

Tipo de Material	PHR	Exemplos
Elastômero	100,0	FKM, NBR, NR, HNBR
Cargas	5 – 200,0	Negro de Fumo, sílica, caulim, grafite
Ativadores	0,5 – 10,0	Oxido de zinco, de magnésio, ácido esteárico
Auxiliares de Processo	0,5 – 10,0	Cera de polietileno, de carnaúba, parafina, ácidos graxos
Agentes de Proteção	0,5 – 10,0	Antioxidantes e antiozonantes
Plastificantes	0,5 – 100,0	Óleo aromático, parafínico, naftênico, di-octil-ftalato,
Aceleradores	0,1 – 10,0	MBTS, MBT, TBBS, TMTD
Agentes de Cura	0,1 – 10,0	Enxofre, peróxidos, bisfenol, oxido de magnésio

Fonte: elaborada pela autora (2018).

2.3.1 Cargas

As cargas são materiais adicionados ao elastômero visando, geralmente, modificar características mecânicas e físicas do material, modificar propriedades de processo e reduzir o custo. O uso de cargas é, ao lado do processo de reticulação, de primordial importância para a obtenção das propriedades desejadas dos compostos finais.

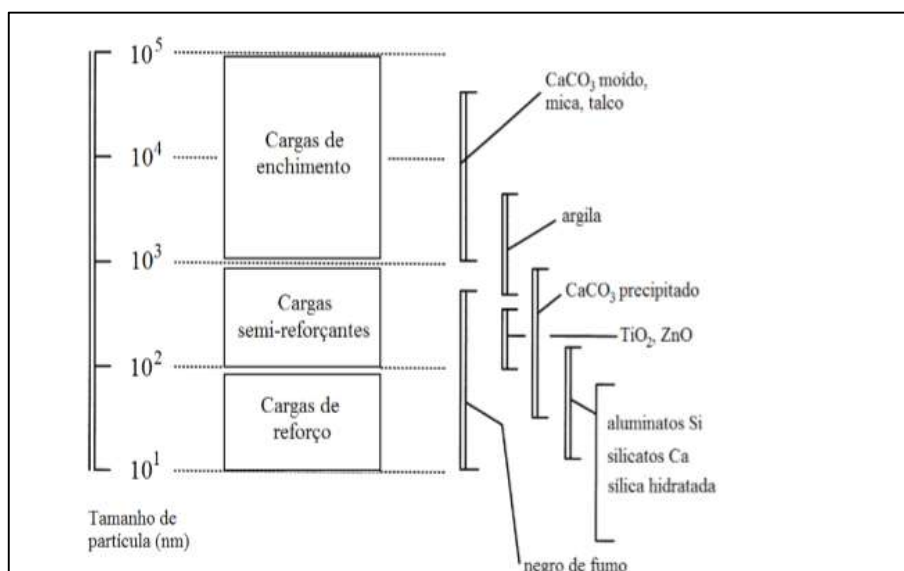
A carga é geralmente utilizada:

- a) por ser um composto reforçante, i.e., sua presença aumenta as propriedades mecânicas do material; ou,

b) somente é adicionado com o propósito principal de reduzir custos, sendo inativo, i.e., não altera as propriedades do elastômero, mas permite reduzir o uso da matéria prima mais cara (BRYDSON, 1999).

A diversidade de cargas utilizadas em compostos de elastômero é grande e elas podem ser divididas em cargas de reforço, semi-reforçantes e de enchimento, como mostra a Figura 11. Componentes particulados nanométricos, também, se enquadram na classificação de carga, mas devido a suas características muito específicas são tradicionalmente descritos separadamente (MARK, 2004; LEBLANC, 2002; BOONSTRA, 1975).

Figura 11: Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas



Fonte: Boonstra (1975).

As cargas reforçantes são empregadas com o objetivo de agregar ou potencializar a resistência do polímero, quanto à suas propriedades mecânicas, ou de resistência química. As cargas reforçantes podem ser subdivididas em dois grupos, os negros de fumo e as cargas brancas. O efeito de “reforço” produzido pela carga é proporcional à interação entre a matriz (polímero) e a carga e envolve efeitos químicos e físicos (HOFMANN, 1989). O efeito químico é relacionado com a natureza da superfície da carga, enquanto o físico, com a dimensão das partículas da carga, dimensão dos agregados de partículas e o valor de sua área específica. De uma forma geral, quanto menor for à dimensão da partícula maior será o poder reforçante da carga; quanto maior for à área específica, maior será a área de contato e maior será

o poder reforçante devido ao aumento das interações com a matriz (HOFMANN, 1989; KOCH, 1993).

A avaliação do tamanho da estrutura da carga é feita, para os negros de fumo, através do índice de absorção de DBP (dibutilftalato), sendo que quanto maior a absorção de DPB, maior a estrutura (ASTM INTERNATIONAL, 2004). O teste é realizado de acordo com a norma ASTM D2414-04, "*Standard Test Method for Carbon Black - Oil Absorption Number (OAN)*", segundo a qual tanto pode ser usado o DBP como, também, um óleo parafínico. O líquido é aplicado até ao ponto onde o negro de carbono, se torna seco e quebradiço e começa a juntar-se. Neste ponto o líquido enche os vazios no interior dos agregados. Da absorção de DBP pode-se calcular o volume médio dos agregados individuais, fazendo descontos adequados para o volume de líquido entre os agregados no ponto final.

Já a área específica da carga é determinada através de diferentes métodos dependendo de sua natureza. Por exemplo, a área específica do negro de fumo é determinada pelo índice de iodo, e o da sílica por análises de adsorção de nitrogênio (aplicação do método BET) (BRYDSON, 1999).

As interações entre a carga e o material polimérico formadas através de uma mistura física causam nos produtos vulcanizados (produtos submetidos a um processo de reticulação) um aumento de rigidez e, portanto, de resistência à deformação devido à menor mobilidade das cadeias do polímero. As principais propriedades modificadas pela ação de cargas reforçantes são a dureza, a rigidez, a resistência à abrasão, a condutividade elétrica, as propriedades dinâmicas, a resistência química e a redução do preço do compósito (HOFMANN, 1989; KOCH, 1993).

Além disso, as propriedades reológicas e a viscosidade dos compostos de elastômero produzidos pela adição de cargas de reforço, são modificadas. De acordo com o tipo de carga e a sua quantidade adicionada ao polímero, se verifica a influência em diferentes módulos (HOFMANN, 1989; KOCH, 1993).

No caso particular dos negros de fumo, o tamanho dos agregados das partículas influencia fortemente a viscosidade *Mooney* dos compostos, porém não afeta significativamente as propriedades físico-mecânicas, como tensão de ruptura e alongamento.

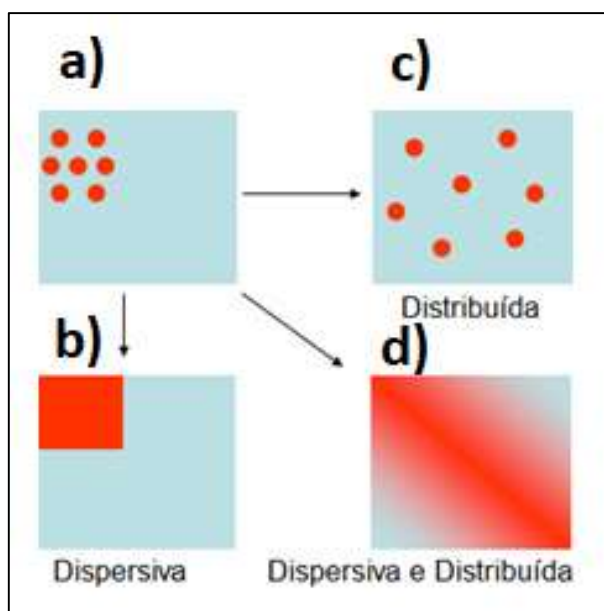
As cargas não reforçantes são utilizadas para auxílio de processamento e com o objetivo de redução de custos do composto final (GIANETTO; RENDÓN; FUENTES, 2000).

2.3.1.1 Dispersão de cargas

A qualidade de um produto de elastômero é diretamente relacionada com a homogeneidade do material que é um fator determinante para a obtenção de boas propriedades do produto. Para misturas sólidas, devem ser considerados dois parâmetros, quanto à avaliação da homogeneidade do material: a dispersão e a distribuição (MALVEDA, 2015).

Assim, uma mistura de qualidade tem suas cargas incorporadas na matriz de forma dispersiva e distribuída, conforme a Figura 12.

Figura 12: Exemplo de carga dispersiva e distribuída



Fonte: Hofmann (1989).

Conforme a Figura 12, a carga inicialmente concentrada (Figura 12a) se divide em pequenos blocos, que se espalham sobre a matriz (Figura 12 b, 12c e 12d) e é desejado que os blocos se dispersem sobre a matriz de maneira a cobrir o máximo possível de área do polímero. As evoluções que podem ocorrer são:

- a) a carga se dispersa em apenas uma parte do polímero e não é distribuída (Figura 12c); ou,

b) a carga apenas se distribui e não se dispersa (Figura 12b).

A interação carga-polímero ocorre quanto melhor for à dispersão e distribuição da carga matriz (Figura 12d). (HOFMANN, 1989).

As cargas comerciais utilizadas neste trabalho formam o Spheron 4000, um negro de fumo considerado um semi-reforçante e a Aerosil R972, uma sílica pirogênica.

O Spheron 4000 tem uma área específica alta e um tamanho de estrutura muito baixo e é caracterizado por conter hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). O seu uso confere ao composto de elastômero excelente fluidez caracterizada por uma baixa viscosidade mesmo quando é adicionado em grande quantidade. A sua morfologia permite uma adição à elastômero em quantidades mais elevada em comparação com os negros de fumo padrão das séries ASTM N500, N600 e N700. O uso do Spheron 4000 confere ao material resistência, reforço e propriedades elétricas similares aos compostos de elastômero contendo os negros de fumo do tipo ASTM N774, N772 e N762.

A sílica Aerosil R 972 é uma sílica pirogênica hidrofóbica, de área específica de 130 a 145 m²/g, obtida pelo tratamento de uma sílica pirogênica hidrofílica com o Dimetildiclorossilano (DDS). O DDS é utilizado para melhorar a reação de reticulação, impedindo a formação de reações paralelas à de reticulação conforme citado no capítulo 2.1.3 – Cinética de reticulação. As propriedades hidrofóbicas são interessantes para o espessamento e o reforço de vedantes de silicone, melhorando a vida útil desses materiais e tornando eles resistentes à água (hidrofóbicos).

2.3.2 Ativadores

Os ativadores de vulcanização são usados nas composições de elastômeros mais convencionais com o objetivo de ativar rapidamente os aceleradores, que são doadores de enxofre (tiazóis, sulfenamidas, entre outros), eles servem para acentuar a velocidade da vulcanização dos compostos (CANEVAROLO JR., 2007).

Os sistemas de ativadores usados mais comumente em composições de elastômero convencionais são: os ácidos graxos (ácido esteárico), os óxidos metálicos (óxido de zinco ou magnésio), ou outros especiais (dietilenoglicol ou polietilenoglicol), usados normalmente quando há sílica no composto. A proporção utilizada na

formulação geralmente é de 2 a 5 PHR dependendo do tipo de elastômeros e do sistema de cura que está sendo utilizado (DATTA, 2002).

Menos comum, mas que também produz bons resultados, é o emprego de óxido de magnésio, óxido de chumbo, sais básicos de chumbo, e ainda ácidos oleicos como, o ácido láuricos e palmíticos (CANEVAROLO JR., 2007).

Para o FKM os ativadores comumente utilizados são o hidróxido de cálcio e o óxido de magnésio, igualmente o sal de fosforo, cujo mecanismo será detalhado no capítulo 2.3.4 – Agente de cura.

2.3.3 Auxiliares de processo

Os auxiliares de processamento diferem-se dos plastificantes, pois são utilizados em uma baixa dosagem, melhorando a processabilidade dos compostos (HEPBURN, 1997):

- a) nos processos de mistura (reduzindo a viscosidade, reduzindo o tempo de mistura e aumentando a dispersão);
- b) no interior do molde da vulcanização (SCHILI; SEILACHER, 2004);
- c) durante a injeção, melhorando o fluxo, a desmoldagem e a limpeza do molde; e,
- d) para a estabilidade na produção por extrusão.

Assim como os plastificantes, os auxiliares de processamento promovem uma lubrificação das cadeias elastoméricas, promovendo um efeito de “deslizamento” das cadeias dos polímeros alterando sua fluidez.

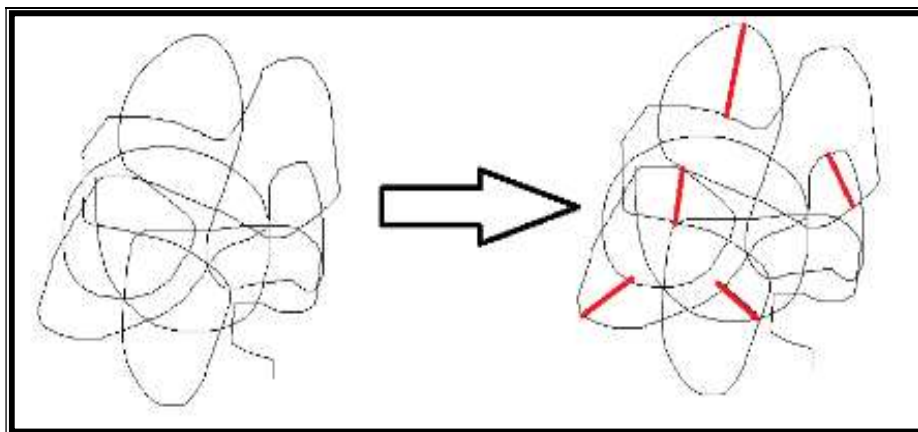
Um auxiliar de processo muito utilizado para elastômeros fluorados, como o FKM, é a cera de carnaúba e por este motivo esse auxiliar foi escolhido para o estudo presente.

2.3.4 Agentes de cura

A reticulação das cadeias poliméricas pode ser feita por diversos tipos de agentes de cura. Os principais agentes de cura são o enxofre, os peróxidos e os óxidos metálicos. Elastômeros insaturados, que possuem ligações duplas, são geralmente vulcanizados com a adição de enxofre, que promovem a formação de

ligações cruzadas, correspondendo ao processo chamado de vulcanização, conforme a Figura 13 (KRAMBEER, 1991).

Figura 13: Processo de reticulação com formação de ligações cruzadas (linhas vermelhas)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

O sistema de vulcanização e suas condições como temperatura, quantidade de agente de vulcanização, da sua atividade e o tempo de vulcanização, determinam o número de reticulações e, portanto, a densidade de reticulação do material. Quanto maior for o número de reticulações formadas (maior densidade de cura) maior será o módulo (resistência mecânica) do artefato de elastômero (KRAMBEER, 1991).

Quando o enxofre é usado como agente reticulante, estruturas mono, di e polissulfídicas podem ser formadas, sendo que a primeira corresponde a uma ligação mais estável e confere melhores propriedades ao material, em comparação com as duas últimas. Um aspecto importante a ser considerado, é a solubilidade do enxofre na matriz polimérica: para cada polímero, existe um limite de solubilidade. Quando há enxofre em excesso na matriz, ele se torna insolúvel, ocorre migração para a superfície, deixando o produto com uma aparência esbranquiçada (KRAMBEER, 1991).

A energia necessária para a formação de ligações do tipo C-C requer 344 kJ mol^{-1} (PINHEIRO, 2001). As energias necessárias para a formação das ligações C-S são reportadas na Tabela 2, dependendo do tipo de ligação.

