



Caracterização dos Processos de Vulcanização da Cortiça com Borracha

Nadia Micaela Gonçalves da Silva
Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Química

2021





Caracterização dos Processos de Vulcanização da Cortiça com Borracha

Nadia Micaela Gonçalves da Silva

Mestrado em Química

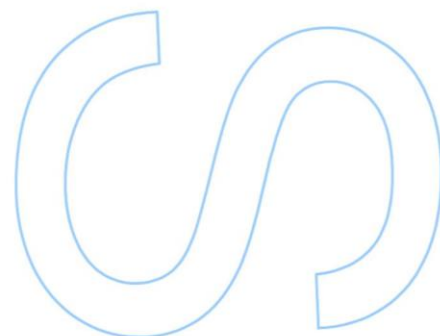
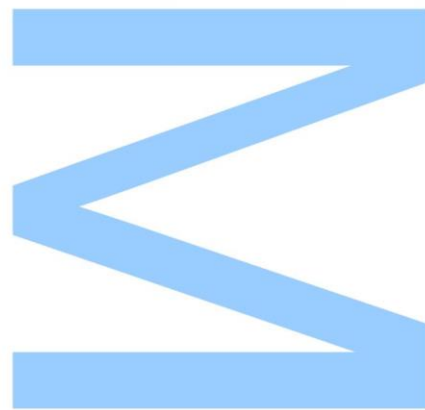
Departamento de Química e Bioquímica, 2021

Orientador

Jorge Gonçalves, Professor Auxiliar, FCUP

Supervisor

João Carvalho, Responsável pelo Departamento R&D

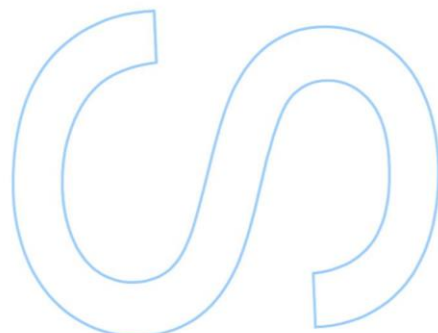
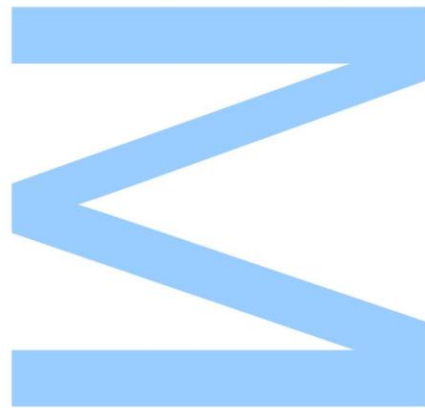




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Nota Prévia

O presente relatório de estágio foi escrito ao abrigo de um acordo de confidencialidade, pelo que não serão mencionados formulações e nomes dos materiais produzidos industrialmente estudados. Por esta razão, os materiais produzidos industrialmente são referidos neste relatório de forma codificada.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão, com sucesso, desta fase da minha vida académica, apesar das adversidades que o último ano nos trouxe.

Ao Dr. João Paulo Carvalho, pela oportunidade de desenvolver a minha tese de mestrado nos laboratórios de desenvolvimento, pelo tempo disponibilizado para me ensinar, orientar e acima de tudo pelo que me permitiu aprender no decorrer do estágio.

Ao Professor Jorge Gonçalves, pela disponibilidade e acompanhamento prestados ao longo do estágio, pela ajuda e conselhos ao longo do ano.

Ao departamento de Inovação, em especial à Sofia Paixão, à Ana Rodrigues, à Rafaela Morris, à Helena Lopes e ao Tiago Peixoto, por me terem recebido tão bem, me ensinarem e ajudarem sempre que precisei, pelo bom ambiente e boa disposição, pelas gargalhadas e palavras amigas. Sem dúvida um fator importante no decorrer do estágio.

Aos meus colegas estagiários, por todos os momentos partilhados, pela boa disposição e companhia.

À minha família por estarem sempre presentes. Obrigada aos meus irmãos, Kayla e Keanu, e aos meus pais, Rui e Maria, por todo o amor e dedicação com que sempre me educaram. Ao Nuno, por estar sempre disponível para me ouvir e aturar, e principalmente por toda a calma e confiança transmitida. À minha restante família, que ainda longe, estão sempre disponíveis para mim.

A todos os meus amigos, os do secundário e os da faculdade, que ao longo destes anos me apoiarem, me fizeram rir e crescer como pessoa.

Nunca poderia ter feito isto sem o contributo de todos, obrigada!

Resumo

O estágio teve como objetivos propostos: inicialmente, uma aprendizagem teórica e experimental, a nível de funcionamento das técnicas para a caracterização do material de cortiça com borracha e os respetivos equipamentos, permitindo a determinação das propriedades reométricas, térmicas, físicas e mecânicas, e dinâmicas; Seguidamente, um trabalho experimental dividido em Estudo Composicional e Estudo da Vulcanização, de forma a consolidar os conhecimentos adquiridos, e tendo como principal objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção do grau de cura de um material de cortiça com borracha, tendo por base uma técnica ou conjunto de técnicas; Por fim, a implementação da metodologia desenvolvida em materiais produzidos industrialmente, para a respetiva validação.

Para o estudo composicional foram produzidos laboratorialmente 7 materiais com variações na sua composição, sendo realizados ensaios para determinar as propriedades anteriormente mencionadas. Através dos resultados obtidos foi possível avaliar o impacto da variação da composição nas propriedades dos materiais produzidos, constatando-se que as que permitem melhor avaliar esse impacto são as reológicas, a densidade e a dureza.

Para o estudo da vulcanização foram produzidos laboratorialmente 8 blocos com variação dos tempos de vulcanização e, conseqüentemente, variação dos graus de cura, tendo um material (AC#1-7_v1.1) sido descartado. Foram realizados diversos ensaios para avaliar o impacto que diferentes graus de cura podem ter nas propriedades de um material. Para além de terem sido determinadas as mesmas propriedades que no estudo composicional, também foi avaliada a resistência do material a fluidos através da determinação da variação de volume e da variação de espessura após imersão do material nos diferentes fluidos. Constatou-se que as técnicas mais promissoras para a avaliação da cura de um material foram o DMTA com modo de deformação à compressão com isotérmica a 160 °C e a variação de volume após imersão num fluido (*IRM 903*). Foi desenvolvida uma metodologia associada à técnica do DMTA, para avaliação do grau de cura de um material de cortiça com borracha.

As duas técnicas mencionadas anteriormente foram ainda utilizadas para o estudo da vulcanização de materiais produzidos industrialmente.

Palavras-chave: Cortiça; Borracha; Matérias-Primas; Formulação; Vulcanização; Grau de Cura; Tangente Delta; DMTA; Variação de Volume; *IRM 903*

Abstract

The internship had as proposed objectives: initially, a theoretical and experimental learning in terms of the operation of the techniques for characterising cork rubber material and respective equipment, enabling the determination of rheometric, thermal, physical and mechanical, and dynamic properties; Following, an experimental work divided in a Compositional Study and a Vulcanisation Study, in order to consolidate the acquired knowledge, and having as main goal the development of a methodology to obtain the degree of cure of a cork rubber material, based on a technique or set of techniques; Finally, the implementation of the developed methodology in industrially produced materials, for its validation.

For the compositional study, 7 materials with variations in composition were produced in the laboratory, in which tests were performed to determine the properties previously mentioned. Through the results obtained, it was possible to evaluate the impact of the composition variation on the properties of the materials produced, being found that the ones that allow better evaluation of this impact are the rheological, density and hardness.

For the vulcanization study, 8 blocks were produced in the laboratory with changes of vulcanization times and, consequently, changes of curing degrees, of which one material (AC#1-7_v1.1) was discarded. Several tests were performed to evaluate the impact that different curing degrees can have on the properties of a material. Besides having determined the same properties as in the compositional study, the resistance of the material to fluids was also evaluated by determining the volume variation and the thickness variation after immersion of the material in different fluids. The most promising techniques for the evaluation of the curing of a material were the DMTA with isothermal compression deformation mode at 160 °C and the volume variation after immersion in a fluid (IRM 903). A methodology associated to the DMTA technique was developed to evaluate the degree of curing of a cork rubber material.

The two techniques mentioned above were also used to study the vulcanization of industrially produced materials.

Keywords: Cork; Rubber; Raw Materials; Compounding; Vulcanization; Degree of Cure; Tan Delta; DMTA; Volume Variation; *IRM 903*

Índice

Nota Prévia	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
Índice	vii
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Figuras	xiii
Lista de Acrónimos, Siglas e Símbolos	xviii
1. Introdução	1
1.1. A Empresa.....	2
1.2. A Cortiça.....	3
1.3. A Borracha	6
1.3.1. Borracha Natural	7
1.3.2. Borracha Sintética	9
1.4. A Vulcanização.....	14
1.4.1. Vulcanização com Enxofre	16
1.4.2. Os Estágios da Vulcanização	18
1.5. A Formulação (ou <i>Compounding</i>)	19
1.5.1. Os Aceleradores.....	19
1.5.2. Os Ativadores.....	20
1.5.3. Os Retardadores	21
1.5.4. Os Antidegradantes.....	21
1.5.5. Os Plastificantes.....	21
1.5.6. Os Auxiliares de Processamento.....	22
1.5.7. As Cargas.....	23

2.	Formulação dos Materiais Teste C/R.....	24
2.1.	Formulação dos Materiais Teste C/R Para o Estudo Composicional	27
2.2.	Formulação dos Materiais Teste C/R Para o Estudo da Vulcanização...	32
3.	Estudo Composicional	34
3.1.	Propriedades Reométricas	34
3.2.	Propriedades Térmicas.....	40
3.3.	Propriedades Físicas e Mecânicas	46
3.3.1.	Densidade	46
3.3.2.	Dureza.....	48
3.3.3.	Compressibilidade e Recuperação	50
3.3.4.	Tensão de Rutura e Alongamento	52
3.4.	Propriedades Dinâmicas.....	54
4.	Estudo da Vulcanização	58
4.1.	Acompanhamento da Vulcanização.....	58
4.2.	Caracterização do Material	62
4.2.1.	Densidade	62
4.2.2.	Dureza.....	63
4.2.3.	Compressibilidade e Recuperação	63
4.2.4.	Tensão de Rutura e Alongamento	64
4.3.	Análise Térmica.....	65
4.4.	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	67
4.4.1.	DMTA com Modo de Deformação à Compressão.....	67
4.4.2.	DMTA com Modo de Deformação ao Corte	71
4.4.3.	Metodologia Desenvolvida.....	74
4.5.	Imersão em Fluidos	80
4.5.1.	Imersão em <i>Fuel A</i>	82
4.5.2.	Imersão em <i>IRM 901</i>	82
4.5.3.	Imersão em <i>IRM 903</i>	83
4.5.4.	Imersão em Tolueno.....	84

5.	Estudo da Vulcanização em Materiais Produzidos Industrialmente	85
5.1.	MI-1	85
5.2.	MI-2	89
5.3.	MI-3	90
5.4.	MI-4	90
5.5.	MI-5	91
6.	Conclusão	93
7.	Referências Bibliográficas	97

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Matriz representativa das formulações em estudo e das quantidades de cada matéria-prima usada, em phr	27
Tabela 2 – Dados relativos à densidade de cada matéria-prima, volume do misturador e o fator de carga de enchimento.....	27
Tabela 3 – Matriz representativa das formulações em estudo e das quantidades de cada matéria-prima usada, em g	29
Tabela 4 – Tempos de cura definidos para a primeira (coluna da esquerda) e segunda (coluna da direita) etapa de produção de blocos	32
Tabela 5 – Dados obtidos dos ensaios no reómetro para os materiais AC#1-1 a AC#1-4	36
Tabela 6 – Dados obtidos dos ensaios no reómetro para os materiais AC#1-5 a AC#1-7	37
Tabela 7 – Parâmetros definidos para o primeiro teste, no STA.....	41
Tabela 8 – Parâmetros definidos para o segundo teste, no STA.....	41
Tabela 9 – Parâmetros definidos para o terceiro teste, no STA.....	43
Tabela 10 – Valores da perda total de massa, em %, para as misturas AC#1-1 a AC#1-7	43
Tabela 11 – Temperaturas de degradação das diferentes matérias-primas	44
Tabela 12 – Valores da perda total de massa, em %, para as matérias-primas	44
Tabela 13 – Valores em percentagem da massa residual teórica e experimental para as misturas AC#1-1 a AC#1-7	45
Tabela 14 – Valores da densidade média, em kg.m^{-3} , para cada material em estudo	47

Tabela 15 – Valores da dureza média, em unidades Shore A, para os materiais em estudo.....	48
Tabela 16 – Valores de compressibilidade e recuperação média, em %, para os materiais em estudo.....	51
Tabela 17 – Valores da força aplicada quando o provete entra em rutura, em N, e alongamento, em %, para os materiais em estudo	53
Tabela 18 – Valores de tensão de rutura, em N.mm ⁻² , para os materiais em estudo	53
Tabela 19 – Valores da densidade média, em kg.m ⁻³ , para o material em estudo .	62
Tabela 20 – Valores da dureza média, em unidades Shore A, para o material em estudo.....	63
Tabela 21 – Valores da compressibilidade e recuperação médios, em %, para o material em estudo	63
Tabela 22 – Valores da força aplicada quando o provete entra em rutura, em N, tensão de rutura, em N.mm ⁻² , e alongamento, em %, para o material em estudo.....	64
Tabela 23 – Parâmetros definidos para o estudo de calorimetria, no STA	65
Tabela 24 – Valores da variação de volume e espessura, em %, após imersão em Fuel A, para o material em estudo	82
Tabela 25 – Valores da variação de volume e espessura, em %, após imersão em IRM 901, para o material em estudo	82
Tabela 26 – Valores da variação de volume e espessura, em %, após imersão em IRM 903, para o material em estudo	83
Tabela 27 – Valores da variação de volume, em %, após imersão em IRM 903, para j.1 e j.2, do MI-1	86
Tabela 28 – Valores da variação de volume, em %, após imersão em IRM 903, para in.1, in.2, out.1 e out.2, do MI-1	87

Tabela 29 – Valores da variação de volume, em %, após imersão em IRM 903, para 1.i., 1.m., 1.f., 2.i., 2.m. e 2.f., do MI-1.....	88
---	----

Lista de Figuras

Figura 1 – Imagem representativa do processo geral de descortiçamento. ⁴	3
Figura 2 – Estrutura geral tridimensional da cortiça. ⁴	4
Figura 3 – Consumo mundial da borracha natural e borracha sintética entre 1990 e 2020, em mil toneladas. ¹⁵	6
Figura 4 – Extração do látex da árvore <i>Hevea brasiliensis</i> . ¹⁷	7
Figura 5 – Estrutura química da borracha natural (NR).	8
Figura 6 – Estrutura química da borracha de estireno butadieno (SBR).	12
Figura 7 – Consumo global de borracha de estireno butadieno (SBR) entre 2015 e 2018 e projeção até 2025. ²⁴	13
Figura 8 – Variação das propriedades da borracha vulcanizada em função da densidade de ligações cruzadas. ²⁵	15
Figura 9 – Formação das ligações cruzadas para a vulcanização com enxofre. ²⁵ ..	16
Figura 10 – Mecanismo da vulcanização com enxofre, acelerador e ativador. ²⁸ ...	17
Figura 11 – Curvas da vulcanização obtidas com o reómetro e as suas diferentes fases. ²⁹	18
Figura 12 – Estrutura química do acelerador CBS.	20
Figura 13 – Esquema representativo de um misturador interno – Banbury. ³⁰	25
Figura 14 – Esquema representativo de um misturador aberto ou de cilindros. ³⁰ ..	25
Figura 15 – Esquema representativo de um molde utilizado para a moldagem por compressão. ²⁷	26
Figura 16 – Esquema representativo da vulcanização em prensa de compressão. ²⁷	26
Figura 17 – Matérias-primas usadas para a preparação das formulações.	29

Figura 18 – Imagem do Banbury utilizado.	29
Figura 19 – Imagem do misturador de cilindros utilizado.	30
Figura 20 – Imagem da folha retirada do misturador de cilindros.	30
Figura 21 – a) Imagem da identificação do bloco C/R; b) Imagem do molde fechado.	30
Figura 22 – Imagem de estufa utilizada.	31
Figura 23 – a) Imagem do bloco C/R desmoldado; b) Imagem do bloco C/R laminado.	31
Figura 24 – a) Imagem do termopar inserido no centro do bloco; b) Imagem do termómetro digital.	33
Figura 25 – a) Imagem do reómetro MDR 2000; b) Imagem da matriz inferior.	35
Figura 26 – Curva reométrica típica e parâmetros obtidos. Adaptada da referência 38	35
Figura 27 – a) Imagem do cortante; b) Imagem dos provetes circulares empilhados.	36
Figura 28 – Curva reométrica da formulação AC#1-1, a 140 °C, durante 90 minutos.	37
Figura 29 – Curva reométrica da formulação AC#1-1, a 160 °C, durante 30 minutos.	37
Figura 30 – Curva reométrica da formulação AC#1-1, a 180 °C, durante 10 minutos.	38
Figura 31 – Imagem do equipamento de análise térmica, o STA.	40
Figura 32 – Gráfico obtido por análise térmica, para o primeiro teste da amostra AC#1-7.	41
Figura 33 – Gráfico obtido por análise térmica, para o segundo teste da amostra AC#1-7.	42

Figura 34 – Gráfico de termogravimetria, para o primeiro teste da amostra AC#1-7.	42
Figura 35 – Gráfico de termogravimetria, para o segundo teste da amostra AC#1-7.	42
Figura 36 - Gráfico de termogravimetria para o material AC#1-1.	43
Figura 37 – a) Imagem do comparador de espessuras; b) Imagem da balança de precisão.	46
Figura 38 – Imagem do durómetro do tipo Shore A.	48
Figura 39 – Imagem do aparelho de Compressão/Recuperação.	50
Figura 40 – Imagem do tensómetro com extensómetro.	52
Figura 41 – a) Imagem do DMTA IV; b) Imagem do modo de deformação à compressão.	55
Figura 42 – Gráfico da variação dos módulos elástico e viscoso e da tangente delta com a frequência, para a amostra AC#1-1.	55
Figura 43 – Gráfico da variação do módulo elástico com a frequência, para os materiais AC#1-1 a AC#1-7.	56
Figura 44 – Gráfico da variação do módulo viscoso com a frequência, para os materiais AC#1-1 a AC#1-7.	56
Figura 45 – Gráfico da variação da tangente delta com a frequência, para os materiais AC#1-1 a AC#1-7.	56
Figura 46 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.1.	59
Figura 47 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.2.	59
Figura 48 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.3.	59
Figura 49 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.4.	59
Figura 50 – Evolução da temperatura no centro do bloco (T2) e à superfície (T1), para AC#1-7_v1.5.	60

Figura 51 – Evolução da temperatura no centro do bloco (T2) e à superfície (T1), para AC#1-7_v1.6.....	61
Figura 52 – Evolução da temperatura no centro do bloco (T2) e à superfície (T1), para AC#1-7_v1.7.....	61
Figura 53 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v2.	65
Figura 54 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v1.2.	66
Figura 55 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v1.3.	66
Figura 56 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v1.4.	66
Figura 57 – Gráfico da variação do módulo elástico com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.	67
Figura 58 – Gráfico da variação do módulo viscoso com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.	67
Figura 59 – Gráfico da variação da tangente delta com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.	68
Figura 60 – Gráfico da variação do módulo elástico ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.....	69
Figura 61 – Gráfico da variação do módulo viscoso ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.....	69
Figura 62 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.....	69
Figura 63 – Imagem do modo de deformação ao corte.	71
Figura 64 – Gráfico da variação do módulo de armazenamento com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.	71
Figura 65 – Gráfico da variação do módulo de perda com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.	72
Figura 66 – Gráfico da variação da tangente delta com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.	72

Figura 67 – Gráfico da variação do módulo de armazenamento ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.73	
Figura 68 – Gráfico da variação do módulo de perda ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2..... 73	
Figura 69 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2..... 73	
Figura 70 – a) Imagem dos provetes; b) Imagem da imersão dos provetes em fluidos. 80	
Figura 71 – Imagem da balança de Jolly..... 81	
Figura 72 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para j.1 e j.2, do MI-1. 86	
Figura 73 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in.1, in.2, out.1 e out.2, do MI-1..... 87	
Figura 74 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para 1.i., 1.m., 1.f., 2.i., 2.m. e 2.f., do MI-1. 88	
Figura 75 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-2. 89	
Figura 76 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-3. 90	
Figura 77 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-4. 91	
Figura 78 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-5. 91	

Lista de Acrónimos, Siglas e Símbolos

$\bar{e}$ – Espessura Média

A – Área

ACM – Borracha de Poliacrilato

AEM – Borracha de Etileno Acrilato

AU – Borracha de Poliuretano, do tipo éster

BIIR – Borracha Bromobutílica

BR – Borracha de Polibutadieno

C – Compressibilidade

C/R – Cortiça com Borracha

CBS – N-ciclohexil-2-benzotiazol Sulfenamida

CIIR – Borracha Clorobutílica

CM – Borracha de Polietileno Clorado

CO – Borracha de Epicloroidrina

CR – Borracha de Policloropreno

CSM – Borracha de Polietileno Cloro Sulfonado

CV – Vulcanização Convencional

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

E' – Módulo Elástico

E'' – Módulo Viscoso

ECO – Borracha de Epicloroidrina e Óxido de Etileno

EPDM – Borracha de Etileno Propileno Dieno

EPM – Borracha de Etileno Propileno

E-SBR – Emulsão de SBR

EU – Borracha de Poliuretano, do tipo éter

EV – Vulcanização Eficiente

EVA – Borracha de Etileno Acetato de Vinilo

FMQ – Borracha de Fluorometil Silicone

F_R – Força Aplicada Quando o Provete Entre em Rutura

FVMQ – Borracha de Fluorometil Vinil Silicone

IIR – Borracha de Poliisobutileno Isopreno

IR – Borracha de Poliisopreno

L – Alongamento

LCA – Avaliação de Ciclo de Vida

m – Massa

MBT – Mercaptobenzotiazol

MBTS – Dissulfureto de Dibenzotiazilo

MDR – *Moving Die Rheometer*

MF – Mistura final

M_H – Torque Máximo (ou $S'_{\max}$)

M_L – Torque mínimo (ou $S'_{\min}$)

MP – Matéria-prima

MQ – Borracha de Silicone

NBR – Borracha de Acrilonitrilo-Butadieno

NR – Borracha Natural

phr – Partes por Cem de Borracha

PMQ – Borracha de Fenil Metil Silicone

PVMQ – Borracha de Fenil Metil Vinil Silicone

R – Recuperação

rpm – Rotações por Minuto

S' – Torque ou Binário

SBR – Borracha de Estireno Butadieno

Semi-EV – Vulcanização Semi Eficiente

SR – Borracha Sintética

S-SBR – Solução de SBR

STA – *Simultaneous Thermal Analysis*

T – Borracha de Polissulfureto

t'_x – Tempo de Vulcanização (ou TC'_x)

t_{90} – Tempo Ótimo de Vulcanização (ou TC_{90})

$\tan \delta$ – Tangente Delta

TFE/P – Borracha de Tetrafluoroetileno Propileno

TGA – Termogravimetria

T_R – Tensão de Rutura

ts_2 – Tempo de *Scorch*

V.E. – Variação de Espessura

V.V. – Variação de Volume

VMQ – Borracha de Metil Vinil Silicone

ρ – Densidade

1. Introdução

Este relatório de estágio foi realizado no âmbito da unidade curricular de Estágio, do curso de Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

O estágio tem como tema a “Caracterização dos Processos de Vulcanização da Cortiça com Borracha”, tendo decorrido nos laboratórios de desenvolvimento de uma empresa da indústria corticeira, por um período de 8 meses.

Os objetivos propostos para este estágio foram divididos em três etapas. Inicialmente, uma aprendizagem teórica, experimentação a nível da formulação nos equipamentos de mistura na fábrica piloto e aprendizagem das técnicas e respetivos equipamentos nos laboratórios. A segunda etapa foi dividida em dois tipos de trabalho experimental, Estudo Composicional e Estudo da Vulcanização, de forma a consolidar os conhecimentos adquiridos, em que o principal objetivo é o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção do grau de cura de um material de cortiça com borracha, tendo por base uma técnica ou conjunto de técnicas. A terceira etapa foi a implementação da metodologia desenvolvida em materiais produzidos industrialmente, para a respetiva validação.

A dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos, começando pela presente introdução. O capítulo 2 aborda a produção laboratorial dos materiais de cortiça com borracha (materiais teste) para o estudo composicional e o estudo da vulcanização. O capítulo 3 abrange o estudo composicional de 7 materiais teste e o impacto que a variação na composição dos materiais pode ter nas propriedades estudadas. No capítulo 4 é feito um estudo da vulcanização para blocos com diferentes graus de cura e uma descrição da metodologia desenvolvida para avaliar o grau de cura dos materiais. No capítulo 5 é feito o estudo de vulcanização, mas neste caso para materiais produzidos industrialmente, de forma a validar a metodologia desenvolvida. O capítulo 6 resume as conclusões do trabalho realizado e são deixadas algumas perspetivas de trabalhos futuros, assim como um pequeno comentário ao estágio. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas.

1.1. A Empresa

A empresa é considerada líder mundial na indústria da cortiça tendo por base um ciclo sustentável, que procura a valorização da cortiça através do desenvolvimento de compósitos sustentáveis para posteriores aplicações. A empresa foca-se no reaproveitamento de resíduos de cortiça, transformando-os em granulados e aglomerados, atribuindo-lhe novas formas e funcionalidades. A incorporação da cortiça no desenvolvimento de novos produtos permitiu criar soluções para diferentes atividades em diversas áreas e indústrias, tais como na indústria aeroespacial, indústria automóvel, indústria elétrica, construção, mobiliário, pavimentos, calçado, painéis e compósitos, juntas e vedantes, superfícies desportivas e bens de consumo.

A empresa apresenta um compromisso da sustentabilidade, para a qual realizou uma Avaliação de Ciclo de Vida (LCA) de forma a perceber quais os impactes ambientais e a sua quantificação desde a origem das matérias-primas até ao seu processamento em fábrica, ou seja, é um método de avaliação a um produto ou processo. Em estudo estiveram diferentes produtos, tendo sido analisada a remoção de CO₂ pelo montado de sobro e as emissões associadas a todo o processo industrial, do qual foi concluído que o balanço de carbono era negativo, o que significa que a empresa desenvolve uma atividade que gera um impacto positivo para a regulação do clima.

