

**CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JOÃO GUTEMBERG VALENTIM MARÇAL
MICHELE DAMIANA MOTA MARTINS**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS E DE
DUREZA EM BLENDAS PVC/NBR APLICADO EM JUNTAS INDUSTRIAIS**

**SALVADOR – BA
2020**

JOÃO GUTEMBERG VALENTIM MARÇAL
MICHELE DAMIANA MOTA MARTINS

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS E DE
DUREZA EM BLENDAS PVC/NBR APLICADO EM JUNTAS INDUSTRIAIS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado ao Centro Universitário SENAI
CIMATEC como parte das exigências para a
obtenção do título de bacharel em Engenharia
de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Pollyana da Silva Melo
Cardoso
Coorientador: Prof. Dr. Danilo Hansen
Guimarães

FOLHA DE APROVAÇÃO

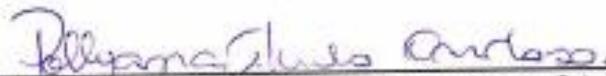
JOÃO GUTEMBERG VALENTIM MARÇAL
MICHELE DAMIANA MOTA MARTINS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS E DE DUREZA EM BLENDAS PVC/NBR PARA DESENVOLVIMENTO DE JUNTAS INDUSTRIAIS

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Centro Universitário SENAI CIMATEC como parte das exigências para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Salvador, 28 de Fevereiro de 2020 .

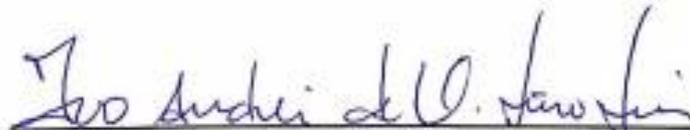
BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Pollyana da Silva Melo Cardoso – Orientadora
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe
(UFS)
Centro Universitário SENAI CIMATEC



Prof. Dr. Danilo Hansen Guimarães – Coorientador e Coordenador do Curso de
Engenharia de Materiais
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Centro Universitário SENAI CIMATEC



Dr. Ivo Andrei de Oliveira Lino Lima
Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, SENAI CIMATEC
BRASKEM



Prof. João Lucas da Hora de Jesus – Docente Theoprax / GTA
MBA Executivo em Gestão de Projetos, SENAI CIMATEC
Centro Universitário SENAI CIMATEC

AGRADECIMENTOS

Aos nossos amigos e familiares, muito obrigado por todo suporte dado ao longo dessa jornada, sem vocês nada disso seria possível.

Agradecemos a todos os profissionais que fizeram parte da nossa formação profissional ao longo desses anos. Em especial, aos professores Ivo Andrei, Pollyana Melo e Danilo Hansen pela confiança no nosso trabalho como futuros engenheiros de materiais.

Ao apoio dado pelos laboratórios de caracterização de materiais e de polímeros do SENAI CIMATEC. A todo suporte dado pelo setor de PD da Braskem em Triunfo-RS. Em especial a Emerson Madaleno e André Rech pela paciência e prestatividade nesse projeto.

Gostaríamos de agradecer a cumplicidade que tivemos ao longo desse trabalho, sem a confiança um no outro jamais teríamos concluído essa grande etapa das nossas vidas.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

-Marie Curie

RESUMO

As blendas de PVC/NBR atualmente apresentam grande potencial industrial para diversas aplicações. Neste contexto, esse trabalho tem por objetivo avaliar a miscibilidade da blenda PVC/NBR por meio das propriedades térmicas, morfológicas e de dureza para aplicação em juntas industriais. Para esse fim foram desenvolvidas quatro formulações denominadas de PVC40C30NBR, PVC10C30NBR, PVC40C10NBR e PVC10C10NBR, cujo intuito foi variar os quantitativos de carbonato de cálcio e borracha NBR. Os resultados mostraram que a blenda de PVC/NBR é miscível e, devido a essa característica, a temperatura de transição vítrea é menor quando comparado ao do PVC relatado na literatura. Além disso, nota-se que a presença do carbonato de cálcio não influenciou significativamente nessa propriedade. Quando avaliado a microscopia eletrônica de varredura é possível observar a miscibilidade do sistema PVC/NBR e alguns pontos de *pullouts* na superfície de fratura, indicando que não houve um bom ancoramento do carbonato de cálcio na matriz polimérica. Os resultados de dureza indicam que a presença da NBR promove a redução dessa propriedade na escala Shore D, corroborando com a miscibilidade vista na microscopia. Observa-se também eventos endotérmicos nas análises térmicas de DSC indicando gases de pirólise, sendo esses do ácido clorídrico e da acrilonitrila, ligações C=C trans presente na NBR ou C=O do aditivo carbonilado. Para o TGA foi possível visualizar os eventos de degradação dos compostos presentes no PVC e na NBR, como já era esperado.

Palavras-chave: *blendas, juntas industriais, PVC, NBR, carbonato de cálcio, caracterização*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Principal força de uma união flangeada.	10
Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura de uma resina PVC obtida por polimerização por suspensão.	13
Figura 3: Dispersão da fase borracha em blendas PVC/borracha. (a) <i>pseudo-network</i> ; (b) <i>network</i> ; (c) partículas bem dispersas.	17
Figura 4: Microscopia de blendas PVC/NBR vulcanizadas com (a) 10% (b) 20% e (c) 30% numa escala de 5µm.	18
Figura 5: Microscopia de uma blenda PVC/NBR numa escala de 20µm.	19
Figura 6: Placas obtidas por meio de prensagem.	25
Figura 7: Curvas de DSC da NBR utilizada nas formulações.	29
Figura 8: Curvas de DSC da formulação (a) PVC40C30NBR; (b) PVC10C30NBR; (c) PVC40C10NBR; (d) PVC10C10NBR.	30
Figura 9: Curvas de TGA e dTG da Borracha NBR.	32
Figura 10: Curvas de TGA e dTG da Borracha de Nitrilo Butadieno.	33
Figura 11: Curvas de TGA e dTG da formulação (a) PVC40C30NBR; (b) PVC10C30NBR; (c) PVC40C10NBR; (d) PVC10C10NBR.	33
Figura 12: Microscopia Eletrônica das amostras; (a) PVC40C30NBR; (b) PVC10C30NBR; (c) PVC40C10NBR e (d) PVC10C10NBR.	35
Figura 13: Comparação entre a) Formulação PVCC60P20 (trabalho prévio) e b) amostra PVC40C30NBR.	36
Figura 14. Microscopia Eletrônica da amostra PVC10C30NBR.	37
Figura 15: Resultados obtidos de Dureza Shore D.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulações propostas.....	24
Tabela 2: Parâmetros de processamento para o composto.....	25
Tabela 3: Parâmetros de análise de DSC.....	26
Tabela 4: Parâmetros de análise de TGA.....	27
Tabela 5: Comparativo entre os valores de T_g obtidos por Dantas et al. (2019) e os valores encontrados neste trabalho.....	31

LISTA DE SIGLAS

NBR	Borracha Nítrica
PTFE	Politetrafluoretileno
µm	Micrômetro
PVC	Poli(cloreto de vinila)
T_g	Transição vítrea
DCE	Dicloroetano
HCl	Ácido clorídrico
ZnO	Óxido de zinco
S	Enxofre
Cl	Cloro
PCR	Partes por cem partes
HDOxPEs	Polietileno oxidado
Mm	Milímetros
Rpm	Rotações por minuto
T	Toneladas
Min	Minutos
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
TGA	Termogravimetria
N₂	Nitrogênio
H	Horas
mL	Mililitro
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PVC40C30NBR	Formulação 1
PVC10C30NBR	Formulação 2
PVC40C10NBR	Formulação 3
PVC10C10NBR	Formulação 4
dTG	Termogravimetria derivada
CaCO₃	Carbonato de cálcio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Justificativa	11
1.2 Objetivos	12
1.2.1 Objetivo geral.....	12
1.2.2 Objetivos específicos	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Policloreto de vinila (PVC)	12
2.2 Borracha Nitrílica (NBR)	14
2.3 Blenda PVC/NBR	15
2.4 Estabilizante térmico	19
2.5 Plastificante	20
2.6 Lubrificante	20
2.7 Antioxidante	20
2.8 Cargas Minerais	21
2.9 Pigmento	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais	23
3.2 Desenvolvimento das formulações	24
3.3 Caracterização	26
3.3.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	26
3.3.2. Termogravimetria (TG)	26
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
3.3.4. Dureza	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	29
4.2 Análise termogravimétrica (TGA)	32
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.4 Dureza	37
5 CONCLUSÕES	39
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40

REFERÊNCIAS.....	41
------------------	----

1 INTRODUÇÃO

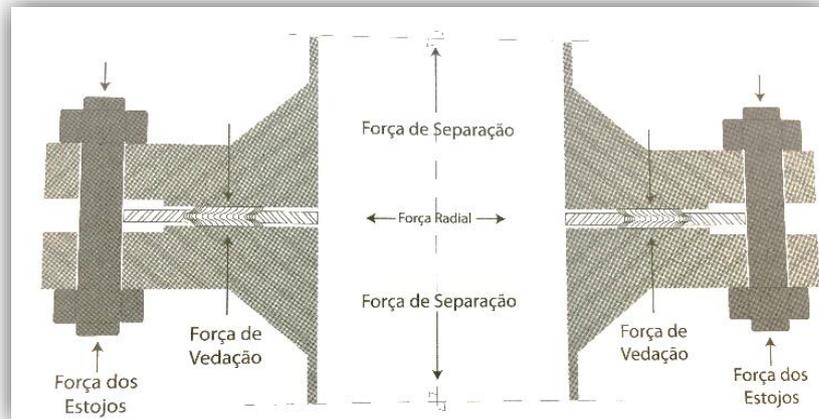
As juntas de vedação são materiais que, quando comprimido entre duas partes de uma união flangeada, mantém o vazamento de um fluido dentro dos limites máximos aceitáveis para uma determinada aplicação. As juntas devem apresentar materiais mais macios que os flanges, de tal forma que, quando apertados contra as superfícies dos flanges, preencha as imperfeições existente entre elas, permitindo a vedação (TEADIT).