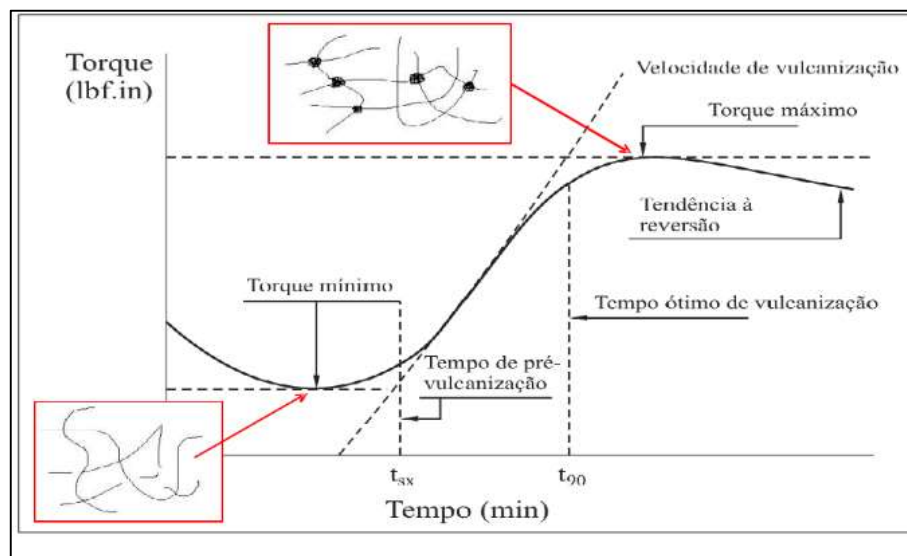
Tabela 2: Energia de ligação (por tipo de ligação)

Tipo de Ligação	Representação	Energia de Ligação (kJ/mol)
Monossulfídica	C-S-C	280
Disulfídica	C-S-S-C	262
Polissulfídica	C-(S _n)-S	< 262

Fonte: Pinheiro (2001).

A partir da curva reométrica, determinam-se valores que caracterizam o processo de reticulação como já apresentado em 3.1.4 que são que permitem avaliar a viabilidade do processo produtivo. Assim, a Figura 14 apresenta uma curva reométrica típica contendo as etapas do processo de reticulação.

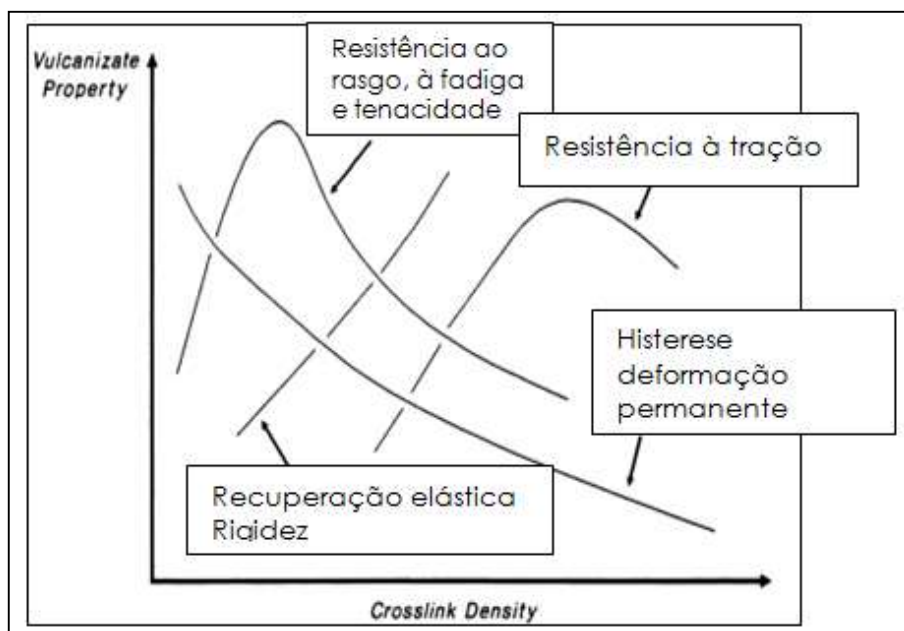
Figura 14: Acompanhamento da reticulação por análise reométrica



Fonte: adaptada de Guerra, Furtado e Coutinho (2004).

O agente de cura também influencia a densidade de reticulação (*crosslink density*), sendo assim, na Figura 15 está representada essa influência sobre as principais propriedades mecânicas de um material.

Figura 15: Propriedades dos vulcanizados em função do grau de vulcanização



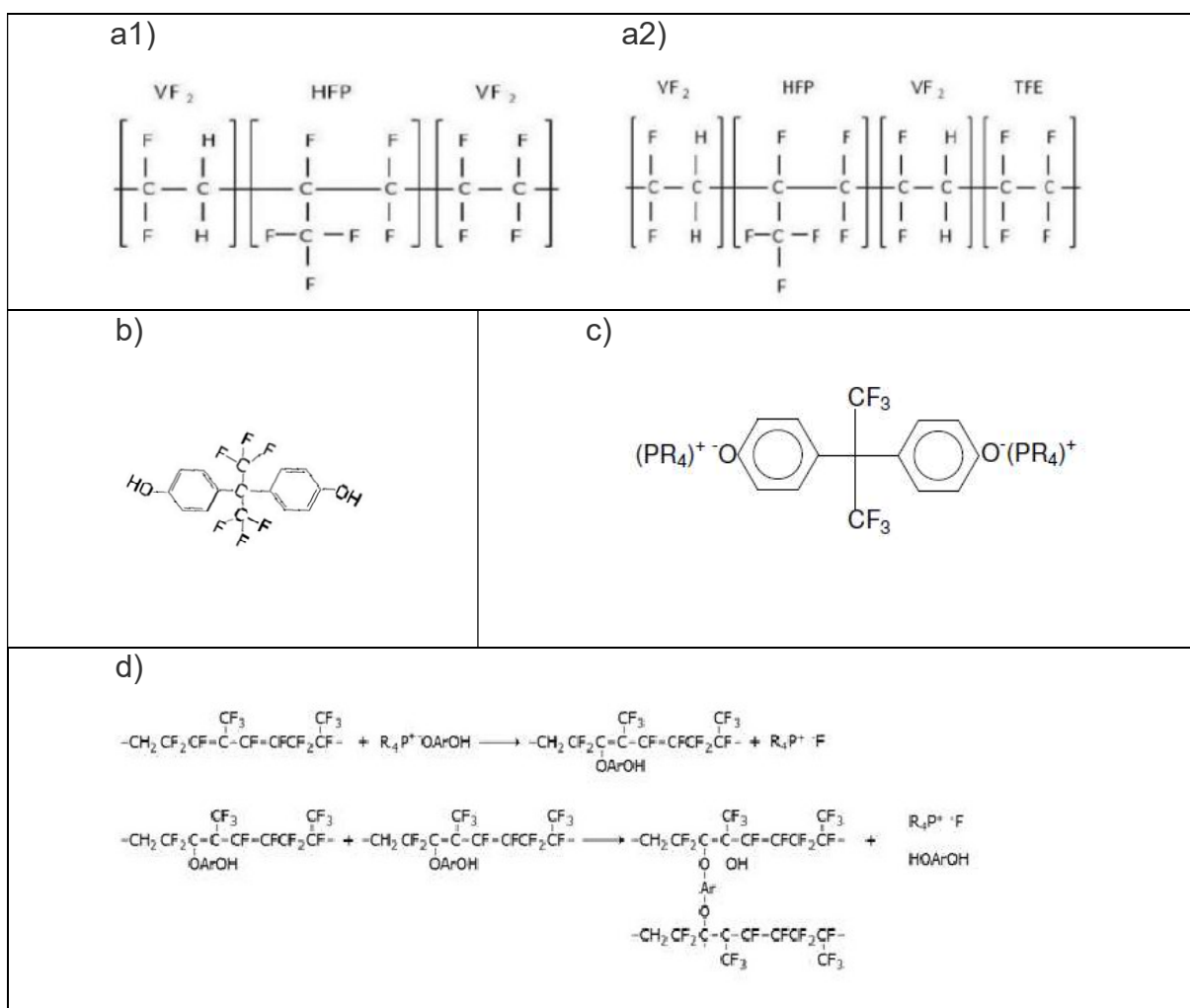
Fonte: adaptada de Cheremisinoff (1987).

Como os fluorelastômeros não podem ser reticulados com enxofre, eles são reticulados com três tipos diferentes de agentes de cura: diamina, bisfenol ou peróxido, de acordo com a especificidade do elastômero fluorado (MOORE, 2006). Neste trabalho, por tratar-se de um copolímero, o agente de cura empregado é o bisfenol, pois o mesmo já é incorporado no polímero pelo fabricante. Além do bisfenol, o polímero também contém de um sal de fosforo que é um dos aceleradores da reação de reticulação.

O bisfenol é quimicamente conhecido como ((2,2-bis(4-hidroxifenil) hexafluorpropano)).

A primeira etapa da reação de reticulação é realizada pela reação do sal de fosforo e do oxido metálico, responsáveis pela extração do ácido fluorídrico (HF) da cadeia principal do polímero. Na segunda etapa ocorre o rearranjo das ligações ao longo da cadeia molecular do polímero e a formação de ligações duplas (etapa lenta). Por fim, o bisfenol ataca a dupla ligação gerada, formando uma estrutura tridimensional elastomérica (etapa rápida). As estruturas moleculares e a reação de reticulação, estão descritas na Figura 16.

Figura 16: a1) Estrutura molecular do FKM – Copolímero; a2) Estrutura molecular do FKM – Terpolímero; b) Estrutura molecular do bisfenol AF; c) Estrutura molecular do sal formado; d) Reação de reticulação



Fonte: Caetano (2014)

A formação das insaturações na cadeia polimérica corresponde à etapa lenta da reação de vulcanização. Já o acoplamento do bisfenol à cadeia principal é uma etapa relativamente rápida do processo e continua ocorrendo até o final do mesmo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o uso da MCM-41 como carga reforçante alternativa para compostos elastômeros fluorados de tipo FKM. Trata-se de um tema inovador para o FKM, pouco explorado na literatura atual mundial.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) produzir a MCM-41, uma nova carga inorgânica, cristalina, mesoporosa para uso em compostos de FKM, a partir de uma fonte renovável (baixo custo);
- b) obter o escalonamento (100 gramas) da MCM-41 oriunda de fonte renovável, comprovando a viabilidade econômica e a capacidade de promover redução de custos no composto;
- c) caracterizar a morfologia e a estrutura cristalina da MCM-41 obtida;
- d) verificar as propriedades de resistência química, resistência mecânica, processabilidade e cinética química de compostos de FKM contendo a MCM-41 e comparar essas propriedades com compostos contendo cargas tradicionais (Spheron 4000, um negro de fumo e a sílica pirogênica, Aerosil R 972) e Zeólita (material similar à MCM-41, porém microporoso) utilizando diferentes quantidades de aceleradores.

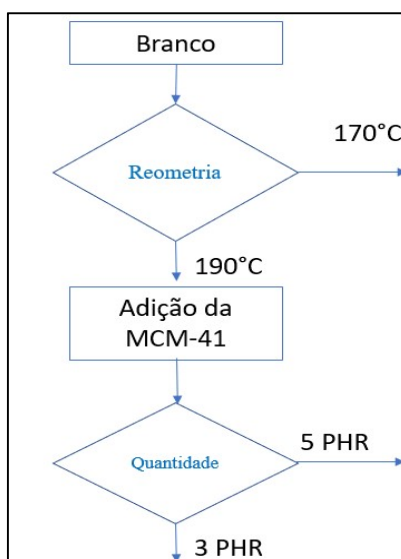
4 METODOLOGIA

A metodologia empregada foi a síntese da MCM-41 a partir da cinza da casca do arroz, e suas caracterizações, seguida da preparação dos compostos elastoméricos, nas etapas de pesagem, mistura e prensagem e suas caracterizações. A literatura disponível, referente ao uso da MCM-41 em elastômeros, abrange aplicações apenas em elastômero natural, por isso adotou-se, estrategicamente, a realização de estudos preliminares para determinar as melhores condições a serem adotadas (quantidade da MCM-41 e temperatura de reometria) para a obtenção dos produtos finais.

Inicialmente foi realizada o preparo da MCM-41 na escala de 100 g. O sólido obtido foi caracterizado por análises de Difração de raio X (DRX) e Adsorção de Nitrogênio. Preparou-se então o composto elastomérico Branco (elastômero mais os agentes de reticulação) e realizou-se uma análise de reometria em duas temperaturas (170°C e 190°C) para determinar a melhor temperatura de reticulação.

Na sequência foi preparado o composto contendo a MCM-41 como carga. Foram avaliados a ordem de adição e a quantidade de carga a ser adicionada. Os resultados desses estudos preliminares foram comparados com resultados obtidos com os compostos contendo as cargas clássicas. Esse estudo exploratório e preliminar foi necessário, pelo fato de não encontrar na literatura referência que trata de composto de FKM contendo a MCM-41 como carga.

Figura 17: Esquema exploratório para definição do composto



Fonte: elaborada pela autora (2018).

A partir desse estudo preliminar, decidiu-se adicionar 3 PHR de carga e efetuar o estudo de reometria na temperatura de 190°C (esse resultado será apresentado no capítulo 5 – Resultados e Discussões). Finalmente, foram preparados compostos contendo as cargas (MCM-41, Zeólita, Spheron 4000 e Aerosil R 972 com duas quantidades diferentes de ativadores: uma quantidade Q e uma quantidade 2Q. O estudo de materiais contendo 2Q de ativador foi motivado pelo fato de ter observado que quando a carga MCM-41 foi usada (3PHR), era necessário usar uma maior quantidade de ativador.

4.1 SÍNTESE DA MCM-41

A síntese da MCM-41 foi realizada empregando com fonte de sílica, a sílica contida na cinza da casca de arroz (CCA). A reação da CCA com uma solução de NaOH (2 mol L^{-1}) permitiu obter uma solução de silicato de sódio.

Na Figura 18 é apresentada uma imagem do reator fabricado para a realização das sínteses da MCM-41 a partir da sílica oriunda da cinza da casca do arroz (CCA). Este reator é composto por um vaso de 60 L, um sistema de aquecimento e um sistema de agitação com velocidade variável. O reator também está equipado com um painel de controle que permite acompanhar os parâmetros de reação (temperatura, tempo, rotação).

Figura 18: Fotografia do reator equipado com sistema de agitação, aquecimento e painel de controle (volume do reator é de 60 L)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

A MCM-41 é sintetizada misturando a solução de silicato de sódio obtida na etapa de dissolução da CCA com uma solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Uma vez formado por cristalização e separado, o sólido, é calcinado para proceder à remoção do CTAB.

A seguir, encontram-se os detalhes da síntese realizada. Salienta-se que o referencial bibliográfico específica na escala de 10 gramas e este trabalho foi realizado na escala de forma inovadora na escala do 100 gramas (PERGHER et al., 2016).

Foram adicionados no reator os reagentes nas seguintes quantidades: 137 mL de H₂O; 1,044g de NaOH e 6g CTAB. A solução resultante é mantida sob agitação constante por 45 min.

O passo a passo dessa síntese é o seguinte:

- a) diminuição do pH dos 24 mL de solução de Na₂SiO₃ 3,22 mol L⁻¹ para 11 através da adição de uma solução HCl 1:5 molar (concentração mol L⁻¹);
- b) adição da solução de silicato de sódio ao reator e corrigir novamente o pH para 8 através da adição de HCl 1:5 molar (concentração mol L⁻¹);
- c) reator mantido sob agitação por 1 hora;
- d) filtração sob vácuo;
- e) secagem do sólido em estufa, 6 horas, a 80°C;
- f) calcinação em Mufla, durante 12 horas, à 550°C

4.2 CARATERIZAÇÃO DA MCM-41

4.2.1 Granulometria

A análise consiste em padronizar o pó da MCM-41 obtida na síntese através de peneiras classificadoras, utilizando malha de 325 *mesh*, que corresponde a um tamanho de partícula de 0,044 mm (PICANÇO; ANGÉLICA; BARATA, 2012).

4.2.2 Difração de Raio-X (DRX)

A análise da estrutura cristalina das amostras foi realizada utilizando um Difratorômetro Siemens D-500 (Siemens, Karlsruhe, Alemanha), a radiação incidente foi CuK α , com filtro de comprimento de onda de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os dados foram coletados em uma faixa angular de (2 Θ) entre 1 e 10° para a MCM-41 e ângulo de passo de

0,05 ° s⁻¹ e tempo por ponto = 2s. As amostras foram analisadas na forma de pó. Esse equipamento se encontra no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS.

4.2.3 Adsorção de Nitrogênio

A caracterização textural dos materiais foi realizada no equipamento Micrometrics Tristar II 3020, localizado no LRC (Laboratório de Reatividade e Catalise do Instituto de Química da UFRGS). O pré-tratamento das amostras (100-200 mg) foi realizado sob vácuo (10⁻¹ bar), a uma temperatura de 300°C, por 3 horas.