1.2. A Cortiça

A cortiça é um material biológico que apresenta inúmeras propriedades únicas e que cada vez mais faz parte do nosso quotidiano, sendo um produto natural bastante característico de Portugal.¹ Na indústria corticeira, esta matéria-prima é essencialmente utilizada para a produção de rolhas de cortiça naturais e outros tipos de rolhas, sendo que nos últimos tempos têm surgido novos produtos e aplicações em diferentes áreas proporcionando um aumento no desenvolvimento de produtos derivados.²

A cortiça é a casca retirada do sobreiro – *Quercus suber* L. – e é considerada um tecido vegetal denominado felogénio, que funciona como um tecido protetor permitindo a separação entre as células vivas da planta e o ambiente exterior.^{3,4} A distribuição geográfica das florestas de sobreiro estende-se pela bacia do Mediterrâneo Ocidental, onde Portugal, com predominância ao sul de Tejo, detém cerca de um terço da área mundial denominada montado de sobro, associada a 50% da produção mundial de cortiça.^{5,6}

O sobreiro apresenta uma longevidade média de 200 anos e pode ser descortiçado aproximadamente 17 vezes, com intervalos de 9 anos. O descortiçamento é um processo periódico necessário para a manutenção das boas condições fisiológicas do sobreiro.⁷ A extração da cortiça é feita manualmente por profissionais especializados, com auxílio de um machado, como está representado na Figura 1, cortando pranchas retangulares na fase em que o crescimento é mais ativo, permitindo uma posterior autorregeneração da casca.⁴



Figura 1 – Imagem representativa do processo geral de descortiçamento.⁴

O primeiro descortiçamento (ou tirada), também designado por desboia, é realizado quando o sobreiro tem 25 anos e o tronco apresenta um perímetro de 70 cm à altura de 1,30 m do solo.¹ No entanto, foi possível diminuir o tempo necessário da primeira extração para 10 anos com a implementação de melhorias no sistema de irrigação.⁷ Essa primeira extração é denominada cortiça virgem e não pode ser usada na produção de rolhas, uma vez que apresenta uma estrutura irregular em termos morfológicos, uma espessura não uniforme, uma grande densidade e dureza tornando difícil o seu manuseamento.⁸

O segundo descortiçamento dá-se 9 anos depois e dele obtém-se a cortiça secundeira. O produto extraído, tal como no primeiro descortiçamento, continua a ser impróprio para a produção de rolhas apesar de já apresentar uma estrutura regular, de menor densidade e dureza.¹ Os materiais extraídos de ambos os descortiçamentos são aproveitados para outros fins tais como pavimentos, produção de artefactos, materiais para isolamentos, material desportivo, entre outros fins industriais.⁷

O terceiro descortiçamento dá-se, novamente, após 9 anos e retira-se a cortiça amadia ou também denominada cortiça de reprodução, que já é adequada para a produção de rolhas, pois apresenta uma estrutura regular e as pranchas são lisas.¹ A partir desta tirada, as seguintes extrações continuam a ser feitas em intervalos de 9 anos, produzindo cortiça com boa qualidade durante toda a sua vida.⁷

A cortiça é um material celular composto por células fechadas, ocas e, geralmente, prismas hexagonais. Em termos de estrutura estão empilhadas formando filas sem espaços intercelulares vazios, como está representado na Figura 2.⁴

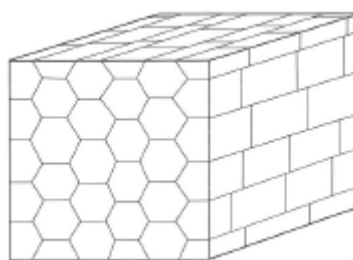


Figura 2 – Estrutura geral tridimensional da cortiça.⁴

A parede celular vegetal da cortiça é quimicamente constituída por diferentes compostos que podem ser divididos em compostos estruturais e não estruturais. Os compostos estruturais são macromoléculas poliméricas que, tal como o nome indica, permitem definir e dar estrutura à parede celular, não podendo, portanto, ser removidos sem afetar a respetiva estrutura e propriedades. Os compostos não estruturais podem ser compostos orgânicos de baixa massa molecular, que podem ser solubilizados por solventes específicos – denominados extrativos ou minerais inorgânicos, e que após incineração formam os resíduos de cinza.^{1,4}

As propriedades únicas da cortiça estão relacionadas com a sua estrutura celular e composição química, sendo a suberina considerada o principal constituinte químico responsável por muitas dessas propriedades, representando aproximadamente 50% do material total.¹ A cortiça funciona como uma barreira protetora para o sobreiro impedindo perdas de água e a passagem de microrganismos, e permite controlar as transferências de gases.⁴ As principais características que tornam a cortiça um material tão atrativo e com inúmeras aplicações são: a sua leveza; a flexibilidade e compressibilidade devido à sua “memória elástica”, permitindo a sua compressão até cerca de metade da sua largura e posterior descompressão, regressando à forma original; a resistência ao fogo e elevadas temperaturas, devido à sua lenta combustão, funcionando como um retardador natural de fogo; a capacidade isolante a nível acústico, térmico e de vibrações, devido à sua baixa condutividade de som, calor e vibração; a impermeabilidade a gases e a líquidos, funcionando como um excelente vedante; o facto de ser uma matéria-prima biodegradável, renovável, reciclável e reutilizável e, também, o facto de ser suave ao toque.^{9–11}

1.3. A Borracha

Borracha é um termo usado para descrever um grupo de materiais que são altamente elásticos. A borracha é um material bastante versátil e com inúmeras aplicações, tornando-se importante e essencial para o mundo em que vivemos hoje e para o seu desenvolvimento. A elasticidade é uma propriedade característica de todas as borrachas devido à sua estrutura polimérica linear com longas moléculas flexíveis. Estas propriedades são necessárias para a produção de vários artigos de borracha, as quais apenas são conseguidas através do processo de vulcanização.¹²

A borracha pertence a uma classe de materiais que se encontra no estado plástico e após sofrer vulcanização passa para um estado altamente elástico, transformando-se num elastómero. A vulcanização é um processo irreversível, onde ocorre a formação de *cross-links* (ligações cruzadas), através do aquecimento e uso de agentes de vulcanização, aceleradores e ativadores, entre outros aditivos.¹² É este processo que permite transformar a borracha de um material plástico num material elastomérico.¹³

A borracha é usada pela humanidade há mais de 1000 anos e pode aparecer de duas formas diferentes: natural (NR) e sintética (SR), apresentando diferentes desempenhos para diferentes áreas de aplicação. Em muitos casos, a borracha natural apresenta propriedades que conseguem superar o desempenho da borracha sintética.¹⁴ A nível de consumo mundial, e de acordo com os estudos realizados por Ian Tiseo¹⁵ em 2021, o consumo de borracha natural e sintética entre 1990 e 2020 tem vindo a aumentar, sendo que a borracha sintética supera a natural, como é visível na Figura 3.

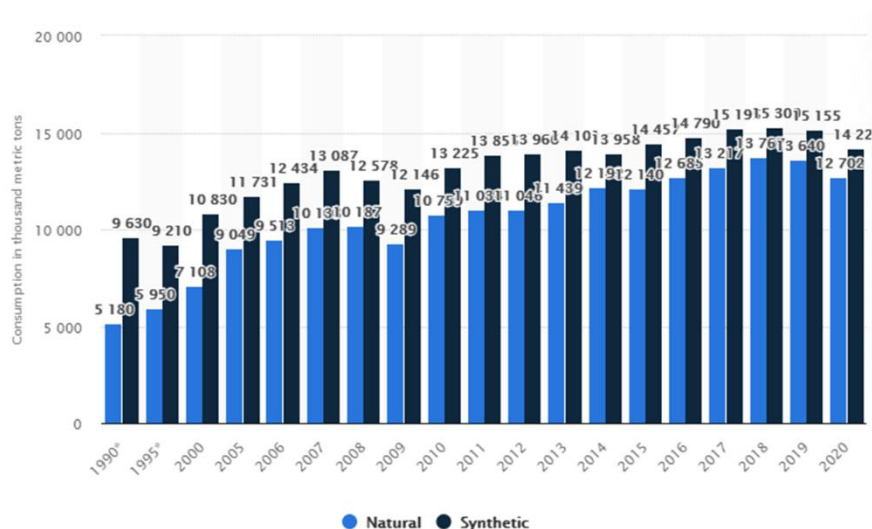


Figura 3 – Consumo mundial da borracha natural e borracha sintética entre 1990 e 2020, em mil toneladas.¹⁵

1.3.1. Borracha Natural

A borracha natural é um material recuperado a partir do látex retirado da árvore da espécie *Hevea brasiliensis*, da família das Euphorbiaceae, também conhecida pelo nome árvore-da-borracha ou seringueira.¹⁴ A produção da borracha natural encontra-se predominantemente em plantações no Sudeste Asiático e em menor quantidade em África e na América do Sul.¹⁶

O látex é um sistema coloidal que consiste em partículas de borracha dispersas numa fase aquosa, como meio dispersante.¹⁴ A sua colheita é conseguida ao serem feitas algumas incisões na casca da árvore, permitindo que o látex fluía e seja recolhido em recipientes, como está apresentado na Figura 4. Após extração, o látex terá de sofrer um processo de coagulação, posterior secagem e compactação, obtendo-se a borracha natural.¹⁷



Figura 4 – Extração do látex da árvore *Hevea brasiliensis*.¹⁷

A estrutura química da borracha natural foi alvo de vários estudos durante alguns anos, dos quais se concluiu que é *cis*-1,4-poliisopreno (Figura 5).¹⁸ Por cada unidade de isopreno, existe uma ligação dupla e um grupo metilo, os quais são grupos bastante reativos e que permitem reações de vulcanização com enxofre, que irão ser abordados no Capítulo 1.4. Por outro lado, a presença das ligações duplas pode provocar o envelhecimento e degradação da NR, uma vez que podem entrar em reações com o oxigénio ou ozono.^{12,14}

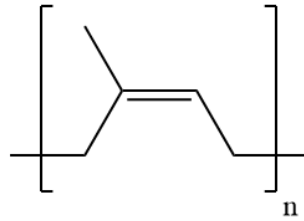


Figura 5 – Estrutura química da borracha natural (NR).

A borracha natural é um material muito rígido, o que torna a sua processabilidade bastante difícil e, desta forma, é necessário primeiro sofrer um processo de mastigação, que provoca a quebra mecânica das longas cadeias poliméricas. Este processo permite, posteriormente, a formulação da borracha, que irá ser abordado no Capítulo 1.5.^{12,14}

Como já foi mencionado anteriormente, a vulcanização permite a obtenção de uma variedade de propriedades interessantes e importantes do ponto de vista tecnológico para a produção de vários artigos. As propriedades que tornam a borracha natural tão apelativa em termos de desempenho são a alta resistência à tração¹, e à abrasão, elevada recuperação elástica, boa flexibilidade a baixas temperaturas, excelentes propriedades dinâmicas e baixa acumulação de calor. A NR é usada nos setores militar, industrial, dos transportes e da saúde, para a produção de pneus, pisos, luvas, entre outros.^{12,14}

¹ Resistência à tração é a tensão de alongamento máxima que um material consegue suportar até quebrar ou falhar (rutura).

1.3.2. Borracha Sintética

A borracha sintética é um termo que engloba o análogo sintético da borracha natural (borracha de poliisopreno), assim como uma grande variedade de outras borrachas, que são produzidas por sínteses químicas.¹² Esta categoria de borracha pode ainda ser subdividida em dois tipos de elastómeros: elastómeros de uso geral e os de uso específico.¹⁹

Os elastómeros de uso geral são polímeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados e podem incluir a borracha de estireno butadieno (SBR), borracha de polibutadieno (BR) e borracha de poliisopreno (IR). As borrachas produzidas a partir de monómeros de “dieno” contêm uma insaturação química substancial, o que as torna bastante suscetíveis ao ataque pelo oxigénio, assim como pelo ozono. A principal aplicação destes elastómeros é em pneus de camiões e automóveis.^{12,19}

A borracha de polibutadieno (BR) é um homopolímero de butadieno que pode ser obtido através da polimerização aniónica ou polimerização por coordenação de 1,3-butadieno produzindo três possíveis isómeros estruturais cis-1,4, trans-1,4 e vinil-1,2. A borracha de poliisopreno (IR), como já foi referido anteriormente, é o equivalente sintético da NR, que pode ser produzida através da polimerização de 2-metil-1,3-butadieno (isopreno).^{12,19}

Os elastómeros de uso específico são, normalmente, borrachas saturadas com exceção da borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR) e borracha de policloropreno (CR), que são borrachas insaturadas. Estas são usadas quando os elastómeros de uso geral não são adequados para aplicações em que não são suficientemente resistentes a fluidos (óleos e fuéis), envelhecimento e a temperaturas elevadas. O desenvolvimento destes elastómeros permitiu responder a essas necessidades, e estes encontram-se seguidamente apresentados^{12,18–20}:

Borracha de Acrilnitrilo-Butadieno (NBR): Também denominada borracha nitrílica, e é um copolímero obtido por emulsão de acrilonitrilo (quantidade varia entre 18 e 50%) e butadieno. A NBR é muito usada em mangueiras para combustível e óleos, e em vedantes. Esta borracha pode sofrer uma hidrogenação dando origem a HNBR.

Borracha de Policloropreno (CR): É um polímero obtido por emulsão de 2-cloro-1,3-butadieno. A CR é principalmente usada em revestimentos de cabos, juntas, tubos e mangueiras.

Borracha de Poliisobutileno Isopreno (IIR): Também denominada Borracha Butílica, é um copolímero de isobutileno e uma pequena percentagem de isopreno. A IIR apresenta uma baixa permeabilidade aos gases, o que permite que seja usada no revestimento interior de pneus e em tubos. Esta pode ainda sofrer alterações através de uma halogenação, com cloro ou bromo, dando origem à borracha clorobutílica (CIIR) e borracha bromobutílica (BIIR), respetivamente.

Borracha de Etileno Propileno: Existem dois tipos de borracha, que podem ser um copolímero de etileno e propileno, EPM, ou um terpolímero de etileno, propileno e um terceiro monómero (1,4-hexadieno, dicitopentadieno, 5-etilideno norborneno), EPDM. Estas borrachas são usadas em componentes da indústria automóvel, cabos elétricos e vedantes.

Borracha de Silicone (MQ): É um polímero que possui uma cadeia principal constituída por átomos de silício e oxigénio alternados, onde pode ocorrer a substituição por grupos orgânicos levando à obtenção de materiais com melhores propriedades. Os substituintes nos átomos de silício podem ser o grupo metilo originando dimetilsiloxano (MQ), o grupo vinilo originando metilvinilsiloxano (VMQ), o grupo fenilo originando fenilmetilsiloxano (PMQ) ou ainda fenilmetilvinilsiloxano (PVMQ). Estas borrachas apresentam uma excelente resistência a temperaturas elevadas e uma boa biocompatibilidade, podendo ser usadas em juntas, vedantes, próteses e implantes. Podem ainda sofrer posteriores modificações por flúor, onde ocorre a substituição de grupos metilo por trifluoropropilo resultando nas borrachas de flúor silicone (FMQ e FVMQ).

Borracha de Polissulfureto (T): É uma borracha obtida pela reação do dicloreto alifático com polissulfureto de sódio, em solução. É resistente a solventes, ao ataque do oxigénio e azoto, a baixas temperaturas apresenta flexibilidade, porém, apresenta uma fraca resistência à temperatura. Pode ser aplicada no revestimento de mangueiras, cilindros, reservatórios e depósitos para solventes, óleos e gasolina, assim como em vedantes.

Borracha de Polietileno Clorado (CM): É uma borracha obtida a partir do polímero polietileno, que através da reação com cloro resulta na formação do polietileno clorado, a qual é aplicada na produção de mangueiras, cabos elétricos e componentes da indústria automóvel, devido à sua resistência ao calor e óleos.

Borracha de Polietileno Cloro Sulfonado (CSM): É uma borracha obtida a partir da modificação do polietileno por reação com cloro e dióxido de enxofre. Esta é bastante aplicada no setor elétrico, no revestimento de equipamentos na indústria química, nos

cilindros e mangueiras, uma vez que apresenta resistência ao calor, à chama, ao ozono e aos óleos.

Borracha de Poliacrilato (ACM): É um copolímero de um monómero acrilato e um monómero com locais reativos para a vulcanização. A ACM é bastante resistente ao calor, ao oxigénio, ao ozono e a óleos, o que permite a sua aplicação em juntas, vedantes e outros componentes de automóveis.

Borracha de Etileno Acrilato (AEM): É um terpolímero de etileno, acrilato de metilo e um terceiro monómero (com grupo carboxilo) que contém locais reativos de forma a facilitar, posteriormente, o processo de vulcanização. Em termos de aplicações são as mesmas que para a borracha ACM, no entanto, a aplicação da borracha AEM é preferível quando existe a necessidade de uma melhor flexibilidade a baixas temperaturas.

Borracha de Tetrafluoroetileno Propileno (TFE/P): É um copolímero de tetrafluoroetileno e propileno. Esta é bastante resistente a óleos e impermeável a gases, podendo ser aplicada em vedantes, revestimento de cilindros e mangueiras.

Borracha de Epicloroidrina (CO): É um polímero de poliéter com grupos clorometilo nas cadeias laterais, tratando-se de um homopolímero de epicloroidrina. Pode ainda tratar-se de um copolímero de epicloroidrina e óxido de etileno, ao qual se atribuí a designação borracha ECO. A borracha CO apresenta uma melhor impermeabilidade aos gases e resistência ao calor e ao ozono, enquanto a borracha ECO apresenta uma maior resistência flexibilidade a baixas temperaturas. Estas borrachas podem ser aplicadas em diferentes tipos de vedantes, mangueiras e no revestimento de cilindros.

Borracha de Poliuretano (AU, EU): É um polímero resultante da reação de um isocianato com um poliol. Se o poliol usado for do tipo éter obtém-se um poliuretano do tipo EU e se for do tipo éster obtém um poliuretano do tipo AU. Estas borrachas são bastante resistentes a óleos e à abrasão, o que permite serem aplicadas em vedantes, mangueiras, no revestimento de cilindros e ainda em solas de calçado (de alta qualidade).

Borracha de Etileno Acetato de Vinilo (EVA): É um copolímero de etileno e acetato de vinilo. A EVA é muito resistente ao calor, ozono, óleos e combustível, pelo que são aplicadas na indústria automóvel, em vedantes e no revestimento de cabos e mangueiras.

Para o presente projeto a borracha usada para a produção dos materiais em estudo foi a SBR, daí o facto de ser a única borracha apresentada de forma mais aprofundada e detalhada, seguidamente.

1.3.2.1. Borracha de Estireno Butadieno

A borracha SBR é, tal como o nome indica, um copolímero de estireno e butadieno como apresentado na Figura 6, em que o butadieno predomina em termos de conteúdo, e pode ser produzida através de dois tipos de polimerização por adição.¹² A polimerização em emulsão (E-SBR) é baseada no uso de radicais livres que vão atacar nos locais insaturados dos monómeros, resultando na adição de unidades de monómeros no final da cadeia polimérica. A polimerização em solução (S-SBR) é conseguida através do uso de iniciadores iónicos.^{19,21}

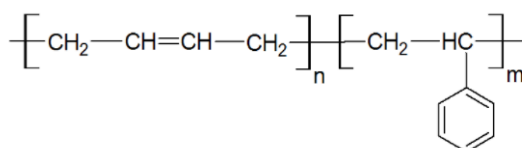


Figura 6 – Estrutura química da borracha de estireno butadieno (SBR).

A polimerização E-SBR pode ser realizada a uma temperatura elevada ($\sim 50^\circ\text{C}$), o que leva a uma alta taxa de formação de radicais e transferência de cadeia², resultando na formação de uma emulsão de SBR “quente” com um polímero altamente ramificado. De forma a evitar isto, a polimerização é realizada a uma baixa temperatura ($\sim 5^\circ\text{C}$) resultando na formação de uma emulsão de SBR “fria”, com muito menos ramificações. Esta polimerização é aleatória e o polímero resultante é heterogéneo, com uma ampla distribuição de massa molecular e uma composição aleatória do copolímero, no qual a massa molecular pode ainda ser controlada através do uso de agentes de transferência de cadeia.^{21,22} Este tipo de produção de SBR é o mais usado, no entanto a polimerização em solução tem vindo a ganhar mais atenção e a ser cada vez mais usada.²³

A polimerização S-SBR usa iniciadores iónicos que permitem controlar a razão trans/cis da “porção dieno”, assim como a massa molecular e a sua distribuição.²¹ Em comparação com os polímeros de emulsão, as extremidades da cadeia permanecem

² Transferência de cadeia é uma reação de polimerização pela qual a atividade de uma cadeia de polímeros em crescimento, ou seja, o seu centro ativo é transferido para outra molécula ou para outro local na mesma molécula.

reativas após polimerização, o que permite que as moléculas possam ser funcionalizadas e é mais pura, devido à ausência de resíduos.^{22,23}

A borracha SBR tem uma excelente resistência à abrasão, ao rasgo e ao impacto, uma boa resistência à água, mas tem uma fraca resistência a solventes, óleos e gasolinas e é moderadamente resistente ao ozono e impermeável aos gases. Estas propriedades, em conjunto com um menor custo associado, quando comparado com outros elastómeros, faz com que a SBR seja o tipo de borracha mais utilizada dentro das borrachas sintéticas.^{21,22} A nível de consumo mundial, e de acordo com os estudos realizados, é possível verificar através da Figura 7, que desde 2015 o consumo mundial de SBR tem vindo a aumentar e prevê-se um crescimento contínuo até 2025. É sobretudo usada na indústria automóvel com mais de 70% do seu consumo na produção de pneus, assim como na produção de tubos, mangueiras, pavimentos, na indústria do calçado, entre outros.²⁴

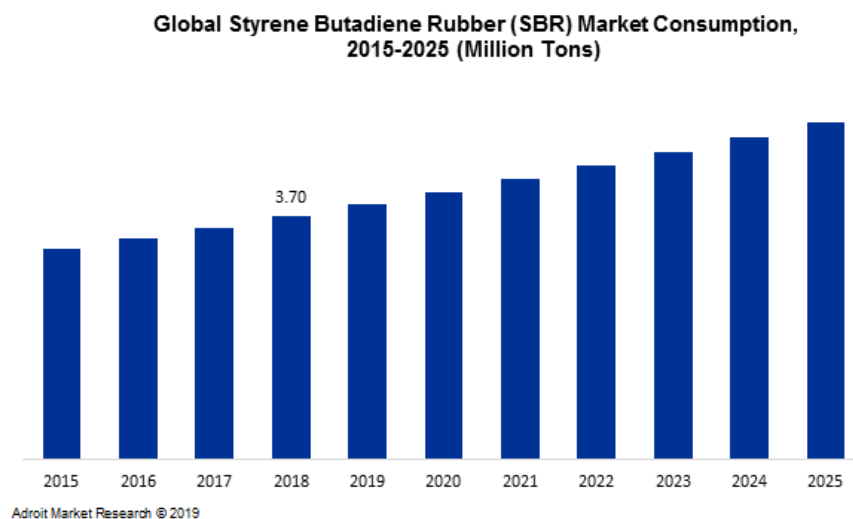


Figura 7 – Consumo global de borracha de estireno butadieno (SBR) entre 2015 e 2018 e projeção até 2025.²⁴

1.4. A Vulcanização

O processo de vulcanização foi descoberto em 1839, pelo inventor americano Charles Goodyear, de forma acidental quando deixou cair uma mistura de borracha e enxofre em cima de um fogão quente. Para além disso, Goodyear também notou a importância da adição de outras substâncias ao processo, os quais vão ser discutidos no Capítulo 1.5.^{25,26}

Inicialmente, a borracha encontra-se no estado plástico, em que as moléculas não têm ligações formadas entre si, apresenta pouca elasticidade, quando sofre uma tensão apresenta uma deformação plástica, ou seja, não regressa à sua forma original, além disso costuma ser bastante pegajosa.¹⁹ A vulcanização ou cura é um processo irreversível, em que ocorre a formação de ligações cruzadas e as cadeias ficam ligadas quimicamente entre si formando uma rede, passando assim a borracha para um estado altamente elástico e transformando-se num elastómero, através do uso de agentes de vulcanização.¹²

A borracha no estado plástico, ou seja, antes de ser vulcanizada, apresenta moléculas que têm um movimento livre e podem deslocar-se mais facilmente a temperaturas mais elevadas. Após vulcanização, as cadeias moleculares já não apresentam o mesmo grau de liberdade, uma vez que a formação de ligações cruzadas restringe esses movimentos.^{12,19}

A vulcanização é um processo químico que permite otimizar as propriedades da borracha para poderem ser usadas a nível industrial. Estas propriedades estão dependentes do nível de vulcanização ou da densidade de ligações cruzadas, e o número de ligações cruzadas formadas depende da quantidade dos agentes de vulcanização e da sua atividade e do tempo de reação.¹² As propriedades mais afetadas e, portanto, mais dependentes da densidade de ligações cruzadas são a elasticidade, dureza, alongamento na rutura, deformação permanente, *swelling* (inchamento), resistência ao rasgo, resistência à fadiga e resistência à abrasão e são tanto melhores, quanto mais completo é o grau de vulcanização do material (até um valor ótimo). Na Figura 8 podemos ver como algumas das propriedades variam com o aumento da densidade de ligações cruzadas.^{19,25}

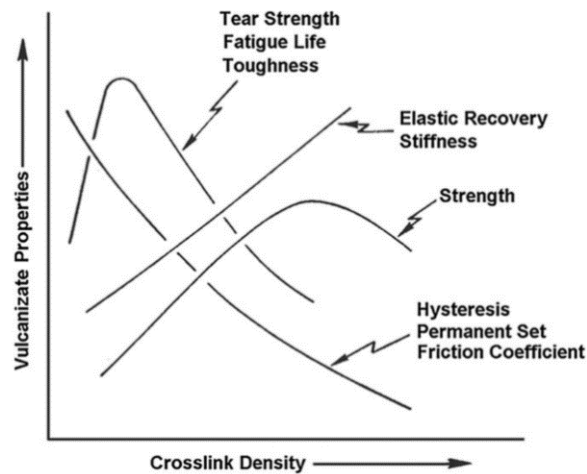


Figura 8 – Variação das propriedades da borracha vulcanizada em função da densidade de ligações cruzadas.²⁵

Existem diferentes sistemas de vulcanização, em que são usados diferentes agentes de vulcanização consoante os tipos de borrachas. Os agentes de vulcanização podem ser enxofre, que é usado para borrachas com cadeia principal insaturada, e óxidos metálicos e peróxidos orgânicos em borrachas com cadeia principal saturada e outros tipos.¹² O agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre, o qual também foi usado na produção dos materiais em estudo, pelo que apenas este tipo de vulcanização irá ser abordado no presente trabalho. Este é o agente mais utilizado uma vez que é relativamente barato, abundante e pode ser aplicado em várias borrachas, principalmente nas de uso geral.^{25,27}

1.4.1. Vulcanização com Enxofre

A vulcanização com enxofre, como foi referido anteriormente, é realizada em borrachas com a cadeia principal insaturada, uma vez que a ligação dupla é suscetível ao ataque. Os átomos de enxofre, ativado pelo óxido de zinco, vão atacar as ligações duplas e formar ligações do tipo covalente entre as cadeias moleculares, dando origem a uma rede tridimensional, como apresentado na Figura 9.^{19,25}

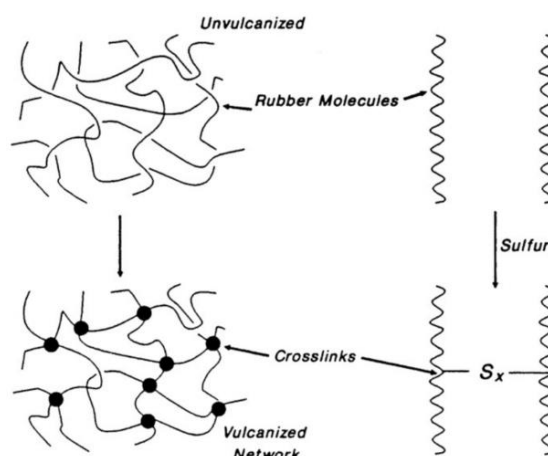


Figura 9 – Formação das ligações cruzadas para a vulcanização com enxofre.²⁵

O tipo de estrutura de ligação cruzada é afetado pela quantidade de enxofre usada no processo, tendo influência no número de átomos de enxofre presentes nas ligações. Em sistemas com elevada quantidade de enxofre são formadas ligações polissulfureto ($C-S_x-C$, $x > 2$), tratando-se de uma vulcanização convencional, CV. A vulcanização semi eficiente, semi-EV, resulta na formação de ligações dissulfureto ($C-S-S-C$). A vulcanização eficiente, EV, envolve o uso de quantidades pequenas de enxofre resultando na formação de ligações de monossulfureto ($C-S-C$).^{12,27}

Existe uma grande variedade de enxofre, o qual pode apresentar mais de 30 formas alotrópicas³, dentro das quais as mais importantes são o enxofre solúvel, sob a forma de cristais rômnicos constituídos por anéis de 8 átomos de enxofre (que é o utilizado na produção dos materiais para este projeto), enxofre insolúvel (amorfo) e enxofre coloidal.^{19,27}

³ Alotropia é a capacidade que um elemento químico tem para originar duas ou mais substâncias simples diferentes entre si.

O mecanismo de vulcanização com enxofre na presença de acelerador e ativadores, geralmente aceite é apresentado na Figura 10. O acelerador CBS, na presença de enxofre e calor, decompõe-se em mercaptobenzotiazol (MBT) e cicloexilamina. O MBT resultante volta a reagir com CBS e dá origem ao dissulfureto de dibenzotiazilo (MBTS). Por sua vez, o MBTS vai reagir com óxido de zinco, e ácido esteárico formando um complexo ativo. Este complexo ativo ao reagir com enxofre, na sua forma rômica, origina um agente sulfurante ativo (MBPT). O MBPT vai atacar a ligação dupla da molécula da borracha formando-se um intermediário. O próximo passo pode consistir num mecanismo de adição de radicais formando assim as ligações cruzadas ou num mecanismo em que o MBPT reage com zinco e formam-se as ligações cruzadas.²⁸

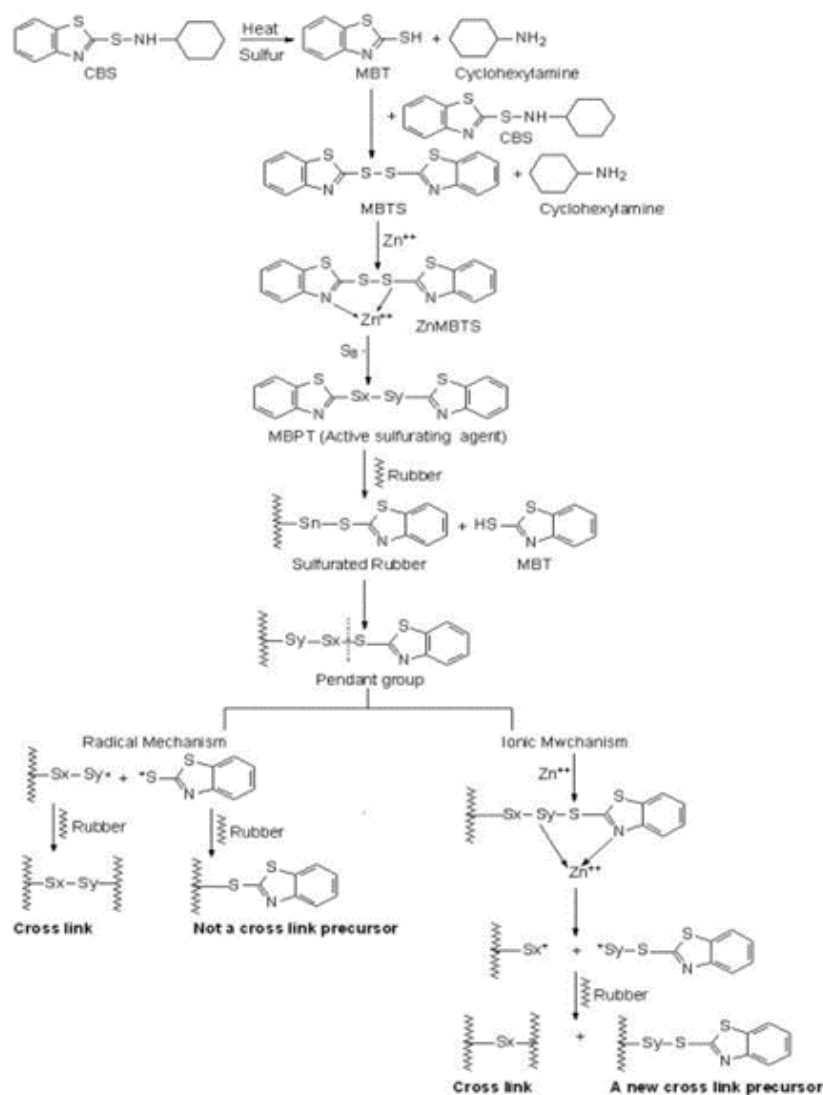


Figura 10 – Mecanismo da vulcanização com enxofre, acelerador e ativador.²⁸

1.4.2. Os Estágios da Vulcanização

O processo de vulcanização pode ser acompanhado e estudado através do uso de um aparelho denominado reómetro e permite avaliar a evolução do torque⁴ em função do tempo. A explicação detalhada desta técnica será abordada no Capítulo 3.1.