Segundo Veiga (2014), os grandes problemas encarados pelas indústrias, oriundos de vazamentos, podem ser evitados com o projeto e a aplicação correta das juntas. Ainda segundo o autor, as quatro condições básicas que devem ser analisadas ao selecionar o material para uma junta são: pressão de operação; força dos parafusos; resistência ao ataque químico do fluido e a temperatura de operação.

A união flangeada é composta por dois flanges e são mais adequadas para tubos com revestimento interno, pois um procedimento de soldagem não é efetivo por causa da nucleação de trincas por solidificação na presença de materiais do revestimento, a exemplo do zinco (Pereira, 2011). Segundo Veiga (2014) às forças em uma união flangeada são:

- Força radial: proveniente da pressão interna e tende a expulsar a junta;
- Força de separação: Provém da pressão interna e tende a separar os flanges (força hidrostática);
- Força dos estojos: Força total excedida pelo aperto dos estojos;
- Força de vedação: Força que comprime os flanges contra a junta.

Figura 1: Principal força de uma união flangeada.



Fonte: Veiga (2014).

As juntas é o elemento de vedação em ligações flangeadas. Durante a operação, as juntas são submetidas à esforços de cisalhamento e compressão. Silva Telles (1994) apud Pereira (2011) e Pereira (2011), para que não ocorra vazamentos por meio das juntas, a pressão interna exercida pelo fluido deve ser inferior a pressão exercida pelo aperto dos parafusos que fixam o flange. Assim, quanto maior for a pressão interna, maior deve ser a resistência e dureza da junta para resistir aos esforços de compressão e cisalhamento. Porém, quanto maior a dureza da junta, menor será a flexibilidade da junta para cobrir as imperfeições da face dos flanges.

Segundo Pereira (2011) os principais tipos de juntas para flanges mais utilizados são: as juntas não-metálicas, juntas semi-metálicas em espiral, juntas metálicas folheadas, juntas metálicas maciças e juntas metálicas de anel. Dentre as juntas não-metálicas destaca-se a borracha natural e sintética, materiais plásticos e papelão hidráulico.

Veiga (2014) relata que o produto desenvolvido pela Du Pont, comercializado com a marca Teflon®, o politetrafluoretileno (PTFE), é o material mais utilizado em juntas industriais. Além dele, destaca-se também o papelão hidráulico, pois este possui a capacidade de selabilidade em largas faixas de condições operacionais. Essa junta é fabricada a partir da vulcanização sob pressão de compostos elastoméricos (borrachas) e fibras. Dentre as borrachas tem-se a borracha nitrílica

(NBR) que possui excelente resistência à água, solventes, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, óleos minerais, animais e vegetais, ácidos fracos, dentre outros (TEADIT).

Passador et al. (2007) relata que as blendas de borracha nitrílica (NBR) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) apresentam grande interesse comercial. Segundo Rodolfo Jr. et al. (2006), a borracha NBR são os principais elastômeros empregados como modificadores poliméricos de compostos de PVC. Ainda segundo Rodolfo Jr. et al. 2006 as propriedades das borrachas NBR variam em função do teor de comonômeros, a acrilonitrila e butadieno. A acrilonitrila é responsável pelo caráter polar, ou seja, pela miscibilidade com o PVC. Além do teor de comonômeros, as borrachas NBR variam em função do peso molecular, ou seja, quanto maior o peso molecular da borracha NBR melhor será as propriedades mecânicas do composto, todavia, maiores serão as dificuldades de processamento, devido a viscosidade do fundido. Em soma, tem-se a pré-vulcanização e tamanho de partícula (que deve ser compatível com a resina de PVC).

A incorporação de borracha NBR em compostos de PVC confere resistência à abrasão, ao rasgamento, flexibilidade, propriedades sob tração, resistência a óleo, combustíveis e solventes e migração e perda de voláteis (Rodolfo Jr. et al. 2006).

Portanto, devido ao potencial das blendas de PVC/NBR em aplicações industriais, este trabalho buscou desenvolver uma blenda de PVC/NBR para aplicações em juntas industriais.

1.1 Justificativa

Devido às formulações desenvolvidas no trabalho “ESTUDO DE VIABILIDADE DE USO DA RESINA PVC PARA FABRICAÇÃO DE JUNTAS DE FLANGE PARA VEDAÇÃO DE TUBULAÇÕES DE UTILIDADES” realizado por Dantas et al. (2019) não terem atingido um ponto de transição vítrea (T_g) aceitável para as condições de aplicação do material em uma junta de conexão, foi necessário

desenvolver novas formulações com alterações nas concentrações de carbonato de cálcio e adição de NBR com o intuito de aumentar a T_g do composto e barateá-lo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a miscibilidade de uma blenda PVC/NBR para aplicação no desenvolvimento de uma junta de conexão de flanges.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Desenvolver uma formulação baseada na aplicação da junta de conexão;
- b) Avaliar as propriedades térmicas e morfológicas das formulações;
- c) Analisar a interação entre o termoplástico e a borracha através de suas propriedades térmicas, morfológicas e de dureza.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Policloreto de vinila (PVC)

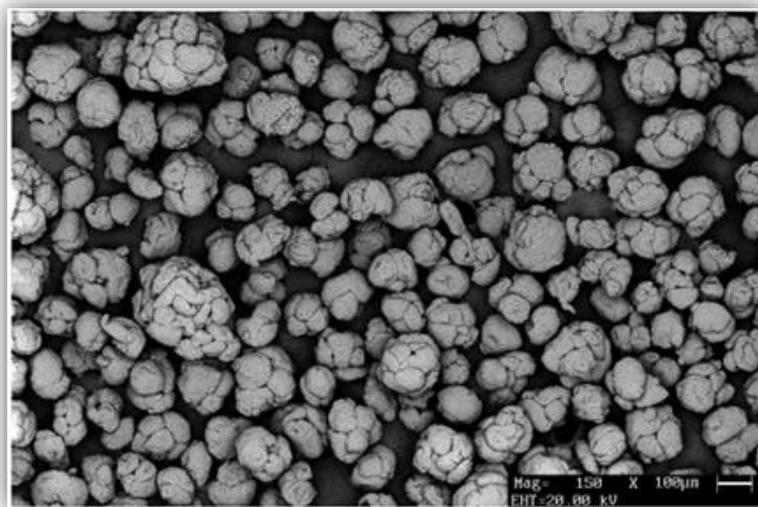
Segundo o Instituto Brasileiro do PVC, o policloreto de vinila contém em peso 57% de cloro e 43% de eteno. O cloro é proveniente da eletrólise do sal marinho. Para a produção do PVC tanto o cloro quanto o eteno estão em estado gasoso, e a reação entre esses dois elementos dá origem ao dicloroetano (DCE). A resina no seu estado bruto, sem a presença de aditivos, não apresenta aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas limitantes. Portanto, devido a necessidade de incorporação de aditivos durante seu processamento, o PVC é tido como um polímero versátil (Passador et al. 2006). A presença do cloro na estrutura química do PVC permite que esse polímero seja resistente a propagação de chamas. Além disso, confere polaridade, que configura a esse polímero miscibilidade a uma ampla variedade de aditivos, permitido o desenvolvimento de

formulações com propriedades e características desejadas à cada aplicação (Rodolfo Jr. et al. 2006 apud Passador et al. 2006).

O PVC é considerado um polímero de baixa cristalinidade, máximo de 15%, ou amorfo, onde essa característica está associada à dissipação espacial randômica dos átomos de cloro na cadeia (Rodolfo Jr. et al. 2006 apud Passador et al. 2006).

Segundo Rodolfo Jr. et al. (2006) apud Passador et al. (2006), 80% do PVC consumido mundialmente é produzido por polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão que confere partículas com diâmetros entre 50 a 200 μm , conforme pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura de uma resina PVC obtida por polimerização por suspensão.



Fonte: Rodolfo Jr. et al. (2006).

Ao estudar o PVC e o meio de processamento para obtenção do produto final é crucial a compreensão do processo de gelificação dessa resina. Segundo Alves et al. (2006), o processo de gelificação deve ser descrito como uma desintegração de vários níveis morfológicos por meio da união de fatores como temperatura, pressão e tensão local somado a um material fundido mais ou menos homogêneo e, através do resfriamento, o desenvolvimento de uma cristalização secundária. O grau de gelificação é muito importante visto que influencia significativamente as propriedades mecânicas do produto (Fumire 2005 apud Alves et al. 2006) e, um desempenho

ótimo do PVC processado em extrusora dupla rosca, por exemplo, pode ser alcançada com graus de gelificação entre 60% e 70% (Alves et al. 2006).

No ensaio de impacto de um composto de PVC, a tensão que é empregada no material, forma pequenos vazios estruturais entre as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão, permitindo que esses pequenos vazios ajudem a dissipar as tensões aplicadas (Rodolfo Jr et al. 2006 apud Alves et al. 2006.). Todavia, se o grau de gelificação for baixo, as tensões aplicadas podem ser o suficiente para afastar as partículas primárias (já que as ligações entre elas são de baixa intensidade), promovendo a baixa resistência ao impacto do material. Assim, o grau ótimo de gelificação é quando as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão alcançam máximo grau de coesão, com força de ligação bem fortes, permanecendo na estrutura interna do composto de PVC os pequenos vazios estruturais, que atuam como aliviadores, elevando a resistência ao impacto ao máximo (Alves et al. 2006).

Outro importante fator a ser avaliado no PVC é o seu processo degradativo. Segundo De Paoli (2008), a degradação do PVC é indicada pela eliminação de ácido clorídrico (HCl) por volta de 250°C. Nesse processo não ocorre despolimerização, a reação é estequiométrica, ou seja, a quantidade de HCl eliminada é exatamente a quantidade existente em cada mero presente na cadeia. Portanto, um ponto importante durante o processamento do PVC é a temperatura alcançada durante essa etapa. A reação de degradação do PVC ocorre quando o mesmo é exposto ao calor, a agentes oxidantes e ao intemperismo, interferindo em suas propriedades no processamento e no uso final (Rodolfo Jr. et al. 2006 apud Passador et al. 2006).

Segundo Rodolfo Jr et al. (2006), o PVC é totalmente atóxico e inerte e, quando aditivado com compostos de mesmas características, são empregados em filmes, lacres, brinquedos e acessórios médicos-hospitalares. Além disso, são empregados na indústria de construção civil como tubo e conexões, perfis, fios e cabos, que somam, por volta de, 62% da demanda total de PVC no Brasil.