4.3 FORMULAÇÃO DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO BRANCO

Para o preparo do composto Branco a formulação utilizada é uma “goma pura” clássica de FKM, ou seja, foi utilizado apenas o elastômero e seus ativadores, garantindo que o Branco não sofresse nenhuma interferência de outros materiais. Salienta-se que o agente de cura já está incorporado no elastômero (bisfenol).

Lembra-se que a adição de carga ao FKM, provocará modificações das propriedades químicas e mecânicas do material, e impactará a cinética da reação de reticulação e as propriedade de processabilidade. Assim, é muito importante ter, para comparação, um composto Branco que será avaliado nas mesmas condições do que os demais compostos contendo carga.

Inicialmente foi realizado o preparo do composto Branco de FKM, chamado de Branco Q, por conter a quantidade padronizada de ativadores de uma formulação clássica (Óxido de Magnésio = 4,5 PHR e Hidróxido de Cálcio = 5 PHR), conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Formulação do Branco Q

Matéria-prima	PHR (Q)
FKM	100
Óxido de Magnésio	4,5
Hidróxido de Cálcio	5
Cera de carnaúba	1
Total	110,5

Fonte: elaborada pela autora (2018).

O composto Branco Q foi caracterizado através de um estudo de reometria em duas temperaturas 170°C e 190°C, para avaliação de seu comportamento e condição de temperatura que seria adotada para a etapa posterior de preparo dos compostos de FKM contendo as diferentes cargas.

Após, foi realizado o preparo do composto chamado Branco 2Q de FKM, com quantidade duplicadas de ativadores, contendo Óxido de Magnésio = 9 PHR e Hidróxido de Cálcio = 10 PHR. Com base na literatura, compostos a base de sílica tendem a adsorver os ativadores (CHOI, 2002) e, por esse motivo, optou-se por preparar um material com a quantidade equivalente ao dobro, permitindo entendimento deste efeito e avaliação do comportamento da MCM-41, a formulação segue apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Formulação do Branco 2Q

Matéria-prima	PHR (2Q)
FKM	100
Óxido de Magnésio	9
Hidróxido de Cálcio	10
Cera de carnaúba	1
Total	120,0

Fonte: elaborada pela autora (2018).

O composto Branco 2Q também foi caracterizado através de estudo de reometria, porém apenas a 190°C para avaliação de seu comportamento.

4.4 FORMULAÇÃO DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO CONTENDO A MCM-41

Em paralelo ao preparo do Branco Q e Branco 2Q, foi realizado o preparo de dois compostos contendo a MCM-41 como carga em duas quantidades diferentes, 3 PHR e 5 PHR. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da quantidade da carga e de encontrar condições favoráveis para essa nova carga, tendo em visto que não se encontrou na literatura exemplo do uso da MCM-41 em FKM. A única referência encontrada descreve o uso da MCM-41 em um elastômero natural em quantidade de 1 a 8 PHRs (WANG et al., 2011).

Tabela 5: Formulação do composto contendo MCM-41 Q com 3 e 5 PHR de MCM-41

Matéria-prima	PHR	PHR
	MCM-41 Q 3PHR	MCM-41 Q 5PHR
FKM	100	100
Óxido de Magnésio	4,5	4,5
Hidróxido de Cálcio	5	5
Cera de carnaúba	1	1
Carga	3	5
Total	113,5	115,5

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os compostos obtidos a partir das formulações acima reportadas também foram submetidos a estudos de reometria nas duas temperaturas 170°C e 190°C. Esse estudo foi necessário para escolher a temperatura de reticulação na qual os compostos contendo as demais cargas serão submetidos para a suas vulcanizações.

4.5 FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO AS DIFERENTES CARGAS EM COMPARAÇÃO COM O BRANCO Q E BRANCO 2Q

A Tabela 6 detalha a formulação das amostras preparadas empregando como matéria prima o FKM, elastômero fluorado utilizado. Os demais compostos da formulação são o óxido de magnésio e a hidróxido de cálcio são os ativadores; a cera de carnaúba é o agente de cura e as cargas são a Zeólita, o Spheron 4000 (negro de fumo), o Aerosil 972 (sílica pirogênica) e a MCM-41. Todos os materiais foram preparados com uma quantidade Q de ativadores e uma quantidade 2Q de ativadores, inclusive os Brancos.

Tabela 6: Formulação dos compostos elastoméricos

Matéria prima	Branco Q	Branco 2Q	Zeólita Q	Zeólita 2Q	Spheron 4000 Q	Spheron 4000 2Q	Aerosil R-972 Q	Aerosil R-972 2Q	MCM-41 Q	MCM-41 2Q
FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Óxido de Magnésio	4,5	9	4,5	9	4,5	9	4,5	9	4,5	9
Hidróxido de Calcio	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10
Cera de carnaúba	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zeólita	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-
Spheron 4000	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-
Aerosil R972	-	-	-	-	-	-	3	3	-	-
MCM-41	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3
Total(phr)	110,5	120,0	113,5	123,0	113,5	123,0	113,5	123,0	113,5	123,0

Fonte: elaborada pela autora (2018).

4.6 ETAPAS DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS E DOS CORPOS DE PROVA

4.6.1 Pesagem

A pesagem foi feita em três partes. Primeiro foi pesado o polímero, posteriormente, foram pesados os ativadores e auxiliares de processo e por último separadamente foi pesada a carga. Esta pesagem foi realizada empregando uma balança digital com precisão de 0,01 grama.

4.6.2 Mistura

Esta etapa visa incorporar ao elastômero, todos os ingredientes contidos na formulação, sendo estes, materiais que concedem ao polímero melhores propriedades físico-químicas. Os materiais foram processados em cilindro MAC 1000 (misturador aberto), apresentado na Figura 19.

Figura 19: Misturador aberto

Fonte: cedido por Indústria Cope.

O princípio de funcionamento do misturador aberto baseia-se em dois rolos que giram em sentidos opostos e com velocidades diferentes, isto faz com que haja cisalhamento, quebrando as cadeias poliméricas do elastômero além de baixar a sua viscosidade.

A temperatura das misturas foi de 90°C e a ordem de adição das misturas foi realizada conforme as Tabelas 7 e 8.

Quando os compostos Brancos foram preparados, as misturas foram realizadas em duas etapas, totalizando um tempo de 10 minutos.

Tabela 7: Condições de mistura e ordem de adição do Branco Q e 2Q

BRANCO CONTENDO Q			BRANCO CONTENDO 2Q		
Ordem de Adição	Materiais	Tempo (minutos)	Ordem de Adição	Materiais	Tempo (minutos)
1	Elastômero	5	1	Elastômero	5
2	Ativadores Q e auxiliar de processo	5	2	Ativadores 2Q e auxiliar de processo	5
Total		10	Total		10

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Quando os compostos contendo cargas foram preparadas as misturas foram realizadas em três etapas, totalizando um tempo de 15 minutos.

Tabela 8: Condições de mistura e ordem de adição dos compostos com carga Q e 2Q

BRANCO CONTENDO Q			BRANCO CONTENDO 2Q		
Ordem de Adição	Materiais	Tempo (minutos)	Ordem de Adição	Materiais	Tempo (minutos)
1	Elastômero	5	1	Elastômero	5
2	Ativadores Q e auxiliar de processo	5	2	Ativadores 2Q e auxiliar de processo	5
3	Carga	5	3	Carga	5
Total		15	Total		15

Fonte: elaborada pela autora (2018).

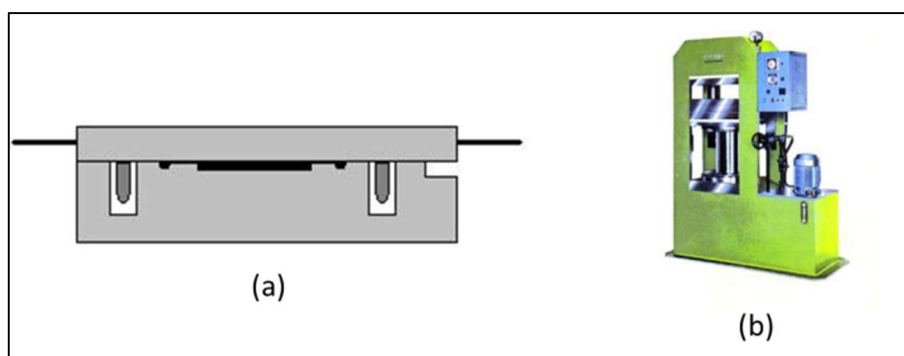
4.6.3 Prensagem

Os corpos de prova produzidos, nesse estudo foram vulcanizados por compressão com medida padrão de 120 mm de largura e 120 mm de comprimento e espessura de 2 mm. O molde é de aço 8640. O composto é colocado manualmente sobre as cavidades do molde, de forma a permitir uma distribuição uniforme da pressão em torno do artefato.

Os parâmetros de controle utilizados durante o preparo são a temperatura, o tempo e a pressão de fechamento. Neste projeto, os parâmetros utilizados foram 195°C, 12 minutos e 190 kgf cm⁻², respectivamente. A temperatura de 195°C e o tempo são obtidos a partir dos resultados da análise de reometria.

O molde é colocado no vão de uma prensa hidráulica conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 20: a) Molde de compressão; b) Prensa hidráulica



Fonte: elaborada pela autora (2018).

A massa e o formato do corpo de prova serão adequados à análise escolhida.

4.6.4 Pós cura

Após a prensagem, parte dos corpos de prova foram submetidos a um processo de pós cura, realizado em estufa por 2 horas, a 200°C, para verificar se a reticulação foi completa, ou não. Os materiais que receberam a pós cura serão identificadas pelo nome de origem precedido de um R. Por exemplo a amostra MCM-41 após ter sido submetida ao processo de pós-cura foi chamada R-MCM-41.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO

As análises que permitiram avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais elastoméricos foram de reometria, de dureza, de densidade, de tensão de ruptura e de alongamento, a resistência ao rasgamento e o inchamento quando colocado em contato com um solvente orgânico de código L003. Encontram-se a seguir umas breves descrições das condições de execução dessas análises.

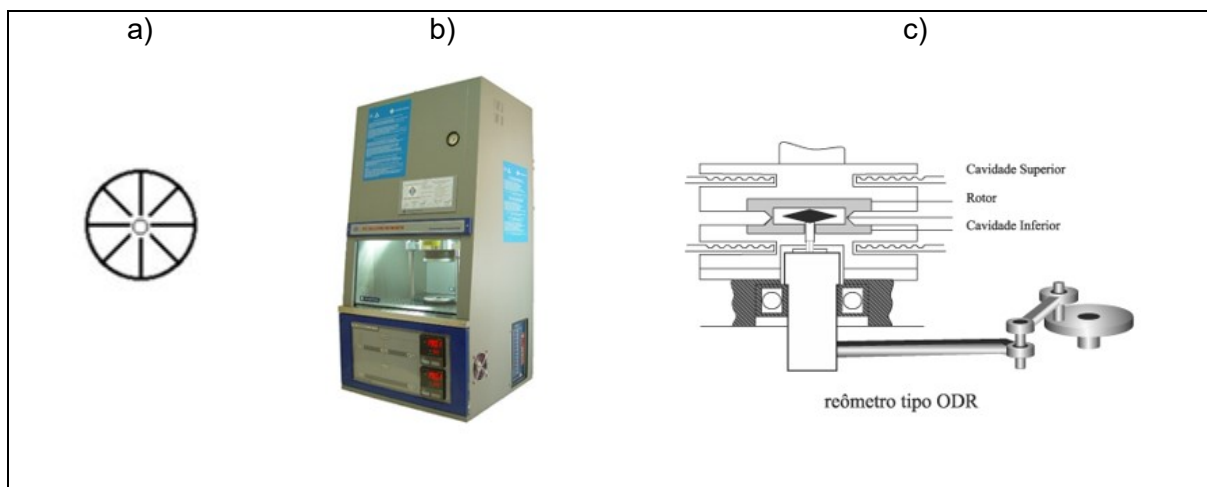
4.7.1 Reometria

Foram determinados os parâmetros de tempo de *scorch* (TS2), o tempo ótimo (T90) e os torques mínimo (ML) e máximo (MH) conforme a norma ASTM D2084.

Cada análise foi realizada a 170°C e 190°C por 4 minutos, sendo que a frequência utilizada foi de 100 rpm e a amplitude de oscilação do disco foi de $1 \pm 0,05^\circ$.

Para a obtenção dos corpos de prova, foi separada uma amostra correspondendo a uma porção de aproximadamente 10 g do material produzido com um diâmetro de 30 mm e uma espessura de 12,5 mm. É muito importante que a amostra esteja isenta de bolhas de ar, o que levaria a falsos resultados. O corpo de prova obtido corresponde a uma peça vulcanizada que pode ser descartada após a realização da análise. Na Figura 21 tem-se um modelo de corpo de prova formado e do equipamento utilizado.

Figura 21: a) Corpo de prova obtido; b) Reômetro; c) Cavidade reômetro ODR



Fonte: a) b) cedido por Indústria Promec; c) Guerra, Furtado e Coutinho (2004).

O torque mínimo (ML) avalia a viscosidade da composição. Esse dado permite verificar se o tempo durante o qual se efetuou a mistura é suficiente e de forma qualitativa e quantitativa se as interações entre o agente plastificante e a carga foram adequadas.

O torque máximo (MH) corresponde ao módulo do composto. Os parâmetros que influenciam este item são os mesmos que influenciam o ML.

O TS2, também conhecido com tempo de pré-vulcanização, é o tempo necessário para que o torque mínimo aumenta de 1b.in. Este dado é um indicador importante que traduz o desempenho do composto durante a vulcanização, tendo em vista que ele indica quanto tempo o composto pode se movimentar no interior da cavidade até começar a vulcanização. Para cada elastômero existe um valor de referência. Quando o valor está menor do que o especificado, o lote é considerado ativado, pois iniciou-se a vulcanização precocemente o que causará uma queima da peça. Se o valor for acima do especificado ocorrerá o contrário, a peça foi vulcanizada. Esses valores obtidos fora da especificação são geralmente decorrentes de erros quantitativos de pesagem do polímero, ou dos aceleradores.

O T90 indica o tempo ótimo de vulcanização. Esse dado informa se a peça pode ser, ou não, considerada com as propriedades definidas, quando o material se encontra 90% vulcanizado. Este parâmetro define o ciclo de vulcanização de cada produto.

A partir dos dados de reometria (torque em função do tempo) é possível obter a taxa de variação do torque em função do tempo, ou seja, à deriva da curva de

reometria em função do tempo. Essas curvas de derivadas primeiras permitem discutir a cinética da reação de vulcanização, conforme apresentado no capítulo 2.1.3 – Cinética de reticulação.

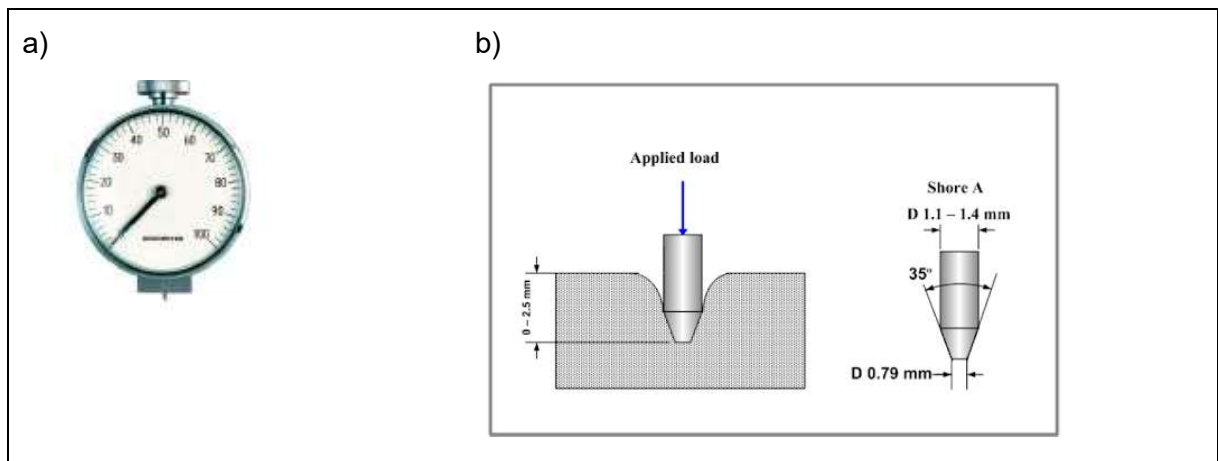
4.7.2 Dureza (Shore A)

Essa análise é realizada de acordo com a norma ASTM D2240.