As possíveis curvas da vulcanização obtidas a partir do reómetro, assim como as diferentes fases, são apresentadas na Figura 11. A primeira fase é a pré-vulcanização, em que está a ocorrer o aquecimento da borracha dando-se uma diminuição da viscosidade resultando numa diminuição do torque. A fase seguinte ocorre quando o material começa a vulcanizar e formar ligações cruzadas, transformando-se num sólido elástico, associado a um aumento acentuado do torque. Na última fase o torque atinge um patamar, indicando que a vulcanização está completa. No entanto, pode ocorrer uma reversão associada a uma diminuição do torque, que está relacionado com uma sobre-vulcanização, resultante da quebra de ligações cruzadas (este processo é mais provável na borracha natural). Poderá ainda haver um aumento do torque, e a este fenómeno atribui-se o nome de *vulcanization marching*, o qual poderá ocorrer em compostos que inicialmente formam muitas ligações de polissulfuretos.^{19,29}

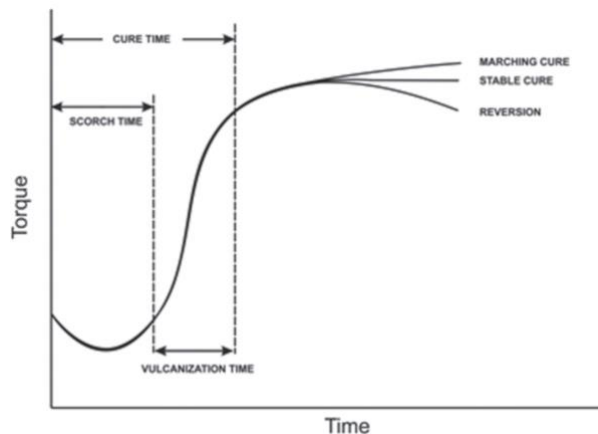


Figura 11 – Curvas da vulcanização obtidas com o reómetro e as suas diferentes fases.²⁹

⁴ Torque (ou binário) é uma grandeza vetorial associada às forças que provocam a rotação de um corpo. Pode também ser definido como a resistência da borracha ao movimento do rotor.

1.5. A Formulação (ou *Compounding*)

A formulação ou *compounding* da borracha envolve a adição de certos produtos químicos e outros aditivos à borracha, como por exemplo agentes de vulcanização, aceleradores, cargas, plastificantes, entre outros, em proporções definidas de forma a obter uma mistura uniforme que terá propriedades físicas e químicas que são desejáveis para satisfazer o processamento, de preferência a baixo custo, e o desempenho de utilização final.²⁷

Neste capítulo vão ser abordados os diferentes tipos de aditivos das borrachas e as suas funções, assim como um exemplo de cada, o qual irá ser usado para a produção dos materiais em estudo. Como os agentes de vulcanização já foram abordados no capítulo 1.4., não vão ser aqui apresentados.

1.5.1. Os Aceleradores

A vulcanização da borracha com o enxofre é um processo bastante lento, mesmo usando temperaturas elevadas, o que leva a longos tempos de vulcanização, o que não é desejável. Desta forma, surgiu a necessidade de usar aditivos que permitissem acelerar o processo de vulcanização, os aceleradores.¹²

Os aceleradores são produtos químicos adicionados a um composto de borracha para aumentar a velocidade de vulcanização e permitir que prossiga a uma temperatura mais baixa e com maior eficiência. A adição de um acelerador permite ainda diminuir a quantidade de enxofre necessária para a vulcanização e melhorar as propriedades de envelhecimento da borracha. Existe uma grande variedade de aceleradores que podem ser classificados em termos da sua designação química genérica como sulfenamidas, tiazóis, guanidinas, tiurames, ditiocarbamatos e ditiofosfatos. Podem ainda ser classificados como aceleradores primários e aceleradores secundários.^{30,31}

Os aceleradores primários são os tiazóis e as sulfenamidas, que são geralmente rápidos, e são caracterizados pelo muito bom tempo de pré-vulcanização, pela rápida cura na principal fase de vulcanização, uma boa segurança de processamento, um amplo patamar de vulcanização e uma ótima densidade de ligações cruzadas.^{28,29}

Os aceleradores secundários são as guanidinas, tiurames, ditiocarbamatos e ditiofosfatos são geralmente ultrarrápidos e são usados normalmente para ativar os aceleradores primários. A utilização destes aceleradores aumenta substancialmente a velocidade da vulcanização.^{28,29}

Para este trabalho foram produzidos materiais em que foi usado um acelerador primário do grupo das sulfenamidas o N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS), cuja estrutura química é apresentada na Figura 12. O CBS permite tornar a velocidade de reação de vulcanização mais rápida, mas tem um efeito retardante no início da vulcanização, ou seja, a fase de pré-vulcanização é longa.^{28,30}

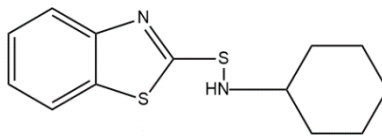


Figura 12 – Estrutura química do acelerador CBS.

1.5.2. Os Ativadores

Os ativadores de vulcanização são aditivos usados para aumentar a eficiência da formação de ligações cruzadas do sistema de vulcanização, podendo ser inorgânicos ou orgânicos. Para a vulcanização com enxofre o ativador mais usado é o óxido de zinco. No entanto, este ativador requer a presença de um ácido gordo para melhorar a solubilidade nas borrachas e a eficácia na ativação da vulcanização. O ácido gordo utilizado é o ácido esteárico e ao reagir com o óxido de zinco formam-se sais complexos de zinco, que permitem controlar as ligações de enxofre entre as cadeias do polímero.^{25,30}

O sistema óxido de zinco e ácido esteárico é usado na produção dos materiais em estudo.

1.5.3. Os Retardadores

Os retardadores de vulcanização têm sido utilizados em compostos de borracha durante muitos anos como uma forma de aumentar a segurança do processamento, aumentando o tempo de pré-vulcanização. No entanto, também retardam a taxa de vulcanização, o que significa um tempo de vulcanização mais longo e, consequentemente, uma menor produtividade e maiores custos, tornando-se num efeito indesejável.^{30,31}

Para o trabalho em questão não foi usado nenhum retardador na formulação dos materiais teste.

1.5.4. Os Antidegradantes

Os compostos de borracha podem sofrer alterações irreversíveis nas suas propriedades que podem ser provocadas por diversos agentes tais como o ozono, oxigénio, calor, luz e deformação mecânica, podendo ser referidos como envelhecimento; podem ainda ocorrer alterações ao nível do aspeto da superfície. De forma a combater estas alterações prejudiciais são utilizados aditivos denominados antidegradantes.^{19,25} Os antidegradantes podem ser categorizados em antioxidantes e antiozonantes. Porém, esta não é uma divisão inequívoca, uma vez que estes aditivos frequentemente conferem benefícios para além da sua função principal.³²

Para o trabalho em questão não foi usado nenhum tipo de antidegradante na formulação dos materiais teste.

1.5.5. Os Plastificantes

Os plastificantes são aditivos, que durante o processamento, ajudam a modificar as propriedades do material, assim como a reduzir custos. Estes aditivos ajudam principalmente a diminuir a viscosidade do composto, tornando o material mais plástico, permitindo melhorar a sua processabilidade desde a produção até à vulcanização, e após a vulcanização ainda diminuem a dureza e aumentam a flexibilidade do material.^{27,30}

Os plastificantes podem ser provenientes de várias fontes e podem ser convenientemente classificados de acordo com a sua origem, como sendo naturais ou sintéticos. Os de origem natural podem ainda ser classificados como plastificantes vegetais, animais ou minerais. Para a produção dos materiais em estudo foi utilizado um plastificante de origem mineral, nomeadamente o óleo aromático, obtido a partir do petróleo.^{27,30}

1.5.6. Os Auxiliares de Processamento

Os auxiliares de processamento são quaisquer tipos de aditivos usados em pequenas quantidades que melhoram as características do processo, sem afetar significativamente as propriedades físicas do material. Estes aditivos podem ser classificados tendo em conta os efeitos produzidos que podem ser peptizantes, dispersantes, homogeneizantes e lubrificantes.^{12,25}

Os peptizantes podem ser químicos ou físicos e ajudam na redução da viscosidade do composto, permitindo a incorporação de outros aditivos sem reagir entre si.^{25,30}

Os dispersantes que tal como o nome indica permitem dispersar melhor os constituintes sólidos durante o processamento do material e a maioria são derivados de ácidos gordos. Um exemplo de dispersante é o ácido esteárico que já foi abordado no capítulo 1.5.2.^{12,25}

Os homogeneizantes são usados para melhorar a homogeneização dos diferentes aditivos, reduzir o tempo necessário para o processo de mistura e melhorar o aspeto do material. Para tal são usados compostos com elevada massa molecular como as resinas, que podem ter origem vegetal e mineral.²⁵ Para o trabalho em questão foi usada resina clara (resina alifática, C₅), que é de origem mineral, obtida a partir do petróleo. A sua utilização promove a adesão da mistura ao misturador de cilindros.

Os lubrificantes permitem melhorar a incorporação e dispersão de diferentes aditivos, diminuir a viscosidade e reduzir a fricção no contacto da mistura com as superfícies dos equipamentos usados durante o processamento.³¹

1.5.7. As Cargas

As cargas são aditivos sólidos que são usados, normalmente, em grandes quantidades por questões técnicas ou económicas, com o objetivo de atuarem como reforçantes, para melhorar as propriedades mecânicas ou não reforçantes, para baixarem o custo associado ao produto e melhorar o seu processamento. As cargas reforçantes, ou ativas, podem ser subdivididas em dois tipos: negro de fumo ou negro de carbono e cargas brancas. As cargas não reforçantes, ou inativas, são normalmente cargas brancas.^{19,27}

O negro de fumo ou negro de carbono é uma das cargas mais usadas e é constituído maioritariamente por carbono e podem ser obtidos através da combustão incompleta ou da decomposição térmica de hidrocarbonetos.³³ Estes dois métodos produzem diferentes tipos de negro de fumo com diferentes características, conferindo propriedades específicas nos compostos. A sua aplicação para além de conferir ao produto rigidez, resistência à abrasão e resistência ao corte, entre outras propriedades mecânicas, permite ainda pigmentar o material.^{12,30}

As cargas brancas reforçantes ou ativas são aditivos usados para aumentar a viscosidade e a dureza dos materiais e permitem melhorar as propriedades dos materiais vulcanizados em termos de resistência à abrasão e tensão de rutura. Estas cargas são normalmente sílicas sintéticas.^{19,31}

As cargas brancas não reforçantes ou inativas são aditivos que provocam ligeiros aumentos na viscosidade do material e pioram as suas propriedades mecânicas, no entanto, são usadas quando há a necessidade de baixar o custo do produto ou por questões de enchimento. Estas cargas podem ser carbonato de cálcio e caulino. O caulino foi a carga utilizada na formulação dos materiais teste.^{19,31}

2. Formulação dos Materiais Teste C/R

Neste capítulo irá ser abordada a produção dos materiais de cortiça com borracha (C/R) em estudo, nomeadamente o procedimento experimental, matérias-primas, material e equipamentos usados.

O processo de produção dos materiais de C/R encontra-se dividido, normalmente, em 4 etapas: pesagem, mistura, moldagem e vulcanização. A produção dos materiais teste foi realizado a uma escala laboratorial e a metodologia adotada foi o mais semelhante possível ao que é feito a nível industrial.

A pesagem é a primeira etapa e é realizada de forma manual numa balança de precisão, tendo por base a formulação relativa a cada material, com a indicação das respetivas quantidades de matéria-prima.

A mistura é a etapa onde ocorre a adição de todas as matérias-primas, denominada incorporação, de uma forma sequencial pré-definida, bem como a homogeneização da mistura. Para tal recorre-se ao uso de dois tipos de misturadores, primeiramente o misturador interno e posteriormente o misturador aberto.^{27,30}

O misturador interno consiste normalmente em dois rotores inseridos no interior de uma câmara de mistura, em que um dos *designs* mais usados é o *Banbury* representado na Figura 13.³⁰ A mistura é conseguida através da rotação dos rotores em sentidos opostos, os quais apresentam umas pás que permitem a incorporação das diferentes matérias-primas devido ao aumento da pressão e da temperatura, por meio da fricção natural. As matérias-primas são introduzidas no misturador pela abertura localizada na parte superior, que é fechada através de um peso flutuante pneumaticamente, o pistão. Este repousa sobre a mistura, empurrando-a contra os rotores e a parede da câmara, permitindo a criação da pressão, aumento das tensões de cisalhamento e promove a eficácia da mistura. No final, a mistura é retirada abrindo a porta de descarga situada na parte inferior.^{34,35}

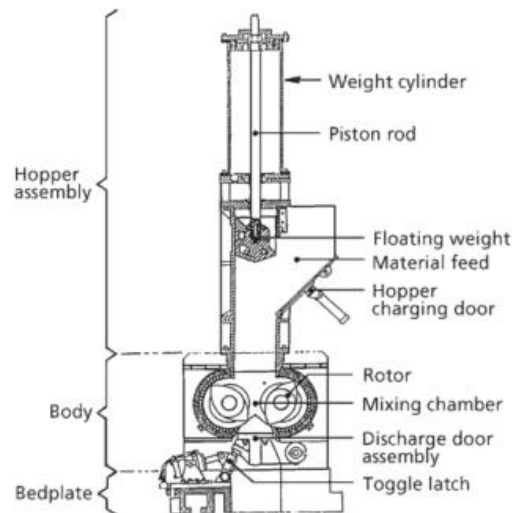


Figura 13 – Esquema representativo de um misturador interno – Banbury.³⁰

O misturador aberto ou misturador de cilindros consiste em dois rolos horizontais, alinhados paralelamente e com rotação em sentidos opostos, a velocidades diferentes, como apresentado na Figura 14.³⁰ A sua principal utilização é como uma segunda fase de mistura, de forma a completar a homogeneização da mistura. O espaçamento entre os dois rolos pode ser ajustado por um sistema manual ou automático, de acordo com a espessura da folha pretendida, a qual será usada na terceira etapa do processo produtivo.^{27,35}

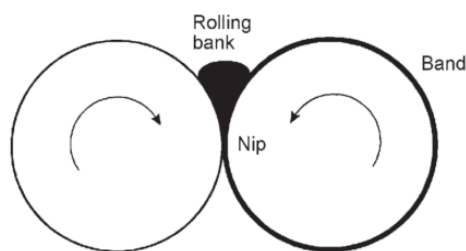


Figura 14 – Esquema representativo de um misturador aberto ou de cilindros.³⁰

A moldagem é realizada com o auxílio de um molde com as dimensões e formas desejadas, através de diferentes processos como moldagem por compressão, transferência, injeção, entre outros. Um exemplo de um molde para moldagem por compressão encontra-se na Figura 15, e trata-se do processo mais utilizado atualmente.^{12,27}

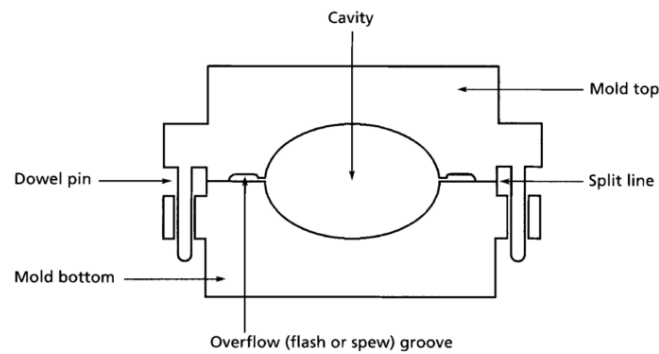


Figura 15 – Esquema representativo de um molde utilizado para a moldagem por compressão.²⁷

A vulcanização é a última etapa e permite a transformação da borracha num material elástico, o elastómero, com fornecimento de calor. Existem diferentes métodos de vulcanização e podem considerar-se como processos clássicos a vulcanização em prensa de compressão, vulcanização em autoclave e vulcanização em estufa de ar quente e na Figura 16 é apresentado um exemplo.^{27,35}

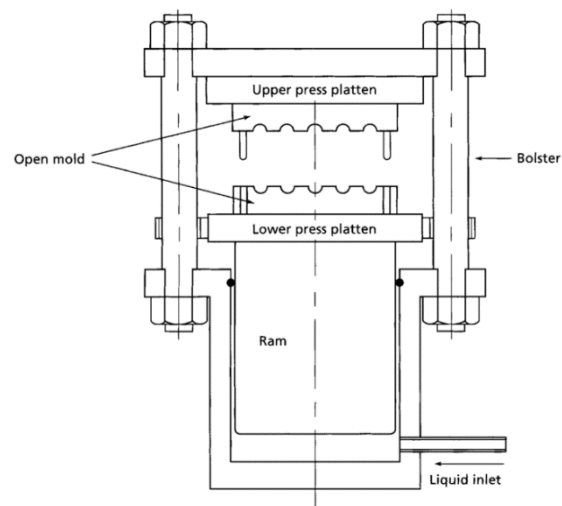


Figura 16 – Esquema representativo da vulcanização em prensa de compressão.²⁷

Os materiais produzidos laboratorialmente irão ser posteriormente usados para dois tipos de estudo experimental, no Estudo Composicional e no Estudo da Vulcanização, Capítulo 3. e Capítulo 4., respetivamente.

2.1. Formulação dos Materiais Teste C/R Para o Estudo Composicional

Para a realização do estudo composicional de diferentes materiais C/R foram preparadas misturas com uma fórmula base definida, em que se fazia variar uma carga, um plastificante e a cortiça (granulado de cortiça de baixa densidade, com a granulometria entre 0,5 e 1 mm). A matriz das quantidades de cada matéria-prima utilizada, em phr (*Parts per Hundred Rubber*), assim como o nome atribuído a cada formulação encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz representativa das formulações em estudo e das quantidades de cada matéria-prima usada, em phr

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
SBR 1502	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Caulino	50,00	50,00	50,00	75,00	75,00	50,00	50,00
Óleo Aromático	0,00	10,00	30,00	10,00	30,00	10,00	30,00
Óxido de Zinco	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Ácido Esteárico	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
CBS	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Resina Clara	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Gran. BD 0,5/1	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	75,00	75,00

Para a realização deste primeiro estudo experimental foram calculadas as massas necessárias para a realização de cada formulação, tendo por base a densidade de cada matéria-prima, o volume do *Banbury* e o fator de carga ou proporção de enchimento associado, os quais se encontram apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados relativos à densidade de cada matéria-prima, volume do misturador e o fator de carga de enchimento

Matérias-Primas	Densidade das MPs* (g.cm ⁻³)	Volume <i>Banbury</i> (cm ³)	Fator Carga
SBR 1502	0,940	1570	1,00
Caulino	2,620		
Óleo Aromático	0,998		
Óxido de Zinco	5,300		
Ácido Esteárico	0,860		
CBS	1,300		
Enxofre	2,050		
Resina Clara	1,050		
Gran. BD 0,5/1	0,250		

*MPs – Matérias-Primas

Para a determinação da quantidade, em g, de cada matéria-prima para uma dada formulação, começa-se por calcular a densidade da mistura final (MF), de acordo com a Equação 1.

$$\text{Densidade da MF} = \frac{\text{Quantidade total das MP (phr)}}{\text{Volume total das MP (cm}^3\text{)}} \quad (1)$$

O cálculo do volume de cada matéria-prima é realizado através da Equação 2.

$$\text{Volume da MP (cm}^3\text{)} = \frac{\text{Quantidade da MP (phr)}}{\text{Densidade da MP}} \quad (2)$$

De seguida, é necessário calcular a quantidade total da mistura final (Quantidade total lab), em g, através da Equação 3, e por fim, a quantidade correspondente a cada matéria-prima (Quantidade lab), em g, através da Equação 4.

$$\text{Quantidade total lab (g)} = \text{Densidade da MF} \times \text{Volume Banbury (cm}^3\text{)} \times \text{Fator Carga MF} \quad (3)$$

$$\text{Quantidade lab (g)} = \frac{\text{Quantidade da MP (phr)}}{\text{Quantidade total das MP (phr)}} \times \text{Quantidade total lab (g)} \quad (4)$$

As massas necessárias para a realização de cada formulação encontram-se na Tabela 3. Desta forma, procedeu-se à pesagem das matérias-primas numa balança de precisão da marca *METTLER TOLEDO* e modelo *PB5001-S*, de forma separada e com o auxílio de sacos de EVA *Low melt*⁵ como apresentado na Figura 17: primeiro a borracha, de seguida o conjunto caulino e o óleo aromático, o segundo conjunto óxido de zinco, ácido esteárico, CBS, enxofre e resina clara e por fim a cortiça.

⁵ Os sacos de EVA *Low Melt* devido ao seu baixo ponto de fusão e boa compatibilidade com a borracha natural e sintética, podem ser colocados diretamente no *Banbury*, fundem e dispersam completamente na mistura como um ingrediente minoritário.

Tabela 3 – Matriz representativa das formulações em estudo e das quantidades de cada matéria-prima usada, em g

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
SBR 1502	469,0	455,3	430,3	443,1	419,4	353,0	337,8
Caulino	234,5	227,7	215,2	332,3	314,5	176,5	168,9
Óleo Aromático	0,0	45,5	129,1	44,3	125,8	35,3	101,3
Óxido de Zinco	18,8	18,2	17,2	17,7	16,8	14,1	13,5
Ácido Esteárico	7,0	6,8	6,5	6,6	6,3	5,3	5,1
CBS	9,4	9,1	8,6	8,9	8,4	7,1	6,8
Enxofre	14,1	13,7	12,9	13,3	12,6	10,6	10,1
Resina Clara	18,8	18,2	17,2	17,7	16,8	14,1	13,5
Gran. BD 0,5/1	234,5	227,7	215,2	221,5	209,7	264,7	253,3



Figura 17 – Matérias-primas usadas para a preparação das formulações.

O próximo passo é o processo de mistura, o qual é realizado inicialmente no *Banbury*, da marca *J. R. DARE ENG LTD.*, apresentado na Figura 18. Para tal define-se a velocidade de rotação de 55 rpm (rotações por minuto) e introduz-se primeiramente a borracha. Após 1 minuto de mistura e quando a temperatura da mistura estiver entre os 40 °C e os 45 °C, adiciona-se o caulino e o óleo aromático. A temperatura da mistura continua a aumentar, e quando estiver entre os 45 °C e os 50 °C, adiciona-se as matérias-primas do segundo conjunto, mencionadas anteriormente. A cortiça é a última matéria-prima a ser adicionada, entre os 50 °C e os 55 °C. Por fim, a mistura é retirada entre os 80 °C e os 85 °C.



Figura 18 – Imagem do *Banbury* utilizado.

A mistura resultante passa para a segunda fase do processo de mistura, no misturador de cilindros da marca *Metalurgica de Bemfica*, apresentado na Figura 19, e passada várias vezes para assegurar a maior homogeneização possível. A mistura é retirada sob a forma de folha com a espessura de 4 mm, como é visível na Figura 20.



Figura 19 – Imagem do misturador de cilindros utilizado.



Figura 20 – Imagem da folha retirada do misturador de cilindros.

Posteriormente, dá-se a moldagem do bloco C/R, para um molde de dimensões 150 mm x 150 mm x 35 mm, para o qual é definido que a altura inicial do bloco é de 40 mm. Para tal, as folhas obtidas pelo misturador de cilindros são cortadas, com as dimensões anteriormente mencionadas, e empilhadas até se obter 40 mm de altura. Quando o bloco apresenta a altura desejada, procede-se à sua identificação e o molde é fechado, como é visível na Figura 21. É de salientar o uso de folhas de papel siliconizado para evitar que a mistura de borracha adira ao molde.

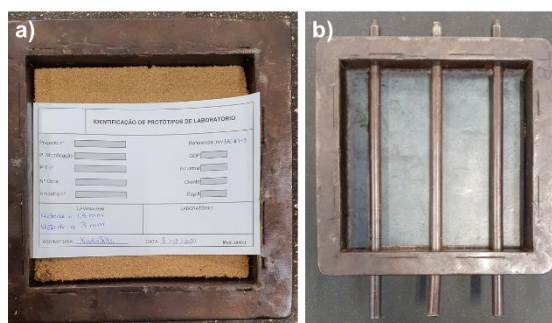


Figura 21 – a) Imagem da identificação do bloco C/R; b) Imagem do molde fechado.

Por fim, procede-se à vulcanização numa estufa da marca *Memmert*, apresentada na Figura 22, durante 2 horas e a uma temperatura de 160 °C. Após o arrefecimento e desmoldagem do bloco, é necessário proceder à sua laminagem, metade a 1,5 mm e 3 mm, como é possível ver na Figura 23, de forma a permitir retirar amostras para posteriores estudos.



Figura 22 – Imagem de estufa utilizada.

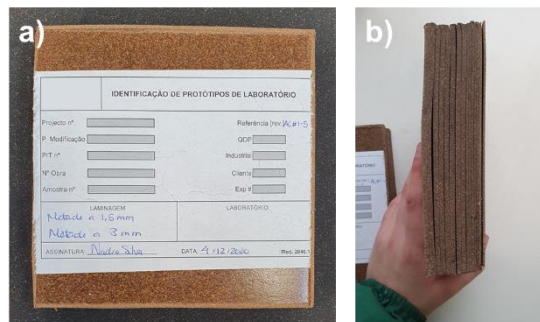


Figura 23 – a) Imagem do bloco C/R desmoldado; b) Imagem do bloco C/R laminado.

O estudo composicional de cada formulação permitiu estudar diferentes propriedades específicas, nomeadamente propriedades reométricas, térmicas, dinâmicas (viscoelásticas) e mecânicas.

2.2. Formulação dos Materiais Teste C/R Para o Estudo da Vulcanização

Para a realização do segundo estudo experimental a um material C/R com diferentes graus de cura foram preparadas misturas tendo por base a mesma formulação, em que foi escolhido o material AC#1-7, presente na Tabela 1. Para tal, foi necessário promover a má vulcanização através da variação dos tempos de vulcanização, que provoca, consequentemente, diferentes graus de cura, originando 8 blocos.

Os blocos foram produzidos em duas etapas, em que inicialmente foram produzidos os blocos AC#1-7_v1.1, AC#1-7_v1.2, AC#1-7_v1.3, AC#1-7_v1.4 e AC#1-7_v2 e após respetivos estudos foram produzidos os blocos AC#1-7_v1.5, AC#1-7_v1.6 e AC#1-7_v1.7. Na Tabela 4, encontram-se os tempos de cura associados a cada bloco, assim como o nome atribuído, para as duas etapas de produção de material. Primeiramente foram feitas vulcanizações de blocos de 30 em 30 minutos (coluna da esquerda na Tabela 4), no entanto, posteriormente, houve a necessidade de criar mais 3 blocos com tempos de cura intermédios (coluna da direita na Tabela 4). A justificação para a sua produção encontra-se no Capítulo 4.1.

Tabela 4 – Tempos de cura definidos para a primeira (coluna da esquerda) e segunda (coluna da direita) etapa de produção de blocos

	Tempo de cura (min)	
AC#1-7_v2	0	
AC#1-7_v1.1	30	
AC#1-7_v1.2	60	
AC#1-7_v1.5		65
AC#1-7_v1.6		75
AC#1-7_v1.3	90	
AC#1-7_v1.7		100
AC#1-7_v1.4	120	

Para a produção deste material, o processo de mistura é o mesmo que o realizado para os materiais AC#1-1 a AC#1-7 e o processo de moldagem dos blocos C/R é diferente. No caso do processo de moldagem é usado o mesmo molde, mas a forma de enchimento é feita de acordo com a densidade *target* final do bloco de $0,755 \text{ g.cm}^{-3}$ e, portanto, são necessárias 595 g de mistura em folhas empilhadas.

Por fim, a vulcanização é realizada na estufa, a 160 °C com os tempos de cura respetivos a cada bloco apresentados na Tabela 4.

No caso do AC#1-7_v2, o processo de moldagem foi realizado com o auxílio de moldes de placas com dimensões de 200 mm x 200 mm x 3 mm, e a folha era retirada diretamente do misturador de cilindros com a mesma espessura que o molde. A folha foi cortada à medida do molde e deveria ter um peso de 91 g, para obter uma densidade final de 0,755 g.cm⁻³. O AC#1-7_v2 não sofre vulcanização e, portanto, apenas foi colocado na prensa hidráulica da marca AKE, durante 2 horas, à temperatura ambiente.

No caso do primeiro conjunto de blocos produzidos (com exceção do AC#1-7_v2) foi feito um acompanhamento da evolução da temperatura no interior do bloco, onde se introduziu um termopar do tipo J no centro do bloco como se pode verificar na Figura 24 e com o auxílio de um termómetro digital, marca *Lutron Instruments*, modelo *TM-947SD*, foi possível fazer as leituras das temperaturas. O registo das temperaturas foi feito durante o período de aquecimento do bloco na estufa e posterior arrefecimento no exterior da estufa (aproximadamente, 2 horas), à temperatura ambiente.