2.2 Borracha Nitrílica (NBR)

A borracha nitrílica (NBR) é um elastômero sintético e, em linhas gerais, pode ser definido como um copolímero composto por um dieno e uma nitrila insaturada. A NBR é obtida através de copolimerização em emulsão de acrilonitrila e butadieno. A emulsão pode ser realizada a quente ou a frio. Quando realizadas a quente, as borrachas apresentam melhores propriedades de adesão, flexibilidade e deformação permanente por compressão. Já a fria, apresentam melhores características físicas e são mais fáceis de processar (Morrill, 1981 apud Passador et al. 2006).

A acrilonitrila é um monômero vinílico composto por dois carbonos, sendo um átomo de hidrogênio substituído pelo grupo ciano (átomo de carbono com tripla ligação a um átomo de nitrogênio), sendo um grupo é altamente polar. Assim, o PVC e a NBR são polímeros polares, portanto, podem ser miscíveis. Os tipos distintos de NBR são determinados pelo teor de acrilonitrila existentes na composição. (Morrill, 1981 apud Passador et al. 2006 e Passador et al. 2006). Segundo Passador et al. (2006), verifica-se que o grau de miscibilidade aumenta com a elevação do teor de acrilonitrila na NBR, porém esse aumento apresenta um teor ótimo, no qual, passado este ponto, observa-se o comprometimento das propriedades mecânicas.

As propriedades da borracha nitrílica são afetadas pelos seguintes fatores: teor de acrilonitrila, responsável por conferir boa resistência à óleos e aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do elastômero. Além disso, está diretamente relacionado com a miscibilidade de blendas poliméricas, devido ao seu caráter polar. Massa mola, quando maior for a massa molar, melhor será as características mecânicas, porém menores serão a facilidade de processamento. Agente de partição, na NBR em pó são incorporados carbonato de cálcio, sílica ou PVC que ajudam a evitar compactação do produto no armazenamento e transporte. O agente de partição auxilia no processamento e no aumento da resistência à abrasão (Passador 2008).

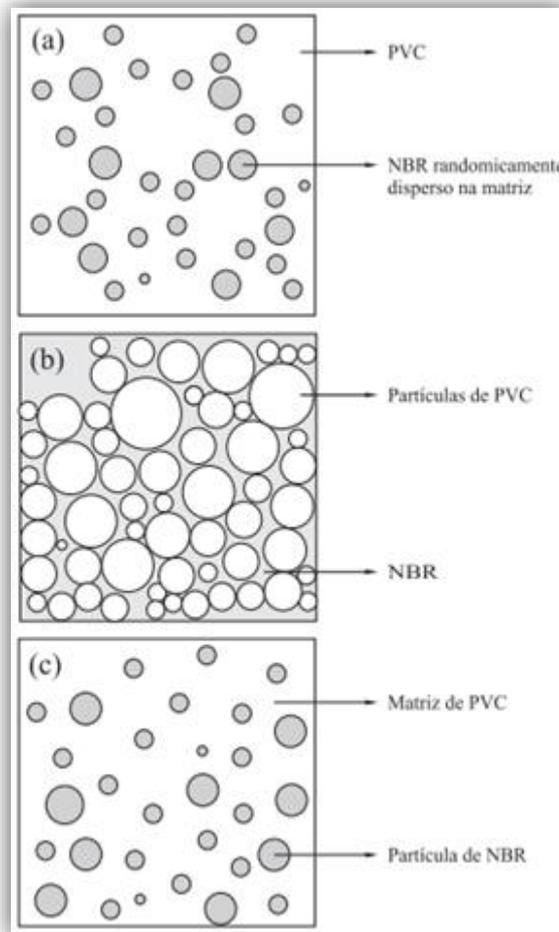
2.3 Blenda PVC/NBR

Uma blenda consiste na mistura física entre dois polímeros onde não ocorre reações químicas intencionais, onde a interação molecular é majoritariamente secundária e a composição necessita de no mínimo 2% em massa de um dos

compostos da mistura (da Silva et al. 2016). O uso blendas compostas por elastômeros e PVC é um assunto cada vez decorrente dentro da indústria e academia, isso deve-se ao fato desta blenda polimérica possuir possibilidades de melhorias em suas propriedades físicas, além do excelente custo benefício, o que a torna um potencial substituto para inúmeras aplicações (Passador et al. 2006).

Liu et al. (1998) apud Passador et al. (2006) mostra que as blendas PVC/NBR apresentam, três estados de dispersão da fase borrachosa, são elas a *pseudo-network*, *network* e partículas bem dispersas. A *pseudo-network* é indicada por partículas de borracha randomicamente dispersas entre as principais partículas de PVC. A *network* é composta por duas fases contínuas e as partículas primárias de PVC estão, em maioria, na forma de estrutura particulada (morfologia típica de PVC/NBR). O que se deseja em blendas poliméricas são partículas bem dispersas que influenciam no aumento das propriedades como tração e tenacidade ou impacto. No último estado morfológico, partículas bem dispersas, o aumento da fração volumétrica da borracha gera o aumento das partículas da mesma. Esse fator é crítico visto que as propriedades das blendas poliméricas são fortemente influenciadas pelo tamanho e distribuição de tamanho das partículas. A Figura 3 mostra os três estados de dispersão.

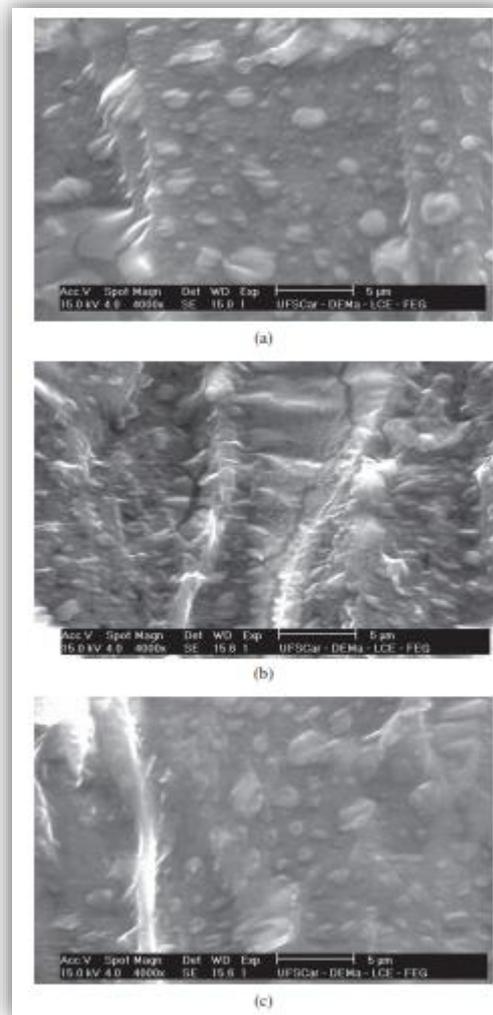
Figura 3: Dispersão da fase borracha em blendas PVC/borracha. (a) *pseudo-network*; (b) *network*; (c) partículas bem dispersas.



Fonte: Passador et al. (2006).

Na Figura 4 é possível observar a morfologia de *pseudo-network* em blendas vulcanizadas com diferentes concentrações de borracha, através da formação das partículas de NBR dispersados aleatoriamente na matriz termoplástica. A adição do material elastomérico é responsável por garantir menor dureza e menor resistência ao rasgo, também foram observadas melhoria nas propriedades mecânicas com um aumento de 205% (10% de borracha vulcanizada) de tenacidade.

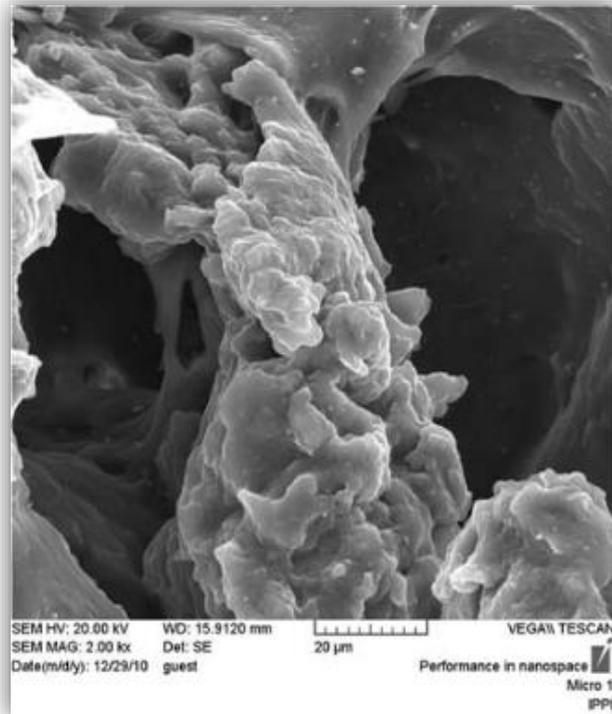
Figura 4: Microscopia de blendas PVC/NBR vulcanizadas com (a) 10% (b) 20% e (c) 30% numa escala de 5µm.



Fonte: Passador et al. (2008).

Em escalas menores a morfologia de *pseudo-network* não é evidente, apresentando uma morfologia homogênea mesmo em formulações com uma alta porcentagem de NBR, essa homogeneidade pode ser observada na Figura 5, onde tem-se a microscopia de uma blenda PVC/NBR com 30% de borracha, sendo possível visualizar pontos heterogêneos de aditivos como, por exemplo, o óxido de zinco (ZnO) com 5% de concentração e o enxofre (S) com 2%.

Figura 5: Microscopia de uma blenda PVC/NBR numa escala de 20µm.



Fonte: Hajibaba et al. (2014).

2.4 Estabilizante térmico

Conforme descrito acima, o PVC sofre degradação térmica por meio da exposição ao calor, agentes oxidantes ou intemperismo. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto, evitando a propagação da reação e a decorrente autocatálise do processo de degradação. Assim, o estabilizante térmico controla a formação de HCl, ou seja, ele não atua impedindo a degradação do PVC. Portanto, o estabilizante age impedindo que o processo degradativo atinja um patamar que comprometa o produto final (Rodolfo Jr. et al. 2006).