Define-se dureza como a medida de deformação plástica do material. Mede-se a resistência oposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas, submetido a uma força também determinada.

O aparelho usado para esta análise é o Durômetro Shore A, calibrado numa escala de 0 a 100, escala visível no relógio do equipamento conforme ilustrado pela Figura 22a. O durômetro é basicamente constituído de uma agulha que sobressai da caixa do aparelho e é mantida na posição zero, por ação de uma mola. A medida da dureza consiste em obrigar, pela ação de uma força externa, a agulha a penetrar na amostra até que a base do durômetro encosta na superfície do material testado (ver Figura 22b). A força necessária para que a agulha penetra no material, comprima a mola do equipamento, o que é refletido pelo movimento transmitido ao ponteiro no relógio.

Figura 22: a) Durômetro; b) Dimensões da agulha



Fonte: Impresso 3D (2016).

4.7.3 Densidade

Os dados de densidade são obtidos pelo método hidrostático (Submersão do material em água).

A amostra a ser analisada é preparada de modo que suas duas maiores dimensões não ultrapassem a 80 mm e a 40 mm. A amostra limpa com ácido etílico comercial e seca é pesada ao ar numa balança analítica com precisão de 0,1 mg. A seguir a amostra é presa a um gancho e esse conjunto – gancho metálico²/amostra – é pesado submerso em água, de tal forma que não exista bolha de ar adsorvida ao conjunto.

Essa medida deve ser realizada, preferencialmente, em triplicata, a densidade é obtida pela média dos valores encontrados através da Equação 1.

$$D = D_a \left(\frac{M_{ar}}{M_{ar} - (M_c - M_g)} \right) \quad (1)$$

Onde:

D = densidade da amostra (g/cm³);

D_a = densidade da água (g/cm³) na temperatura de realização do teste;

M_{ar} = massa da amostra no ar (g);

M_c = massa na água do conjunto gancho/amostra (g);

M_g = massa na água do gancho (g).

A densidade do material é uma propriedade importante pois buscam-se alternativas para a sua redução pela adição de cargas. O FKM sendo um material muito denso, a redução da densidade do elastômero pela adição de cargas corresponde a um ganho significativo na massa das peças com ele produzido.

4.7.4 Alongamento – Tensão de ruptura

Para essa análise que segue a norma ASTM 412, são confeccionados corpos de prova num formato de placa por prensagem, conforme relatado em 5.5.3. Após 16 horas de descanso, tempo que garante que o material se encontra numa temperatura estabilizada e que a organização das cadeias poliméricas esteja no equilíbrio, das

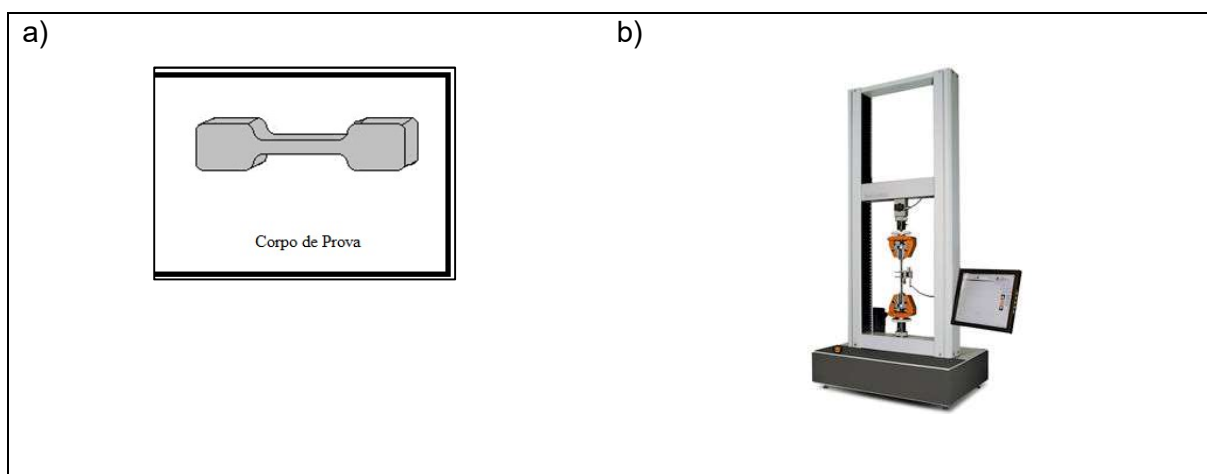
² O gancho metálico deve ser previamente pesado imerso em água, cuidando para que não haja formação de bolhas de ar adsorvidas ao mesmo.

placas são vazados corpos de prova com um formato de “gravata” (ver Figura 23a). A espessura dos corpos de prova deve ser medida com um espessímetro em três pontos na parte central do “pescoço” da “gravata” e os valores registrados devem ser idênticos com uma precisão de $\pm 0,01\text{mm}$. O corpo de prova é fixado no Dinamômetro marca Tecsisstel (ver Figura 23b) e os valores de deformação do material são registrados em função da força a qual o corpo de prova é submetido.

Essa medida é realizada em triplicada para cada material, sendo o valor mediano encontrado como o representativo de seu comportamento.

Através deste Teste obtém-se o Alongamento (%) e Tensão de Ruptura (Mpa) dos sistemas, através do uso de Dinamômetro marca Tecsisstel.

Figura 23: Representação de a) corpo de prova num formato de “gravata”; b) dinamômetro

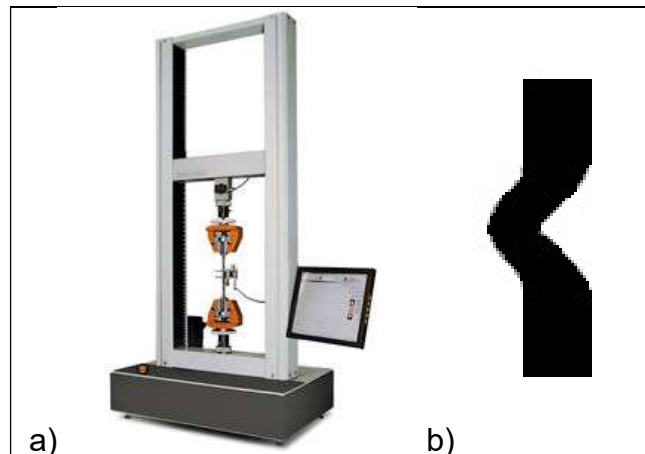


Fonte: elaborada pela autora, adaptada de Tecsisstel (2017).

4.7.5 Resistência ao rasgamento

Para este teste, também definido pela norma ASTM 412, os corpos de provas são idênticos aos preparados para o estudo do alongamento e da tensão de ruptura (“gravatas”). A resistência ao rasgamento é avaliada com o equipamento Dinamômetro Marca Tecsisstel apresentado na Figura 24.

Figura 24: a) Dinamômetro; b) Corpo de prova de rasgo

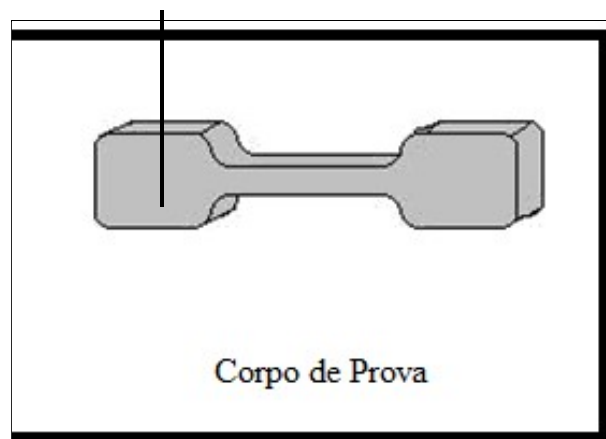


Fonte: elaborada pela autora, adaptada de Tecsisstel (2017).

4.7.6 Inchamento – Solvente orgânico L003

Essa avaliação é executada conforme a norma ASTM D471 empregando corpos de prova com o formato “gravata” de 5 a 2,5 de diâmetro de espessura de 2 ± 1 mm.

Figura 25: Modelo de Corpo de Prova



Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os corpos de prova devem descansar, de 12 a 16 horas, depois de um tratamento térmico de 2 horas, a 200°C , chamado de pós-cura. Esse tempo de repouso garante que o material se encontra numa temperatura estabilizada e que a organização das cadeias poliméricas esteja no equilíbrio.

A seguir, o corpo de prova deve ser pesado³ primeiramente ao ar, e, após, imerso em água após ter sido preso a um gancho metálico previamente pesado. Só então os corpos são imersos no fluido escolhido segundo uma norma específica. Após o tempo especificado pela norma, retira-se o corpo de prova do fluido. Novamente, após o tempo especificado pela norma, a massa do corpo de prova é medida o que permite determinar o teor de inchamento através da aplicação da Equação 3 extraída da norma ASTM D471 e reportada a seguir.

$$\text{Inchamento} = \frac{(M_3 - M_4) - (M_1 - M_2)}{M_1 - M_2} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

M1 = massa da amostra no ar;

M2 = massa da amostra na água;

M3 = massa da amostra no ar após imersão em L003;

M4 = massa da amostra na água após imersão em L003.

Nesse estudo foi escolhido para efetuar as medidas de inchamento, o fluido chamado L003 preparado a partir da mistura líquida chamada L001. A mistura líquida L003 contém 84,5% de L001, que é preparado previamente. Na Tabela 9 encontram-se as composições das misturas líquidas L001 e L003.

Tabela 9: Composição das misturas líquidas L001 e L003 expressa em % volumétrica

Fluído	Totueno (%)	Isoctano (%)	Di-iso-butileno (%)	Etanol (%)	Metanol (%)	Água Deionizada (%)	Ácido Fórmico (ppm)
L001	50	30	15	5	-	-	-
L003	42,25	23,35	12,67	4,22	15,0	0,5	20

Fonte: especificação técnica GME L 003.

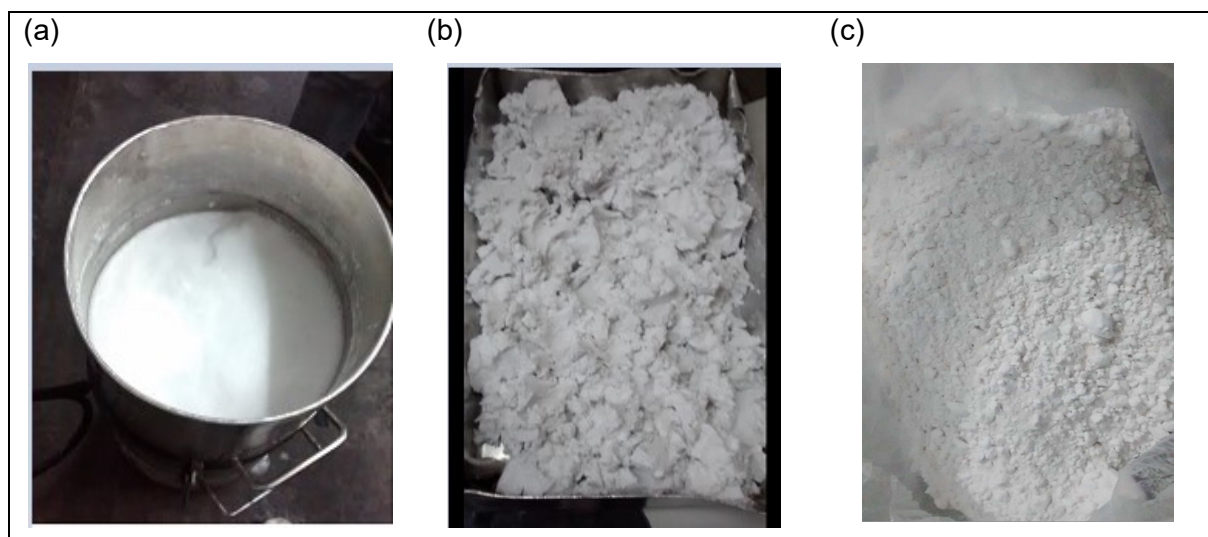
³ Deve ser utilizada a balança analítica com, no mínimo, três casas decimais e controle de temperatura ambiente em 21°C +/- 3°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DA MCM-41

A Figura 26 apresenta imagens da MCM-41 obtida na escala do grama. O material obtido foi submetido a maceração manual e peneirado em peneira 325 *mesh* para aplicação nos compostos de FKM. A imagem 26c permite verificar que se obteve um sólido branco no formato de pó.

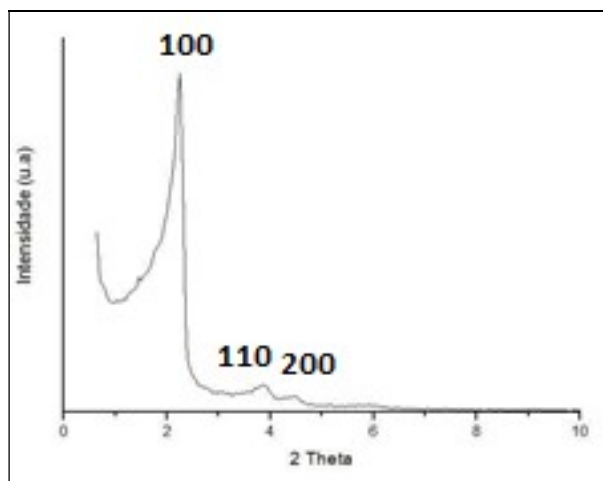
Figura 26: Imagens: a) do reator ao término da síntese da MCM-41; b) da MCM-41 após sua retirada do reator (ainda com a presença do CTAB) e secagem em estufa, 6 horas, a 80°C; c) da MCM-41 após a sua calcinação em mufla, durante 12 horas, à 550°C (aproximadamente 100 gramas produzidas)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

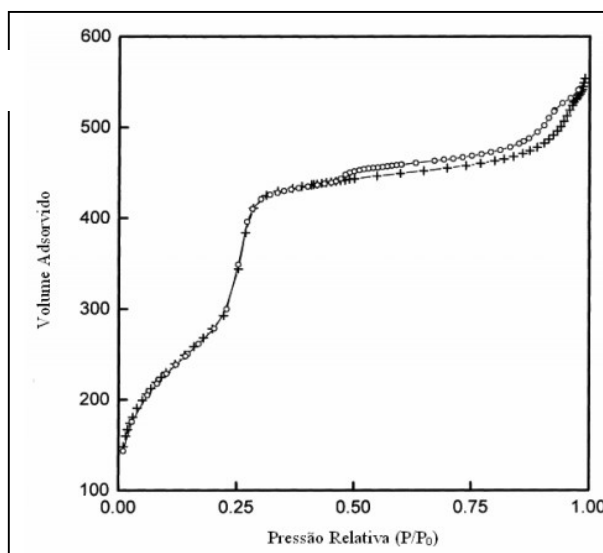
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MCM-41

As amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raios X (DRX) (CANEVAROLO JR., 2007; ATAEEFARD; MORADIAN, 2011), no intuito de confirmar a estrutura cristalina do sólido (Figura 27). Os padrões de difração do material MCM-41 podem ser identificados no difratograma apresentado na Figura 27, sendo que o pico de difração do plano (100) é o mais intenso, os planos (110) e (200) são pouco intensos. Esses padrões de difração estão de acordo com os encontrados na literatura confirmando que o material sintetizado é a MCM-41 (PERGHER et al., 2016).

Figura 27: Análise DRX da MCM-41 com a atribuição dos planos de difração

Fonte: Pergher et al. (2016).

A MCM-41 foi analisada por adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido. A isoterma da MCM-41 é apresentada na Figura 28. O formato da isoterma de adsorção-dessorção obtidas para a MCM-41 sintetizada está de acordo com a literatura (PERGHER et al., 2016), confirmando o sucesso da síntese da MCM-41 no escalonamento dos 100 g.

Figura 28: Absorção de N₂ da MCM-41

Fonte: elaborada pela autora (2018).