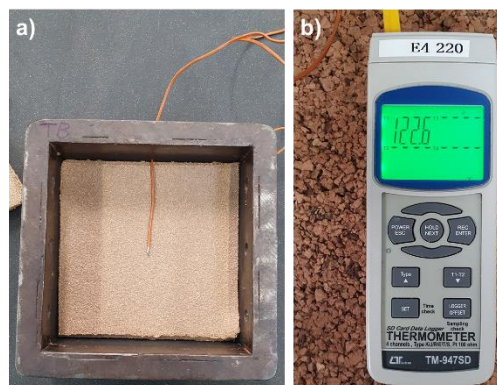


Figura 24 – a) Imagem do termopar inserido no centro do bloco; b) Imagem do termómetro digital.

No caso do segundo conjunto de blocos produzidos, o acompanhamento da evolução da temperatura foi realizado com dois termopares, um no centro e o outro à superfície, e o procedimento foi igual ao anterior.

3. Estudo Composicional

Neste capítulo vão ser abordadas diferentes técnicas e equipamentos utilizados para o Estudo Composicional dos materiais AC#1-1 a AC#1-7, permitindo avaliar diferentes propriedades. Este estudo inicial foi realizado com o intuito de adquirir competências a nível dos equipamentos, desde o processo produtivo às técnicas de caracterização dos materiais, perceber o impacto da variação das quantidades de matérias-primas nas propriedades dos materiais e consolidar os conhecimentos adquiridos para posterior aplicação no estudo da vulcanização, que é o principal objetivo deste projeto. O capítulo encontra-se dividido de acordo com as propriedades estudadas.

3.1. Propriedades Reométricas

As propriedades reométricas permitem avaliar o processamento de uma dada mistura, através do fluxo do material e do seu *strain* (medida ou quantidade de deformação), quando a mesma está sob efeito de *stress* (tensão).²⁷ Os aparelhos que permitem avaliar estas propriedades são os reómetros.³⁶

Existem diferentes tipos de reómetros e o que tem sido mais utilizado, principalmente devido à melhor transferência de calor é o *Moving Die Rheometer* (MDR) ou *Rotorless Cure Meters*.²⁷ Este reómetro permite avaliar a vulcanização de uma mistura de borracha e realizar um controlo de qualidade em processos de fabrico de borracha.³⁶

O reómetro utilizado foi o *Rheometer MDR 2000* da marca *Alpha Technologies* como é visível na Figura 25. É composto por dois *dies* (matrizes) que formam uma cavidade, onde fica contida a amostra, e um rotor. O rotor provoca a oscilação da matriz inferior a uma rotação de 0,5° e o torque é medido pela matriz superior, permitindo medir a resistência da borracha ao movimento do rotor, que está relacionado com a viscosidade da amostra.²⁷ A medição da cura da borracha é realizada em condições de ensaio isotérmico com *strain* e frequência constantes.³⁷



Figura 25 – a) Imagem do reómetro MDR 2000; b) Imagem da matriz inferior.

Os resultados obtidos do reómetro são analisados com recurso ao programa *MonControl* sob a forma de gráficos de torque em função do tempo, assim como a tangente delta em função do tempo. A curva reométrica típica obtida e alguns dos seus parâmetros são apresentados na Figura 26.³⁸

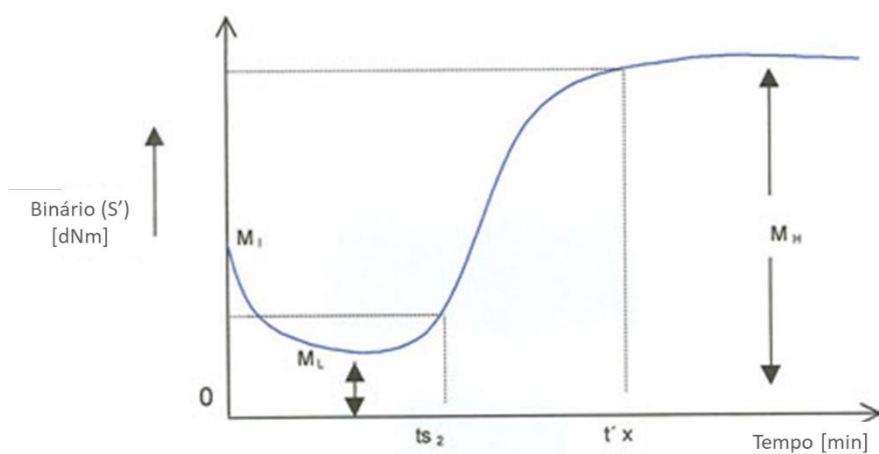


Figura 26 – Curva reométrica típica e parâmetros obtidos. Adaptada da referência 38

A análise do gráfico da Figura 26, permite obter o torque mínimo (M_L ou $S'_{min} / dN.m$), o torque máximo (M_H ou $S'_{max} / dN.m$), o tempo de *scorch* (ts_2 / min), o tempo ótimo de vulcanização (t_{90} ou TC_{90} / min) e a respetiva tangente delta ($\tan \delta @ t_{90}$ ou $\tan \delta @ TC_{90}$).³⁹ Para além disso, é ainda possível obter os tempos a diferentes graus de cura ($t'x$ ou $TC'x / min$) e as respetivas tangente delta ($\tan \delta @ t'x$ ou $\tan \delta @ TC'x$).

Para este estudo foram realizados ensaios a três temperaturas diferentes – 140 °C, 160 °C e 180 °C – durante diferentes intervalos de tempo – 90 minutos, 30 minutos e 10 minutos – respetivamente, para cada um dos 7 materiais. Para tal é necessário retirar provetes circulares, das misturas preparadas, com um diâmetro de 30 mm utilizando um

cortante, da marca *Wallace*, apresentado na Figura 27. Normalmente, para cada ensaio são usados 2 provetes empilhados e folhas de papel celofane, que ficam em contacto com as matrizes do reómetro, como é visível na Figura 27.

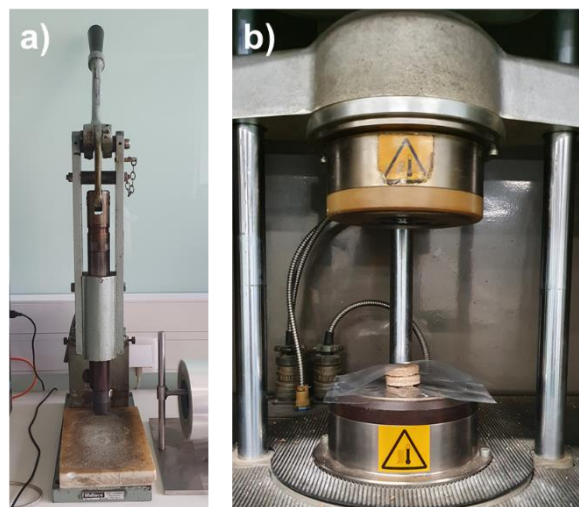


Figura 27 – a) Imagem do cortante; b) Imagem dos provetes circulares empilhados.

Os valores obtidos dos ensaios para cada formulação (materiais não curados) encontram-se nas Tabelas 5 e 6. Como exemplo, os gráficos obtidos para as amostras da mistura da formulação AC#1-1 são apresentados nas Figuras 28, 29 e 30.

Tabela 5 – Dados obtidos dos ensaios no reómetro para os materiais AC#1-1 a AC#1-4

	AC#1-1			AC#1-2			AC#1-3			AC#1-4		
	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C
S'min	2,95	2,33	1,92	2,17	1,69	1,39	1,13	0,85	0,69	2,31	1,87	1,56
S' max	21,51	19,59	18,12	16,63	15,33	13,98	10,38	9,80	8,72	17,79	16,85	15,14
ts2	15,85	5,02	1,54	18,37	5,30	1,78	24,27	6,80	2,09	16,87	4,51	1,44
TC 10	15,65	4,92	1,50	17,30	4,98	1,67	20,27	5,64	1,75	16,03	4,30	1,36
TC 30	20,84	6,29	1,83	23,01	6,46	2,06	27,26	7,59	2,22	22,22	5,80	1,71
TC 50	27,20	8,15	2,32	29,87	8,38	2,62	35,27	9,95	2,88	30,45	8,03	2,29
TC 70	36,81	10,85	3,07	39,86	11,05	3,42	46,47	13,17	3,77	42,18	11,16	3,14
TC 90	56,69	16,31	4,58	59,86	16,23	5,00	66,67	19,20	5,52	63,62	17,08	4,69
TC 100	89,69	29,64	9,60	89,56	29,02	9,75	89,54	29,64	9,86	89,65	29,74	8,97
tan δ @TC 10	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,52	0,54	0,54	0,55	0,55	0,54	0,54
tan δ @TC 30	0,27	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28	0,28	0,30	0,29	0,30
tan δ @TC 50	0,18	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,20
tan δ @TC 70	0,14	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,16	0,15	0,15
tan δ @TC 90	0,13	0,12	0,11	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,14	0,13	0,13
tan δ @TC 100	0,13	0,13	0,11	0,12	0,11	0,10	0,10	0,09	0,10	0,14	0,14	0,12

Tabela 6 – Dados obtidos dos ensaios no reómetro para os materiais AC#1-5 a AC#1-7

	AC#1-5			AC#1-6			AC#1-7		
	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C	140 °C	160 °C	180 °C
S'min	1,26	1,04	0,85	2,99	2,35	1,96	1,73	1,30	1,04
S' max	11,81	10,83	9,67	16,71	16,73	15,49	10,87	10,55	9,51
ts2	21,34	6,01	1,82	21,06	5,70	1,77	26,72	7,52	2,28
TC 10	17,76	5,01	1,53	19,03	5,26	1,65	20,92	5,92	1,83
TC 30	25,99	7,10	2,02	27,82	7,62	2,22	30,57	8,68	2,53
TC 50	35,49	9,76	2,75	37,86	10,51	3,05	40,61	11,70	3,42
TC 70	48,14	13,25	3,70	51,11	14,44	4,14	53,74	15,61	4,54
TC 90	69,13	19,41	5,46	72,23	21,38	6,16	73,90	22,26	6,54
TC 100	89,75	29,86	9,73	89,65	29,82	9,93	89,60	29,76	9,92
tan δ @TC 10	0,59	0,57	0,58	0,61	0,58	0,58	0,64	0,63	0,63
tan δ @TC 30	0,31	0,30	0,31	0,37	0,34	0,33	0,38	0,36	0,36
tan δ @TC 50	0,21	0,20	0,21	0,26	0,23	0,22	0,26	0,24	0,24
tan δ @TC 70	0,15	0,15	0,16	0,20	0,18	0,17	0,20	0,18	0,18
tan δ @TC 90	0,13	0,12	0,13	0,17	0,15	0,14	0,16	0,14	0,14
tan δ @TC 100	0,12	0,12	0,12	0,16	0,14	0,13	0,15	0,14	0,13

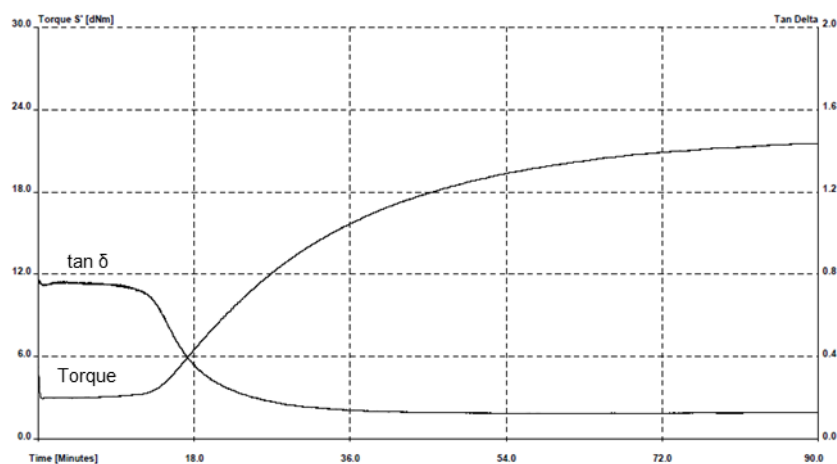


Figura 28 – Curva reométrica da formulação AC#1-1, a 140 °C, durante 90 minutos.

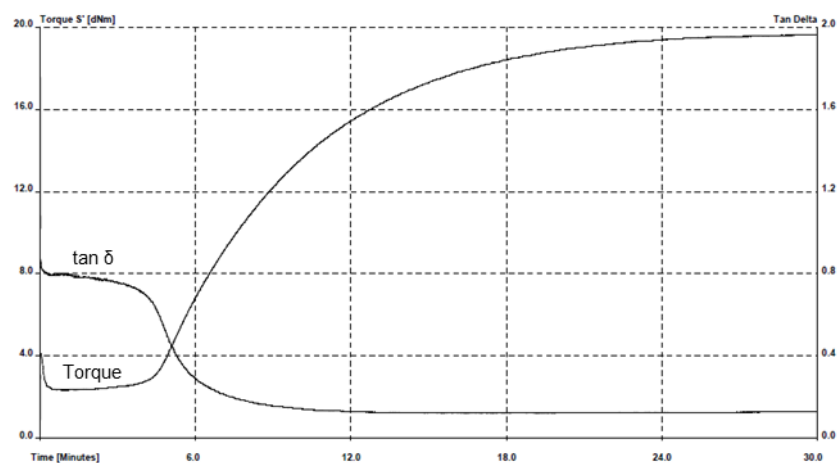


Figura 29 – Curva reométrica da formulação AC#1-1, a 160 °C, durante 30 minutos.

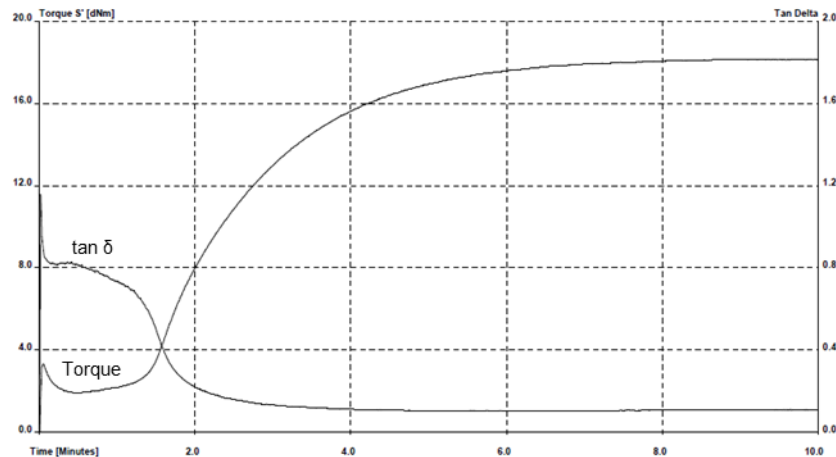


Figura 30 – Curva reométrica da formulação AC#1-1, a 180 °C, durante 10 minutos.

O torque mínimo permite aferir quanto à processabilidade de um determinado material, ou seja, é uma medida da extensão do processo de mistura, o qual está relacionado com a viscosidade do material aquando do início do ensaio. O torque máximo é indicativo da densidade de ligações cruzadas formadas no material vulcanizado, ou seja, do máximo de vulcanização do material.³⁹ Tendo por base os resultados obtidos nas Tabelas 5 e 6, para cada formulação é possível verificar que o aumento da temperatura de ensaio leva a uma diminuição do torque mínimo e máximo.

O tempo de *scorch* ou tempo de pré-vulcanização pode também ser denominado tempo de segurança, pois permite aferir durante quanto tempo um determinado material pode ser processado sem que comece a sofrer vulcanização, uma vez que durante o processo de mistura dá-se um aumento da temperatura do material, podendo levar a uma cura precoce do material.³⁹ A partir dos dados presentes nas Tabelas 5 e 6, é possível perceber que para cada formulação o aumento da temperatura leva a uma diminuição significativa do intervalo de tempo em que se pode dar a processabilidade do material.

O tempo ótimo de vulcanização corresponde ao tempo que é necessário para que se dê 90% da vulcanização, ou seja, da formação de ligações cruzadas.³⁹ De acordo com os valores obtidos nas Tabelas 5 e 6, verifica-se que o aumento da temperatura leva a uma diminuição do tempo de cura do material. A tangente delta associada ao tempo ótimo de vulcanização praticamente não varia com o aumento da temperatura, sendo que esta indica a razão entre as propriedades viscoelásticas, ou seja, entre o módulo viscoso e o módulo elástico.

A adição de óleo aromático teve influência na diminuição dos valores de torque mínimo e máximo, para as misturas AC#1-2 a AC#1-7, pois o torque está relacionado com a viscosidade do material e a adição do plastificante provoca uma diminuição da viscosidade. A sua adição é tanto mais significativa, quanto maior a quantidade usada, como se pode verificar para as misturas AC#1-2 e AC#1-3. A mistura AC#1-1 não contém óleo aromático, o que resulta, de acordo com dados obtidos nas Tabelas 5 e 6, num menor tempo de pré-vulcanização e tempo ótimo de vulcanização, assim como em valores menores de tangente delta no início do ensaio, quando comparada com as restantes misturas.

O aumento da quantidade de caulino teve influência no aumento dos valores de torque mínimo e máximo, pois o aumento da carga adicionada leva ao aumento da viscosidade e, portanto, um aumento nos valores de torque, assim como dos valores de tangente delta no início do ensaio. Em termos de tempo de pré-vulcanização e tempo ótimo de vulcanização, verifica-se que o aumento da quantidade de caulino adicionado leva a uma diminuição destes tempos. Isto verifica-se ao comparar as misturas AC#1-4 e AC#1-5 com AC#1-2 e AC#1-3, respetivamente. Ao comparar AC#1-4 com AC#1-5, verifica-se o descrito para o aumento da quantidade de plastificante.

O aumento da quantidade de cortiça teve influência no aumento da viscosidade das misturas e reflete-se, mais uma vez, no aumento dos valores de torque mínimo e máximo e nos de tangente delta no início do ensaio. Em termos de tempo de pré-vulcanização e tempo ótimo de vulcanização, verifica-se que o aumento da quantidade de cortiça adicionada leva a um aumento significativo destes tempos, o que não se verificou com o aumento da quantidade de caulino. Isto verifica-se ao comparar as misturas AC#1-6 e AC#1-7 com AC#1-2 e AC#1-3, respetivamente. Ao comparar AC#1-6 com AC#1-7, verifica-se, novamente, o descrito para a influência do aumento da quantidade de plastificante.

3.2. Propriedades Térmicas

O estudo das propriedades térmicas de um determinado material é importante para perceber o seu comportamento quando está sob o efeito de temperatura. Para isso usou-se a técnica de Termogravimetria (TGA), que permite avaliar as variações de massa em função das variações de temperatura, num ambiente controlado, ao longo do tempo e, desta forma, é possível quantificar a perda de massa de um determinado material.³⁶ Para além disso, esta técnica permite comprovar a composição de uma determinada mistura.

Este estudo foi realizado num equipamento de análise térmica, o STA – *Simultaneous Thermal Analysis*, da marca *Hitachi*, modelo 7200RV, apresentado na Figura 31, que combina o método termogravimétrico com o método de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Para tal foi necessário perceber qual o melhor método (definição do programa para a análise), onde foram realizados dois testes, em que o primeiro consistiu numa análise num ambiente com um gás inerte, azoto, e o segundo consistiu numa análise com um ambiente inicial com gás inerte e posteriormente com a adição de um ambiente oxidativo, oxigénio. O primeiro teste consistiu em 2 passos, aquecimento e arrefecimento. O segundo teste consistiu em 3 passos, aquecimento apenas com o gás inerte, aquecimento com o gás inerte e oxidativo, e arrefecimento apenas com o gás inerte. Os dados dos dois testes são apresentados nas Tabelas 7 e 8, respetivamente.



Figura 31 – Imagem do equipamento de análise térmica, o STA.

Para a análise foram utilizados provetes do material em estudo com a massa compreendida entre 8 e 12 mg e cadinhos de platina.

Tabela 7 – Parâmetros definidos para o primeiro teste, no STA

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Velocidade (°C/min)	Fluxo de gás N ₂ (ml/min)
1º Passo	40	800	20	200
2º Passo	800	30	20	200

Tabela 8 – Parâmetros definidos para o segundo teste, no STA

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Velocidade (°C/min)	Fluxo de gás N ₂ (ml/min)	Fluxo de gás O ₂ (ml/min)
1º Passo	40	600	20	200	-
2º Passo	600	800	20	200	50
3º Passo	800	30	200	200	-

A avaliação do método para a análise térmica foi realizada para uma amostra do material AC#1-7 (materiais não curados), e os gráficos obtidos para estes ensaios são apresentados nas Figuras 32 e 33, e os gráficos devidamente tratados no *software Standard Analysis*, encontram-se nas Figuras 34 e 35. O tratamento dos dados foi realizado de acordo com a norma ASTM E1131 e uma instrução de trabalho interna da empresa.⁴⁰ Podemos verificar que os valores das perdas de massa total são relativamente parecidos para ambos os testes, e que a entrada do oxigénio provoca alterações inesperadas nas curvas. Desta forma, desenvolveu-se um terceiro método.

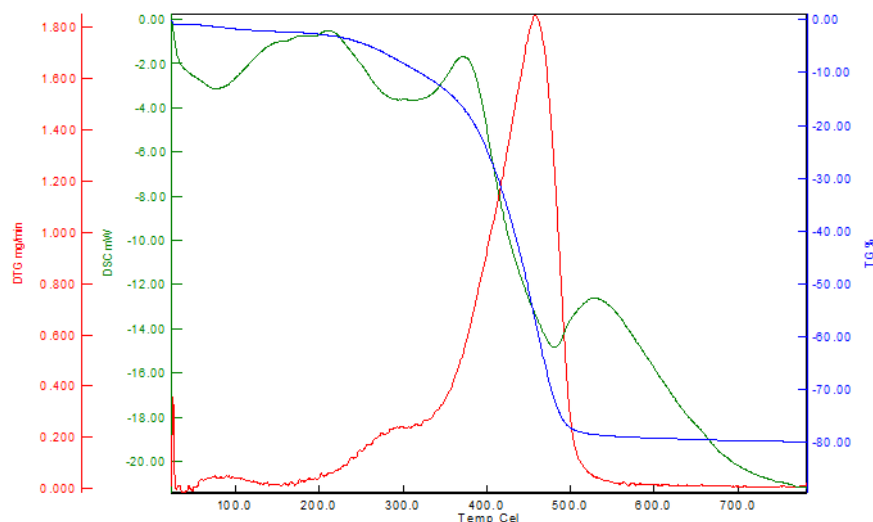


Figura 32 – Gráfico obtido por análise térmica, para o primeiro teste da amostra AC#1-7.

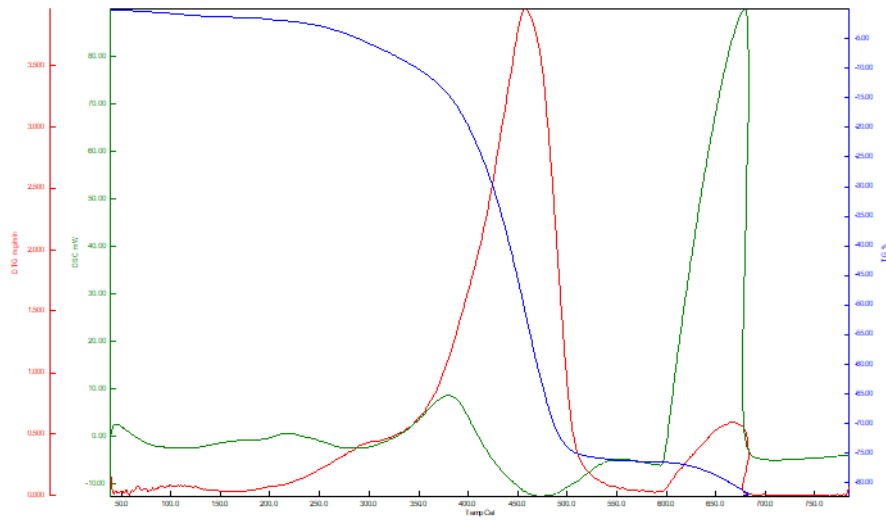


Figura 33 – Gráfico obtido por análise térmica, para o segundo teste da amostra AC#1-7.

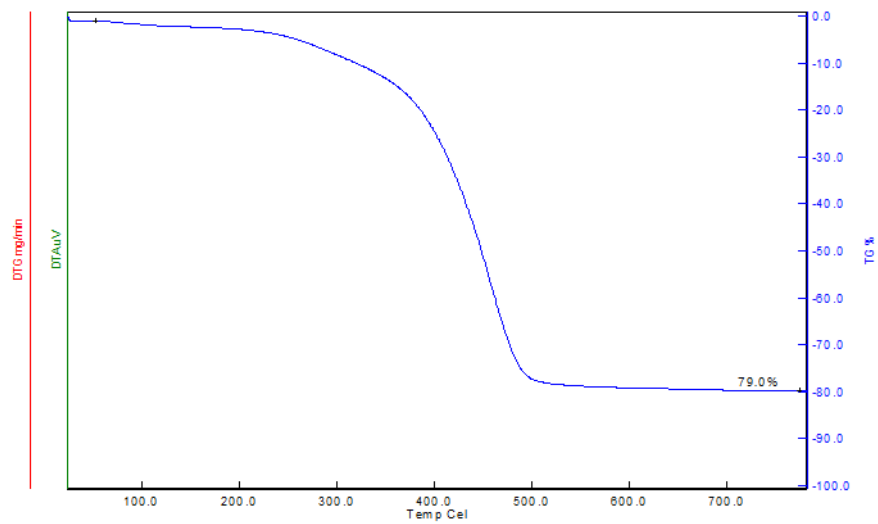


Figura 34 – Gráfico de termogravimetria, para o primeiro teste da amostra AC#1-7.

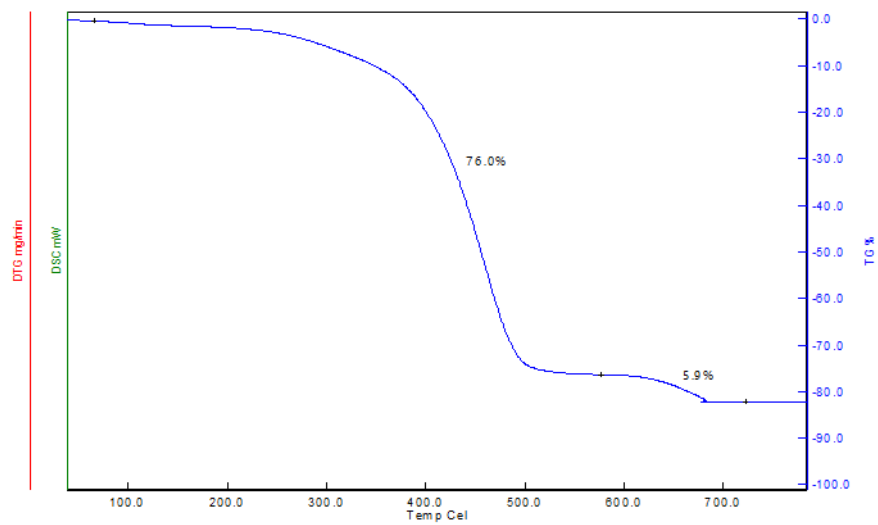


Figura 35 – Gráfico de termogravimetria, para o segundo teste da amostra AC#1-7.

O terceiro método desenvolvido utiliza os dois gases, em que no primeiro passo é usado o azoto e no segundo passo é usado o oxigénio durante dois minutos. Os passos e parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros definidos para o terceiro teste, no STA

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Velocidade (°C/min)	Fluxo de gás N ₂ (ml/min)	Fluxo de gás O ₂ (ml/min)
1º Passo	30	930	10	200	-
2º Passo	930	930	-	200	50
3º Passo	930	30	200	200	-

O objetivo é comprovar a composição de cada uma das misturas, tendo por base a utilização do terceiro método e o tratamento dos dados obtidos como mencionado anteriormente. Um exemplo de um gráfico de termogravimetria obtido para uma amostra do material AC#1-1 é apresentado na Figura 36. É possível verificar que há uma significativa perda de massa (74,46%) e é mais aparente na zona entre os 400 °C e os 500 °C. Para as restantes misturas, os valores de perda total de massa são apresentados na Tabela 10.

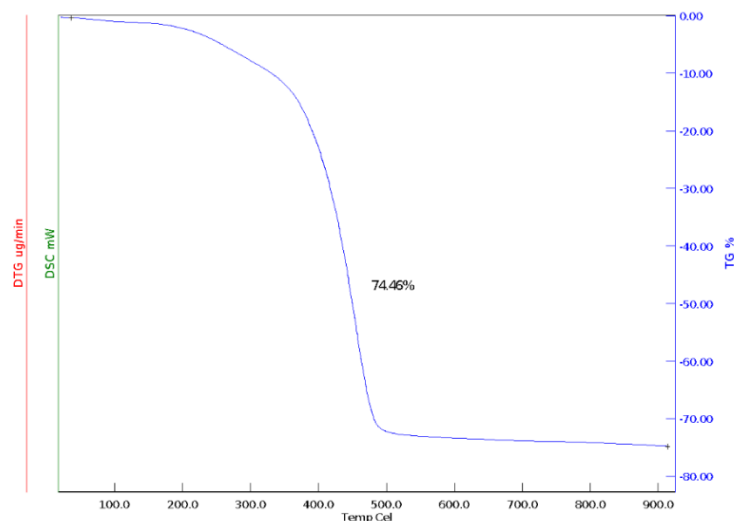


Figura 36 - Gráfico de termogravimetria para o material AC#1-1.