Segundo Rodolfo Jr. et al. (2006), os requisitos básicos para uma substância química possuir propriedades de estabilização térmica do PVC são: alta mobilidade em meio a massa polimérica, inércia química frente ao cisalhamento proveniente da mistura e processamento, capacidade de capturar de forma rápida e coordenada os

radicais cloreto instáveis, a não diminuição do poder de atuação através de outros componentes, e custo, odor e toxicidade condizente com a aplicação.

2.5 Plastificante

Os aditivos plastificantes são responsáveis pela melhora da flexibilidade processabilidade de um polímero, podendo afetar outras propriedades de forma tais quais a sua viscosidade, temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea (T_g) e módulo de elasticidade. (Rabello, 2000).

2.6 Lubrificante

Os aditivos lubrificantes são responsáveis por facilitar o processamento dos polímeros, tal qual sua mistura e isso se dá devido a melhoria das propriedades de fluxo reduzindo a fricção interna e externa. Pós e líquidos são os formatos mais comum em que esse aditivo é encontrado (dificilmente em pasta), podendo ser de origem orgânica ou sintética. (Rabello, 2000)

O seu uso foi iniciado há mais de 70 anos, quando se estudava a melhoria das propriedades de processamento do PVC através da sua estabilização (Rabello, 2000).

2.7 Antioxidante

Os aditivos antioxidantes são utilizados em resinas com o objetivo de retardar ou inibir o processo de oxidação do material, que ocorre quando as cadeias poliméricas da resina reagem com o oxigênio sofrendo degradação e por consequência perda em performance, amarelamento e aumento da fragilidade, que acontece devido ao contato inevitável do material direto com o ar e com a luz (fotooxidação) (Rodolfo et al. 2006; Rabello, 2000).

Segundo Rabello (2000) os antioxidantes podem ser divididos em duas classes:

1. Primários: antioxidantes primários (bloqueadores de cadeia), responsáveis por interromper o ciclo de propagação, através da reação com os radicais, resultando

em novas reações de terminação, sendo compostos principalmente por fenóis e aminas.

2. Secundários: responsáveis pela destruição dos hiperperóxidos, principal agente iniciante de oxidação, os mesmos são compostos principalmente por fosfitos e sulfitos.

Esses aditivos são de extrema importância na formulação de compostos que envolvem o PVC, devido a sua tendência a degradação, utilizando o fosfito como principal aditivo. Isso acontece devido ao átomo de cloro (Cl), que apesar de garantir resistência à flamabilidade, o torna frágil a altas temperaturas, tendo sua ligação com o carbono quebrada, que reage com o oxigênio com facilidade, fazendo com que o cloro reaja com o hidrogênio, liberando ácido clorídrico (HCl) (Rodolfo et al. 2006).

2.8 Cargas Minerai

As cargas minerais são descritas como materiais sólidos, inorgânicos e não solúveis utilizados com o principal objetivo de baratear o custo dos produtos à base de resina e alterar suas propriedades físicas. Sua popularização deu-se devido ao barateamento na formulação de resinas, tornando-se o aditivo mais utilizado nas composições de materiais poliméricos (Rabello, 2000).

É importante frisar a diferença entre as terminologias de carga e reforço. Enquanto a carga é descrita como um material utilizado majoritariamente para baratear o material sem funções técnicas, o reforço tem função de melhorar determinadas propriedades mecânicas de um polímero (Rabello, 2000). Entre as cargas minerais mais utilizados em estão os carbonatos de cálcio e o talco, entre as propriedades conferidas por esses aditivos estão a reduçãõ da resistênciã ao impacto e da ductilidade e o aumento da opacidade e do ponto de fusãõ do material (Santanna, 2006).

2.9 Pigmento

O pigmento é um termo generalista dado aos aditivos utilizados em resinas a fim de conferir cor a mesma, eles podem ser de origem orgânica ou sintética e além de conferir cor, pode também conferir opacidade, brilho entre outras características estéticas (Rabello, 2000).

Entre os pigmentos mais utilizados nos materiais poliméricos estão o negro de fumo, o mesmo garante a cor preta ao material e seu uso foi difundido devido ao excelente custo benefício deste aditivo (Pinto, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram propostas quatro formulações cujo o detalhamento está descrito na Tabela 1. Em todas as formulações foram variados os teores de carga e NBR. Essa variação tem por objetivo avaliar a influência de diferentes teores (pcr) desses componentes nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológica dos formulados.

Os materiais a serem utilizados estão descritos abaixo:

- NORVIC® SP767RA: Segundo a ficha técnica da Braskem essa resina é um homopolímero de PVC obtido pelo processo de polimerização por suspensão, de elevada densidade volumétrica, elevada capacidade de gelificação, elevada estabilidade térmica e elevada produtividade na extrusão de rígidos;
- NAFTOSAFE CZ-6530: Estabilizante em base de cálcio e zinco para composto de PVC rígido;
- Drapex® 6.8: Material utilizado como plastificante em formulações de vinílicos;
- A-C® 316A: Homopolímero de polietileno oxidado (HDOxPEs) empregado nestas formulações como lubrificante;
- Irganox® 1076: Antioxidante fenólico que protege os substratos contra a degradação termo-oxidativa;
- Micron 1/9CD: Calcita natural moída muito fina sendo indicada para aplicação em compostos de PVC;
- MONARCH® 700: Negro de fumo utilizado como pigmento;
- Nitriflex NP-3183 NV: Copolímero de butadieno-acrilonitrila em pó, pré-reticulado. Segundo a ficha técnica da Nitriflex, esse material é utilizado como modificador de PVC com o objetivo de promover melhor transparência, resistência à degradação sob cisalhamento, melhor processamento, estabilidade dimensional e alto fluxo.

Os aditivos a serem incorporados no PVC são quantificados em partes por cem partes de resina (pcr). Isso representa a quantidade em massa do aditivo de acordo com 100 unidade de massa da resina (Rodolfo Jr. et al. 2006). Assim, a Tabela 1 mostra o teor dos aditivos em pcr.

Tabela 1: Formulações propostas.

Componentes		Teor (pcr)			
		PVC40C30NBR	PVC10C30NBR	PVC40C10NBR	PVC10C10NBR
<i>NORVIC® SP767RA</i>	Resina	100	100	100	100
<i>NAFTOSAFE CZ-6530</i>	Estabilizante térmico	5	5	5	5
<i>Drapex® 6.8</i>	Plastificante	10	10	10	10
<i>A-C® 316A</i>	Lubrificante	0,15	0,15	0,15	0,15
<i>Irganox® 1076</i>	Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Micron 1/9CD</i>	Carga	40	10	40	10
<i>MONARCH® 700</i>	Pigmento	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Nitriflex NP- 3183 NV</i>	NBR	30	30	10	10

Fonte: Próprio.

3.2 Desenvolvimento das formulações

As formulações foram desenvolvidas na unidade de Pesquisa e Desenvolvimento da Braskem do Rio Grande do Sul, sendo prensadas para confecção de placas nas seguintes dimensões: 250 mm de comprimento, 250 mm de largura e 1,5 mm e 3,0 mm de espessura, obtendo três placas (duas com espessura de 1,5mm e uma com espessura de 3,0 mm) para cada composição.

Antes de iniciar o processo de fabricação, os aditivos foram pesados de acordo com as formulações estabelecidas, realizando uma mistura manual dos aditivos sólidos em uma embalagem de filme plástico a fim de garantir sua homogeneidade. Com os compostos sólidos já misturados, foram transferidos para um béquer, onde foi adicionado o aditivo líquido (Plastificante Drapex 6.8), e em

seguida, com o auxílio de uma espátula, realizada novamente a mistura para a sua adequada absorção.

Em seguida, esse composto sólido foi submetido a um processo de calandragem para incorporação e fusão dos aditivos, utilizando uma calandra de 2 rolos com os parâmetros de processamento descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de processamento para o composto.

Parâmetros de processamento da calandra	
Temperatura	185°C
Rotação	25rpm
Tempo	3 minutos

Fonte: Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Braskem (2019).

Essa massa fundida foi então transferida para um molde do vazado, utilizando um espaçador adequado com a função de delimitar a espessura desejada. Em seguida, o material foi submetido a um processo de moldagem por compressão, a uma temperatura de 175°C, utilizando 2 ciclos. Um de baixa pressão (12 t) por 1 minuto e outro de alta pressão (35 t) por 3 minutos, seguido imediatamente de processo de resfriamento a uma taxa de 15° C/min, sendo a placa então finalmente desmoldada ao final do processo quando atingida uma temperatura menor que 40° C. A etapa descrita acima foi realizada separadamente para cada placa prensada.

Figura 6: Placas obtidas por meio de prensagem.



Fonte: Própria.

3.3 Caracterização

3.3.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica de caracterização que consiste na determinação da quantidade de energia térmica absorvida por uma amostra, durante o aquecimento e resfriamento em função do tempo (rampa). Com esse método é possível determinar propriedades importantes como ponto de fusão e transição vítrea, as quais são cruciais devido a aplicação da junta de flange em tubulações com fluídos aquecidos, sendo necessário garantir a integridade do mesmo. (De Paoli, 2008)

As formulações foram submetidas a ensaio termoanalítico de calorimetria exploratório diferencial (DSC) da marca TA Instruments, modelo Q10, os parâmetros de análise escolhidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de análise de DSC.

Parâmetros para ensaio de DSC	
<i>Temperatura inicial</i>	-20°C
<i>Temperatura final - formulações</i>	410°C
<i>Temperatura Final – NBR</i>	440°C
<i>Rampa de aquecimento</i>	10°C/min
<i>Gás de Purga: Nitrogênio (N2)</i>	50mL/min
<i>Cadinho</i>	Alumínio

Fonte: Própria.

3.3.2. Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria pode ser descrita como um processo onde é aferido a variação de massa de um corpo em função da temperatura e/ou do tempo através de uma transformação de ordem física ou química, onde o resultado é dado por uma curva de análise termogravimétrica (Mothé et al. 2009). Essa técnica é aplicada a fim de avaliar estabilidade térmica de um material, ou seja, a sua capacidade de manter suas características iniciais dentro das condições térmicas aplicadas (Mothé et al. 2009).