O aumento brusco do volume de gás adsorvido entre as pressões relativas 0,25 e 0,35 caracteriza a presença de mesoporos cilíndricos onde ocorre a condensação

capilar. A histerese achatada observada para a pressão relativa superior a 0,5 corresponde a macro poros que correspondem a interstícios presentes entre os grãos.

Através da análise por adsorção-dessorção de nitrogênio do material MCM-41 é possível determinar o volume poroso, (0,7) cm³/g, e a área específica, 1050 m²/g. Esses dois valores são coerentes com os apresentados na literatura (PERGHER et al., 2016).

Para comparação, foram determinadas as áreas específicas dos compostos usados como carga branca (composto a base de sílica). Os valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Área específica de cargas derivadas do Silício

Material	Área Específica (m²/g)
Zeólita	420
Aerosil R 972 ^b	145
MCM-41 ^a	1050

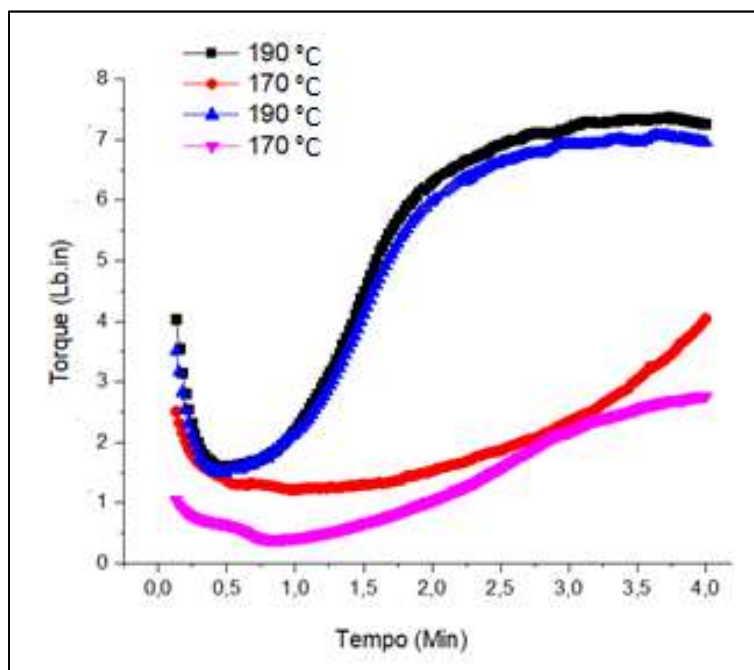
Fonte: elaborada pela autora (2018).

Obs.: ^a Medida realizada conforme 5.2.3; ^b Catálogo do Fabricante Evonik.

5.3 ANÁLISE DE REOMETRIA DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO BRANCO Q

Encontram-se, na Figura 29, as curvas de reometria do composto Branco contendo apenas o elastômero FKM, os ativadores e agentes de reticulação em quantidade Q, conforme descrito na Tabela 3. O processo foi realizado em duas temperaturas 170 e 190°C e em duplicatas. As curvas de reometria que estão apresentadas na Figura 29 evidenciam a vulcanização ocorre de forma eficiente somente na temperatura de 190°C. Salienta que as duas análises conduzidas nessa temperatura levam a duas curvas idênticas (curvas preta e azul). De forma diferente, a vulcanização não ocorre na temperatura de 170°C, sendo que nesse caso as duas análises de amostras idênticas levam a curvas diferentes. Esse resultado permite verificar que na temperatura de 170°C o processo de reticulação é incipiente, quase inexistente, efeitos secundários relacionados ao aquecimento da amostra ocorrem de forma heterogênea. A análise conduzida a 190°C não deixa dúvida que a reticulação ocorre de forma satisfatória.

Figura 29: Curvas reométricas do Branco Q registradas a 170°C e 190°C e executadas em duplicata para cada temperatura



Fonte: elaborada pela autora (2018).

5.4 ANÁLISE DE REOMETRIA DO COMPOSTO ELASTOMÉRICO CONTENDO A MCM-41 E QUANTIDADE Q DE ATIVADOR

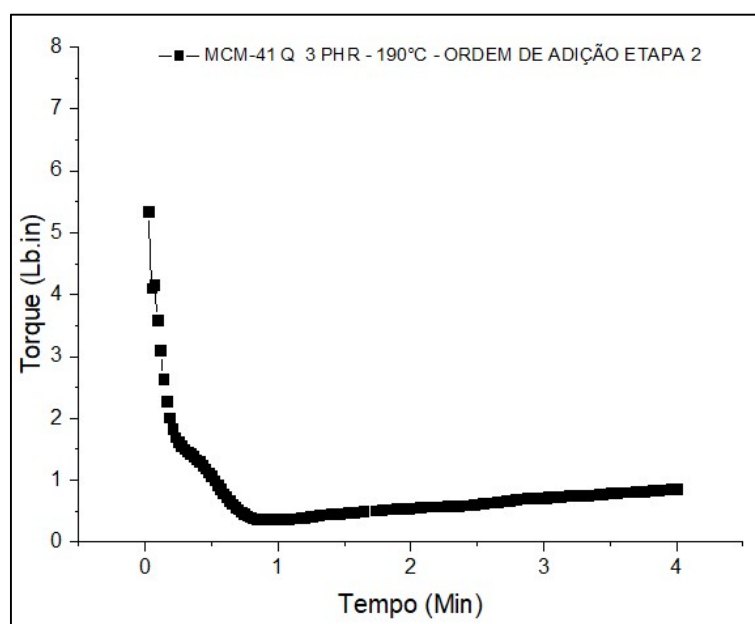
Em caráter de estudo, foi, inicialmente, preparado o composto com a adição da carga, na mesma etapa dos ativadores, ou seja, seguindo número de etapas idênticas ao preparo do Branco Q, conforme citada anteriormente, e com as condições de mistura de acordo com a Tabela 7.

5.4.1 Ordem de adição na etapa 2

A Figura 30 apresenta a curva de reometria conduzida a 190°C do composto contendo MCM-41 e uma quantidade Q de ativadores, sendo que a MCM-41 (3PHR) foi adicionada na segunda etapa do processo de mistura. Essa curva de reometria evidencia que não houve reticulação, no máximo iniciou de forma muito lenta (observa-se um leve aumento do torque após 4 minutos). Tendo em vista que o Branco reticulou nessa temperatura (ver Figura 30) a mudança de comportamento observado nesse estudo somente pode ser relacionada à presença da carga MCM-41. Acredita-se que devido a essa ordem de adição da MCM-41 (na segunda etapa do processo

de mistura) a MCM-41 que tem uma alta área específica ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) adsorveu na sua superfície grande parte dos ativadores. O pouco de ativador que ficou disponível permitiu que uma pequena parcela do material reticulasse (ver o leve aumento do torque após 4 min.) como mostra o valor de torque máximo de aproximadamente 1 lb.in após 4 min.

Figura 30: Curvas reométricas do composto contendo MCM-41 Q com adição na segunda etapa de mistura a 190°C



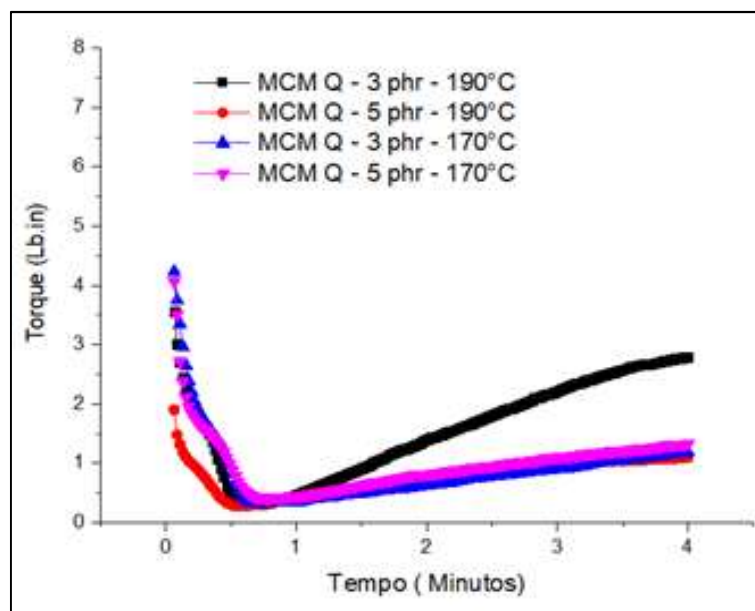
Fonte: elaborada pela autora (2018).

5.4.2 Ordem de adição na etapa 3

A partir do resultado descrito em 5.4.1, amostras contendo MCM-41 foram preparadas sendo que a carga, nesses casos, foi adicionada na terceira etapa do processo de mistura. Amostras contendo 3 e 5 phr de MCM-41 e uma Q de ativador foram assim preparadas, sendo que suas curvas de reometria foram registradas a 170 e 190°C. Os resultados dessas análises de reometria são apresentados na Figura 31. Esses resultados evidenciam que apenas o composto contendo 3 phr de MCM-41 e uma quantidade Q de ativador sofreu um início de reticulação. Evidencia-se que o aumento da quantidade de MCM-41 prejudicou a reticulação apesar de ter sido adicionada na terceira etapa do processo de mistura. Novamente, acredita-se que os ativadores são adsorvidos na superfície dessa grande quantidade de MCM-41 o que impede que ocorra a reticulação, mesmo a 190°C. A partir desse estudo adotou-se

para a preparação das amostras contendo MCM-41 e as demais cargas, que essa seja adicionada a quantidade padrão de 3 phr.

Figura 31: Curvas reométricas registradas a 170°C e a 190°C dos compostos contendo MCM-41 e quantidade Q de ativador

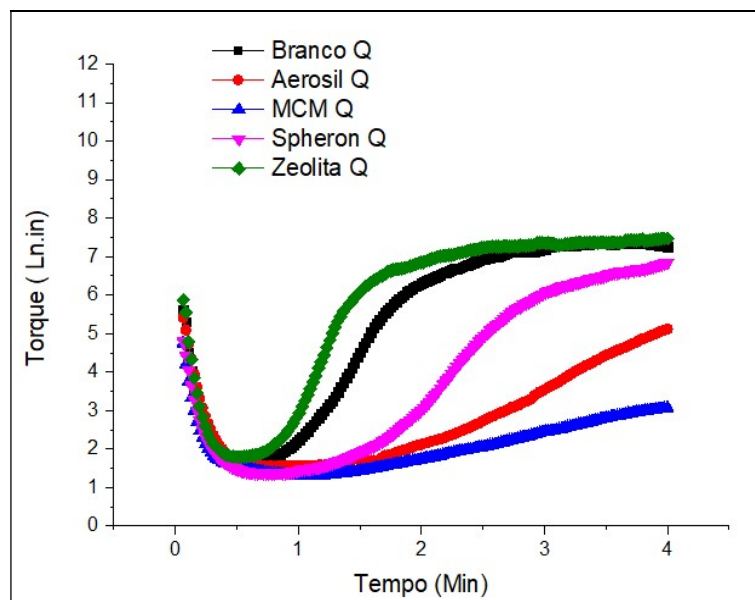


Fonte: elaborada pela autora (2018).

5.5 ANÁLISE DE REOMETRIA DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO CARGAS E QUANTIDADE Q DE ATIVADORES

Encontram-se demonstradas, na Figura 32, as curvas reométricas registradas a 190°C do composto Branco e dos compostos contendo as cargas MCM-41, Aerosil, Spheron e Zeólita (3 phr) e uma quantidade Q de ativadores, sendo que a adição da cargas foi efetuada na terceira etapa do processo de mistura do composto contendo MCM-41 Q com adição na terceira etapa de mistura a 190°C. Conforme detalhado em 4.7.1, a partir das curvas de reometria são determinados os parâmetros ML (torque mínimo), MH (torque máximo), T2s (tempo de pré-vulcanização) e T90 (tempo ótimo de reticulação) para cada amostra analisada. Lembra-se que o MH (o torque máximo) traduz a interferência da carga nas propriedades mecânicas, T2s (tempo de pré-vulcanização) e o T90 (tempo ótimo de vulcanização) indicam a possibilidade de preparar os produtos em menor ou maior tempo.

Figura 32: Curvas reométricas registradas a 190°C do composto Branco e dos compostos contendo as cargas MCM-41, Aerosil, Spheron e Zeólita (3 phr) e uma quantidade Q de ativadores, sendo que a adição da carga foi efetuada na terceira etapa do processo



Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os valores desses parâmetros estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros reométricos dos compostos elastoméricos

Amostra	ML (Lb in)	MH (Lb in)	TS2 (min)	T90 (min)
Branco Q	1,50	7,08	1,40	2,39
Zeólita Q	1,79	7,45	1,12	2,04
Spheron 4000 Q	1,37	6,70	2,12	3,11
Aerosil R972 Q	1,55	4,91	3,01	3,06
MCM-41 Q	1,31	3,0	4,00	4,00

Fonte: elaborada pela autora (2018).

As curvas apresentadas na Figura 32 e os dados da Tabela 11 permitem visualizar que quando o tempo de reticulação é igual ao valor obtido com o Branco, a carga não interferiu no processo de reticulação. No caso Zeólita, o tempo é inferior ao Branco. Quando esse tempo é inferior, a carga “acelerou” o processo de a reticulação. Ao contrário quando o tempo de reticulação aumenta em relação ao Branco (Aerosil R 972 e MCM-41), pode-se interpretar que a presença da carga influenciou retardando

o processo de reticulação. Essas observações deverão ser corroboradas pelas caracterizações dos materiais formados (densidades, dureza, tensão de ruptura, alongamento e resistência ao rasgo. Nota-se a partir da Figura 32 e da Tabela 11, igualmente, que somente o uso de Zeólita como carga permite diminuir o valor de TS2 em comparação com o Branco. A partir dos dados de T90, também, somente a adição da carga Zeólita permite diminuir o valor desse parâmetro em relação ao Branco e isso, quando foi usado uma quantidade simples de ativadores (Q).

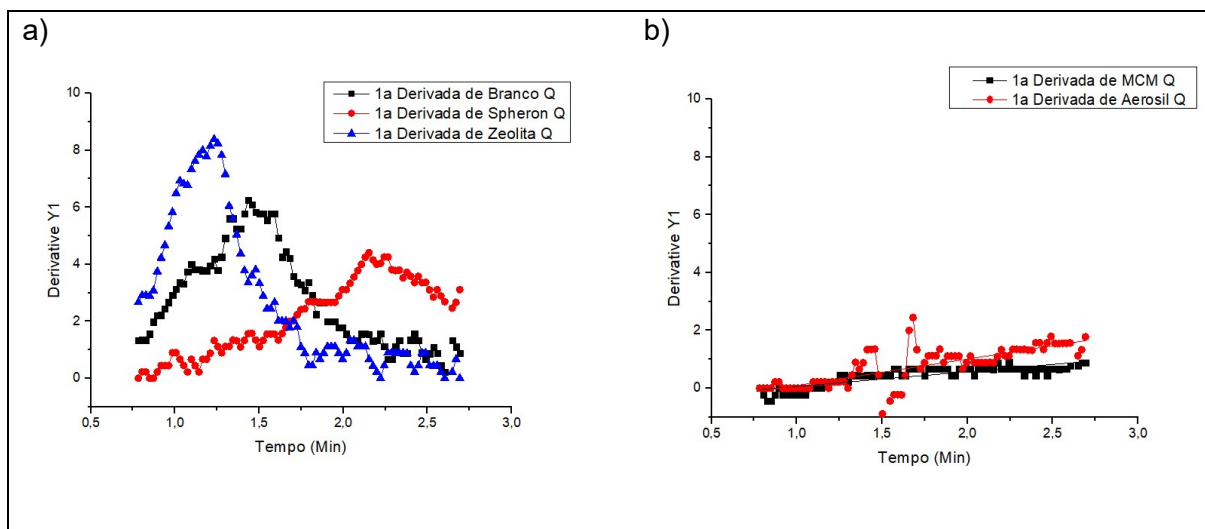
Esse resultado é um indicador favorável para a execução do processo. Já para a amostra contendo MCM-41 o valor de T90 é extremamente alto (4,0 min), indicando que os ativadores e os agentes de reticulação não atuaram como esperado, possivelmente porque eles foram consumidos pela carga que apresenta uma alta área específica ($1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O baixo valor para MH obtido para essa amostra, conforme comentado anteriormente, confirma que não ocorreram integralmente a formação de ligações cruzadas.