Tabela 10 – Valores da perda total de massa, em %, para as misturas AC#1-1 a AC#1-7

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
Perda total de massa (%)	74,46	76,47	76,01	69,56	73,94	76,07	78,86

Para comprovar a composição das misturas é necessário perceber o que poderá conter a massa residual, ou seja, perceber quais as matérias-primas que sofrem degradação completa ou parcial. Para tal é importante começar pelo levantamento dos dados relativos a temperaturas de degradação para as diferentes matérias-primas, os quais são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Temperaturas de degradação das diferentes matérias-primas

Matéria-prima	Temperatura de Degradação (°C)
Borracha SBR	> 470
Caulino	?
Óleo Aromático	?
Óxido de Zinco	> 1975
Ácido Esteárico	> 70
CBS	> 97
Enxofre	> 115
Resina Clara	> 100
Cortiça	> 200

Para além disto é importante realizar ensaios de termogravimetria aos compostos maioritários das formulações – borracha SBR, caulino, óleo aromático e cortiça – para perceber se poderão fazer parte da massa residual. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores da perda total de massa, em %, para as matérias-primas

	Borracha SBR	Caulino	Óleo Aromático	Cortiça
Perda total de massa (%)	98,70	11,18	98,90	80,97

O ensaio de termogravimetria foi realizado até uma temperatura de 930 °C, e tendo por base as temperaturas de degradação apresentadas na Tabela 11, e a perda total de massa das matérias-primas maioritárias apresentadas na Tabela 12, é possível perceber que os resíduos esperados seriam o óxido de zinco com 100% de massa residual, caulino com 88,82% da massa residual e cortiça com 19,03% da massa residual. Desta forma é possível calcular a massa residual teórica (%) para cada formulação, tendo por base os valores obtidos de massa residual para as três matérias-primas, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores em percentagem da massa residual teórica e experimental para as misturas AC#1-1 a AC#1-7

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
Massa residual teórica ($m_{r,t}$) (%)	25,33	24,20	22,22	30,67	28,40	23,68	21,92
Massa residual experimental ($m_{r,e}$) (%)	25,54	23,53	23,99	30,44	26,06	23,93	21,14
Δm_r (%)	1	3	8	1	8	1	4

É possível verificar, tendo por base os resultados obtidos na Tabela 13, que os valores da massa residual teórica e experimental são bastante parecidos, o que indica que a técnica pode ser usada para comprovar a composição de cada uma das misturas, tendo por base a massa residual. As diferenças entre os valores teóricos e os valores experimentais podem ser justificadas pelo facto de as amostras retiradas serem muito pequenas e não estarem completamente homogéneas.

3.3. Propriedades Físicas e Mecânicas

Para a avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos materiais em estudo foram realizados diferentes ensaios, em que as amostras analisadas foram retiradas dos materiais após serem vulcanizados. Os ensaios realizados destinaram-se a determinar a densidade, dureza, compressibilidade e recuperação, e tensão de rutura e alongamento. Estas propriedades são bastante importantes e fazem parte das especificações dos materiais produzidos na empresa, pelo que é necessário avaliá-las e perceber se o material está de acordo com os requisitos, permitindo aferir quanto à sua qualidade, garantindo que está nas melhores condições possíveis.

3.3.1. Densidade

A densidade é uma medida da relação entre a massa e o volume e é determinada pelo método das espessuras de acordo com a norma ASTM F1315.⁴¹ Para cada material foram retirados 3 provetes com dimensões de 50,8 mm x 101,6 mm, e em cada provete são determinados valores de espessuras em 5 pontos diferentes e a sua massa, sendo que o cálculo da densidade (ρ), em kg.m^{-3} , é feito através da Equação 5:

$$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)} = \frac{m}{\bar{e} \times A} \times 10^6 \quad (5)$$

em que m representa a massa do provete, em g, $\bar{e}$ representa a espessura média, em mm, e A representa a área do provete, em mm^2 .

A medição de espessuras foi feita com um comparador de espessuras da marca *Mitutoyo* e a massa foi obtida com uma balança de precisão, da marca *KERN PLJ*. Ambos os equipamentos são apresentados na Figura 37. Os resultados obtidos para a densidade de cada material encontram-se na Tabela 14.

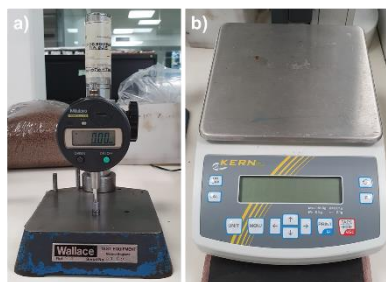


Figura 37 – a) Imagem do comparador de espessuras; b) Imagem da balança de precisão.

Tabela 14 – Valores da densidade média, em kg.m^{-3} , para cada material em estudo

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
Densidade (kg.m^{-3})	917	869	787	981	849	840	755

Tendo por base os resultados obtidos é possível aferir quanto à influência da variação das quantidades de matérias-primas para cada formulação, apresentadas na Tabela 3, na densidade do material.

A adição de óleo aromático, de uma forma geral, faz baixar a densidade do material, quando comparada com a densidade do material AC#1-1, que não tinha na sua formulação o plastificante. Quanto maior a quantidade adicionada mais baixa é a densidade.

O aumento da quantidade adicionada de caulino faz aumentar a densidade do material, como é visível para o AC#1-4 e AC#1-5, quando comparados com AC#1-2 e AC#1-3, respetivamente.

Em relação à cortiça, o aumento da sua quantidade leva a uma ligeira diminuição da densidade do material AC#1-6 e AC#1-7, quando comparados com os materiais AC#1-2 e AC#1-3.

3.3.2. Dureza

A determinação da dureza é um ensaio baseado na medição da profundidade de penetração resultante da aplicação de uma força constante sobre um tipo específico de indentador na superfície do material.⁴² O equipamento usado para este tipo de análise é denominado durómetro, existindo diferentes tipos. Para o ensaio em questão foi utilizado um durómetro digital do tipo *Shore A*, da marca *Affri*, como é visível na Figura 38.



Figura 38 – Imagem do durómetro do tipo *Shore A*.

A determinação da dureza, em unidades *Shore A*, para cada material em estudo foi feita de acordo com a norma ASTM D2240 e a instrução de trabalho interna da empresa.⁴² Trata-se de uma medição direta da dureza em cinco pontos diferentes do provete, sendo calculada a média dos valores obtidos. Para cada material foram retirados 3 provetes com dimensões de 50,8 mm x 101,6 mm. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores da dureza média, em unidades *Shore A*, para os materiais em estudo

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
Dureza (<i>Shore A</i>)	70	66	57	67	62	67	64

Tendo por base os resultados obtidos é possível aferir quanto à influência da variação das quantidades de matérias-primas para cada formulação, apresentadas na Tabela 3, na dureza do material.

A adição de óleo aromático leva a uma diminuição da dureza do material, quando comparada com a dureza do AC#1-1, que não tinha na sua formulação o plastificante. O aumento da quantidade adicionada faz baixar ligeiramente a dureza. O mesmo se verificou para a densidade, em termos da influência da adição do óleo aromático.

O aumento da quantidade de caulino adicionado faz aumentar ligeiramente a dureza do material, como é visível para AC#1-4 e AC#1-5, quando comparados com AC#1-2 e AC#1-3, respetivamente.

Em relação à cortiça, o aumento da sua quantidade leva a um aumento ligeiro da dureza do material AC#1-6 e AC#1-7, quando comparados com os materiais AC#1-2 e AC#1-3.

De uma forma geral, a variação das quantidades das matérias-primas nas formulações não introduz variações significativas na dureza do material, com exceção do AC#1-3 que é o material que apresenta a maior quantidade de óleo aromático levando a uma diminuição mais significativa da dureza.

3.3.3. Compressibilidade e Recuperação

Este ensaio permite determinar a compressibilidade de um material, para um curto período de tempo, à temperatura ambiente, e a sua recuperação. Trata-se de uma técnica que é dependente do comportamento viscoelástico do material.⁴³ O equipamento usado foi o de Compressão/Recuperação da marca *Zwick* como é visível na Figura 39.



Figura 39 – Imagem do aparelho de Compressão/Recuperação.

A compressibilidade e recuperação para cada material em estudo foi avaliada e calculada através da norma ASTM F36 e a instrução de trabalho interna da empresa.⁴³ Para tal, é feita a leitura inicial da espessura de uma amostra (e_1), de seguida é aplicada uma carga (80 lb, que é aproximadamente 356 N) durante 1 minuto e posterior leitura da sua espessura (e_2) e, por fim, a remoção da carga com a leitura de espessura após 1 minuto (e_3). A compressibilidade (C) é determinada pela Equação 6 e a recuperação (R) pela Equação 7. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 16. Para cada material foram retirados 3 provetes com dimensões de 50,8 mm x 101,6 mm.

$$\text{Compressibilidade (\%)} = \frac{e_1 - e_2}{e_1} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{e_3 - e_2}{e_1 - e_2} \times 100 \quad (7)$$

Tabela 16 – Valores de compressibilidade e recuperação média, em %, para os materiais em estudo

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
Compressibilidade (%)	20,8	26,8	41,0	30,1	36,4	40,7	36,6
Recuperação (%)	88,3	87,9	88,0	87,4	88,3	85,5	86,9

Tendo por base os resultados obtidos é possível aferir quanto à influência da variação das quantidades de matérias-primas para cada formulação, apresentadas na Tabela 3, na compressibilidade e recuperação do material.

A adição de óleo aromático leva a um aumento da compressibilidade do material, quando comparada com a do AC#1-1, que não tinha na sua formulação o plastificante, e o aumento da quantidade adicionada faz aumentar a compressibilidade, com exceção do AC#1-7. A recuperação diminui ligeiramente com a adição do óleo aromático.

O aumento da quantidade de caulino adicionado faz aumentar a compressibilidade e diminuir ligeiramente a recuperação do material, na presença de uma menor quantidade de óleo aromático. O oposto acontece na presença de uma maior quantidade de plastificante.

Em relação à cortiça, o aumento da sua quantidade leva ao mesmo comportamento verificado com o aumento da quantidade de caulino.

3.3.4. Tensão de Rutura e Alongamento

A resistência à tração de um material é importante para garantir um desempenho adequado a determinadas aplicações, e as propriedades de tensão de rutura e alongamento permitem a sua avaliação. Estas propriedades são dependentes do material e das condições de ensaio.⁴⁴ O equipamento utilizado foi um tensómetro com extensómetro da marca *Hounsfield* como é visível na Figura 40.



Figura 40 – Imagem do tensómetro com extensómetro.

A tensão de rutura e alongamento para cada material em estudo foram avaliadas e calculadas através da norma ASTM D412 e a instrução de trabalho interna da empresa.⁴⁴ Para tal foi necessário cortar 3 provetes em forma de haltere com um comprimento de 127 mm. Foi na zona estreita do provete, com largura de 7 mm, que foram medidos 3 valores de espessura com o auxílio do comparador de espessuras. O provete é preso nas extremidades pelas maxilas do tensómetro, e as pinças do extensómetro ficam posicionadas na parte estreita do provete. O ensaio tem início com o afastamento das maxilas a uma velocidade de 470 mm/min até que o provete entra em rutura e, nesse instante, é medida a força aplicada (F_R) no tensómetro, em N, e o alongamento (L) no extensómetro, em %. Estes valores são lidos diretamente no aparelho e encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores da força aplicada quando o provete entra em rutura, em N, e alongamento, em %, para os materiais em estudo

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
F_R (N)	55	44	32	42	37	35	39
L (%)	109,3	134,7	180,3	274,3	196,3	195,7	98,7

A tensão de rutura (T_R), em $N.mm^{-2}$, é calculada através da Equação 8 tendo por base as espessuras medidas na parte estreita do material e os valores obtidos de força aplicada quando o provete entra em rutura. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 18.

$$T_R (N.mm^{-2}) = \frac{F_R}{\bar{e} \times l} \quad (8)$$

Em que $\bar{e}$ representa a espessura média, em mm, e l a largura do provete, em mm.

Tabela 18 – Valores de tensão de rutura, em $N.mm^{-2}$, para os materiais em estudo

	AC#1-1	AC#1-2	AC#1-3	AC#1-4	AC#1-5	AC#1-6	AC#1-7
T_R ($N.mm^{-2}$)	2,6	2,0	1,5	2,0	1,8	1,6	1,8

Tendo por base os resultados obtidos nas Tabelas 17 e 18 é possível aferir quanto à influência da variação das quantidades de matérias-primas para cada formulação, apresentadas na Tabela 3, na tensão de rutura e alongamento.

A adição de óleo aromático leva a uma diminuição da tensão de rutura do material, quando comparada com a do AC#1-1, que não tinha na sua formulação o plastificante, e o aumento da quantidade adicionada faz diminuir, de uma forma geral, a tensão de rutura, com exceção do AC#1-7. O alongamento aumenta com a adição do óleo aromático, com exceção do AC#1-7.

O aumento da quantidade de caulino adicionado faz aumentar a tensão de rutura, na presença de uma maior quantidade de óleo aromático, e aumenta o alongamento.

Em relação à cortiça, o aumento da sua quantidade leva à diminuição da tensão de rutura e aumento do alongamento, na presença de uma menor quantidade de óleo aromático. O oposto acontece na presença de uma maior quantidade de plastificante.

3.4. Propriedades Dinâmicas

Para a avaliação das propriedades dinâmicas (viscoelásticas) dos materiais em estudo foi realizada uma análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), em amostras retiradas dos materiais vulcanizados. É uma técnica muito interessante devido à sua capacidade em extrair bastante informação, apenas com poucos ensaios e amostras de pequena dimensão, e à sua facilidade de utilização.

O ensaio é realizado num aparelho que aplica uma força oscilatória numa amostra, criando uma deformação sinusoidal e a resposta à deformação é medida, permitindo caracterizar as propriedades de um material em função do tempo, temperatura, frequência, tensão ou até mesmo uma combinação destes parâmetros. A este aparelho também se pode atribuir o nome DMTA.^{45,46}

A análise térmica dinâmico-mecânica permitiu avaliar as propriedades dinâmicas (viscoelásticas) dos materiais em estudo, uma vez que estas propriedades refletem a capacidade que os materiais apresentam para dissiparem e armazenarem energia de forma simultânea.⁴⁵ Os módulos são medidas da resistência de um determinado material à deformação, em Pa. O módulo elástico (E') é uma medida da elasticidade de um material, que representa a capacidade que um material tem para armazenar energia. O módulo viscoso (E'') é uma medida da capacidade que um material tem para dissipar energia, sendo esta sob a forma de calor. A tangente delta ($\tan \delta$) é uma medida do amortecimento de um material e é inversamente proporcional à elasticidade do material, sendo que esta é a razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico.⁴⁷

Existem diferentes modos de deformação e para o estudo em questão foi usado a compressão, como é visível na Figura 41. Neste tipo de deformação, a força é aplicada perpendicularmente à superfície da amostra, onde o disco inferior é movimentado de forma a comprimir a amostra contra o outro disco fixo.⁴⁸ Normalmente as condições de ensaio são valores baixos de frequência e *strain*. Para este ensaio foram definidas as seguintes condições: temperatura ambiente, com um valor de *strain* constante de 0,1%, para um intervalo de varrimento de frequência entre 1 e 100 Hz, com um incremento de 2 Hz. O equipamento utilizado foi o DMTA IV da marca Rheometric Scientific, apresentado na Figura 41.

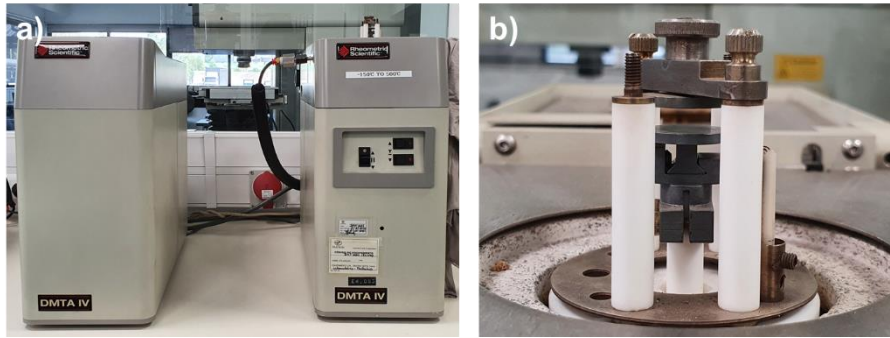


Figura 41 – a) Imagem do DMTA IV; b) Imagem do modo de deformação à compressão.

Para cada material foram analisados 3 provetes, os quais foram cortados com geometrias circulares bem definidas, com diâmetro de 9 mm e espessura de aproximadamente 3 mm. Apenas irá ser apresentado um exemplo do gráfico obtido para a análise de um provete do material AC#1-1, apresentado na Figura 42, com recurso ao programa *Orchestrator*. Este ensaio teve por base o descrito nas normas ASTM D4065, ASTM D4092 e ASTM D5024.^{49–51}

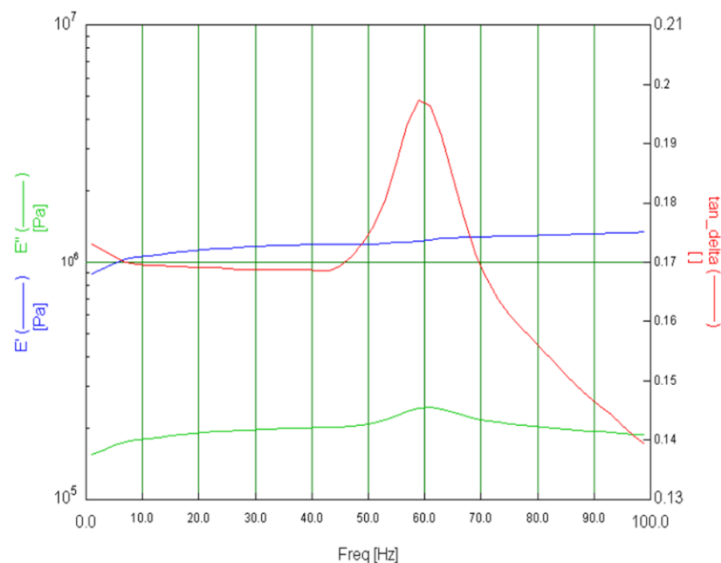


Figura 42 – Gráfico da variação dos módulos elástico e viscoso e da tangente delta com a frequência, para a amostra AC#1-1.

Os resultados obtidos para os diferentes materiais foram divididos em 3 tipos de gráficos, de acordo com os 3 parâmetros: módulo elástico (E'), na Figura 43; módulo viscoso (E''), na Figura 44; tangente delta ($\tan \delta$), na Figura 45.

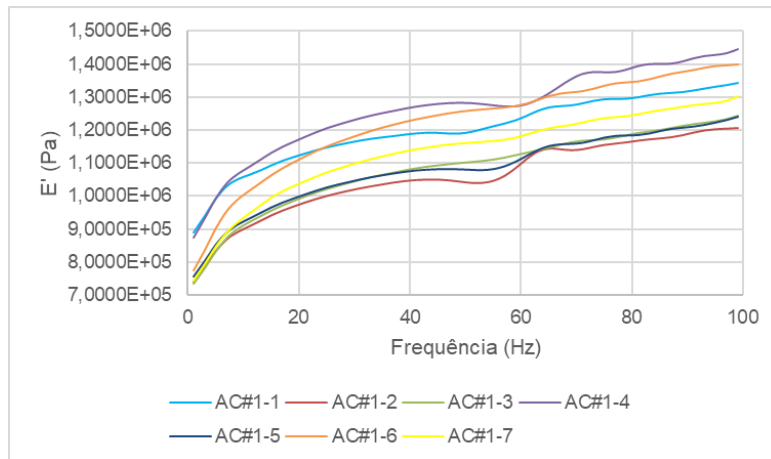


Figura 43 – Gráfico da variação do módulo elástico com a frequência, para os materiais AC#1-1 a AC#1-7.

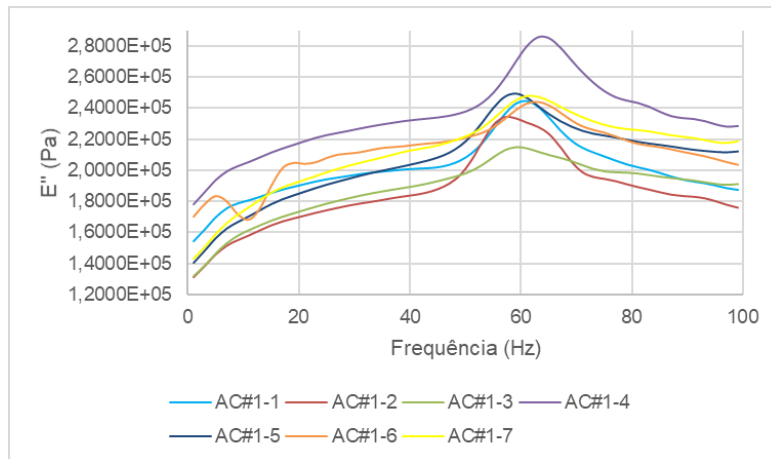


Figura 44 – Gráfico da variação do módulo viscoso com a frequência, para os materiais AC#1-1 a AC#1-7.

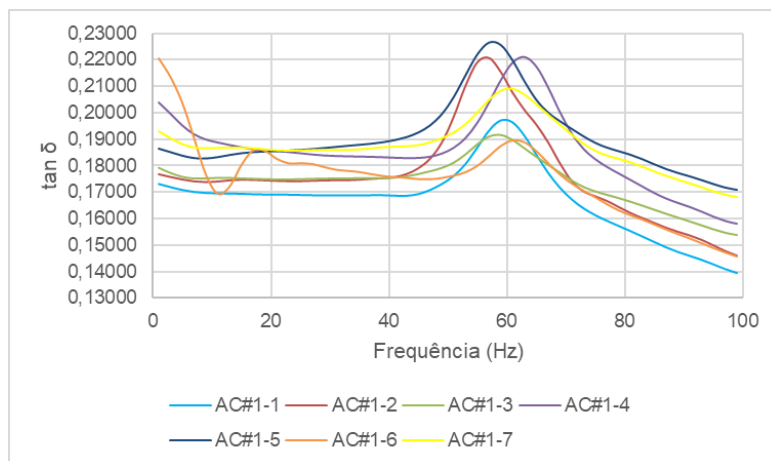


Figura 45 – Gráfico da variação da tangente delta com a frequência, para os materiais AC#1-1 a AC#1-7.

Tendo por base os resultados obtidos é possível perceber que para o módulo elástico, os diferentes materiais apresentam comportamentos parecidos, e de uma forma geral o aumento da frequência leva ao aumento de E' . A adição de uma maior quantidade de caulino e cortiça, levam a um aumento dos valores do módulo elástico.

O módulo viscoso dos diferentes materiais tende a aumentar com o aumento da frequência até aproximadamente os 60 Hz, e a partir deste valor, o E'' tende a diminuir. É possível perceber que o AC#1-4 é o material com uma maior componente viscosa e que a adição de caulino e cortiça levam a um aumento dos valores do módulo viscoso.

A tangente delta dos diferentes materiais apresenta um comportamento parecido com o do módulo viscoso, o que se pode concluir que a $\tan \delta$ é mais influenciada pelo E'' . Também é possível perceber através da análise da Figura 45, que a adição de plastificante, caulino e cortiça levam a um aumento dos valores de $\tan \delta$.

4. Estudo da Vulcanização

O processo de vulcanização de um material vai afetar o seu desempenho e as suas propriedades. A má vulcanização é a não conformidade mais grave que um material de C/R pode ter, podendo levar a problemas e consequências na aplicação dos produtos.

É então neste contexto que este projeto é relevante e importante para a empresa, pois os materiais C/R são uma tipologia de produto que representa uma grande parte da produção da empresa. Desta forma é necessário garantir um bom nível de serviço, em que os produtos estão nas melhores condições e para tal é necessário desenvolver uma metodologia rápida e expedita para avaliar o grau de cura.

Neste capítulo vão ser abordadas diferentes técnicas e equipamentos para avaliar o impacto que diferentes graus de cura ou vulcanização podem ter nas propriedades de um material. Os blocos produzidos com diferentes graus de cura, AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2, vão ser usados para o Estudo da Vulcanização.

Este capítulo encontra-se dividido em 5 subcapítulos: Acompanhamento da Vulcanização; Caracterização do Material; Análise Térmica; Análise Térmica Dinâmico-Mecânica; Imersão em Fluidos.

4.1. Acompanhamento da Vulcanização

O acompanhamento da evolução da temperatura no interior dos blocos foi realizado com o auxílio de termopares e de um termómetro digital, como foi referido no Capítulo 2.2., permitindo acompanhar o processo de vulcanização dos diferentes blocos.

No caso do primeiro conjunto de blocos produzidos, o acompanhamento da evolução da temperatura foi realizado com um termopar no centro do bloco, durante o tempo de vulcanização característico de cada bloco e posterior arrefecimento. Os resultados obtidos para cada bloco encontram-se nas Figuras 46, 47, 48 e 49.

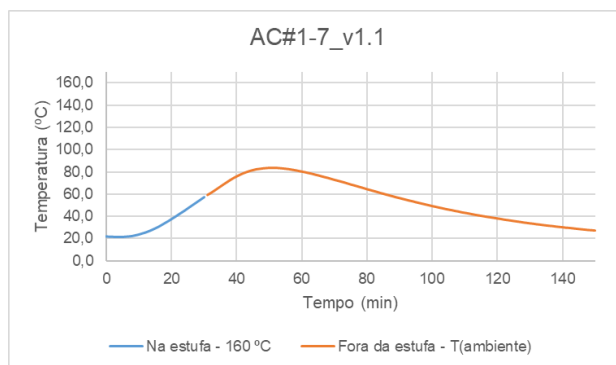


Figura 46 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.1.

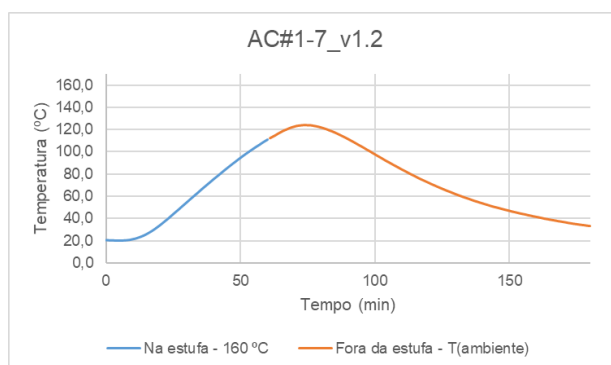


Figura 47 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.2.

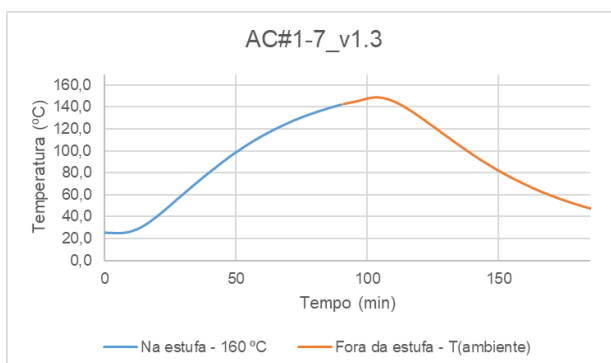


Figura 48 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.3.

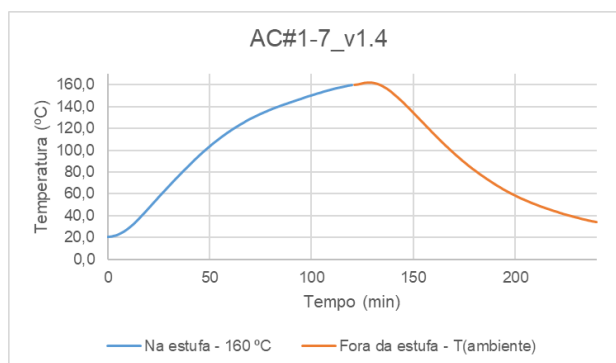


Figura 49 – Evolução da temperatura no centro do bloco, para AC#1-7_v1.4.

A temperatura típica de vulcanização é 160 °C, sendo possível perceber, a partir dos gráficos, que essa temperatura é atingida no interior do bloco apenas após as 2 horas de vulcanização. Também é possível verificar que a transferência de calor do molde para o interior do bloco é lenta, e no caso do bloco AC#1-1, durante os 30 minutos de vulcanização praticamente só se dá o aquecimento do molde; verifica-se que a temperatura atingida no interior do bloco é tanto maior, quanto mais tempo está na estufa. Para além disso, é possível perceber que o arrefecimento dos blocos não é imediato e no caso dos dois primeiros blocos, quando foram retirados da estufa, ainda se deu um aumento da temperatura de cerca de 20 °C até se verificar o arrefecimento.

É de salientar o facto do bloco AC#1-1 ter sido excluído, uma vez que estava muito mal curado e não foi possível ser laminado e, portanto, não foi possível retirar amostras para estudos posteriores.

A partir da análise dos gráficos apresentados anteriormente, surgiu a necessidade de produção de novos blocos que apresentassem tempos de vulcanização intermédios e que atingissem temperaturas intermédias no interior do bloco, de forma a completar o estudo da vulcanização tornando mais perceptível a influência do grau de cura nas propriedades analisadas. Desta forma, foi definido a produção de dois blocos com tempos de cura compreendidos entre 1 hora e 1 hora e 30 minutos e um bloco com tempo de cura compreendido entre 1 hora e 30 minutos e 2 horas.