Para a realização dessa análise, foi escolhido o equipamento TGA Q50 da marca TA Instruments. Com o objetivo de evitar a degradação prematura dos

compostos, foram utilizados os parâmetros observados na Tabela 4 para a análise da borracha e das formulações.

Tabela 4: Parâmetros de análise de TGA.

Parâmetros para ensaio TGA	
<i>Temperatura inicial</i>	23°C
<i>Temperatura final</i>	600°C
<i>Rampa de aquecimento</i>	20°C/min
<i>Gás de purga: Nitrogênio (N₂)</i>	100mL/min

Fonte: Própria.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica onde utiliza-se um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens com alta resolução e profundidade de foco. As imagens são formadas coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. Portanto, é produzido um sinal elétrico em diferentes pontos na superfície da amostra. Esse sinal é varrido por meio da tela de um tubo de raios catódicos, enquanto o brilho desse sinal varrido é modulado por um amplificador de corrente do detector. Assim, essa varredura é sincronizada com a varredura do sinal intensificado no tubo de raios catódicos (Canevarolo Jr. 2007).

As amostras foram congeladas em um ultrafreezer vertical da marca ColdLab, modelo CL374-80 a -70°C por um período de 24h e submetidas a fratura. Depositou-se uma fina camada de carbono na superfície de análise sendo as imagens obtidas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Joel, modelo JSM-6510LV.

3.3.4. Dureza

A dureza corresponde a resistência de um material ser deformado ou riscado através da aplicação de uma carga em sua superfície com um penetrador de geometria padrão (Garcia et al. 2015). A dureza Shore D é aplicada a borrachas duras, plásticos duros e termoplásticos rígidos, sua geometria é triangular com uma angulação de 30°, profundidade de 2,5 mm e ponta de 2,5mm (Garcia et al. 2015).

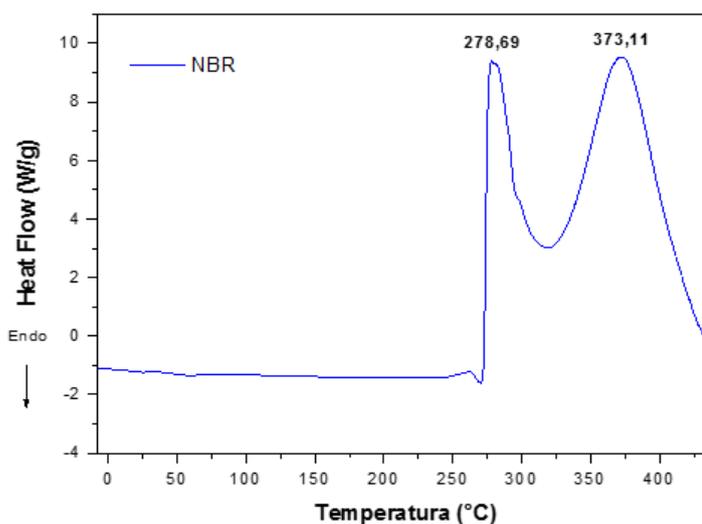
Os ensaios de dureza foram realizados utilizando um durômetro digital HPE na escala Shore D da marca Bareiss, onde foram feitas 10 coletas de pontos na placa a fim de obter um resultado mais robusto, seguindo a norma ASTM D2240. Devido as placas não possuírem a medida mínima de 6mm de espessura, foi-se utilizado as placas de 1,5mm a fim de se obter resultados comparativos entre as formulações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico das formulações desenvolvidas e da borracha NBR foi avaliado por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 7 mostra o evento térmico da NBR.

Figura 7: Curvas de DSC da NBR utilizada nas formulações.

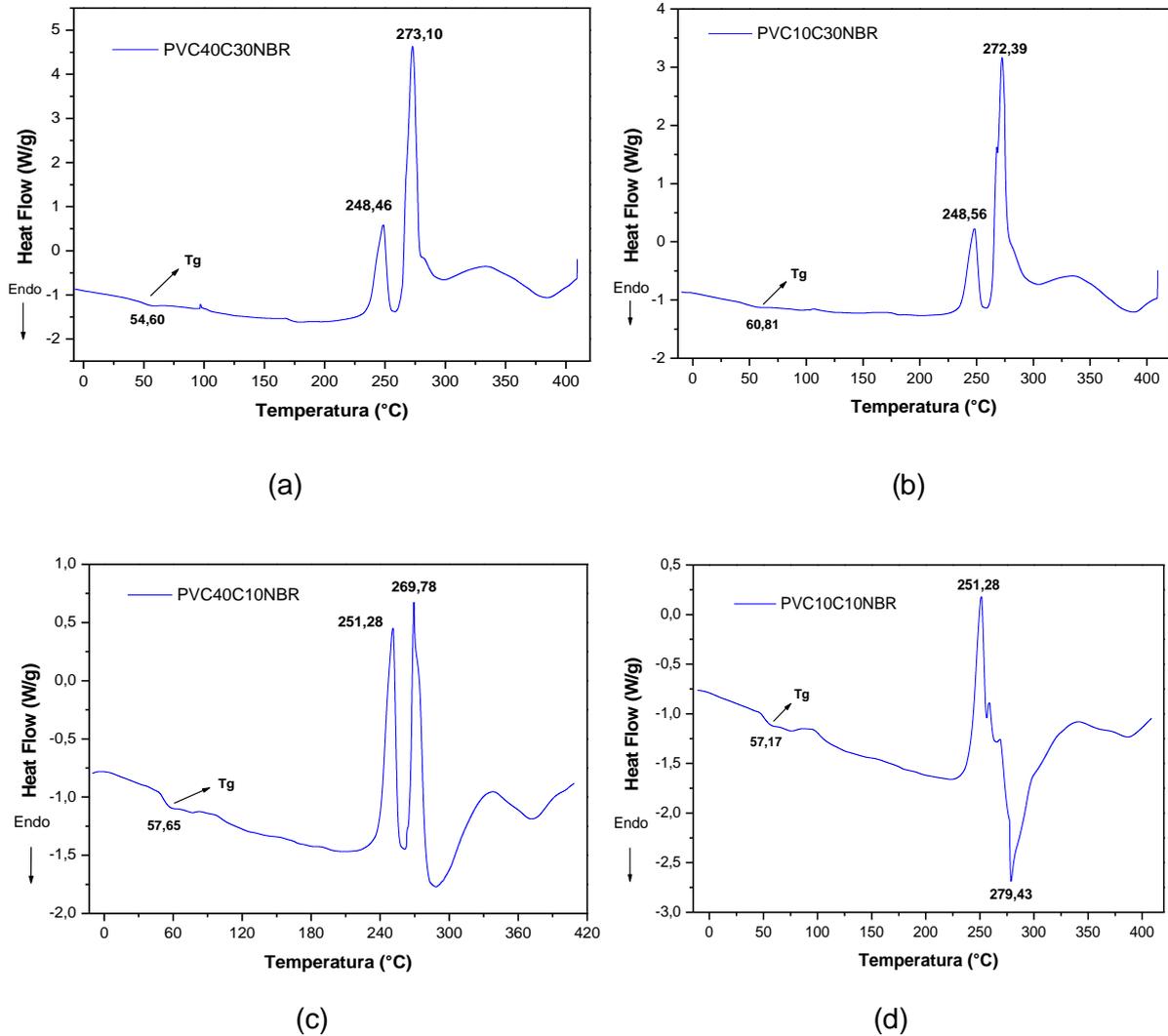


Fonte: Própria.

Em um estudo realizado por Pruneda et al. (2005) avaliando características térmicas de blendas de PVC/NBR, o mesmo encontrou valores de transição vítrea (T_g) para a NBR de -41°C . Para o evento térmico obtido da NBR utilizada neste trabalho não foi encontrada temperatura de transição vítrea, visto que a NBR foi submetida a uma rampa de -20°C à 440°C .

Além disso, observa-se dois eventos exotérmicos intensos: um a $278,69^\circ\text{C}$ e outro a $373,11^\circ\text{C}$. Estes eventos fazem referência a formação de gases de pirólise que tem como características gerar a acrilonitrila, agrupamentos $\text{C}=\text{C}$ trans do polímero NBR ou atribuído ao grupo $\text{C}=\text{O}$ de algum aditivo carbonilado (Sanchez 2009).

Figura 8: Curvas de DSC da formulação (a) PVC40C30NBR; (b) PVC10C30NBR; (c) PVC40C10NBR; (d) PVC10C10NBR.



Fonte: Própria.

Para a formulação com 40 pcr de carbonato de cálcio e 30 pcr de NBR observa-se dois eventos exotérmicos, um a 248,46°C e outro a 273,10°C. Os dois eventos exotérmicos também são encontrados nas demais formulações. No trabalho desenvolvido por Dantas et al. (2019) em composto de PVC foi observado temperaturas de degradação entre 267 a 247°C atribuído à formação de ácido clorídrico, gás proveniente da pirólise do PVC. Esses resultados são semelhantes aos valores obtidos neste estudo para as formulações PVC40C30NBR, PVC10C30NBR e PVC40C10NBR. Nota-se ainda um evento térmico na temperatura entre 248 a 252°C em todas as formulações desenvolvidas. Esse evento trata-se de

gases de pirólise da borracha NBR. Segundo Sanches (2009) às absorções do pirolisado, após extração, no caso dos elastômeros, estão associadas com o respectivo monômero. Assim, possivelmente, esses eventos fazem referência a gases de pirólise que tem como característica gerar a acrilonitrila, agrupamentos C=C trans do polímero NBR ou atribuído ao grupo C=O de algum aditivo carbonilado (Sanches 2009), como já citado acima.

As temperaturas de transição vítrea das formulações desenvolvidas foram 54,60°C, 60,81°C, 57,64°C e 57,17°C das amostras PVC40C30NBR, PVC10C30NBR, PVC40C10NBR e PVC10C10NBR, respectivamente. Ao comparar com os resultados obtido por Dantas et al. (2019) nota-se que os valores encontrados neste estudo foram menores. Isso ocorreu devido a miscibilidade do PVC com a NBR que influenciou na redução da temperatura de transição vítrea. Pruneda et al. (2005) também relata em seu estudo que essa composição apresenta temperatura de transição vítrea mais baixo devido ao sistema NBR/PVC serem miscíveis.