Para complementar a discussão dos dados da Tabela 11 foram determinadas as derivadas primeiras das curvas de reometria, conforme descrito no capítulo 2.1.1 - Elastômero fluorado e suas aplicações. As curvas derivadas são apresentadas na Figura 33a, referente ao Branco Q, Spheron Q e Zeólita Q e Figura 33b MCM Q e Aerosil Q. A derivada primeira dá informação sobre a cinética da reação e, principalmente, sobre a densidade de reticulação. A partir dessas figuras, verifica-se que é para o composto que contém a Zeólita que a reticulação ocorre o mais rapidamente e com a maior intensidade tanto em relação ao Branco, quanto aos compostos contendo as demais cargas.

Percebe-se claramente pela derivada primeira e pela Tabela 11, que a amostra Zeólita Q atingiu o pico máximo em 1,12 minuto e torque máximo de 7,45, seguida pelo Branco Q em 1,4 minuto e torque de 7,08 dos valores e a amostra Spheron Q precisou de quase o dobro do tempo para atingir o pico da derivada, com torque inferior 10% que o da Zeólita.

Já a amostra MCM-41 Q e o Aerosil R972 Q, demonstrados na Figura 33b, apresentaram valores muito baixos em suas derivadas primeira, mostrando uma baixíssima velocidade de reticulação.

Figura 33: Curvas derivadas primeiras obtidas a partir das curvas reométricas registradas a 190°C dos compostos contendo cargas adicionadas na terceira etapa do processo de mistura e quantidades Q de ativador, com adição na terceira etapa de mistura a 190°C



Fonte: elaborada pela autora (2018).

A influência da densidade de cura foi determinada através do valor da diferença entre MH e ML. Os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de MH-ML dos compostos contendo carga e uma quantidade Q de ativadores Q e o Branco Q

Amostra	ML (Lb in)	MH (Lb in)	MH-ML
Branco Q	1,50	7,08	5,58
Zeólita Q	1,79	7,45	5,66
Spheron Q	1,37	6,70	5,33
Aerosil R972 Q	1,55	4,91	3,36
MCM-41 Q	1,31	3,0	1,69

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os dados da Tabela 12 mostram que a amostra Zeólita Q apresentou uma maior densidade de cura, seguida pelas amostras Branco Q e Spheron 4000 Q. As amostras MCM-41Q e Aerosil R9972Q apresentaram baixíssima densidade de cura.

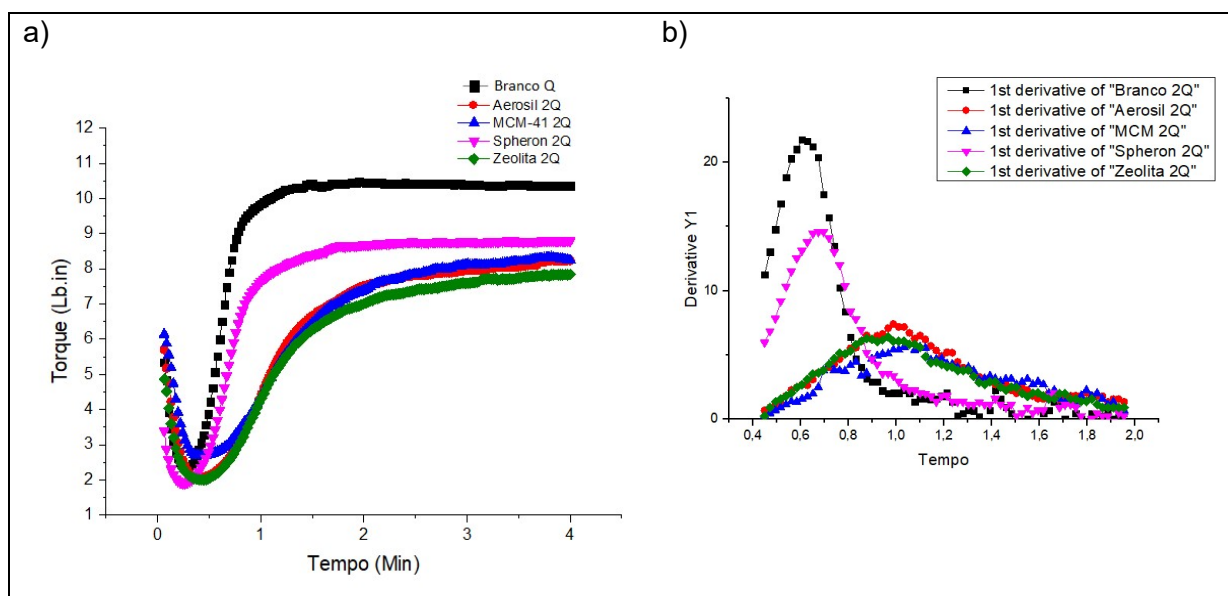
O conjunto de resultados apresentados até o momento correspondendo a amostras contendo uma quantidade de ativador Q (usuais na indústria) mostra que a adição de Zeólita como carga não vai afetar sensivelmente ou dificultar a processabilidade dos compostos que a contém e permite diminuir o tempo de

vulcanização do composto. Comparativamente, a adição das demais cargas testadas em condições equivalentes aumentam o tempo de processamento do material que as contém.

5.6 ANÁLISE DE REOMETRIA DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO CARGAS E QUANTIDADE 2Q DE ATIVADORES

Na indústria comumente quando se trabalha com sílica adiciona-se um excesso de ativadores, agentes de cura e aceleradores para compensar adsorção desses compostos na superfície na sílica que possui altos valores de área específica, por isso utilizou-se uma quantidade 2Q (dobro de ativadores) pois após a preparação da amostra inicial contendo Q, observou-se através da análise de reometria, valores muito baixos de torque para a amostra contendo a MCM-41 e do Aerosil R972, quando comparados com os demais materiais. Esse comportamento pode ser atribuído à adsorção e grande parte dos ativadores na superfície da MCM-41, e da sílica Aerosil R972. Em função desse resultado foi evidenciado o efeito de adsorção da MCM-41 e do Aerosil R972. A Figura 34 apresenta as curvas de reometria e as derivadas primeiras dessas curvas para cada compostos sintetizado. A Tabela 13 resume os parâmetros obtidos a partir das curvas de reometria.

Figura 34: a) Curvas reométricas registradas a 190oC dos compostos contendo as cargas adicionadas na terceira etapa do processo de mistura e uma quantidade 2Q de ativadores; b) curvas derivadas primeiras das curvas apresentadas em (a)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

Tabela 13: Parâmetros reométricos dos compostos contendo uma carga e uma quantidade 2Q de ativadores

Amostra	ML (Lbf in)	MH (Lbf in)	TS2 (min)	T90 (min)
Branco 2Q	2,36	10,47	0,51	0,92
Zeólita 2Q	2,00	7,83	0,97	2,23
Spheron 2Q	1,90	8,80	0,61	1,26
Aerosil R972 2Q	2,06	8,23	0,97	2,18
MCM-41 2Q	2,69	8,33	1,06	2,39

Fonte: elaborada pela autora (2018).

As curvas de reometria apresentadas na Figura 34a permitem verificar que quando foi adicionada uma quantidade 2Q de ativadores, todas as amostras sofreram um processo de reticulação. No caso específico da carga MCM-41 o formato da curva leva a crer, que aumentando ainda mais a quantidade de ativadores, a reticulação será ainda mais eficiente e completa em um tempo razoável para possibilitar uma aplicação na escala industrial.

As curvas das derivadas primeiras apresentadas na Figura 34b mostram uma mudança brusca na cinética da reação de reticulação, quando é utilizada uma quantidade 2Q de ativadores quando comparado aos resultados obtidos para as amostras aos quais foi adicionada uma quantidade Q de ativadores. Se verifica agora que a maior velocidade de reticulação é registrada para o composto Branco 2Q (sem carga), seguido pela amostra Spheron 2Q. As amostras Zeólita 2Q, MCM-412Q e o Aerosil 2Q apresentam curvas reométricas e derivadas primeiras muito parecidas.

Percebe-se claramente pela curva da derivada primeira da amostra Branco 2Q o máximo do pico em 0,51 minuto e um torque máximo de 10,47, seguida pela amostra Spheron 2Q em 0,61 minuto e um torque de 8,8, já as amostras MCM-412Q e Aerosil R972 2Q que, quando preparados com uma quantidade Q de ativadores, não apresentavam picos na representação da derivada primeira, agora com 2Q, se observa picos em 1,06 e 0,97 minutos, respectivamente. Nota-se que no caso da amostra Zeólita 2Q, as suas propriedades reométricas são inferiores quando comparadas aos resultados obtidos para a amostra Zeólita Q. Em partícula, o valor de TS2 obtido para a amostra Zeólita 2Q é igual ao valor obtido com a amostra Aerosil.

O parâmetro ML é o mais representativo para discutir a processabilidade do material. Para a conservação de boas condições de processabilidade é importante e é necessário que os valores de ML do material contendo as cargas estejam modificados o menos possível em relação aos valores correspondentes ao Branco. Um aumento de até 30% é tolerável, o que corresponderia aos valores de 2,36 e 2,69 respectivamente obtidos para as amostras Branco 2Q e MCM41 2Q. Verifica-se que os valores de ML apresentam um valor aceitável, independentemente da natureza da carga adicionada e em particular para as cargas Zeólita e MCM-41 que são cargas inovadoras, garantindo, assim, uma excelente propriedade de processabilidade.

Quando é avaliada a densidade de cura pela diferença entre o MH e ML (ver dados da Tabela 14), verifica-se que a amostra Branco 2Q apresentou a maior densidade de cura, seguido pela amostra Spheron 2Q. Assim, com a presença de uma quantidade de 2Q de ativadores, todos os materiais podem ser considerados reticulados.

Tabela 14: Variação de MH-ML dos compostos contendo carga 2Q e o Branco 2Q

Amostra	ML (Lbf in)	MH (Lbf in)	Δ MH-ML
Branco 2Q	2,36	10,47	8,11
Zeólita 2Q	2,00	7,83	5,83
Spheron 2Q	1,90	8,80	6,90
Aerosil R972 2Q	2,06	8,23	6,17
MCM-41 2Q	2,69	8,33	5,64

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os experimentos conduzidos com MCM-41 2Q, mostram que devido à presença da mesoporosidade desse material a ação dos ativadores e aceleradores de reticulação não é tão efetiva que quando outras cargas são usadas, essa amostra apresentando a menor densidade de reticulação (5,64).

Tabela 15: Variação em percentual de MH-ML dos compostos contendo carga 2Q e o Branco 2Q

Amostra	Δ MH-ML	Δ MH-ML	%
	Q	2Q	
Branco 2Q	5,58	8,11	+45,34
Zeólita 2Q	5,66	5,83	+ 2,9
Spheron 2Q	5,33	6,90	+29,75
Aerosil R972 2Q	3,36	6,17	+83,63
MCM-41 2Q	1,69	5,64	+333,72

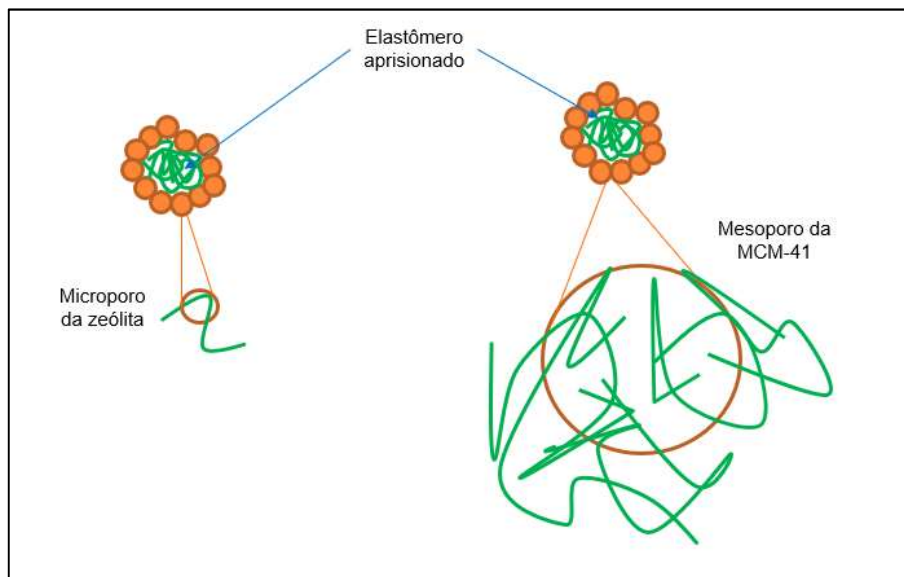
Fonte: elaborada pela autora (2018).

No entanto, verifica-se, conforme os dados comparativos reportados na Tabela 15, que quando é adicionada uma quantidade 2Q de ativador, a reticulação é significativamente aumentada, pois esse aumento é de 333%. Um aumento deste tipo não é registrado com nenhuma das demais amostras. É interessante observar que mesmo com esse aumento da eficiência da reticulação o valor da densidade de reticulação permanece baixa (5,54).

Em relação ao efeito da quantidade de ativador podem ser considerados dois tipos de interações: carga-elastômero e carga-carga, como é sugerido por Hosseini e Razzaghi-Kashani (2014). As interações carga-elastômeros permitem que a reticulação ocorra. As interações carga-carga levam à formação de agregados formados pela união das partículas. A presença de muita carga pode favorecer as interações carga-carga e levar à formação de agregados que aprisionam as cadeias elastoméricas. Dessa forma, os ativadores não terão acesso a essas cadeias poliméricas e por consequência a reticulação não poderá ocorrer. O interessante é que quando se comparam os resultados obtidos com a Zeólita e a MCM-41, o aumento da quantidade de ativadores não afeta a reticulação da mesma forma. No caso da amostra contendo a Zeólita, esse aumento de ativador não é refletido por um aumento de reticulação tão importante que aquele registrado para a amostra contendo MCM-41.

A Figura 35 ilustra a formação de agregados formados devido às interações carga-carga. Nesses agregados são aprisionadas cadeias poliméricas.

Figura 35: Modelo comparativo proposto para representar a presença das cadeias poliméricas junto à Zeólita e microporosa e a MCM-41 mesoporosa



Fonte: elaborada pela autora (2018).

Um outro aspecto que poderia ser considerado, e que está ilustrado na Figura 35, é a diferença de porosidade das duas cargas. A Zeólita é microporosa enquanto a MCM-41 é mesoporosa. Sabendo que as cadeias elastoméricas transitam nas porosidades dos poros das cargas, percebe-se que como os poros da Zeólita são microporos, não tem espaço para ter mais de uma cadeia por microporo. Os poros da MCM-41 sendo mesoporosos, portanto, uma maior quantidade de cadeias poliméricas poderá circular dentro dos poros e sair dos aglomerados, deixando, ainda, possível o acesso dos ativadores e, assim, deixando que a vulcanização continue a ocorrer. Desta forma, mesmo se obtendo um efeito de aprisionamento de cadeias elastoméricas no interior dos aglomerados, tem ainda elastômero que poderá ter interação com uma maior quantidade de cadeias.

A tecnologia atual de produção de artefatos de elastômero utilizados nas mais diversas aplicações da indústria, emprega, principalmente, o negro de fumo como carga reforçante. O uso de Zeólita ou MCM-41 representa no cenário atual uma inovação em termos de cinética, reometria e processabilidade.

A seguir serão apresentadas as demais propriedades dos diversos compostos sintetizados preparados com quantidade Q e 2Q de ativadores.