O acompanhamento da evolução da temperatura, para o segundo conjunto de blocos produzidos, foi realizado com dois termopares, um no centro do bloco e outro à superfície, durante o tempo de vulcanização característico de cada bloco e posterior arrefecimento. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 50, 51 e 52.

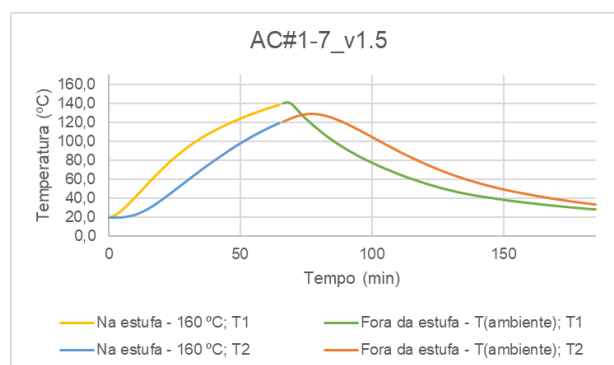


Figura 50 – Evolução da temperatura no centro do bloco (T2) e à superfície (T1), para AC#1-7_v1.5.

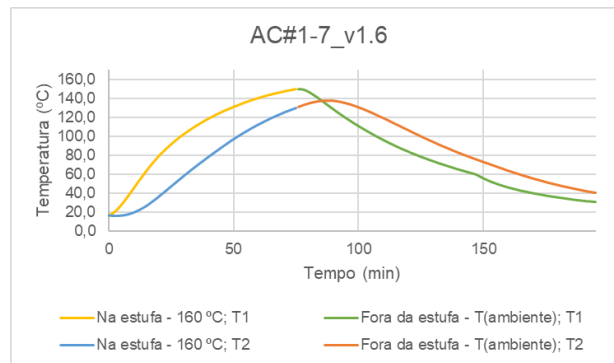


Figura 51 – Evolução da temperatura no centro do bloco (T2) e à superfície (T1), para AC#1-7_v1.6.

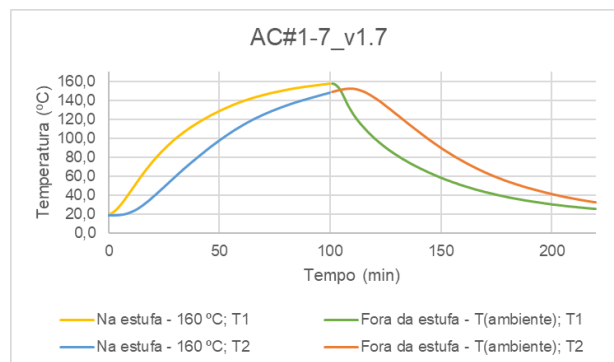


Figura 52 – Evolução da temperatura no centro do bloco (T2) e à superfície (T1), para AC#1-7_v1.7.

A produção destes blocos foi feita com o objetivo de existir uma maior variedade de graus de cura. Com o auxílio dos termopares e do termómetro digital, foi possível perceber que no interior de cada bloco foram atingidas diferentes temperaturas, e em princípio foram obtidos diferentes graus de cura. Também foi possível verificar que, mais uma vez, o aumento do tempo de vulcanização leva a um aumento da temperatura atingida no interior do bloco.

O uso de dois termopares permitiu constatar que para diferentes zonas do bloco são atingidas diferentes temperaturas e, como seria de esperar, o aumento da temperatura à superfície é mais rápido que no interior do bloco. Para além disso, foi possível verificar que as temperaturas máximas atingidas, nas duas zonas dos blocos, têm uma diferença de aproximadamente 10 °C.

4.2. Caracterização do Material

Para facilitar a visualização dos resultados, estes são apresentados nas tabelas ordenados tendo em conta o tempo de vulcanização (do menor para o maior tempo de vulcanização) e não de acordo com a ordem de atribuição da designação dos blocos. Os resultados serão apresentados seguindo esta lógica para os restantes capítulos.

A caracterização do material vulcanizado com diferentes tempos de vulcanização foi realizada tendo por base as técnicas apresentadas no Capítulo 3.3., com o objetivo de avaliar o impacto do grau de vulcanização nas propriedades dos materiais e perceber se alguma dessas técnicas poderá ser usada, posteriormente, para a avaliação ou determinação do grau de vulcanização de um material C/R.

4.2.1. Densidade

A densidade dos blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2 foi determinada usando o método descrito no Capítulo 3.3.1. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores da densidade média, em kg.m^{-3} , para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
Densidade (kg.m^{-3})	748	686	656	651	682	636	650

Tendo em conta os resultados obtidos, é possível verificar que a vulcanização do material leva a uma diminuição da sua densidade, uma vez que o maior valor de densidade registado é referente ao AC#1-7_v2, o qual não sofreu vulcanização. No entanto, a densidade não diminui linearmente com a diminuição do tempo de vulcanização, o que indica que esta técnica não é adequada para a avaliação do grau de cura do material.

4.2.2. Dureza

A dureza foi determinada para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2, tendo por base o método descrito no Capítulo 3.3.2. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores da dureza média, em unidades *Shore A*, para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
Dureza (Shore A)	-	-	46	54	55	57	55

Analisando os valores obtidos, verifica-se que não foi possível fazer determinações para dois blocos, uma vez que os valores não estabilizavam durante a leitura no durómetro. Também é possível verificar que não há uma relação direta entre os tempos de vulcanização e a dureza, pelo que esta técnica não é indicada para a avaliação do grau de cura.

4.2.3. Compressibilidade e Recuperação

A compressibilidade e recuperação dos blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2 foi determinada tendo por base o procedimento descrito no Capítulo 3.3.3. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores da compressibilidade e recuperação médios, em %, para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
Compressibilidade (%)	87,0	84,3	80,5	55,4	47,6	48,6	46,8
Recuperação (%)	1,5	8,0	10,5	83,0	83,2	84,9	85,1

Tendo por base os resultados obtidos, é possível verificar que o aumento do tempo de vulcanização do material leva a uma diminuição da sua compressibilidade e a um aumento da recuperação. Isto justifica-se pelo facto de um material mal vulcanizado não se encontrar num estado altamente elástico, e ao sofrer uma compressão fica deformado e não tem a capacidade para voltar à forma original. Um material mais vulcanizado, vai-se tornando mais elástico e já não consegue ser tão comprimido, pelo

que após sofrer uma compressão consegue recuperar, voltando praticamente à sua forma original.

A compressibilidade e recuperação é uma técnica que poderá ser usada como indicativa ou comparativa na avaliação do grau de cura de um material.

4.2.4. Tensão de Rutura e Alongamento

A tensão de rutura e alongamento foram determinadas para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2, tendo por base o procedimento descrito no Capítulo 3.3.4. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores da força aplicada quando o provete entra em rutura, em N, tensão de rutura, em N.mm^{-2} , e alongamento, em %, para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
F_R (N)	6	10	9	20	29	23	32
T_R (N.mm^{-2})	0,2	0,5	0,4	0,9	1,4	1,1	1,5
L (%)	46,7	100,0	120,3	236,0	109,3	97,3	97,0

Analisando os valores obtidos, verifica-se que não há uma relação direta entre os tempos de vulcanização e a tensão de rutura, verificando-se o mesmo para o alongamento. O esperado seria um aumento da tensão de rutura com o aumento do tempo de vulcanização, pois a elasticidade aumenta com o grau de cura. No entanto, isto não se verificou, pelo que esta técnica não é indicada para a avaliação do grau de cura. O alongamento não é um parâmetro que varia linearmente com a elasticidade.

4.3. Análise Térmica

A análise térmica é importante para perceber o comportamento de um determinado material em função da variação da temperatura.

A vulcanização de um material é um processo em que ocorre a formação de ligações cruzadas, associada à libertação de energia e, portanto, trata-se de um processo exotérmico. O objetivo da utilização da análise térmica é detetar e quantificar essa energia libertada, através de um ensaio com uma isotérmica a 160 °C, de forma a replicar as condições de vulcanização do material. O esperado será verificar diferentes valores de energia libertada para diferentes graus de cura do material.

Para a deteção e quantificação da energia libertada utiliza-se um DSC, que permite medir a diferença de energia que é necessária fornecer à amostra e à referência para manter as suas temperaturas iguais, em função do tempo ou temperatura.⁴⁵ Para tal recorreu-se ao equipamento STA, apresentado no Capítulo 3.2.

O estudo de calorimetria apenas foi realizado para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#v1-4. O método e os parâmetros usados encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 – Parâmetros definidos para o estudo de calorimetria, no STA

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Velocidade (°C/min)	Tempo de patamar (min)	Fluxo de gás N ₂ (ml/min)
1º Passo	30	160	20	-	200
2º Passo	160	160	-	40	200
3º Passo	160	30	200	-	200

O tratamento dos dados foi realizado com recurso ao programa *Standard Analysis*, de acordo com a norma ASTM E793 e a instrução de trabalho interna da empresa.⁵² os gráficos obtidos para os 4 blocos encontram-se nas Figuras 53, 54, 55 e 56.

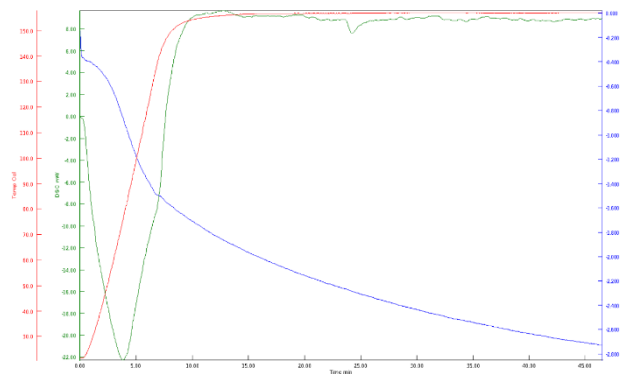


Figura 53 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v2.

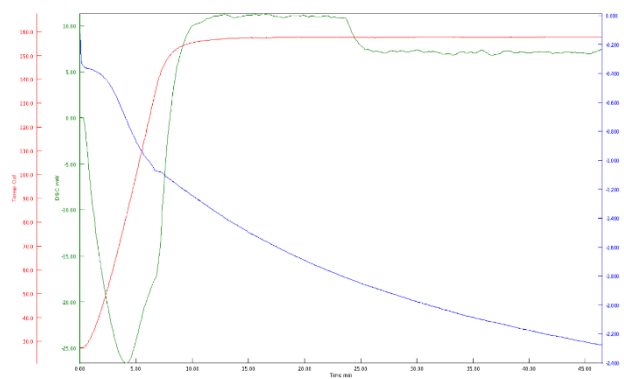


Figura 54 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v1.2.

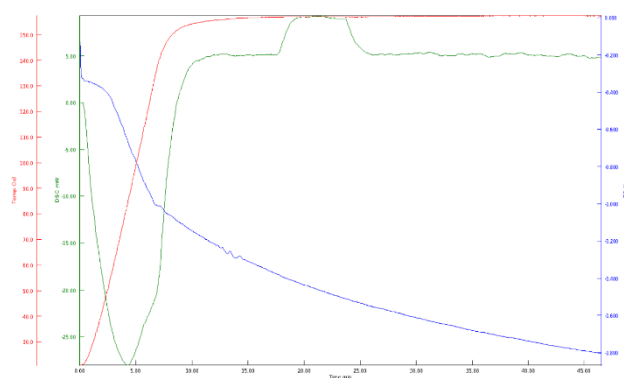


Figura 55 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v1.3.

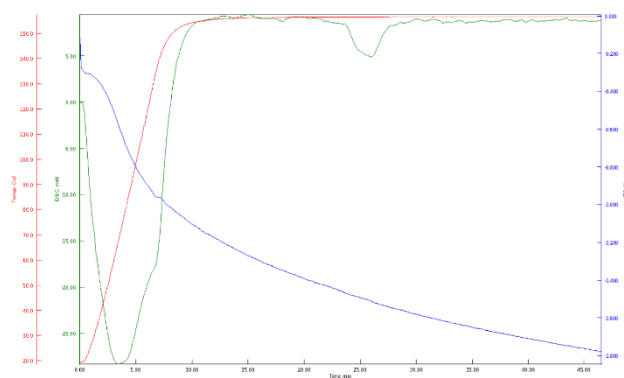


Figura 56 – Gráfico de calorimetria obtido para o AC#1-7_v1.4.

Analisando os gráficos obtidos verifica-se que não é possível detetar essa libertação de energia, uma vez que o esperado é o aparecimento de um pico associado à libertação de energia e o mesmo não acontece. Uma justificação para o equipamento não detetar essa libertação de energia é o facto de não ter sensibilidade suficiente para detetar estas variações de energia.⁴⁶ Desta forma, a técnica foi descartada para avaliação da vulcanização.

4.4. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica é importante para avaliar as propriedades viscoelásticas de um material, como já foi referido no Capítulo 3.4. Foram estudados dois modos de deformação: compressão e corte (*shear*) para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

4.4.1. DMTA com Modo de Deformação à Compressão

Inicialmente começou por se estudar o material com o modo de deformação à compressão e o método adotado foi o que está descrito no Capítulo 3.4. Os resultados obtidos foram divididos em três tipos de gráficos de acordo com os parâmetros retirados da análise e são apresentados nas Figuras 57, 58 e 59.

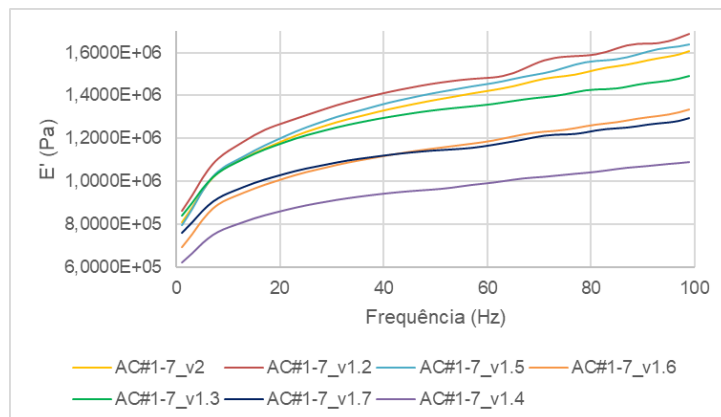


Figura 57 – Gráfico da variação do módulo elástico com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

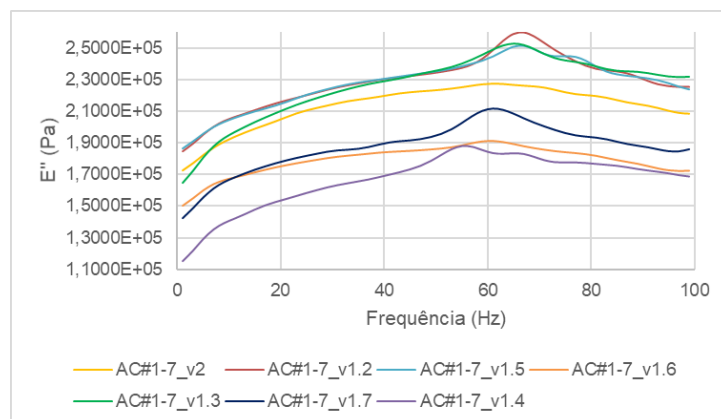


Figura 58 – Gráfico da variação do módulo viscoso com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

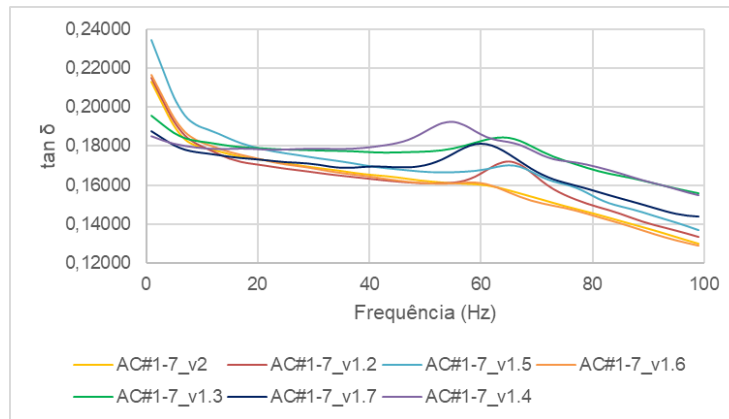


Figura 59 – Gráfico da variação da tangente delta com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

Tendo por base os resultados obtidos, verifica-se que o módulo elástico aumenta com a frequência. De uma forma geral, o aumento do grau de cura, leva a uma diminuição dos valores de E' .

O módulo viscoso tende a aumentar com a frequência até um valor máximo, e depois dá-se uma diminuição. Os diferentes graus de cura não aparentam ter uma influência linear na variação de E'' .

A $\tan \delta$ tende a diminuir com a frequência, e por volta dos 60 Hz dá-se o aparecimento de um pico. Verifica-se que a $\tan \delta$ é mais influenciada pelo módulo viscoso. As suas variações não são propriamente dependentes do grau de cura do material.

A partir dos resultados obtidos, pode afirmar-se que este ensaio não é o mais indicado para avaliar e determinar a vulcanização de um material, uma vez que não foi possível encontrar uma relação direta entre o varrimento de frequências e os módulos e a tangente delta. Desta forma, surge a necessidade de introduzir alterações no método, passando a solução pela replicação do processo de vulcanização.

Para o novo método de ensaio, definiu-se uma isotérmica a 160 °C (temperatura típica de vulcanização na fábrica), uma frequência de 1,5 Hz (valor de frequência próximo do usado para um ensaio no reómetro; frequência baixa para facilitar o uso do equipamento) e um *strain* de 0,1%. Os parâmetros foram registados em função do tempo, para uma duração de ensaio de aproximadamente 30 minutos. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 60, 61 e 62.

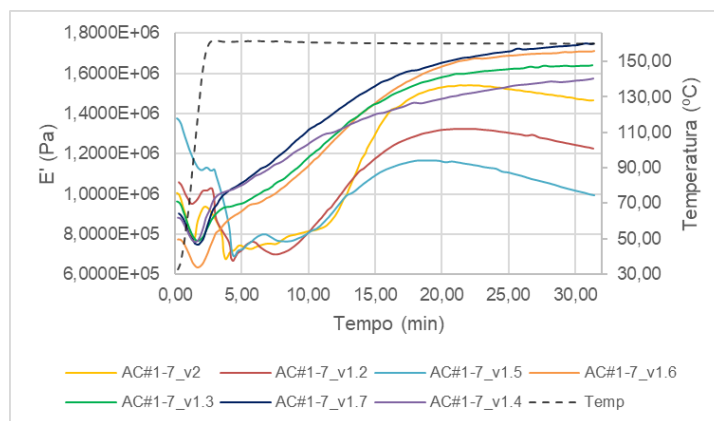


Figura 60 – Gráfico da variação do módulo elástico ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

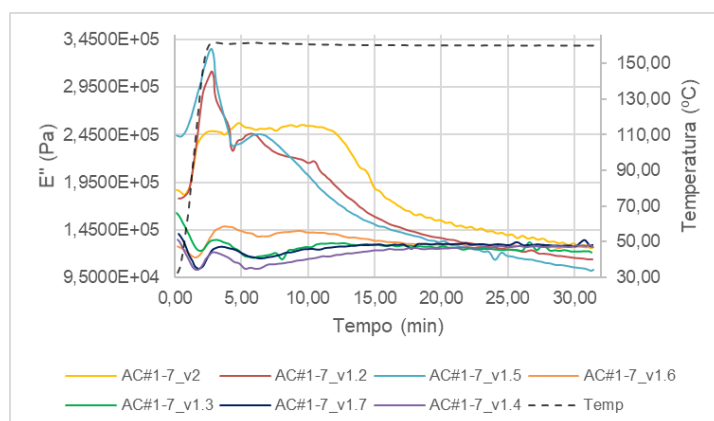


Figura 61 – Gráfico da variação do módulo viscoso ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

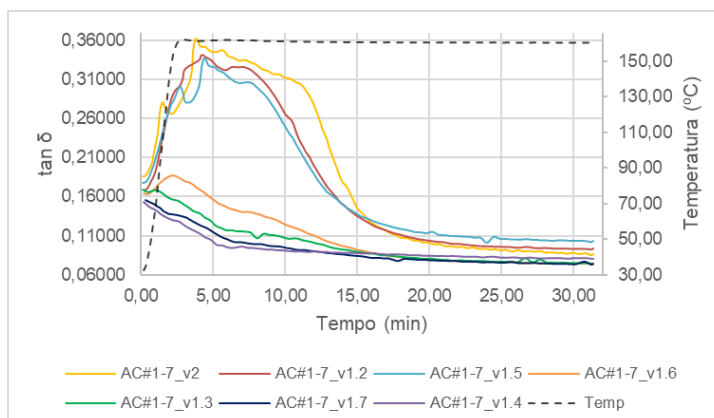


Figura 62 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

Para os blocos que apresentam um menor tempo de cura (AC#1-7_v2, AC#1-7_v1.2 e AC#1-7_v1.5), a variação do módulo elástico sob o efeito da temperatura é muito parecida com a variação do torque no ensaio do reómetro, indicando que o material está a ser vulcanizado. Os blocos com maiores graus de cura apresentam valores de E' superiores e menores variações ao longo do tempo.

Para o módulo viscoso, verifica-se que os blocos com menores graus de cura apresentam maiores valores de E'' quando comparados com graus de cura superiores. O módulo viscoso, para menores graus de cura, começa por aumentar e depois formar um patamar, seguido de uma descida até estabilizar. Para graus de cura superiores, existe uma ligeira variação inicial, mas acaba por estabilizar.

Analisando a tangente delta é possível perceber que para os blocos com menores tempos de vulcanização e consequentemente menores graus de cura, dá-se um aumento da $\tan \delta$ e a criação de um patamar, que é tanto maior quanto menor o grau de cura, seguida de uma descida até estabilizar. Este comportamento é também verificado para um ensaio reométrico. Para os blocos com maiores tempos de cura, dá-se uma diminuição da $\tan \delta$ e posterior estabilização, para valores finais de tangente delta muito próximos.

De uma forma geral, este método aparenta ser o mais adequado para a avaliação da vulcanização do material, pelo que a tangente delta revelou ser o parâmetro com maior relevância, uma vez que está associada ao comportamento elástico do material.

Pode-se concluir que ao avaliar um material com este método e no gráfico obtido surgir um patamar associado à tangente delta é indicativo que o material não está bem vulcanizado, sendo o patamar tanto maior quanto menos vulcanizado está o material.

4.4.2. DMTA com Modo de Deformação ao Corte

O modo de deformação ao corte é caracterizado pela aplicação de uma força paralela à superfície do material, em que dois provetes são colocados entre dois discos fixos e um eixo motor, que se movimenta paralelamente aos discos, como é visível na Figura 63.⁴⁸ Os parâmetros obtidos são o módulo de corte, que podem ser de armazenamento (G') ou de perda (G''), e a tangente delta ($\tan \delta$).⁴⁶



Figura 63 – Imagem do modo de deformação ao corte.

O método de ensaio é o mesmo que foi utilizado para o método com modo de deformação à compressão, no entanto, por cada ensaio são necessários 2 provetes, perfazendo um total de 6 provetes por bloco. Para além disso, o varrimento de frequências foi realizado até aos 150 Hz. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 64, 65 e 66.

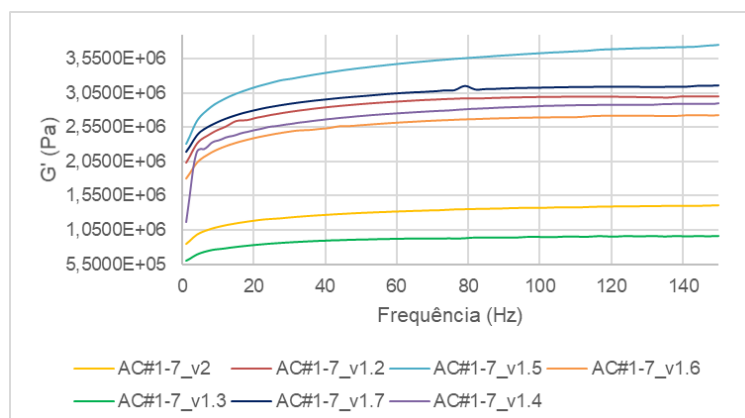


Figura 64 – Gráfico da variação do módulo de armazenamento com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

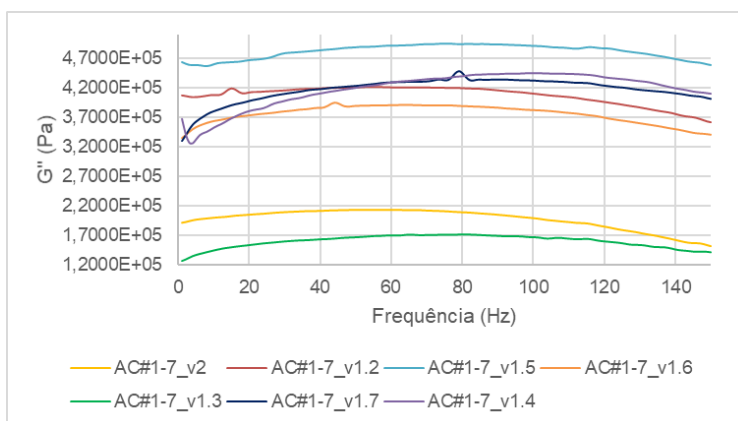


Figura 65 – Gráfico da variação do módulo de perda com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

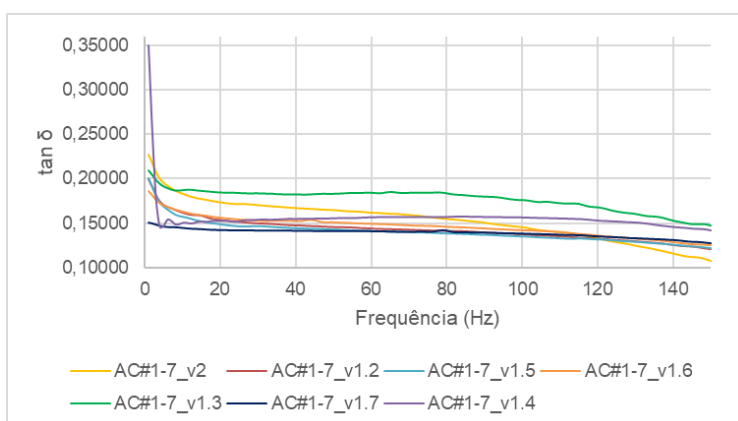


Figura 66 – Gráfico da variação da tangente delta com a frequência, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

Analisando os resultados obtidos é possível perceber que, mais uma vez, não é possível encontrar uma relação direta entre o varrimento de frequências, os módulos e a tangente delta. Para ambos os módulos, o varrimento de frequências não leva a variações significativas dos seus valores, e o comportamento da tangente delta é praticamente o mesmo para os diferentes blocos. Desta forma, aplicaram-se as mesmas alterações que no ensaio com modo de deformação à compressão, isto é, definiu-se uma isotérmica a 160 °C, uma frequência de 1,5 Hz e um *strain* de 0,1%.

Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 67, 68 e 69.

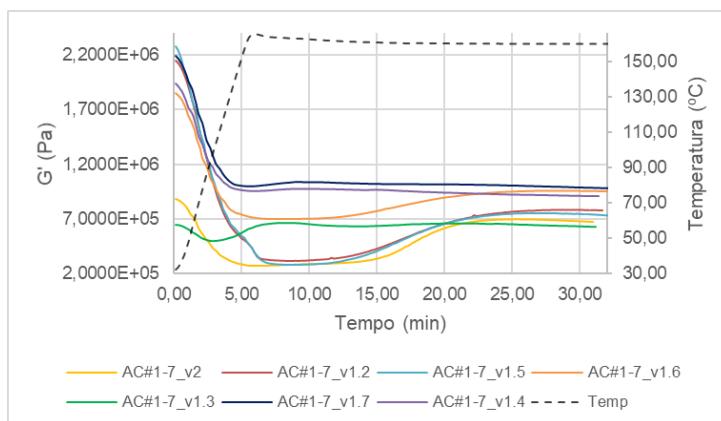


Figura 67 – Gráfico da variação do módulo de armazenamento ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

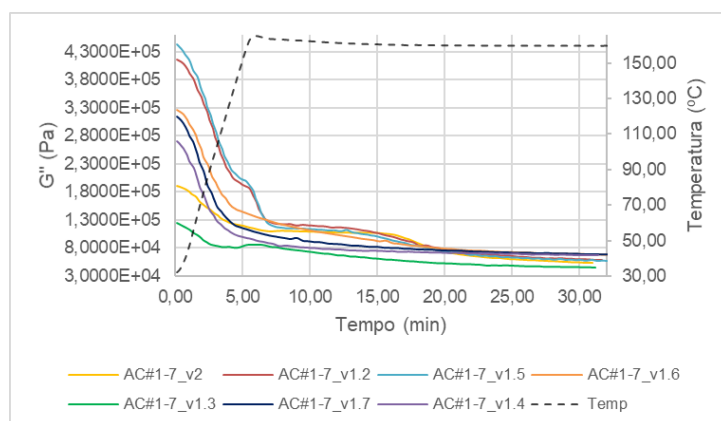


Figura 68 – Gráfico da variação do módulo de perda ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

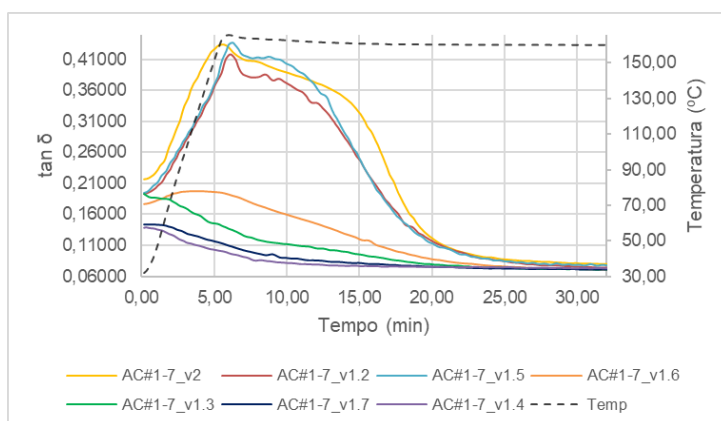


Figura 69 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para os blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2.