Neste trabalho foi utilizado o mesmo composto de PVC desenvolvido no estudo de Dantas et al. (2019). Os autores relatam que a temperatura de transição vítrea do PVC puro é 93°C. Portanto, pode-se notar que a adição da borracha NBR nas formulações desenvolvidas não contribuíram para o aumento da T_g .

A Tabela 5 mostra o comparativo entre os valores encontrados por Dantas et al. (2019) e os valores encontrados neste estudo para a temperatura de transição vítrea.

Tabela 5: Comparativo entre os valores de T_g obtidos por Dantas et al. (2019) e os valores encontrados neste trabalho.

<i>Comparativo entre os valores de T_g</i>			
	T_g	T_g (Dantas et al. 2019)	
PVC40C30NBR	54,60°C	PVC Puro	93,00°C
PVC10C30NBR	60,81°C	PVCC50P20	63,39°C
PVC40C10NBR	57,64°C	PVCC60P20	62,67°C
PVC10C10NBR	57,17°C	PVCC50P10	69,92°C

Fonte: Própria; Dantas et al. (2019)

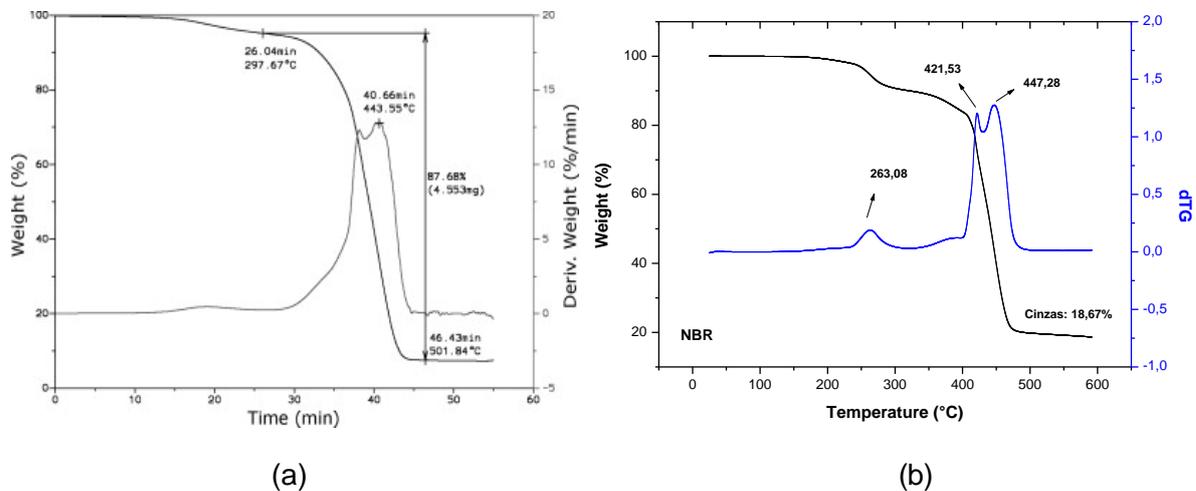
Nota-se que os valores de T_g obtidos neste estudo apresentaram temperatura mais baixa que às encontradas por Dantas et al. (2019). Conforme é

relatado na literatura, a miscibilidade da NBR no PVC influencia na redução da temperatura de transição vítrea, corroborando com os resultados obtidos para as formulações PVC40C30NBR, PVC10C30NBR, PVC40C10NBR e PVC10C10NBR.

4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O termograma obtido da análise da NBR pode ser observado na Figura 7. A perda de massa primária entre 200 e 300°C, com pico de 263,08°C, pode ser observada em outros estudos, como o de Pappa et al. (2011). Apesar da perda de massa primária, ocorrer em temperaturas relativamente baixas para elastômeros, a redução significativa ocorre entre 400 e 500°C com picos de 421,53 e 447,28°C, valores próximos aos estudos de Pappa et al. (2011), que obteve o pico mais alto de 443,55°C. Na Figura 9 é possível observar um termograma de uma análise de uma borracha de nitrila butadieno com 34% de Acrilonitrila.

Figura 9: Curvas de TGA e dTG da Borracha NBR.

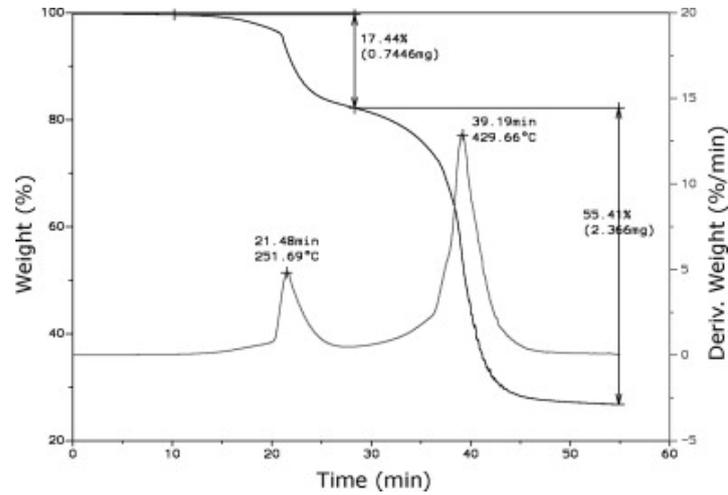


Fonte: (a) Pappa et al (2011); (b) Própria.

O comportamento de perda de massa da blenda PVC/NBR assemelha-se ao trabalho de Pappa et al. (2011) (Figura 10). Em seu termograma de uma blenda com a proporção de 65:35 de NBR e PVC, respectivamente, observa-se que a primeira curva de degradação (PVC) apresenta menor intensidade do que a de NBR, devido a proporção de massa dos mesmos na formulação. O oposto ocorre nas formulações realizadas neste estudo. Devido a proporção de PVC ser maior do que

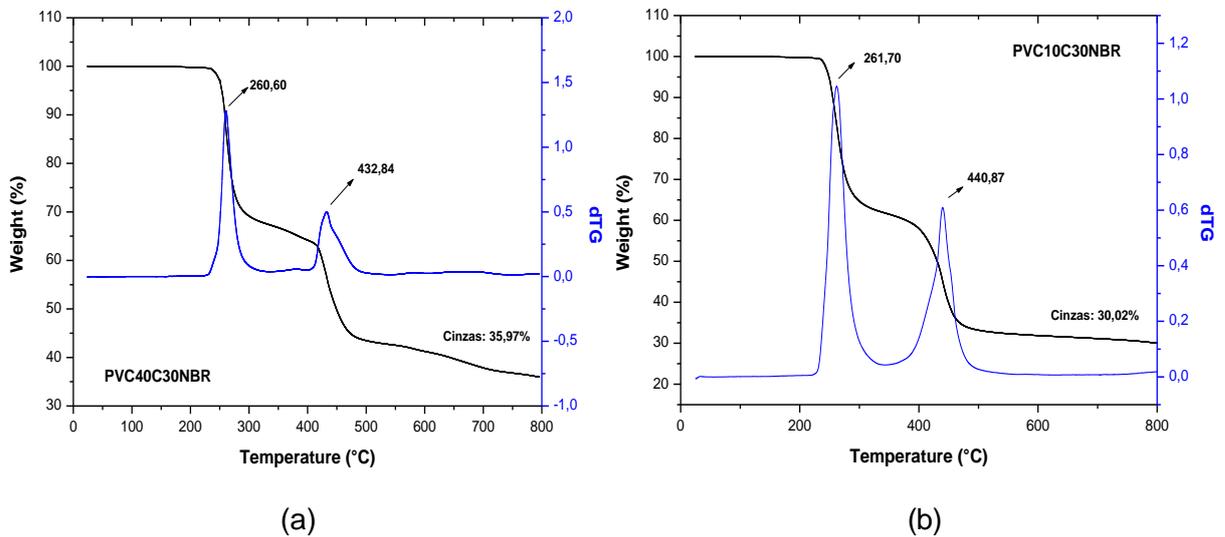
a de NBR, tem-se a primeira curva de degradação mais acentuada, o que explica também a intensidade do primeiro pico ser maior do que a segundo.

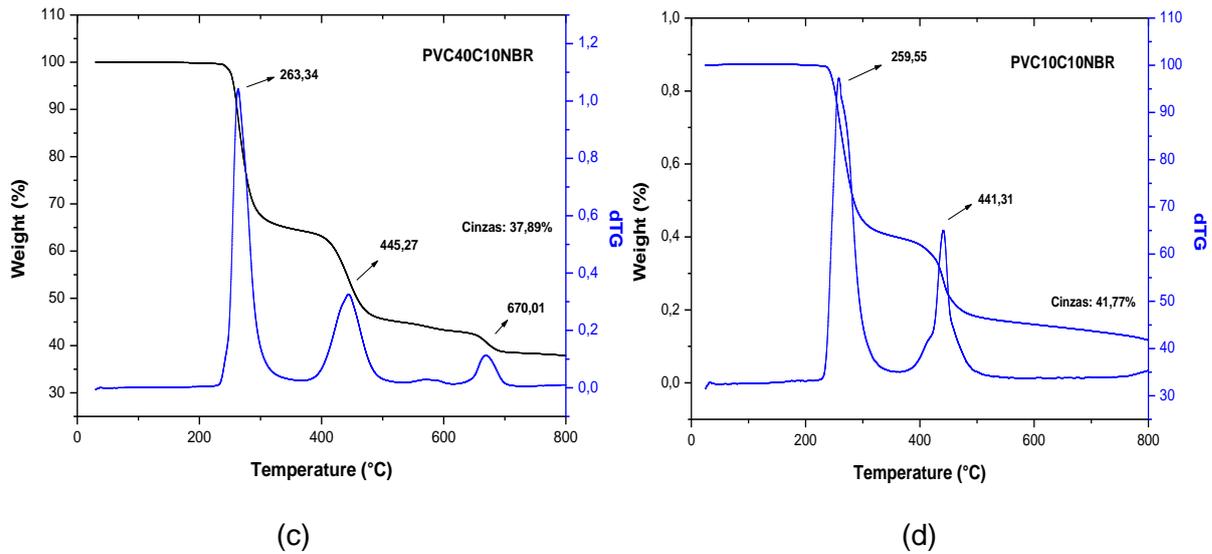
Figura 10: Curvas de TGA e dTG da Borracha de Nitrilo Butadieno.