5.7 COMPARATIVO DE PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS CONTENDO CARGA E QUANTIDADES Q E 2Q DE ATIVADORES

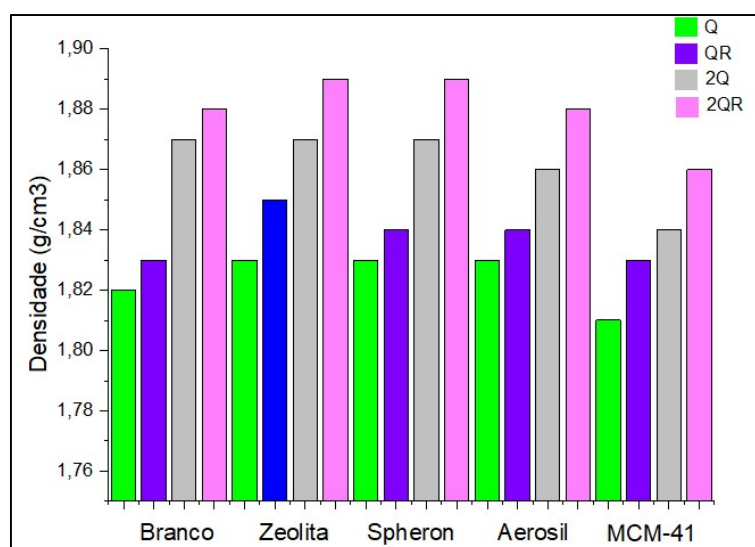
A seguir são apresentados os resultados relativos aos testes de resistência mecânica, medida de dureza, tensão de ruptura, alongamento, densidade, resistência ao rasgo e resistência química e resistência ao inchamento em solvente combustível L003 efetuados com os compostos elastoméricos estudados por reometria.

As medidas foram realizadas em corpo de prova fabricados depois do processo de reticulação, e igualmente após foi realizada de uma pós-cura (identificado pela letra R após o nome da amostra. O teste de inchamento foi apenas realizado com as amostras já submetidas à pós-cura.

5.7.1 Densidade

A Figura 36 apresenta os valores de densidade das amostras Branco, Zeólita, Spheron, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura. Os dados da Figura 36 mostra que tanto a presença de uma maior quantidade de ativadores quanto o processo de cura, aumentam a densidade dos materiais. Esse resultado é esperado, pois o aumento da quantidade de ativadores e o processo de pós-cura aumentam as reações de reticulação.

Figura 36: Densidade dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)



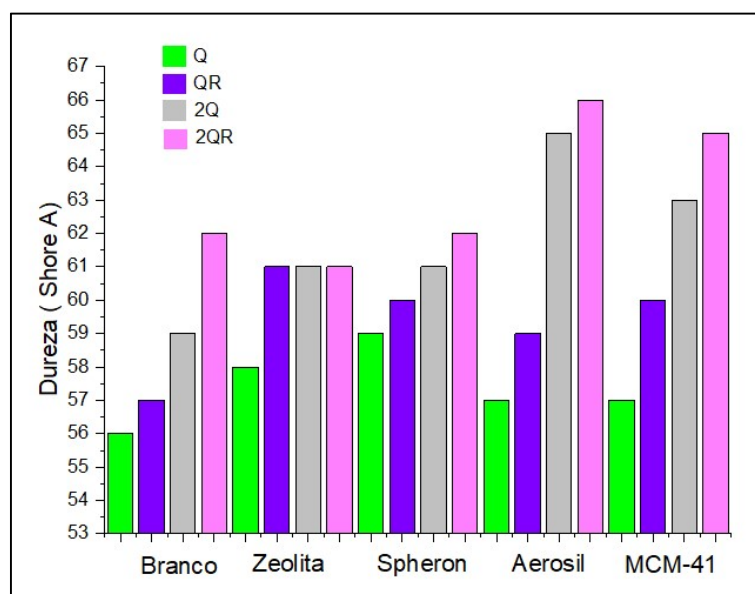
Fonte: elaborada pela autora (2018).

O resultado interessante, é relativo à amostra contendo MCM-41. Em todos os casos (Q ou 2 Q, com ou sem pós-cura) os valores de densidade das amostras são os menores. Esse resultado é interessante do ponto de vista da obtenção de peças confeccionadas com o material obtido com a carga MCM-41. Baixas densidades significam material menos pesado, um resultado importante para aplicações industriais.

5.7.2 Dureza

A Figura 37 apresenta os valores de dureza das amostras Branco, Zeólita, Spheron 400o, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura.

Figura 37: Dureza dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

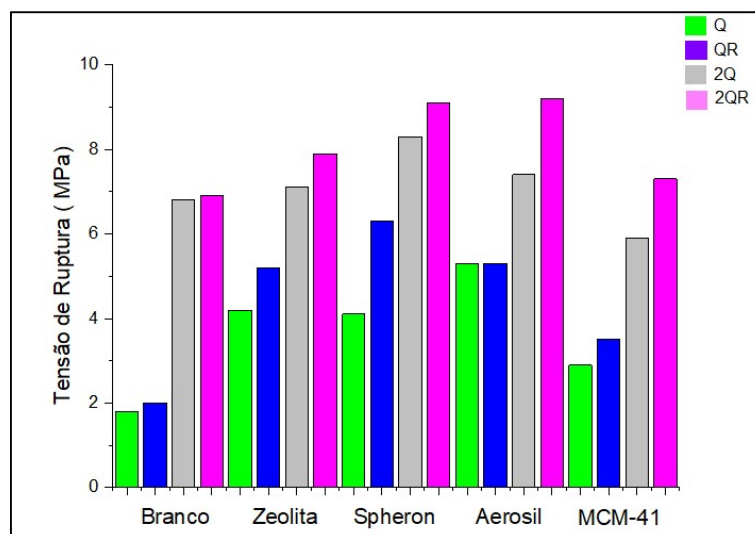
Os dados reportados na Figura 37 mostra que tanto a presença de uma maior quantidade de ativadores e quanto o processo de cura, aumentam a dureza dos materiais. Esse resultado é esperado, a dureza aumenta com o aumento da reticulação, essa sendo aumentada com o aumento da quantidade de ativadores e o processo de pós-cura. A adição de cargas agregam dureza aos compostos elastoméricos em relação ao Branco. Os resultados obtidos com a adição de MCM-

41, se iguais aos obtidos com a amostra contendo a sílica Aerosil R-972. Esse comportamento pode ser atribuído à presença na superfície dessas duas cargas de grupamento silanóis. Os dados de dureza relativos às amostras contendo Zeólita indicam que essa carga não afeta de forma significativa as propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos.

5.7.3 Tensão de ruptura

A Figura 38 apresenta os valores de tensão de ruptura das amostras Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura.

Figura 38: Tensão de Ruptura dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

Os resultados apresentados na Figura 38 evidenciam que a adição de uma carga de reforço melhor os valores de tensão de ruptura em relação ao Branco. A adição de MCM-41 ao FKM não fez perder propriedades em relação ao Branco, apenas no caso da amostra a qual foi adicionada uma quantidade 2Q de ativadores.

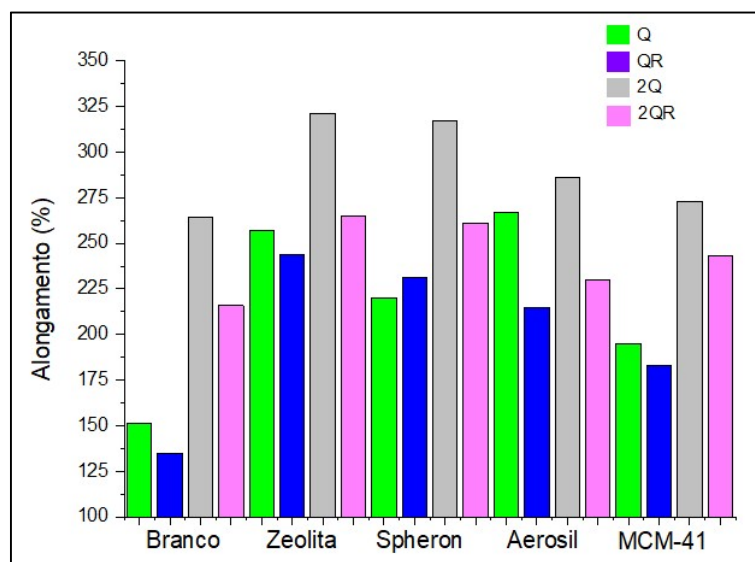
As medidas de tensão de rupturas permitem confirmar que a amostra MCM-41 precisa da adição maior de ativador para que ocorre a reticulação e, assim, que a tensão de ruptura seja aumentada.

5.7.4 Alongamento

A Figura 39 apresenta os valores de alongamento das amostras Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura.

Os resultados apresentados na Figura 39 mostram que a adição de cargas ao FKM melhor a propriedade de alongamento em relação ao Branco, A MCM-41 não fez perder propriedades em relação ao Branco, os resultados de medidas de alongamento correlacionam-se com os de medida de dureza. Um aumento da dureza reduz o alongamento, efeito que se repetiu para todas as amostras. Em relação aos valores de alongamento houve sempre um aumento quando são comparados os materiais contendo uma quantidade Q de ativador e os materiais contendo uma quantidade 2Q de ativadores. Adicionalmente sempre se observa uma redução do valor de alongamento registrado quando comparado aos materiais sem pós-cura e com pós-cura (R), com exceção da amostra Spheron 4000 Q e Spheron 4000 QR, porém os valores são muito próximo.

Figura 39: Alongamento dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)



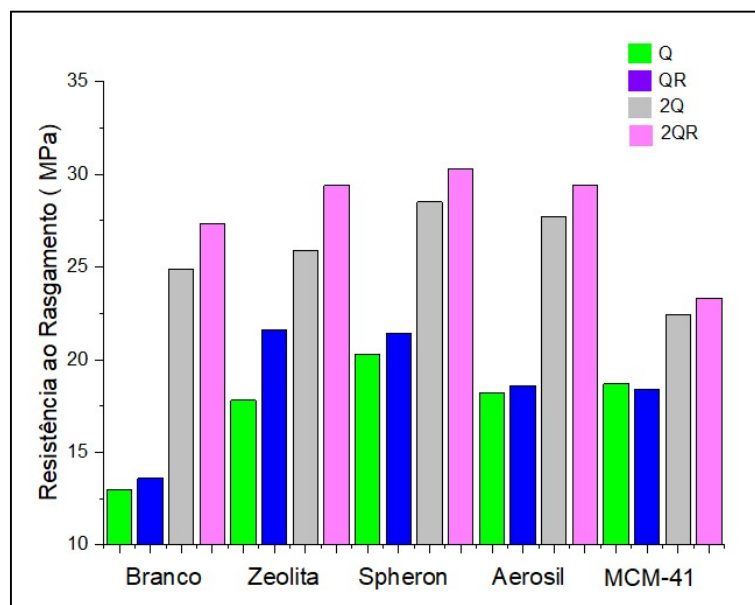
Fonte: elaborada pela autora (2018).

5.7.5 Resistência ao rasgo

A Figura 40 apresenta os valores resistência ao rasgo das amostras Branco, Zeólita, Spheron, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura.

Os resultados desse estudo evidenciam que a adição de uma carga ao FKM aumenta a resistência ao rasgamento em relação ao Branco. A carga MCM-41 não fez perder propriedades em relação ao Branco, exceto para a amostra contendo uma quantidade 2Q de ativador. Os valores de resistência registrados para as amostras contendo a carga MCM-41 são sempre inferiores aos valores das demais amostras contendo cargas. Esse resultado é diretamente relacionado ao fato que as amostras contendo a MCM-41 não são completamente reticulados.

Figura 40: Resistência ao rasgo dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)



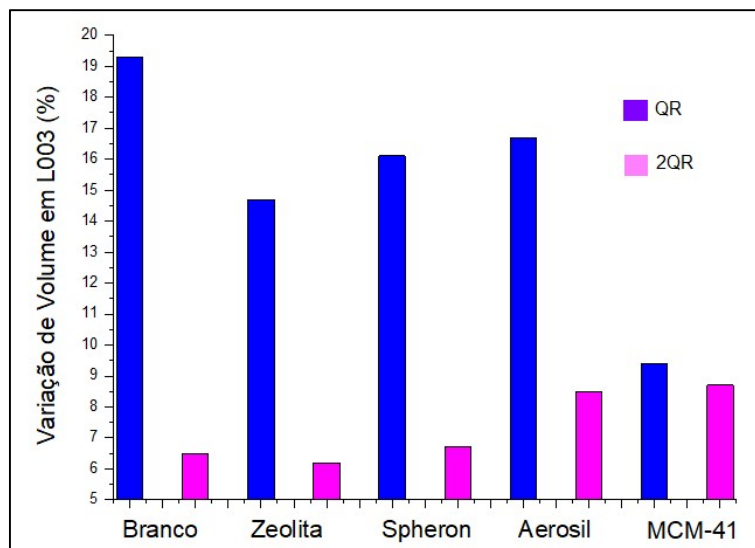
Fonte: elaborada pela autora (2018).

5.7.6 Inchamento em L003

A Figura 41 apresenta os volumes de líquido L003 adsorvidos pelas amostras Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura.

O estudo da avaliação de inchamento mostra que a presença de cargas aumenta a resistência ao inchamento em relação ao Branco. O resultado obtido com a carga MCM-41 chama muita atenção em relação ao Branco e as demais amostras contendo cargas., A amostra MCM-41QR apresenta um valor de inchamento muito inferior aos valores registrados para as demais amostras QR. Esse resultado é especialmente importante pois a condição QR corresponde a uma condição de fabricação de amostras produzidas industrialmente. Na condição 2QR a amostra MCM-41 mostrou-se igualmente eficiente, equivalente à amostra contendo a sílica Aerosil R972.

Figura 41: Inchamento dos compostos elastoméricos Branco, Zeólita, Spheron 4000, Aerosil R 972 e MCM-41 contendo uma quantidade Q e 2Q de ativadores, com e sem pós-cura (R)



Fonte: elaborada pela autora (2018).

A Tabela 16 apresenta os dados de áreas específicas das cargas a base de sílica e o % de inchamento em L003 obtido com as amostras contendo essas cargas, assim como, a característica texturais das cargas. Esse estudo comparativo evidências que o aumento da área específicas das cargas a base de sílica ocasionam uma redução do inchamento dos compostos para os quais uma quantidade Q de ativadores foi adicionada.

Tabela 16: Relação entre área superficial de cargas e % de inchamento em L003 (Q)

Composto	Área Específica (m²/g)	% de Inchamento em L003	Estrutura
Branco QR	Sem carga	19,3	-
Aerosil R972 QR	145	16,7	Amorfo
Zeólita QR	420	14,7	Microporoso
MCM-41 QR	1050	9,4	Mesoporoso

Fonte: elaborada pela autora (2018).

A Tabela 16 reúne os dados equivalentes aos da Tabela 10, porém para amostras que contêm uma quantidade 2Q de ativadores. Os dados dessa tabela mostram que a presença de uma maior quantidade de ativador somente é importante para a amostra Branco, pois é observada uma redução de 19,3% para 6,5% (ver resultados obtidos para a amostra Branco QR e Branco 2QR). Esse resultado é corrente pois com uma maior quantidade de ativador, a reticulação é maior o que vai levar a um material mais rígido, e, portanto, com maior resistência ao inchamento. Esse efeito é observado para as amostras contendo a Zeólita, mas em proporção muito menor.

A Tabela 17 compara igualmente a área superficial das cargas de sílica com o respectivo % de inchamento, dos compostos contendo 2Q.

Tabela 17: Relação entre área superficial de cargas e % de inchamento em L003 (2Q)

Composto	Área Específica (m²/g)	% de Inchamento em L003	Estrutura
Branco 2Q	Sem Carga	6,5	-
Aerosil R972 2Q	145	8,5	Amorfo
Zeólita 2Q	420	6,2	Microporoso
MCM-41 2Q	1050	8,7	Mesoporoso

Fonte: elaborada pela autora (2018).

O resultado significativo para este invento corresponde à avaliação do módulo de variação de volume quando os compostos são colocados em contato com os líquidos combustíveis (líquido L003). No caso dos corpos de prova dos materiais contendo as cargas, é possível verificar que os valores de inchamento diminuiram

quando comparados com o Branco. Esse resultado corresponde a uma melhoria de propriedade do material.

Chama atenção a redução de inchamento apresentada pelas amostras contendo a MCM-41 cujo valor diminuiu cerca de 48% em relação ao Branco para a amostra com pós-cura, demonstrando o grande potencial do uso desse material como carga para elastômero. Percebe-se que, apesar de um aumento significativo da dureza em relação ao Branco, as propriedades mecânicas apresentaram-se diminuídas. Esse resultado é um reflexo dos valores observados na curva reométrica. Os valores baixos para ML e MH e altos para T2s e T90, atestam que o material não está totalmente reticulado. O mesmo desempenho positivo, ainda ligeiramente melhor é observado quando uma quantidade 2Q de ativador é usada para a obtenção da amostra com a carga MCM-41.