O módulo de armazenamento tende a diminuir ao longo do tempo, e o comportamento é muito parecido entre os blocos com diferentes graus de cura, pelo que não é possível avaliar quanto à vulcanização, uma vez que não foi possível encontrar uma relação direta entre o efeito da temperatura ao longo do tempo e G' .

Para o módulo de perda, verifica-se que para todos os blocos dá-se uma diminuição dos valores até estabilizarem de uma forma muito parecida, e mais uma vez, não é possível identificar alterações significativas no G'' que estejam diretamente ligadas com os diferentes graus de cura.

Analisando a tangente delta é possível perceber que para os blocos que apresentam menos tempo de vulcanização, dá-se um aumento da $\tan \delta$ e a criação de um patamar, seguida de uma descida até estabilizar. Este comportamento foi verificado para o ensaio à compressão, nas mesmas condições que o presente método, e para um ensaio reométrico. Para os blocos com maiores tempos de cura, dá-se uma ligeira diminuição da $\tan \delta$ e posterior estabilização.

Pode-se concluir que ao avaliar um material com este método é possível aferir quanto à sua vulcanização, tendo por base o parâmetro tangente delta. No entanto, o modo como é feita a colocação dos provetes no DMTA é mais complexa e pode introduzir mais erros no ensaio, pelo que este método foi descartado para a avaliação do grau de cura de um material.

4.4.3. Metodologia Desenvolvida

Como já foi referido anteriormente, o principal objetivo deste projeto era o desenvolvimento de uma metodologia, tendo por base uma técnica ou conjunto de técnicas, para a obtenção do grau de cura de um material de cortiça com borracha. A metodologia de trabalho desenvolvida abrange o uso do DMTA com modo de deformação à compressão com uma isotérmica a 160 °C, uma frequência de 1,5 Hz e um *strain* de 0,1%, para um período de tempo de 40 minutos. A metodologia desenvolvida é apresentada seguidamente.

Avaliação da Cura de um Material de Cortiça com Borracha

Âmbito: Materiais C/R

Objetivo: O presente método tem por objetivo a determinação das propriedades dinâmicas de um determinado material quando este é sujeito a uma deformação sinusoidal, sendo possível avaliar a cura de um material C/R.

1. Documentos de Referência

IT-01280 / 1: DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)

IT-01335 / 1: Determinação das Propriedades Dinâmicas (DMTA IV)

ASTMD 4065 – Standard Practise for Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics

ASTMD 4092 – Standard Terminology Relating to Dynamic Mechanical Measurements on Plastics

ASTMD 5024 – Standard Test Method for Measuring the Dynamical Mechanical Properties of Plastics in Compression

2. Aparelhos e Utensílios

- Punção n.º9
- Martelo
- Paquímetro
- Celofane
- Pinça
- DMTA IV (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer)
- Computador com o software Orchestrator

3. Provetes

O ensaio é realizado em 3 provetes circulares (Figura 1). Os provetes devem ter um diâmetro de aproximadamente 9 mm e uma espessura adequada ao tipo de geometria em estudo – compressão cilíndrica (Figura 2), entre 1-5 mm. Os provetes devem ser homogéneos, com superfícies lisas e sem impurezas.



Figura 1 – Provetes circulares para o ensaio em DMTA

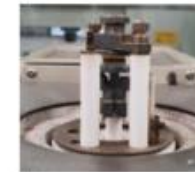


Figura 2 – Geometria – Compressão cilíndrica.

4. Procedimento

- 4.1. Cortar os provetes com o auxílio da punção n.º 9 e o martelo.
- 4.2. Ligar o computador e abrir o programa Orchestrator (Figura 3).



Figura 3 – Programa Orchestrator.

4.3. Ligar o DMTA IV no interruptor que se encontra na parte de trás da unidade de controlo (Figura 4).

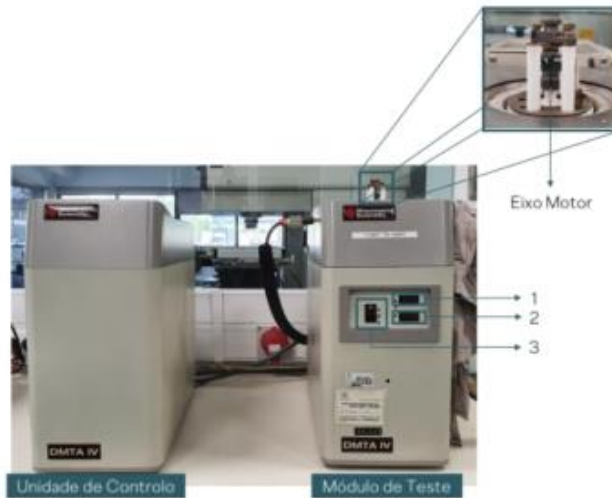


Figura 4 – DMTA IV. 1 – Botão que controla o movimento ascendente do eixo motor; 2 – Botão que controla o movimento descendente do eixo motor; 3 – Botão que controla o movimento (abrir/fechar) da tampa do forno.

4.4. Selecionar o Control Panel  e as seguintes opções (Figura 5):

- Temperatura 25°C
- Ativar o Environmental Controller
- Ativar o Motor Power



Figura 5 – Opções para o Control Panel

4.5. Selecionar o Set Gap  e as seguintes opções (Figura 6):

- Selecionar Zero Fixture
- Após o Zero ser feito, deverá aparecer no Commanded Gap Position: 0.0 [mm]



Figura 6 – Opções para o Set Gap

4.6. Selecionar o Edit/Start Test  e as seguintes opções (Figura 7):

- No title escrever o nome da amostra e o número do provete
- Selecionar Save As guardar na pasta associada ao DMTA
- Selecionar o tipo de geometria em Geometry: [Tens Cyl] – Cylindrical Temperature Ramp Test
- Selecionar o tipo de teste em Test Setup: [D TempRamp] – Dynamic Temperature Ramp Test]

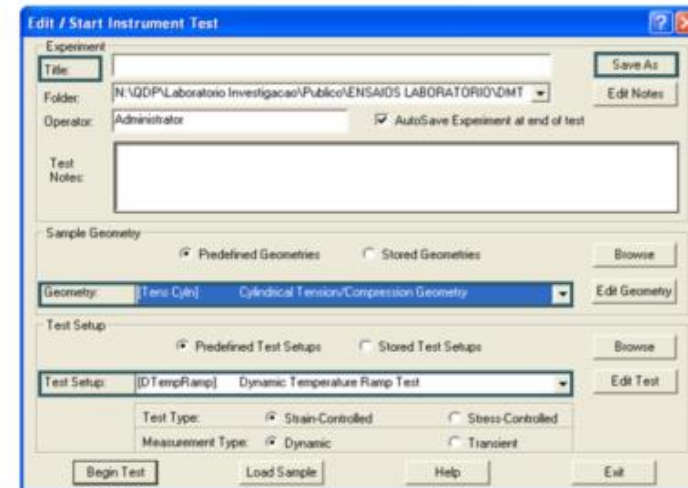


Figura 7 – Opções para o Edit/Start Instrument Test

- Selecionar **Edit Geometry** e colocar as medidas do provete (medir com o auxílio do paquímetro): **Length**, mm – espessura e **Diameter**, mm – diâmetro (Figura 8)
- Selecionar **Edit Teste** colocar (Figura 8):
 - **Frequency**= 1.5 [Hz]
 - **Initial Temp.**= 32.0 [°C]
 - **Final Temp.**= 160.0; 160.0 [°C]
 - **Ramp Temp.**= 100.0 [°C/min]
 - **Soak Time After Ramp**= 0; 40:00 [min]
 - **Timer Per Measure**= 1; 1 [s]
 - **Strain**= 0.1; 0.1 [%]

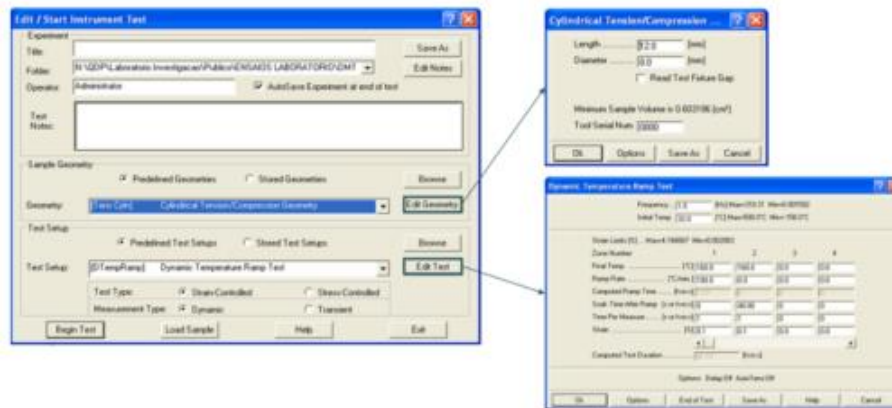


Figura 8 – Opções para o Edit Geometry e Edit Test.

- Selecionar **Options** e ativar (Figura 9):
 - **Delay Before Test**
 - **Automatically start test when on Temperature**

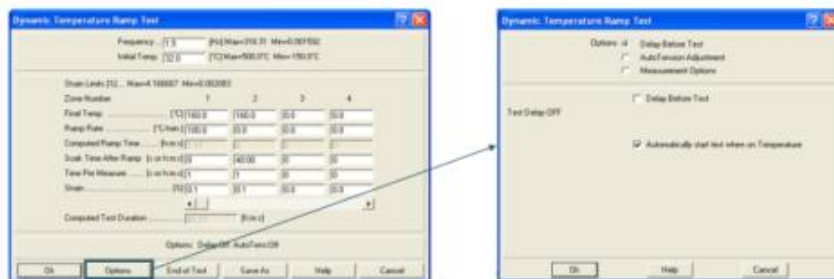


Figura 9 – Opções para o Edit Test – Options.

- Selecionar **End of Test** e ativar (Figura 10):
 - **Set End of Test Temp** – YES
 - **Set End of Test Temp** to: 25.0 [°C]
 - **Turn OFF Motor** – YES

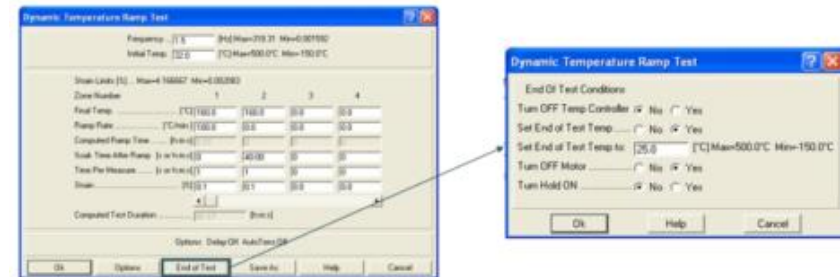


Figura 10 – Opções para o Edit Test – End of Test.

4.7. Antes de colocar o provete é necessário:

- Desoer o eixo motor para criar um espaço entre os dois discos (maior que a largura do provete)
- Selecionar **Load Sample**. Irá abrir uma janela na qual deve selecionar a opção **continue**, e de seguida deverá aparecer a janela **Load Sample** (Figura 11)

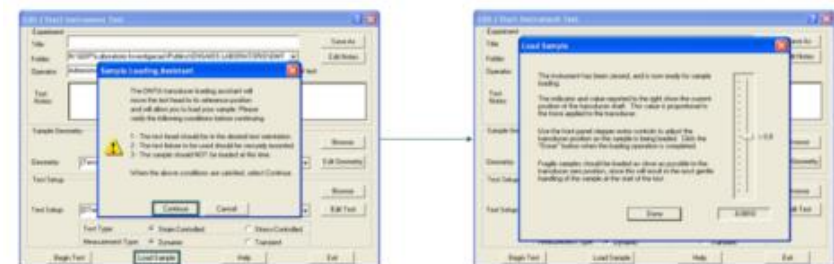


Figura 11 – Opções para o Load Sample.

4.8. Introduzir o provete.

4.9. Subir o eixo motor, de forma a criar contacto entre a superfície do provete e o disco superior, até se atingir um valor de 0,088 (Figura 12). Quando o valor for atingido seleccionar o botão Done.

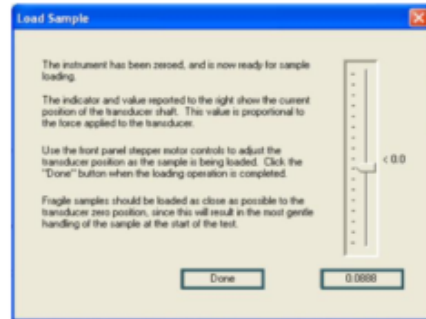


Figura 12 – Opções para o Load Sample

4.10. Com o auxílio dos botões de movimento do eixo motor, ajustar o valor do Gap de forma a criar um aperto de 0,05 (Exemplo: se o provete apresentar uma largura de 3,66 mm, o Gap deverá ser $3,66 - 0,05 = 3,61$) (Figura 13).

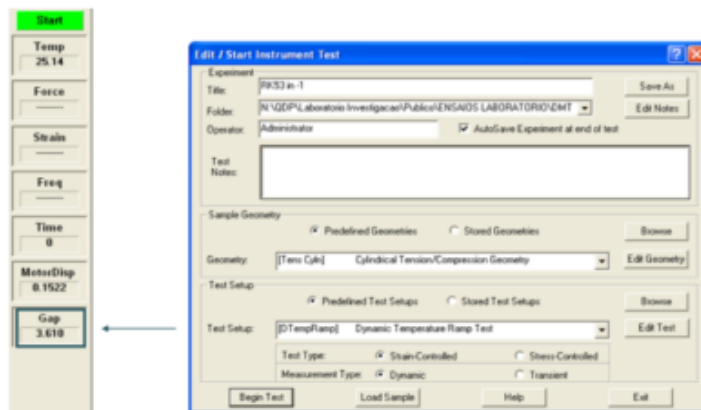


Figura 13 – Ajuste do Gap.

4.11. Fechar a tampa do forno.

4.12. Seleccionar *Begin Test* e deverão aparecer os eixos relativos ao gráfico.

4.13. Para configurar os eixos fazer um duplo clique por cima do gráfico, irá aparecer a janela *Plot Layout*:

- No separador *Layout* poderá acrescentar/alterar/retirar os eixos (Figura 14). Para isso deverá começar por seleccionar o eixo pretendido (Y Left Axis, X Axis, ...) e com duplo clique escolher a propriedade pretendida. A configuração a usar é a seguinte:
 - No eixo Y Left deverá ter E' e E''
 - No eixo Y Right deverá ter $\tan_delta$
 - No eixo Y2 Right deverá ter $Temp$
 - No eixo X deverá ter $time$

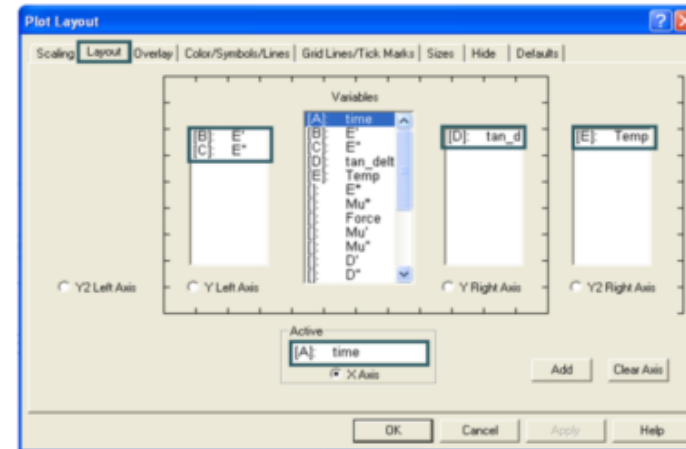


Figura 14 – Opções para o separador Layout.

- No separador *Scaling* poderá ajustar a escala dos eixos (Figura 15). Para isso deverá começar por seleccionar o eixo pretendido (Y Left Axis, X Axis, ...) e de seguida escolher o tipo de escala. A configuração a usar é a seguinte:
 - No eixo Y Left deverá ter *Log Axis* e *AutoScale*
 - No eixo Y Right deverá ter *Linear Axis* e *AutoScale*
 - No eixo Y2 Right deverá ter *Linear Axis* e *AutoScale*
 - No eixo X deverá ter *Linear Axis* e *AutoScale*

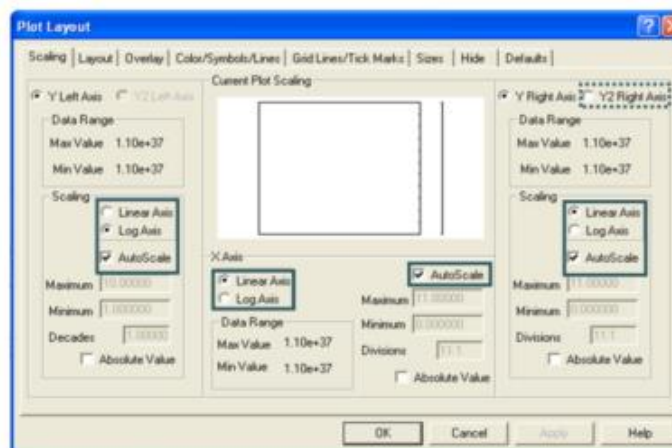


Figura 15 – Opções para o separador Scaling.

4.14. Quando o ensaio terminar deverá fazer *PrintScreen* colocar no *Excel* Deverá, também, copiar os dados e os parâmetros definidos para o ensaio, selecionando  e *View* (*Test Setup*), respetivamente.

4.15. Abrir a tampa do forno e retirar o provete.

4.16. Repetir o procedimento a partir do ponto 4.6. para os 2 provetes restantes.

4.17. No final, deverá fechar o programa e desligar o *DMT* Ao interruptor que se encontra na parte de trás da unidade de controlo (Figura 3).

4.5. Imersão em Fluidos

A imersão em fluidos permite avaliar a resistência de certos materiais a fluidos. Para isso são realizados diferentes ensaios, com o objetivo de determinar a variação de diferentes características do material após a imersão, nomeadamente, a variação de volume e a variação de espessura.⁵³ Estas características são bastante importantes e fazem também parte das especificações dos materiais produzidos na empresa.

Quando um material de borracha é imerso num determinado fluido, este pode não sofrer qualquer tipo de alteração, pode sofrer alterações de volume – inchamento – ou então pode ser destruído, sendo o tipo de resposta dependente da interação entre a borracha e o fluido.³⁰ Desta forma, este ensaio vai ser utilizado para avaliar o tipo de comportamento que amostras dos blocos produzidos com diferentes graus de cura têm ao ser imersos em diferentes fluidos, e verificar se há alguma relação entre o grau de cura e a variação de volume e espessura.

Vão ser estudados 3 tipos de fluidos – *Fuel A*, *IRM 901* e *IRM 903* – em diferentes condições, durante 24 horas, e determinadas as variações de volume e espessura após imersão, de acordo com a norma ASTM D471.⁵³ Para cada material são retirados 3 provetes retangulares sem dimensões específicas, que são colocados dentro de um tubo de ensaio, separados por uma rede. O fluido é colocado num tubo de ensaio até cobrir os 3 provetes, sendo, de seguida, o tubo de ensaio tapado com uma rolha de cortiça, como está ilustrado na Figura 70.

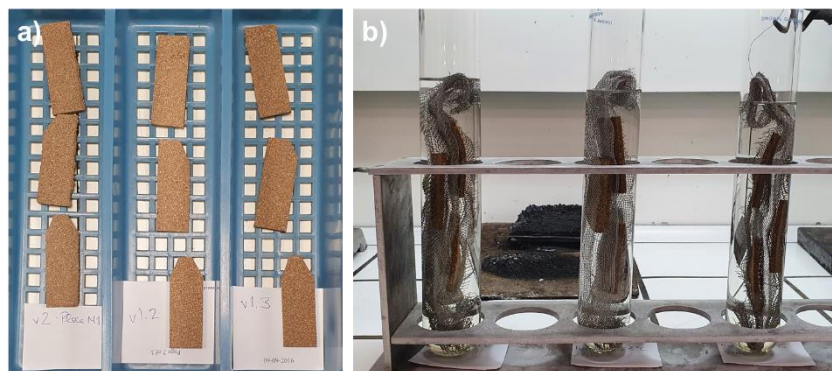


Figura 70 – a) Imagem dos provetes; b) Imagem da imersão dos provetes em fluidos.

Para a determinação da variação de volume, o ensaio consiste numa pesagem inicial do provete na água antes da imersão em fluido (V_i), em g, numa balança de *Jolly* da marca *KERN* (Figura 71). Após a imersão em fluido é feita a pesagem do provete na água (V_f), em g. A variação de volume ($V.V.$) é dada pela Equação 9.



Figura 71 – Imagem da balança de *Jolly*.

$$V.V.(\%) = \frac{V_f - V_i}{V_i} \times 100 \quad (9)$$

Para a determinação da variação de espessura, o ensaio consiste numa medição inicial da espessura média em 5 pontos diferentes do provete (E_i), em mm, com o auxílio do comparador de espessuras. Após a imersão em fluido é feita a medição de espessura média em 5 pontos diferentes do provete (E_f), em mm. A variação de espessura ($V.E.$) é dada pela Equação 10.

$$V.E.(\%) = \frac{E_f - E_i}{E_i} \times 100 \quad (10)$$

Para além destes fluidos, foi também estudada a imersão em Tolueno, pois de acordo com estudos realizados por Diana Zaimova, Emin Bayraktar e Nikolay Dishovsky,⁵⁴ é possível, através deste método, relacionar a massa molecular da borracha com o grau de cura do material bem assim como calcular a densidade de reticulação.

4.5.1. Imersão em *Fuel A*

O ensaio de imersão em *Fuel A* foi realizado à temperatura ambiente, durante 24 horas, com os tubos de ensaio colocados numa *hotte*. Os resultados obtidos para a variação de volume e espessura após imersão dos provetes dos blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2, encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores da variação de volume e espessura, em %, após imersão em *Fuel A*, para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
V.V. (%)	-	-	15,7	11,2	17,6	10,9	14,3
V.E. (%)	-	-	6,5	3,9	9,4	4,1	7,6

Não foi possível obter valores para AC#1-7_v2 e AC#1-7_v1.2, pois os provetes ficaram destruídos após imersão em *Fuel A*. Para os restantes blocos, verificou-se que os provetes sofreram inchamento. Verificou-se ainda que com o aumento do tempo de vulcanização, tanto as variações de volume como as variações de espessura não são lineares e, portanto, não permitem estabelecer uma relação direta entre os graus de cura e o inchamento do material.

4.5.2. Imersão em *IRM 901*

O ensaio de imersão em *IRM 901* foi realizado a uma temperatura de 100 °C, durante 24 horas, com os tubos de ensaio foram colocados na estufa. Os resultados obtidos para a variação de volume e espessura após imersão dos provetes dos blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2, encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25 – Valores da variação de volume e espessura, em %, após imersão em *IRM 901*, para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
V.V. (%)	-	31,7	23,2	33,2	24,6	30,2	15,5
V.E. (%)	-	14,4	8,5	10,5	10,6	11,7	8,2

Não foi possível obter valores para AC#1-7_v2, pois os provetes ficaram destruídos após imersão em *IRM 901*. Para os restantes blocos, os provetes sofreram inchamento. Verificou-se que com o aumento do tempo de vulcanização, tanto as variações de volume como as variações de espessura não são lineares, como aconteceu para a imersão em *Fuel A*. Desta forma, não foi possível estabelecer uma relação direta entre os graus de cura e o inchamento do material.

4.5.3. Imersão em *IRM 903*

O ensaio de imersão em *IRM 903* foi realizado nas mesmas condições que em *IRM 901*. Os resultados obtidos para a variação de volume e espessura após imersão dos provetes dos blocos AC#1-7_v1.2 a AC#1-7_v2, encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Valores da variação de volume e espessura, em %, após imersão em *IRM 903*, para o material em estudo

	AC#1-7_v2	AC#1-7_v1.2	AC#1-7_v1.5	AC#1-7_v1.6	AC#1-7_v1.3	AC#1-7_v1.7	AC#1-7_v1.4
V.V. (%)	-	-	94,6	71,3	62,9	54,4	47,2
V.E. (%)	-	-	-	23,3	24,2	19,5	22,3

Não foi possível obter valores para AC#1-7_v2 e AC#1-7_v1.2, pois os provetes ficaram destruídos após imersão em *IRM 903*. A variação de espessura não foi determinada para AC#1-7_v1.5, pois ao medir a espessura o comparador de espessuras atravessava o material. Para os restantes blocos, verificou-se que os provetes sofreram inchamento e uma diminuição linear da variação de volume com o aumento do grau de cura do material.

A determinação da variação de volume após imersão em *IRM 903* é uma técnica que poderá ser usada para avaliar a vulcanização do material, uma vez que permite estabelecer uma relação direta entre os graus de cura e o inchamento do material. No entanto, podem existir variações na V.V. que podem não estar apenas associadas à vulcanização, mas também à sua própria composição. Desta forma, a técnica será usada em conjunto com o ensaio no DMTA com modo de deformação à compressão com isotérmica a 160 °C, e funcionará com uma técnica comparativa para a avaliação do grau de cura de um material.

4.5.4. Imersão em Tolueno

O ensaio de imersão em Tolueno foi realizado nas mesmas condições que em *IRM 901* e *IRM 903*, de acordo com uma instrução de trabalho interna da empresa, para um período de 3 dias, no qual se deve fazer medições duas vezes por dia.

Com esta técnica não foi possível realizar as medições necessárias para a determinação da variação de volume e espessura nem para a densidade de reticulação, pelo facto de o tolueno ser volátil e não permitir a estabilização dos valores nas medições. A outra razão foi o facto de os provetes acabarem por ficar destruídos, uma vez que o tolueno atuou como um solvente e dissolveu a borracha (SBR).

Conclui-se que o tolueno não é o fluido mais indicado para a realização do estudo em questão, pelo que a técnica foi descartada.

5. Estudo da Vulcanização em Materiais Produzidos Industrialmente

O estudo da vulcanização, até ao momento, foi realizado para materiais de cortiça com borracha produzidos laboratorialmente. Neste capítulo vai ser abordado o estudo para materiais produzidos industrialmente C/R.

Para os 5 materiais produzidos industrialmente escolhidos para o estudo, não vão ser mencionados nomes nem formulações, pelo que vão ser referidos de forma codificada como MI-x (em que x representa o número (1 a 5) atribuído ao material).

Este estudo vai consistir no uso da técnica DMTA com modo de deformação à compressão com isotérmica a 160 °C, tendo por base a metodologia desenvolvida no Capítulo 4.4. A imersão em fluido *IRM 903*, tendo por base o método descrito no Capítulo 4.5., vai ser usada apenas no MI-1, uma vez que não houve tempo suficiente para usar nos restantes. A partir destas técnicas obtém-se a tangente delta e a variação de volume após imersão, respetivamente, com o objetivo de avaliar o grau de cura dos diferentes materiais.

O presente capítulo encontra-se dividido de acordo com os diferentes materiais produzidos industrialmente.

5.1. MI-1

O material industrial n.º 1 apresenta na sua composição borracha de estireno butadieno e borracha de acrilonitrilo-butadieno, tendo sido analisadas amostras de diferentes origens.

Começou por se estudar o MI-1 aplicado na produção de juntas, as quais tinham sido marcadas como reclamações, devido à eflorescência de enxofre⁶ no material, visível pelo aparecimento de “pontos brilhantes”. Às juntas estudadas atribuiu-se a designação j.1 para a junta que apresentava parcialmente “pontos brilhantes” e j.2 para a junta que não apresentava eflorescência de enxofre. O estudo foi realizado com o

⁶ O fenómeno de eflorescência refere-se à formação de uma poeira ou filme/película na superfície do material, que apresenta na sua constituição compostos cristalizados, neste caso enxofre, que migram do interior para o exterior. Este fenómeno não afeta a funcionalidade do material.⁵⁵

intuito de perceber se as juntas poderiam não estar completamente vulcanizadas. Os resultados obtidos com o DMTA e imersão em fluido são apresentados nas Figura 72 e Tabela 27, respetivamente.

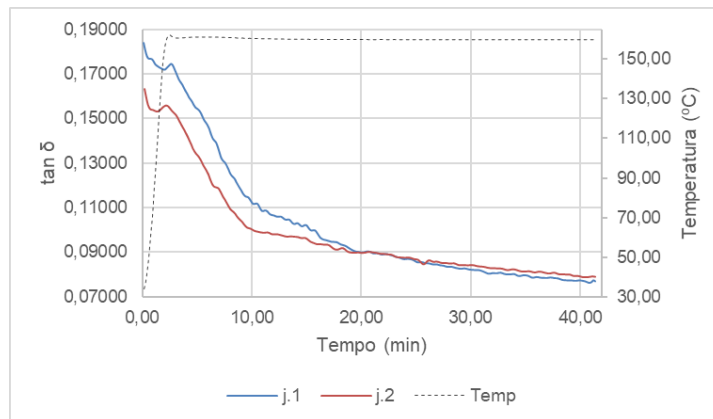


Figura 72 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para j.1 e j.2, do MI-1.