Fonte: Pappa et al. (2011).

Figura 11: Curvas de TGA e dTG da formulação (a) PVC40C30NBR; (b) PVC10C30NBR; (c) PVC40C10NBR; (d) PVC10C10NBR.





Fonte: Própria.

É possível observar que o acúmulo de cinzas em cada formulação é proporcional a quantidade de carga mineral da mesma, as formulações que possuem o CaCO_3 em menor quantidade, possuem proporcionalmente menor percentual de cinzas.

Quando comparado com as análises realizadas por Dantas et al (2019), é possível verificar que o carbonato de cálcio também se mostrou como o principal agente responsável pelo acúmulo de cinzas do material. Os picos de degradação também são bastante similares, indicando que o plastificante utilizado no projeto anterior tem um ponto de degradação semelhante ao da NBR, com um pico de degradação de aproximadamente 450°C, enquanto o PVC degradou-se numa faixa de 274 a 286°C, em conformidade com os resultados obtidos para esse projeto.

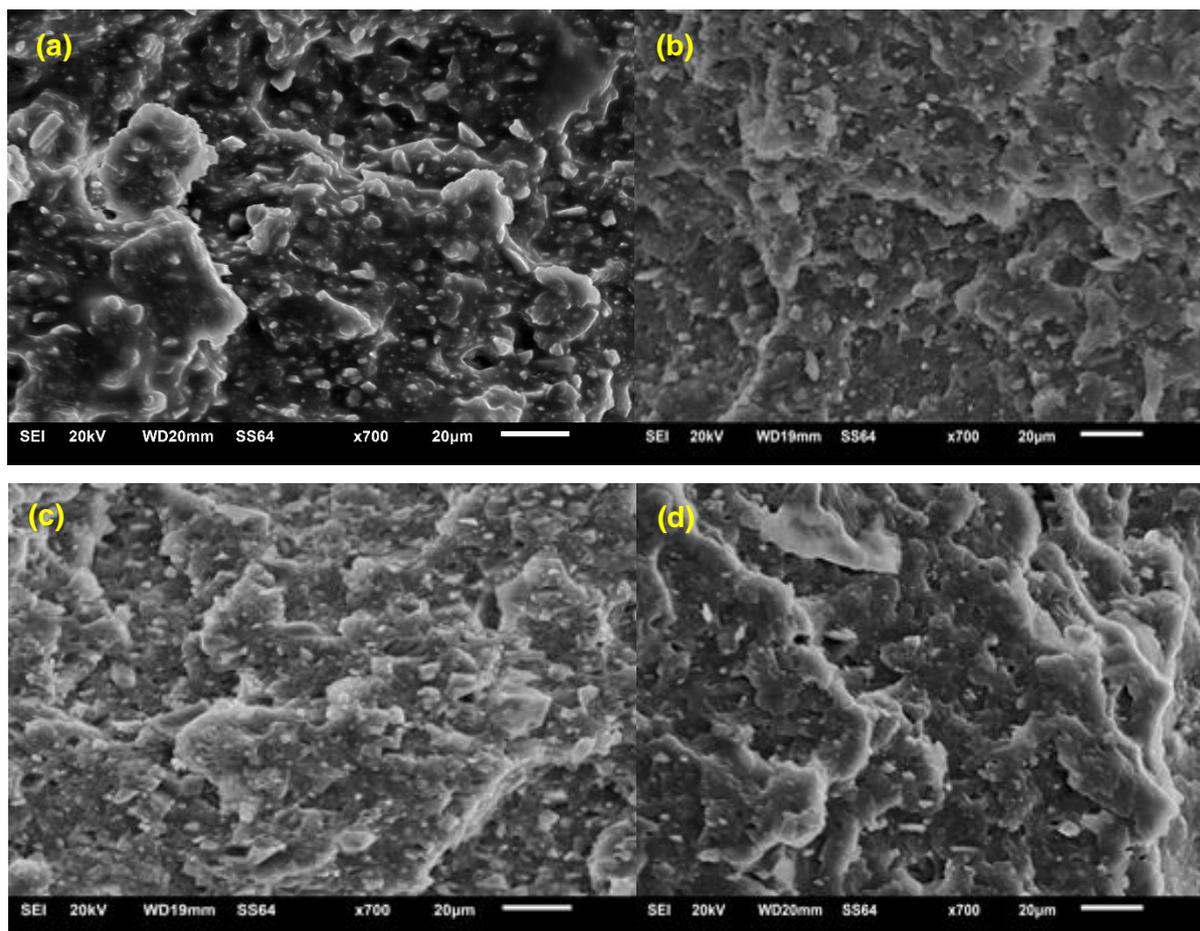
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias da superfície de fratura das formulações desenvolvidas estão descritas na Figura 12. Segundo Zakrzewski, (1973); Matsuo et al. (1969) apud Ultracki, (2003) borrachas de copolímeros de butadieno-acrilonitrila contendo mais que 25% de acrilonitrila apresentam boa miscibilidade com o PVC. Rodolfo et al.

(2006) relata também que a presença da acrilonitrila é responsável pelo caráter polar, ou seja, pela miscibilidade com o PVC.

Ao avaliar a microscopia eletrônica de varredura das formulações desenvolvidas, nota-se boa miscibilidade entre o PVC e o NBR (Figura 12). Devido à magnificação utilizada na ampliação das imagens de microscopia obtidas, não foi possível observar as redes de *pseudo-network* encontradas por Liu et al. (1998) apud Passador et al. (2006) e mencionadas na literatura, porém, as amostras apresentaram uma estrutura semelhante ao estudo realizado por Hajibaba et al. (2014) com formulação de PVC/NBR e nanocargas mineiras, onde é possível observar que não há separação de fases entre o termoplástico e o elastômero.

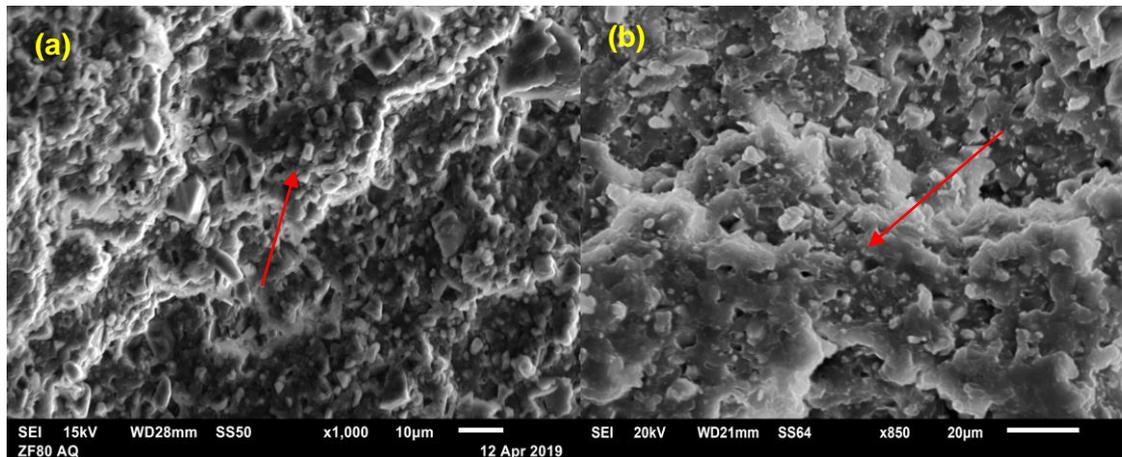
Figura 12: Microscopia Eletrônica das amostras; (a) PVC40C30NBR; (b) PVC10C30NBR; (c) PVC40C10NBR e (d) PVC10C10NBR.



Fonte: Própria.

Ao avaliar a superfície de fratura das formulações nota-se ainda a presença de pontos brancos de diferentes geometrias dispersos ao longo da matriz. No estudo realizado por Dantas et al. (2019) em composto de PVC com 60 pcr de carbonato de cálcio e 20 pcr de plastificante verifica-se a presença desses mesmos pontos brancos, evidenciando que estes são carbonato de cálcio (setas vermelhas destacadas na Figura 13). Quando comparadas, às formulações com PVC, carbonato de cálcio e plastificante (Dantas et al. 2019) e com PVC, NBR e carbonato de cálcio (desenvolvidos neste estudo) não apresentam divergências visíveis em relação a compactação de grãos de PVC.

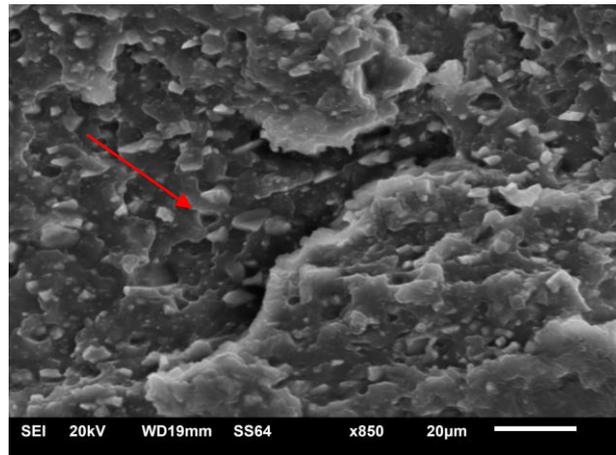
Figura 13: Comparação entre a) Formulação PVCC60P20 (trabalho prévio) e b) amostra PVC40C30NBR.



Fonte: (a) Dantas et al. (2019); (b) Própria.

Além disso, observa-se que as formulações apresentaram uma boa dispersão e distribuição do carbonato de cálcio na matriz polimérica (Figura 12), todavia, é notável que um percentual de carga mineral particulada não apresentou bom ancoramento na matriz polimérica, comprovado pelos pontos de arrancamento (*pullouts*) ao longo da matriz (seta vermelha em destaque na Figura 14).

Figura 14. Microscopia Eletrônica da amostra PVC10C30NBR.