Nas amostras que tem o dobro de acelerador, 2Q, aquela contendo a Zeólita apresentou uma excelente resistência ao inchamento. É importante ressaltar que no caso da adição da Zeólita, houve uma diminuição do inchamento em comparação com o Branco. No caso das demais cargas, as amostras apresentaram um aumento do inchamento em relação ao Branco. Esse aumento do valor do inchamento significa que esses compostos têm a sua resistência química diminuída. Um leve aumento seria tolerável, mas uma diminuição corresponde a um excelente comportamento do material. Esse resultado é extremamente significativo e traduz uma melhoria em relação à resistência química. O parâmetro de inchamento corresponde a uma especificação técnica de produto muito rigorosa.

5.8 COMPARAÇÃO DO EFEITO DA MCM-41 QUANDO COMPARADA COM AS OUTRAS CARGAS

A Tabela 18 foi elaborada para tentar avaliar de forma geral qual carga tem maior potencial para aumentar as propriedades do elastômero. É importante lembrar que a propriedade de processabilidade deve ser levada em consideração, pois ela é extremamente importante para as aplicações industriais. Assim, tentou-se avaliar cada propriedade numa escala indo de propriedade pouco melhorada (+) até uma propriedade muito melhorada (++++), e sem melhoria (----).

Tabela 18: Quadro geral de influência das diferentes cargas quando aplicado ao FKM

Carga/*Propriedade	Spheron	Aerosil R972	Zeólita	MCM-41
Cinética	++	+	+++	----
Processabilidade	+++	+++	+++	+++
Mecânicas	++	+++	++	----
Resistência Químicas	++	++	++++	++++
Densidade	+	++	+	++++

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Obs.: Escala utilizada: + pouco melhorada até +++++ melhorada; --- sem efeito

Os resultados das melhorias, ou não, das propriedades do elastômero, apresentadas na Tabela 18, permitem verificar que:

- a) nenhuma carga permite melhorar todas as propriedades;
- b) em termo que processabilidade, as cargas clássicas (Spheron e Aerosil) e as mais inovadoras (Zeólita e MCM-41) apresentam o mesmo resultado;
- c) a propriedade de resistência química é muito melhorada pela adição das cargas Zeólita e MCM-41, em quantidade Q de ativadores;
- d) tendo em vista que a Zeólita é microporosa e a MCM-41 mesoporosa, os resultados obtidos sugerem que os efeitos registrados para essas duas cargas não são relacionados diretamente com o tamanho da porosidade, mas mais por proporcionar ao sólido altas áreas específicas;
- e) a MCM-41 também se mostra um material promissor, pretende-se em estudos futuros avaliar com cautela os efeitos dos ativadores na MCM-41, realizando uma varredura de diferentes quantidades, como, por exemplo, utilizando o triplo de quantidade desse estudo de forma linear e, também, a variação de teores entre eles de forma não linear.

Observou-se que a MCM-41 baixou significativamente a densidade do material

6 CONCLUSÃO

Foi investigado o uso da MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*), uma peneira molecular mesoporosa, como carga alternativa na formulação de materiais elastoméricos fluorados (FKM) e comparado ao uso de Zeólita, peneira molecular microporosa, assim como, ao uso de cargas clássicas (Spheron 4000, um negro de fumo e a sílica pirogênica, Aerosil 972).

A MCM-41 foi sintetizada na escala dos 100 gramas, empregando a sílica contida na cinza da casca de arroz. Os elastômeros, contendo MCM-41, agregam, assim, um selo de sustentabilidade, correspondendo ao uso de uma carga oriunda de uma fonte renovável.

Ao longo do estudo foi mostrado que o uso da MCM-41, na formulação de materiais elastoméricos fluorados (FKM), permite a obtenção de materiais com propriedades promissoras em termo de aplicações industriais.

Foi evidenciado o papel da porosidade e da área específica das cargas Zeólita e MCM-41. Foi demonstrado que a MCM-41 deve ser adicionada em etapa final de mistura.

A alta área específica da MCM-41 ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) necessita a adição de quantidades de ativadores maiores que as demais cargas testadas, para assegurar uma reticulação completa do material final. A porosidade da MCM-41, sendo mesoporosa, permite a penetração de várias cadeias poliméricas nos poros, que assim, mesmo tendo interações com a carga, ficam em contato e podem sofrer reações de reticulações, devido à ação dos ativadores. No caso da Zeólita, que é microporosa, as cadeias ficam isoladas na microporosidade da carga, diminuindo a possibilidade do contato entre elas, o que limita a ação dos ativadores.

De forma similar ao desempenho de materiais elastoméricos contendo Zeólita como carga, os materiais contendo a MCM-41 têm suas propriedades de resistência química e física aumentadas, sem que a viscosidade dos materiais seja aumentada. A não alteração da viscosidade garante a processabilidade do material contendo MCM-41 ou Zeólita, para a confecção industrial de peças. Ressalta-se que a Zeólita, uma carga “branca”, que atua como carga de reforço, permite produzir materiais com qualidade de processabilidade similar àquela obtida com negro de fumo Spheron 4000, uma carga “preta”, classicamente empregada na indústria. Novas aplicações estão, portanto, ligadas a esse fato.

Mais especificamente, a adição de Zeólita e MCM-41, como compostos da formulação do elastômero, confere ao material um aumento de sua resistência em relação ao ataque por produtos químicos líquidos, como solventes e gasolina, por exemplo.

No caso dos materiais contendo a MCM-41, observou-se a redução das suas densidades, correspondendo, portanto, a uma redução do peso das peças fabricadas, resultado importante ganho para aplicações industriais. Acredita-se que essa propriedade, própria ao uso da MCM-41, está relacionada ao tamanho dos poros tubulares desse material (mesoporos).

Em relação à influência da quantidade de carga adicionada, os resultados mostram que, quando se adiciona a Zeólita, ocorre um aumento da velocidade de reticulação, mas que, em excesso, um efeito oposto é observado. Esse comportamento pode ser entendido pela formação de agregados de Zeólita que aprisionam as cadeias poliméricas e, assim, impedem uma maior reticulação dessas cadeias isoladas com as cadeias fora dos agregados. Os resultados obtidos para os materiais contendo a MCM-41 são promissores, mas evidenciaram que será necessário adicionar maiores quantidades de ativadores para obter uma vulcanização completa. Interpretou-se que, devido à alta área específica da MCM-41 ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), os ativadores de vulcanização não foram tão eficientes que quando as outras cargas (Zeólita, negro de fumo ou sílica) foram adicionadas em proporções similares. Essa diminuição de eficiência dos ativadores foi atribuída às interações entre a superfície da MCM-41 e os ativadores, que ocorrem em maior proporção com essa carga. Esse parâmetro será avaliado em estudos futuros.

O conjunto de propriedades apontadas para compostos elastoméricos fluorados de tipo FKM, contendo MCM-41 como carga, propriedades relacionadas mais especificamente à qualidade exigida para o processamento e à resistência ao ataque de solventes orgânicos e gasolina, permite concluir que tais materiais poderiam ser empregados para a confecção de peças de vedação, entre o tanque de combustível e o motor de automóvel.

De modo mais amplo, devido às excelentes indicações de resistência mecânica e química conferidas aos materiais fluorados de tipo FKM, contendo a MCM-41 como carga, pode-se prever que essa carga poderá ser adicionada a uma maior gama de elastômeros e que uma grande quantidade de aplicações poderá ser exequível no

futuro, como na área da confecção de pneus, materiais de segurança, embalagens, materiais esportivos, peças de funilaria da indústria automotiva, entre outras.

REFERÊNCIAS

- 3M CENTER. **3M Dyneon Fluoroelastomer FC 2120**. 2017. Disponível em: <<https://multimedia.3m.com/mws/media/897230/fluoroelastomer-fc-2120-data-sheet.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2018.
- 3M CENTER. **Safety data sheet**. 2018. Disponível em: <https://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSuUn_zu8I00x4x_x482e_pv70k17zHvu9lxtD7SSSSSS--->. Acesso em: 22 mar. 2018.
- AMÉDURI, B.; BOUTEVIN, B.; KOSTOV, G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications. **Prog. Polym.**, Sci. 26, 2001.
- AMINABHAVI, T.; HARLAPUR, S. Transport characteristics of fluoroelastomers by ketones and nitriles. **Polymer**, v. 38, n. 11, p. 2725-2731, 1997.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D1646**. Standard Test Methods for Rubber – Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer). 2017a.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2000**. Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications. 2017b.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2084**. Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. 2017c.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2414**. Standard Test Method for Carbon Black – Oil Absorption Number (OAN). 2004.
- ATAEEFARD, M.; MORADIAN, S. **Appl. Surf. Sci.**, v. 257, p. 2320-2326, 2011.
- BARRERA, C.; CORNISH, K. Processing and mechanical properties of natural rubber/waste-derived nanofiller composites compared to macro and micro filler composites. **Industrial Crops and Products**, 2017.
- BATEMAN, L. et al. **Vulcanization**: the chemistry and physics of rubber – Like substances. In.: BATEMAN, L. (Ed.), London: Maclaren and Sons Ltd., 1963, cap. 15.
- BEDA, B.; HOWARTH, J. **Estudo da adição de fluoroelastômero (FKM) residual proveniente de processos industriais na formulação de fluoroelastômero virgem**. Congresso Internacional de Desenvolvimento da Engenharia Industrial, IV, 2017.
- BOONSTRA, B. B. Reinforcement by Fillers. In.: BLOW, C. M. (ed.). **Rubber Technology and Manufacture**. London: Newnes-Butterworths, 1975, cap. 7.
- BRYDSON, J. **Plastics materials**. 7. ed. Butterworth Heinemann, 1999.
- CAETANO, M. J. L. **Bisfenóis**. 2014. Disponível em: <https://ctborracha.com/?page_id=3543>. Acesso em: 22 mar. 2018.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução Calister. 5. ed., 2000.

CAMPBELL, R. H.; WISE, R. W. Rubber Chem. **Technol.**, v. 37, p. 635, 1964.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

CHEREMISINOFF, N.P. **Polymer mixing and extrusion technology**. New York: Marcel Dekker, 1987.

CHOI, S. S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds. **Polymer Testing**, v. 21, p. 201-208, 2002.

CORAN, A. Y. Vulcanization. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2. ed., v. 17, 1989.

CORAN, A. Y. Vulcanization. In.: EIRICH, F. R.; ERMAN, B. **The Science and Technology of Rubber**. New York: Academic Press, 1994, cap. 7.

COTTEN, G. R. **Rubber Chem Technol.**, v. 45, p. 129, 1972.

DA, J. et al. Preparation of MCM-41 in industrial scale and its application in heavy oil processing. **Chem. Res. Chinese U.**, v. 18, n. 2, p. 169-174, 2002.

DATTA, R. N. **Rubber curing systems**. Flexsys BV, 2002.

DYNEON FLUOROELASTOMERS. **Eliminating volatiles from oven exhaust when post curing fluoroelastomer parts**. 2018. Disponível em: <<http://multimedia.3m.com/mws/media/103144O/eliminating-volatiles-when-post-curing-fkm-parts.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

ELFAHAM, M.; ALNOZAHY, A.; ASHMAWY, A. Comparative study of LIBS and mechanically evaluated hardness of grafite / rubber composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 207, p. 30-35, 2018.

GIANETTO, P. G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.

GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. **Polímeros**. São Carlos, v. 14, n. 4, 2004.

HEPBURN, C. Aids in Rubber Processing, International Review of High Performances Rubber Products Manufacture. **Rubber Technology International**, p. 35, 1997.

HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York: Hanser, 1989.

HOSSEINI, S. M.; RAZZAGHI-KASHANI, M. Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber. **Polymer**, v. 55, p. 6426-6434, 2014.

IMPRESSO 3D. **Diferentes relações de shore – borrachas impressas em 3D**. 20 maio 2016. Disponível em: <<http://www.impresso3d.com.br/2016/05/diferentes-relacoes-de-shore-borrachas.html>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

KHAJEHPOUR, M. et al. **Tuning the curing behavior of fluoroelastomer (FKM) by incorporation of nitrogen doped graphene nanoribbons (CNx-GNRs)**. 2014.

KOCH, S. **Manual for the rubber industry: development section**. Leverkusen: Bayer AG, 1993.

KRAMBEER, M. **Rubber compounding: advance course**. Hamburgo: Schill and Seilacher, 1991.

LEBLANC, J. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 627-687, 2002.

LEDERER, P.; BOWERS, S. New-generation duPont dow fluoroelastomers: Viton fluoroelastomer made with advanced polymer architecture. **Seal. Technol.**, v. 5, 2004.

LOGOTHETIS, A. Chemistry of fluorocarbon elastomers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 14, p. 251-296, 1989.

MALVEDA, M. P. **Chemical Economics Handbook Report on Plasticizers**, 2015.

MARK, H. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and technology of rubber**. 3. ed., New York, 2005.

MÉNDEZ, F. et al. Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 479-491, 2017.

MOORE, A. L. **Fluoroelastomers handbook: the definitive user's guide and databook**. William Andrew Inc., 2006.

MORRISON, N. J.; PORTER, M. **Rubber Chem. Technol.**, v. 57, p. 63, 1984.

OHM, R. F. **The Vanderbilt Rubber Handbook**. 30. ed. Vanderbilt Company, 1990. 832 p.

PANEK, R. et al. Fly ash-derived MCM-41 as a low-cost silica support for polyethyleneimine in post-combustion CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 22, p. 81-90, 2017.

PARKER, H. **O-Ring Handbook**. 2018. Disponível em: <http://www.parker.com/literature/Praedifa/Catalogs/Catalog_O-Ring-Handbook_PTD5705-EN.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2018.

PARKS, C. R. et al. **Rubber Chem. Technol.**, v. 43, p. 572, 1970.

PATAI, S. **The chemistry of functional groups**. Chapter 14, 1983.

PERGHER, S. et al. **Materiais mesoporosos**: um caminho acessível. Natal, RN: Editora UFRN, 2016.

PICANÇO, M. S.; ANGÉLICA, R. S.; BARATA, M. S. Atividade pozolânica de arenito zeolítico da região Nordeste do Brasil. **Esc. Minas**, Ouro Preto, MG, v. 65, n. 2, 2012.

PINHEIRO, E. **Modelos numéricos aplicados a vulcanização do pneu**. São Paulo: USP, 2001.

SAATCHI, M. M.; SHOJAEI, A. **Polym Int.**, v. 61, p. 664-672, 2012.

SCHILI, S.; SEILACHER, A. **Struktol Rubber Handbook**. Stow, OH, 2004. Disponível em: <<http://www.struktol.com/pdfs/rubberhb.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

SEMSARZADEH, M. A.; BAKHSHANDEH, G. R.; GHASEMZADEH-BARVARZ, M. **Iran Polym.**, v. 14, p. 573-578, 2005.

SILVA, M. E. **Avaliação do efeito do 1,3 Bis (citraconimidometil) benzeno em fluorelastômeros**. 2008

SOHRABNEZHAD, S.; JAFARZADEH, A.; POURAHMAD, A. Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. **Materials Letters**, v. 212, p. 16-19, 2017.

SOUZA, M. O.; FINKLER, D. E. **Zeolite and mesoporous materials used as fillers in the formulation of rubber compounds, thermoplastic rubber, plastics and for manufacturing products**. Patent WO 2012171090 A1, 2012.

TECSISTEL. **Máquina universal de ensaios e a indústria nacional**. Novo Hamburgo, RS, 2017. Disponível em: <<http://tecsistel.com.br/maquina-universal-de-ensaios>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

VISCONTE, L. et al. Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades, polímeros. **Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 76-81, 2001.

WAGNER, M. P. **Rubber Chem. Technol.**, v. 49, p. 703, 1976.

WANG, N. et al. Enhanced flame retardancy of natural rubber composite with addition of microencapsulated ammonium polyphosphate and MCM-41 fillers. **Fire Safety Journal**, v. 62, p. 281-288, 2013.

WANG, N. et al. Incorporation of nano-sized mesoporous MCM-41 material used as fillers in natural rubber composite. **Materials Science and Engineering**, v. 528, p. 3321-3325, 2011.

WIKIPÉDIA. **Definição de MCM-41**. 2018. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/MCM-41>>. Acesso em: 22 mar. 2018.