Tabela 27 – Valores da variação de volume, em %, após imersão em *IRM 903*, para j.1 e j.2, do MI-1

	j.1	j.2
V.V. (%)	38,1	19,8

Analisando os gráficos da Figura 72 verifica-se que para as duas juntas dá-se o aumento da tangente delta com a criação de um pequeno pico, e depois uma descida acentuada até estabilizar em valores de aproximadamente 0,08. O aumento da tangente delta, até cerca de 5 minutos de ensaio, é indicativo que o material estava a sofrer vulcanização e, portanto, as juntas encontravam-se mal vulcanizadas. Comparando as duas juntas constata-se que a **j.1** está menos vulcanizada que a **j.2**.

Isto comprova-se com os resultados obtidos para a variação de volume, após imersão em *IRM 903*, presentes na Tabela 27, onde é claro o aumento do volume, mais acentuado para a j.1, confirmando a má vulcanização das duas juntas.

Nas especificações do MI-1, definidas internamente pela empresa, é referido que a V.V., após imersão em *IRM 903*, tem de ser inferior a 15%, e o valor típico obtido é de 4%. Posto isto, é possível perceber que as juntas não estão dentro dos parâmetros definidos para este tipo de material.

As amostras testadas de seguida foram retiradas de uma folha de um bloco C/R proveniente de uma linha de produção da fábrica. O objetivo era perceber se poderiam existir zonas da folha associadas a diferentes graus de cura. Para tal retiraram-se provetes de quatro zonas distintas da folha: 2 zonas interiores às quais se atribuíram as designações **in.1** e **in.2**; 2 zonas exteriores às quais se atribuíram as designações **out.1** e **out.2**. Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 73 e Tabela 28.

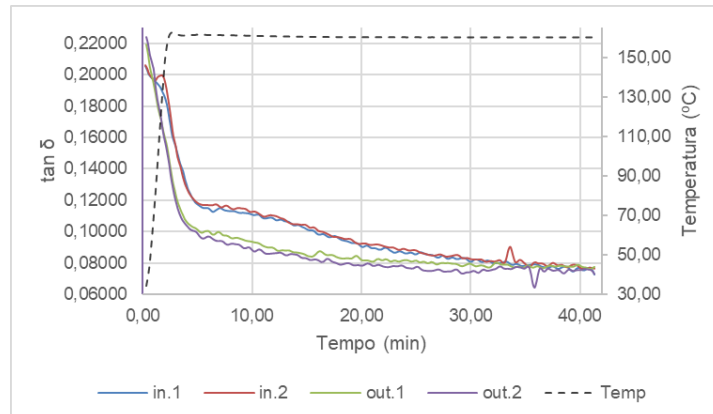


Figura 73 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in.1, in.2, out.1 e out.2, do MI-1.

Tabela 28 – Valores da variação de volume, em %, após imersão em *IRM 903*, para in.1, in.2, out.1 e out.2, do MI-1

	in.1	in.2	out.1	out.2
V.V. (%)	14,9	13,6	2,0	0,6

Analisando os resultados de DMTA (Figura 73) verifica-se que para as duas zonas exteriores dá-se uma diminuição acentuada da tangente delta e estabilização para valores de 0,08, do qual se pode afirmar que o material está bem vulcanizado. Para as duas zonas interiores verifica-se um ligeiro aumento da tangente delta para um curto intervalo de tempo, o que poderá indicar uma pequena vulcanização do material, e posterior diminuição dos valores de $\tan \delta$ e estabilização para valores de 0,08. Ao comparar as amostras constata-se que o exterior da folha apresenta um maior grau de cura que o interior.

Analisando os resultados obtidos para a variação de volume, após imersão em *IRM 903*, presentes na Tabela 28, verifica-se um aumento do volume para as amostras retiradas das duas zonas interiores, enquanto as amostras retiradas das zonas exteriores praticamente não aumentam de volume. Posto isto, pode-se comprovar que há um maior grau de cura no exterior da folha, como constatado anteriormente.

Por fim, pretendia-se estudar se haveria a possibilidade de existirem diferentes graus de cura em diferentes blocos que sofreram vulcanização ao mesmo tempo, dentro da mesma estufa. O processo de vulcanização na fábrica ocorre numa estufa, no interior da qual existe uma fila de carros, e em cada carro existem blocos empilhados. Foram selecionados dois blocos, empilhados no mesmo carro: um bloco do fundo do carro – **Bloco 1**; um bloco do centro do carro – **Bloco 2**. Para o mesmo bloco foram retiradas amostras de 3 zonas distintas: início do bloco – **i**; meio do bloco – **m**; fim do bloco – **f**. Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 74 e Tabela 29.

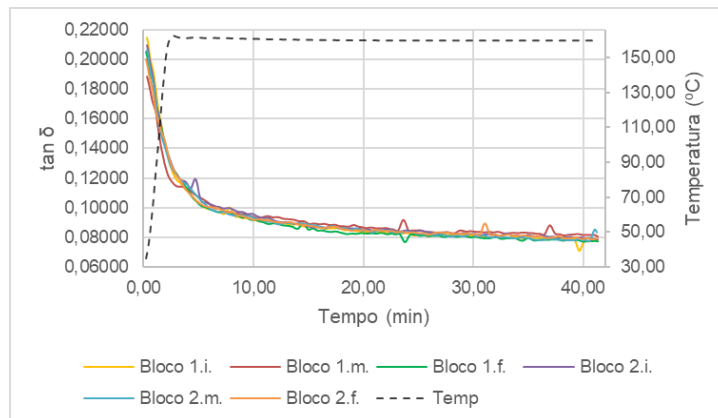


Figura 74 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para 1.i., 1.m., 1.f., 2.i., 2.m. e 2.f., do MI-1.

Tabela 29 – Valores da variação de volume, em %, após imersão em *IRM 903*, para 1.i., 1.m., 1.f., 2.i., 2.m. e 2.f., do MI-1

	1.i.	1.m.	1.f.	2.i.	2.m.	2.f.
V.V. (%)	1,1	3,4	3,0	0,6	1,6	2,1

Analisando os resultados de DMTA (Figura 74) verifica-se que para as diferentes zonas dos 2 blocos dá-se uma diminuição acentuada da tangente delta e estabilização para valores de 0,08, podendo afirmar-se que o material está bem vulcanizado, uma vez que não há uma formação de um patamar associado à vulcanização. Os blocos apresentam o mesmo grau de cura para as diferentes zonas testadas, pois há uma sobreposição dos valores para todas as amostras.

Analisando os resultados obtidos para a variação de volume, após imersão em *IRM 903*, presentes na Tabela 29, constata-se que praticamente não aumentam de volume, comprovando que o material está bem vulcanizado e homogéneo.

Os valores finais da tangente delta obtidos para as amostras de diferentes zonas dos 2 blocos são consistentes com os valores encontrados anteriormente, para as juntas

e folha retirada de um bloco C/R, pelo que se pode afirmar que a metodologia desenvolvida é válida para a avaliação da cura de um material.

5.2. MI-2

O material industrial n.º 2 apresenta na sua composição borracha de polibutadieno, borracha de epicloroidrina e borracha de policloropreno. O MI-2 é produzido sob a forma de cilindro, sendo as amostras retiradas de duas zonas distintas de uma folha: 1 zona interior à qual se atribuiu a designação **in**; 1 zona exterior à qual se atribuiu a designação **out**. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 75.

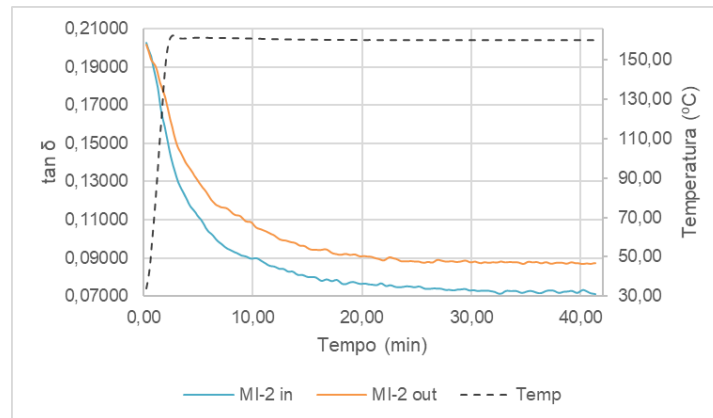


Figura 75 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-2.

Verifica-se que para as duas zonas da folha se dá uma diminuição acentuada da tangente delta e estabilização para valores entre 0,07 e 0,09, podendo afirmar-se que o material está bem vulcanizado, uma vez que não há uma formação de um patamar associado à vulcanização. É possível verificar que os valores finais de $\tan \delta$ não são coincidentes, o que pode estar relacionado com alguma variação do próprio material e não com o grau de cura.

5.3. MI-3

O material industrial n.º 3 é constituído por borracha de etileno acetato de vinilo. O MI-3 é produzido sob a forma de bloco, e tinha sido marcado como reclamação. As amostras vão ser retiradas de uma folha do bloco, da mesma forma que para o MI-2. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 76.

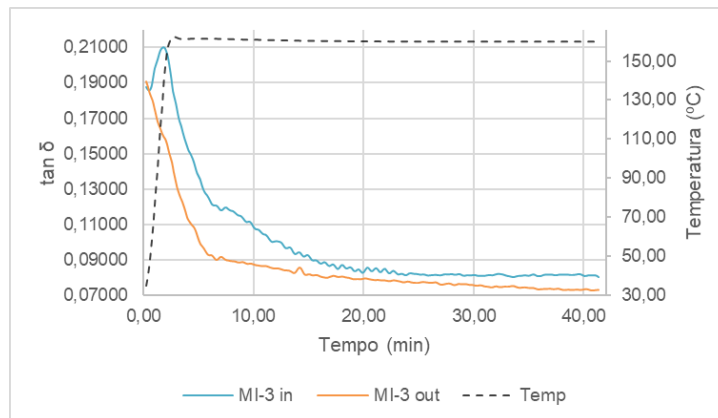


Figura 76 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-3.

Verifica-se que para a zona exterior se dá uma diminuição acentuada da tangente delta e estabilização para valores de aproximadamente 0,08, podendo afirmar-se que o material está bem vulcanizado. Para a zona interior verifica-se um aumento da tangente delta para um curto intervalo de tempo, o que poderá indicar uma pequena vulcanização do material, e posterior diminuição dos valores de $\tan \delta$ e estabilização para valores de aproximadamente 0,08. Ao comparar as amostras constata-se que o interior da folha apresenta um menor grau de cura que o exterior, não se tratando de uma diferença de grau de cura muito grande.

5.4. MI-4

O material industrial n.º 4 é constituído por borracha de estireno butadieno e borracha de acrilonitrilo-butadieno. O MI-4 é produzido sob a forma de bloco, sendo as amostras retiradas de uma folha do bloco, da mesma forma que para o MI-2. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 77.

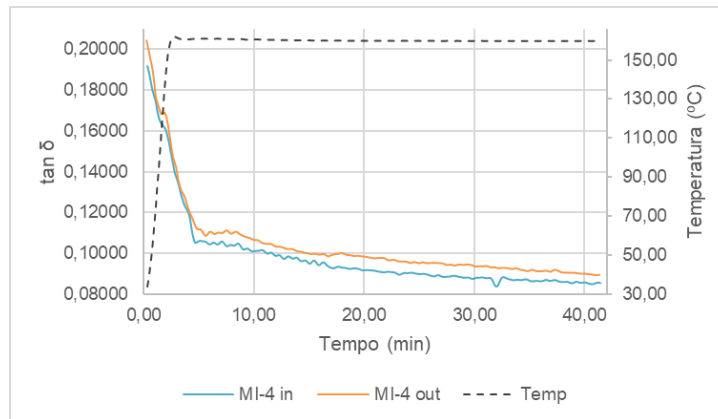


Figura 77 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-4.

Verifica-se que para a zona exterior e interior se dá uma diminuição acentuada da tangente delta e estabilização para valores de aproximadamente 0,09, podendo afirmar-se que o material está bem vulcanizado. Por volta dos 3 minutos de ensaio há uma pequena variação da $\tan \delta$ que pode estar relacionada com a oscilação do equipamento e não com o grau de cura, uma vez que se dá a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de vulcanização.

5.5. MI-5

O material industrial n.º 5 é constituído por borracha bromobutílica e borracha de epicloroidrina. O MI-5 é produzido sob a forma de cilindro, sendo as amostras retiradas de uma folha do cilindro, da mesma forma que para o MI-2. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 78.

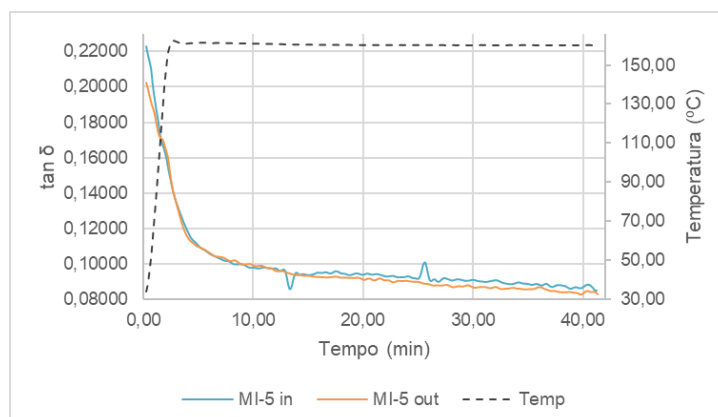


Figura 78 – Gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C, para in e out, do MI-5.

Verifica-se que para a zona exterior e interior se dá uma diminuição acentuada da tangente delta e estabilização para valores de aproximadamente 0,08. As duas zonas apresentam o mesmo grau de cura, pois há uma sobreposição dos valores, podendo afirmar-se que o material está bem vulcanizado e homogéneo.

6. Conclusão

O projeto de estágio tinha como principal objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção do grau de cura de um material de cortiça com borracha, tendo por base uma técnica ou conjunto de técnicas. De seguida, é apresentada uma súmula das conclusões retiradas da análise dos resultados feita ao longo do relatório, assim como sugestões de trabalhos futuros.

Inicialmente, foi realizado um estudo composicional com o intuito de perceber o impacto da variação da composição nas propriedades dos materiais produzidos, e ao mesmo tempo adquirir competências a nível dos equipamentos, desde o processo produtivo às técnicas de caracterização dos materiais, que foram importantes para posterior aplicação no estudo da vulcanização. Para tal, foram produzidos laboratorialmente 7 materiais (materiais teste), em que se fizeram modificações na sua formulação e usadas diversas técnicas que permitiam obter informação sobre diversas propriedades.

O estudo composicional permitiu perceber como as propriedades reométricas são afetadas pelas modificações nas formulações. De uma forma geral, a adição de óleo aromático leva a uma diminuição dos valores de torque mínimo e máximo, enquanto o aumento da quantidade de caulino e cortiça, aumentam $S'_{\min}$ e $S'_{\max}$. O tempo de pré-vulcanização e tempo ótimo de vulcanização aumentam com a adição de óleo aromático e aumento da quantidade de cortiça, mas o oposto acontece com o aumento da quantidade de caulino. A tangente delta aumenta com a adição de óleo aromático, e no caso do caulino e da cortiça, os valores apenas aumentam no início do ensaio.

Em termos das propriedades físicas e mecânicas, conclui-se que a densidade diminui com a adição de óleo aromático e aumento da quantidade de cortiça, embora menos significativamente, e aumenta com o aumento da quantidade de caulino. A dureza diminui com a adição de óleo aromático e aumenta com o aumento da quantidade de caulino e cortiça. A compressibilidade aumenta com a adição de óleo aromático, e o aumento da sua quantidade, com o aumento da quantidade de caulino e cortiça, faz diminuir a C . A recuperação diminui ligeiramente com a adição de óleo aromático, e o aumento da sua quantidade, com o aumento da quantidade de caulino e cortiça, faz aumentar a R . A tensão de rutura diminui com a adição de óleo aromático, e o alongamento aumenta. O aumento da quantidade de caulino adicionado faz aumentar a tensão de rutura, na presença de uma maior quantidade de óleo aromático,

e aumentar o alongamento. O aumento da quantidade de cortiça leva à diminuição da tensão de rutura e aumento do alongamento, na presença de uma menor quantidade de óleo aromático.

Em termos de propriedades dinâmicas, conclui-se que o módulo elástico aumenta e o módulo viscoso diminui com o aumento da quantidade de caulino e cortiça. A adição de plastificante e o aumento da quantidade de caulino e cortiça levam ao aumento da tangente delta.

Das propriedades estudadas, as que melhor permitem avaliar o impacto da variação da composição dos materiais foram as reológicas, densidade e dureza. A análise térmica permitiu comprovar a composição de cada umas das misturas, tendo por base a massa residual.

O estudo da vulcanização foi realizado com o objetivo de encontrar uma técnica ou conjunto de técnicas que permitisse avaliar o impacto que diferentes graus de cura ou vulcanização podem ter nas propriedades de um material, e posteriormente desenvolver a metodologia associada a essa técnica ou técnicas. Para tal, foram produzidos laboratorialmente blocos de um material com diferentes tempos de vulcanização e, consequentemente, diferentes graus de cura.

A caracterização do material permitiu perceber que a determinação da densidade, dureza, tensão de rutura e alongamento, não são as técnicas indicadas para a avaliação do grau de cura. A determinação da compressibilidade e recuperação poderá ser usada como uma técnica indicativa ou comparativa na avaliação do grau de cura de um material, uma vez que o aumento do tempo de vulcanização do material leva a uma diminuição da sua compressibilidade e a um aumento da recuperação.

A análise térmica foi realizada com o objetivo de detetar e quantificar a energia libertada resultante da formação de ligações cruzadas durante o processo de vulcanização. O esperado seria verificar diferentes valores de energia libertada para diferentes graus de cura do material, porém o mesmo não foi possível.

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada com dois modos de deformação. Os modos de deformação à compressão e ao corte realizados para um varrimento de frequências à temperatura, revelaram não ser os mais indicados para avaliar e determinar a vulcanização de um material, uma vez que não foi possível encontrar uma relação direta entre o varrimento de frequências e os módulos e a tangente delta. Porém, ao fixar a frequência e definir uma isotérmica a 160 °C permitiu perceber que o comportamento dos módulos elástico e viscoso, e a tangente delta são dependentes

dos graus de cura. A tangente delta revelou ser o parâmetro com maior relevância, uma vez que está associada ao comportamento elástico do material. Para além disso, conclui-se que o modo de deformação à compressão é o método mais adequado para a avaliação da vulcanização do material.

A imersão em fluidos permitiu determinar a variação de volume e espessura após a imersão e verificou-se que as amostras dos diferentes blocos aumentaram de volume e espessura em todos os fluidos estudados. A imersão em *IRM 903* revelou ser a técnica mais adequada para a avaliação da vulcanização do material, uma vez que permite estabelecer uma relação direta entre os graus de cura e o inchamento do material. Desta forma, a técnica será usada em conjunto com o ensaio no DMTA, funcionando como uma técnica comparativa.

Com o acompanhamento da vulcanização do material é possível perceber que diferentes tempos de vulcanização influenciam a temperatura atingida no interior do bloco, resultando em diferentes graus de cura. Para diferentes zonas do bloco são atingidas diferentes temperaturas, o que poderá consequentemente influenciar o grau de cura de um material. Isto é comprovado no estudo dos materiais produzidos industrialmente, em que amostras retiradas de uma zona no interior da folha apresentam menores graus de cura do que amostras retiradas do exterior.

Das diferentes técnicas estudadas, conclui-se que o DMTA com modo de deformação à compressão, com isotérmica a 160 °C, em conjunto com a imersão em fluido *IRM 903* para determinação da variação de volume, como técnica comparativa, permitem avaliar o grau de cura dos materiais.

A metodologia desenvolvida abrange a descrição da técnica do DMTA com modo de deformação à compressão, com isotérmica a 160 °C. Esta foi utilizada, posteriormente, para avaliar diferentes materiais produzidos industrialmente e permitiu a criação de um “bilhete de identidade” para o MI-1, ou seja, o comportamento típico de um material bem vulcanizado e o que se espera, em termos de resposta, quando aplicadas as técnicas. A aplicação em materiais produzidos industrialmente, permitiu a validação da metodologia, que passará a ser implementada na empresa.

De uma forma geral, quando o material está bem vulcanizado, o que se espera obter num gráfico da variação da tangente delta ao longo do tempo, com isotérmica a 160 °C é uma diminuição dos valores de $\tan \delta$ e posterior estabilização, associado a uma variação de volume, após imersão em *IRM 903*, praticamente nula. Quando o material está mal vulcanizado, espera obter-se uma subida dos valores de $\tan \delta$, com a criação de um patamar, que é tanto mais largo quanto menor é o grau de cura, e uma posterior

diminuição dos seus valores até estabilizar, e a verificação de uma variação de volume após imersão, sendo tanto maior quanto menor é o grau de cura.

Como perspetivas de trabalho futuro, considera-se importante uma melhoria da metodologia desenvolvida em termos de aplicação em diferentes materiais, pois a tipologia de material poderá influenciar os parâmetros analisados.

A metodologia desenvolvida deverá ser usada para estudar outros materiais, que apresentem na sua formulação outros tipos de borracha e aditivos, pois diferentes materiais têm comportamentos diferentes, permitindo a criação de “bilhetes de identidade” característicos de cada material produzido pela empresa. Para além disso, também se sugere realizar ensaios de imersão em *IRM 903* para determinação da variação de volume após imersão, funcionando como uma técnica comparativa, permitindo corroborar os resultados obtidos com o DMTA.

Adicionalmente, seria importante a escolha de um novo fluido para o ensaio de imersão em fluidos, de forma a permitir o cálculo da densidade de reticulação que está diretamente associada ao grau de vulcanização de um material, assim como relacionar a massa molecular da borracha com o grau de cura.

Em conclusão, posso afirmar que todos os objetivos propostos foram atingidos. Este estágio permitiu-me adquirir novos conhecimentos e trabalhar numa área, com a qual nunca tinha contactado, contribuindo para a diversificação da minha área de conhecimento, tanto científico como pessoal. Para além disso deu-me a possibilidade de interagir com o mundo de trabalho, o que me permitiu evoluir a nível profissional. Considero que o meu estágio teve um impacto positivo para a empresa, uma vez que anteriormente não existia uma metodologia rápida e eficiente de avaliar o grau de cura de um material.

7. Referências Bibliográficas

- (1) Gil, L. *Cortiça: da Produção à Aplicação*; CM Seixal, 2005.
- (2) APCOR. *Relatório Anual da Caracterização da Situação Económico-Financeira Das Empresas Do Setor da Cortiça*; 2019.
- (3) Silva, S. P.; Sabino, M. A.; Fernandes, E. M.; Correlo, V. M.; Boesel, L. F.; Reis, R. L. Cork: Properties, Capabilities and Applications. *Int. Mater. Rev.* **2005**, 50, 345–365.
- (4) Pereira, H. *Cork: Biology, Production and Uses*; Elsevier: Amsterdam, 2007.
- (5) Montado <https://www.amorim.com/pt/cortica/montado/> (consultada em 26 de abril, 2021).
- (6) Estatísticas <https://www.apcor.pt/media-center/estatisticas/> (consultada em 26 de abril, 2021).
- (7) Curiosidades <https://www.amorim.com/pt/cortica/curiosidades/> (consultada em 26 de abril, 2021).
- (8) Mendes, A. A economia do sector da cortiça em Portugal. Evolução das actividades de produção e transformação ao longo dos séculos XIX e XX. Em *XXII Encontro da Associação Portuguesa de História Económica e Social*; 2002; p 238.
- (9) Gil, L. Cork composites: A review. *Materials*. **2009**, 2, 776–789.
- (10) Gibson, L. J.; Easterling, K. E.; Ashby, M. F. The structure and mechanics of cork. *Proc. R. Soc. A* **1981**, 377, 99–117.
- (11) Porquê a Cortiça <https://amorimcorkcomposites.com/pt/porquê-a-cortiça/o-que-é-a-cortiça/> (consultada em 26 de abril, 2021).
- (12) Hofmann, W. *Rubber Technology Handbook*; Hanser Publishers: Munich, 1989.
- (13) ASTM International. ASTM D1566-06 - Standard Terminology Relating to Rubber. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2006.
- (14) Kohjiya, S.; Ikeda, Y. *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*; Woodhead Publishing: Cambridge, 2014.

- (15) Consumption of natural and synthetic rubber worldwide from 1990 to 2019
<https://www.statista.com/statistics/275399/world-consumption-of-natural-and-synthetic-caoutchouc/> (consultada em 3 de maio, 2021).
- (16) Sethuraj, M. R.; Mathew, N. M. *Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology*; Elsevier: Amsterdam, 1992.
- (17) Ho, C. C. The Production of Natural Rubber from *Hevea brasiliensis* Latex: Colloidal Properties, Preservation, Purification and Processing. Em *Natural Rubber Materials*; The Royal Society of Chemistry: London, 2014; Vol. 1, pp 73–106.
- (18) Brydson, J. A. *Rubber Chemistry*; Applied Science Publishers: London, 1978.
- (19) Gent, A. N. *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*; Hanser Publishers: Munich, 2012.
- (20) Elastomers <https://polymerdatabase.com/Elastomers/Elastomers2.html> (consultada em 17 de maio, 2021).
- (21) Lattime, R. R. Styrene-Butadiene Rubber. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, 2000; pp 1–17.
- (22) Blackley, D. C. *Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology*; Applied Science Publishers: London, 1983.
- (23) Rubber Chemistry. Matador Rubber s.r.o.. 2007, pp 1–94.
- (24) Global Styrene Butadiene Rubber (SBR) Market Size and Share Analysis
<https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/styrene-butadiene-rubber-sbr-market> (consultada em 21 de maio, 2021).
- (25) James, E. M.; Erman, B.; Roland, C. M. *The Science and Technology of Rubber*; Academic Press: Amsterdam, 2013.
- (26) Kumar, C. S. S. R.; Nijasure, A. M. Vulcanization of Rubber: How to Alter Molecular Structure and Influence Physical Properties. *Resonance* **1997**, 2, 55–59.
- (27) Ciesielski, A. *An Introduction to Rubber Technology*; iSmithers Rapra publishing: Shropshire, 1999.
- (28) NOCIL Limited. Vulcanization & Accelerators. NOCIL Limited 2014, pp 1–35.

- (29) Joseph, A. M.; George, B.; Madhusoodanan, K. N.; Rosamma, A. Current Status of Sulphur Vulcanization and Devulcanization Chemistry: Process of Vulcanization. *Rubber Sci.* **2015**, *1*, 82–121.
- (30) De, S. K.; White, J. R. *Rubber Technologist's Handbook*; Rapra Technology Limited: Shropshire, 2001.
- (31) Barlow, F. W. *Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques*; Marcel Dekker: New York, 1993.
- (32) NOCIL Limited. Antidegradants. 2014, pp 1–44.
- (33) Orion Engineered Carbons. What is Carbon Black? Orion Engineered Carbons 2015, pp 1–48.
- (34) Cheremisinoff, N. P. R. Em *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*; Butterworth-Heinemann: Boston, 2001; pp 255–267.
- (35) Drobny, J. G. Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers. Em *Handbook of Thermoplastic Elastomers*; Andrew, W., Ed.; Elsevier Inc.: Amsterdam, 2014; pp 33–173.
- (36) Forrest, M. *Rubber Analysis: Characterization, Failure Diagnosis and Reverse Engineering*; Smithers Rapra: Shropshire, 2018.
- (37) Khimi, S. R.; Pickering, K. L. A New Method to Predict Optimum Cure Time of Rubber Compound Using Dynamic Mechanical Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–17.
- (38) Vulcanização <http://www.rubberpedia.com/> (consultada em 26 de junho, 2021).
- (39) ASTM International. ASTM D5289-95(2001) - Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2006.
- (40) ASTM International. ASTM E1131-08 - Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2008.
- (41) International, A. ASTM F1315-00(2006) - Standard Test Method for Density of a Sheet Gasket Material. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2006.
- (42) ASTM International. ASTM D2240-05 - Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2006.

- (43) ASTM International. ASTM F36-99(2003) - Standard Test Method for Compressibility and Recovery of Gasket Materials. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2007.
- (44) ASTM International. ASTM D412-06 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2006.
- (45) Bergström, J. Experimental Characterization Techniques. Em *Mechanics of Solid Polymers*; William Andrew Publishing, 2015; pp 19–114.
- (46) Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. Em *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*; William Andrew Publishing: Oxford, 2014; pp 39–75.
- (47) Test Methods of Rubber Materials and Products. Matador Rubber s.r.o. 2007.
- (48) Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*; CRC Press: Boca Raton, 2008.
- (49) ASTM International. ASTM D4065-95 - Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 1999.
- (50) ASTM International. ASTM D4092-96 - Standard Terminology: Plastics: Dynamic Mechanical Properties. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 1999.
- (51) ASTM International. ASTM D5024-01 - Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Compression. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2001.
- (52) ASTM International. ASTM E793-95 - Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 1999.
- (53) ASTM International. ASTM D471-06 - Standard Test Method for Rubber Property-Effect of Liquids. Em *Annual Book of ASTM Standards*; 2006.
- (54) Zaimova, D.; Bayraktar, E.; Dishovsky, N. State of Cure Evaluation by Different Experimental Methods in Thick Rubber Parts. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2011**, *44*, 161–167.

- (55) Kuzminskiĭ, A. S.; Feldshteĭn, L. S.; Reĭtlinger, S. A. The Blooming of Sulfur and Other Ingredients from Compounded Stocks. *Rubber Chem. Technol.* **1962**, 35, 147–152.