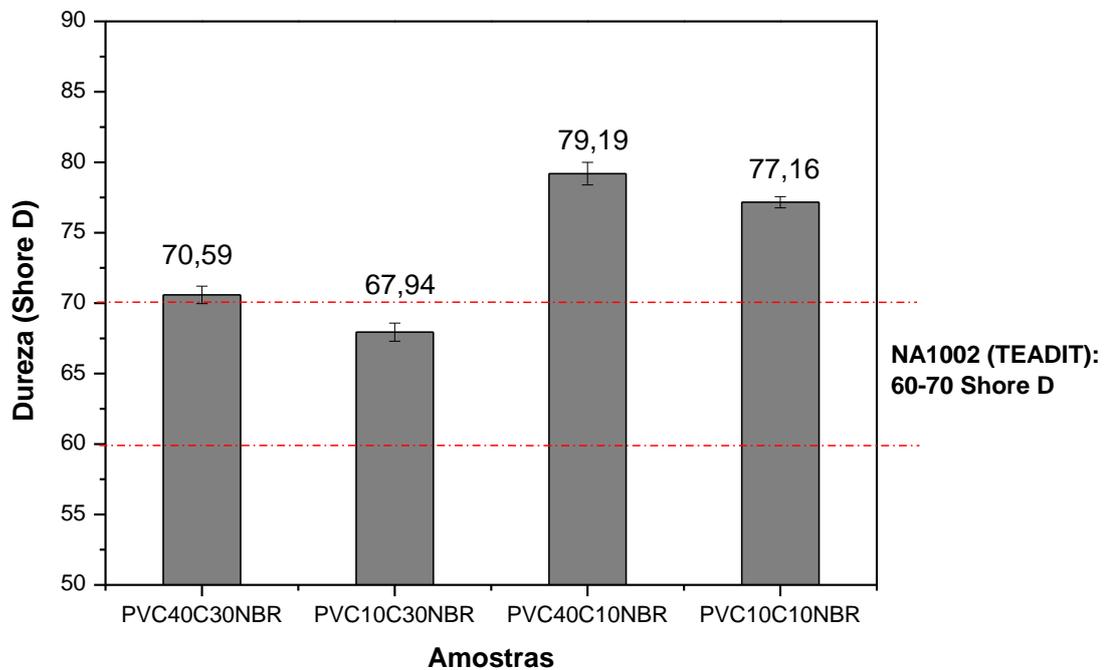


Fonte: Própria.

4.4 Dureza

Os resultados puderam comparar a morfologia visualizada na microscopia sendo bastante expressivos para caracterização das amostras, como é possível observar na Figura 16.

Figura 15: Resultados obtidos de Dureza Shore D.



Fonte: Própria.

Como é possível observar na Figura 15, as amostras 1 e 2 (30% de borracha) apresentaram menor dureza, devido à maior concentração de um composto polimérico elastomérico (NBR), que possui menor dureza quando comparado a uma resina termoplástica. Através dos resultados de dureza pode-se confirmar a boa miscibilidade entre o PVC e a NBR observada na microscopia, devido aos baixos desvios padrões encontrados em todas as formulações. Ao comparar os resultados de dureza Shore D das formulações desenvolvidas com o papelão hidráulico NA 1002 da empresa TEADIT, que apresenta valores entre 60-70 Shore D, nota-se que todas as amostras apresentaram valores superiores, conforme é evidenciado na Figura 15.

Apesar da literatura apresentar o carbonato de cálcio como um dos aditivos responsáveis pelo aumento de dureza em resinas termoplásticas (Sant'anna et al. 2006), observa-se que essa carga mineral particulada quando comparada a borracha, não se apresentou tão eficaz na mudança das propriedades de dureza das formulações, isso pode ser observado através das variações menos expressivas. Enquanto as formulações com diferentes quantidades de carbonato de cálcio apresentam uma variação na dureza de 3 e 4% respectivamente, a variação apresentada pelas quantidades de borracha são de 12 e 14%.

Os resultados de dureza Shore D máximo e mínimo obtidos por Dantas et al (2019), utilizando uma sobreposição de placas a fim de atingir uma espessura de 6 mm, foram de 73,50 e 81,70. O que mostra que os resultados obtidos nesse projeto foram inferiores, porém, quando comparadas a consistência de ambos os projetos, é possível observar que o projeto anterior possui um material de fato mais maleável, levando a crer que as discrepâncias dos resultados, deram-se devido a divergência dos métodos aplicados.

5 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos nas análises realizadas, conclui-se que as placas possuem morfologia uniforme, sem grandes variações. A miscibilidade da blenda pode ser comprovada através da microscopia e dos resultados das análises térmicas, devido a presença de um único ponto de transição vítrea, entre os pontos do PVC e da NBR. Foi possível observar que o carbonato de cálcio conseguiu influenciar o aumento de temperatura da transição vítrea, porém, sua influência não foi tão significativa quanto a da borracha nitrílica, fazendo com que a temperatura de T_g obtivesse valores mais baixos ao encontrado por Dantas et al. (2019). Portanto, é sugerido que seja adotado um valor de T_g de 45°C para as formulações desenvolvidas. Esse valor tem por objetivo trazer maior confiabilidade e segurança na aplicação dessas formulações em juntas industriais.

Devido ao visível aumento da rigidez e melhoria do acabamento superficial, quando comparados ao projeto anterior, acredita-se que as formulações com variação de carbonato de cálcio e NBR possam atingir as propriedades mecânicas necessárias para sua aplicação em juntas industriais, já que tais características são desejáveis a fim de garantir que o material se mantenha consistente sem deformações que comprometam a sua aplicação e sem imperfeições superficiais que possam gerar vazamentos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor compreensão dos resultados obtidos nas propriedades térmicas, é sugerida uma análise de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) a fim de verificar se houve algum tipo de contaminação no material ou reação que explicasse o evento endotérmico observado na curva de DSC apenas da formulação PVC10C10NBR.

Para que se obtenha valores mais altos de temperatura de transição vítrea na aplicação dessa blenda em juntas flangeadas para tubulações de utilidades, é necessária uma modificação em sua composição, sendo sugerida a inserção de outros aditivos responsáveis pelo aumento da temperatura de transição vítrea, com o objetivo de anular os efeitos indesejáveis da borracha de nitrilo butadieno em suas propriedades térmicas.

Além disso, para que se avalie com mais precisão os valores de temperatura de transição vítrea das amostras desenvolvidas é sugerido que seja realizado novos ensaios de DSC com diferentes rampas de aquecimento a fim de avaliar se os valores de T_g mantem-se próximo aos valores obtidos neste estudo.

REFERÊNCIAS

_____. **Instituto Brasileiro do PVC**. Disponível em: <https://pvc.org.br/o-que-e-pvc>. Acesso em: 08 de dezembro de 2019.

_____. **TEADIT. Curso de Vedação**. Disponível em: <http://www.coppi.com.br/download/teadit/c12-curso-vedacao.pdf>. Acesso em: 09 de dezembro de 2019.

Alves, J. P. D, Rodolfo Jr., A. **Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 2, p. 165-173, 2006.

Chattaraj, B. D., S. N. Dutta, and M. S. Iyengar. **Studies on the thermal decomposition of calcium carbonate in the presence of alkali salts (Na₂ CO₃, K₂ CO₃ and NaCl)**. Journal of thermal analysis 5, no. 1 (1973): 43-49.

Dantas, A., Santos, I. M. Da S., Santana, T. I. De S., Alves, T. Dos S., Santos, V. J. Dos. **Estudo de Viabilidade de Uso Da Resina Pvc para Fabricação de Juntas de Flange Para Vedação de Tubulações de Utilidades**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais), Centro Universitário Senai Cimatec, Salvador, 2019.

De Paoli, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on-line revisada, 2008.

Garcia, A., Spim, A. J., Dos Santos, C. A., **Ensaio de Materiais**. 2ª ed., LTC, p. 115-148, Rio de Janeiro, 2015.

Hajibaba, A., Naderi, G., Esmizadeh, E. and Ghoreishy, M.H.R., **Morphology and dynamic-mechanical properties of PVC/NBR blends reinforced with two types of nanoparticles**. Journal of Composite Materials, 48(2), pp.131-141. 2014.

Mothé, C. G., de Azevedo, A. D., **Análise Térmica de Materiais**. Artliber, p. 25- 45, 2009, São Paulo.

Pappa, A., Mikedi, K., Agapiou, A., Karma, S., Pallis, G. C., Statheropoulos, M., & Burke, M., **TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC)**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92(1), 106-110, 2011.

Passador, F. R. **Desenvolvimento de blendas poliméricas PVC/NBR através de processamento reativo e vulcanização dinâmica in situ**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

Passador, F. R. et al. **Blendas PVC/NBR por Processamento Reativo I: Desenvolvimento do Processo de Vulcanização Dinâmica in situ**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 80-84, 2007.

Passador, F. R. et al. **Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 3, p. 174-181, 2006.

Pereira, M.R.S.. **Criação de Novo Procedimento que Possibilite a Rastreabilidade das Tubulações de uma Indústria Química**. 2011. 66p. Trabalho (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

Perito, E. D., **Estudo de Plastificantes Alternativos ao Dioctilftalato (DOP) para um Composto de Poli(Clóreto De Vinila) (PVC)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Materiais. Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

Pinto, S. de S.; Rezende, M. C. **Estudo da aplicação da poli (o-metoxianilina) e de seus compósitos com negro de fumo no processamento de absorvedores de micro-ondas**. *Polímeros*, v. 22, n. 4, p. 325-331, São Carlos, 2012.

Pruneda, F. et al. **Thermal Characterization Of Nitrile Butadiene Rubber (Nbr)/Pvc Blends**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 80, 187–190. 2005.

Rabello, M. S. **Aditivação de Polímeros**. Artliber Editora/ABPol, São Paulo, 2000.

Rodolfo Jr., A.; Nunes, L. R.; Ormanji, W. **Tecnologia do PVC**, 2ª. ed., Proeditores, São Paulo, 2006.

Sanches, N. B. **Avaliação da Aplicabilidade de Técnicas FT-IR e Análise Térmica à Caracterização e Quantificação de Elastômeros**. Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

Sant'Anna, J. A., Carvalho, A. L. D., Valenzuela Díaz, F. R., & Wiebeck, H. **Cargas minerais para a indústria de termoplásticos tecnologia, mercado e aplicações**, Plastshow, São Paulo, 2006.

Utracki, L.A. (Ed.), **Polymer Blends Handbook**, 1023-1115. © 2003 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.

Veiga, J. C. **Juntas Industriais**. Teadit. 7ª Edição, Rio de Janeiro, 2014.