

Mestrado Integrado em Engenharia Química

*Impacto de alterações em compostos de
borracha nas suas propriedades reológicas*

Dissertação de Mestrado

de

Georgina Soraya Paulo Pinheiro

realizado em

Indústria de Pneus, S.A



Orientador na FEUP: **Prof. Fernão Magalhães**

Orientador na Continental Mabor: **Eng. Adriano Ribeiro**



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2015

Agradecimentos

Com o desfecho deste projeto, queria agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a minha evolução pessoal e profissional, bem como para a finalização desta grande etapa.

Em primeiro lugar, gostaria de gratificar os meus pais por todo o apoio e sacrifícios que fizeram para eu poder chegar até aqui, sem nunca esquecer o apoio incondicional do meu irmão.

Ao Tiago Coelho, por ter estado sempre ao meu lado nas melhores e piores alturas e por me ter motivado e encorajado na reta final. Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e que sempre acreditaram nas minhas capacidades.

Aos meus orientadores Professor Fernão Magalhães e Engenheiro Adriano Ribeiro, pelo constante apoio, disponibilidade e orientação ao longo das diversas etapas deste projeto.

A todos os meus colegas de trabalho, pela contribuição na minha formação durante a minha estadia na Continental Mabor e por toda a sua boa disposição ao longo do dia de trabalho.

A toda a equipa de laboratório, com especial agradecimento ao laboratório da central, em Hannover, pela sua rapidez na obtenção dos resultados nesta última fase do projeto.

Obrigada!

Resumo

A presente dissertação de mestrado descreve o desenvolvimento de um projeto realizado na empresa Continental Mabor – Indústria de Pneus S.A. em parceria com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

O principal objetivo deste trabalho consistiu na quantificação e simulação dos impactos de alterações em compostos de borracha nas suas propriedades reológicas, recorrendo ao Analisador de Processamento de Borracha (RPA, em inglês, *Rubber Process Analyzer*), através de um varrimento de deformação. Os restantes objetivos cingiam-se na procura de métodos que utilizem este equipamento para a avaliação de características de polímeros e na previsão do comportamento viscoelástico dos compostos na extrusão.

Com a implementação do RPA na empresa e com o conhecimento das diversas funcionalidades inerentes a este equipamento, surgiu a necessidade de explorar uma dessas, de forma a complementar os testes físicos clássicos na determinação das propriedades dos materiais relevantes para o desempenho do pneu.

Com os resultados provenientes do RPA, procedeu-se à realização de um simulador que pudesse prever os impactos das alterações mais frequentes aos compostos de borracha. Este simulador é, então, uma ferramenta essencial para a previsão do comportamento dos compostos a este tipo de alteração – mais comum no quotidiano da empresa.

Palavras-chave: simulação; Analisador de Processamento de Borracha (RPA); varrimento de deformação; comportamento viscoelástico; testes físicos clássicos.

Abstract

This master's thesis describes the development of a project carried out in Continental Mabor – Indústria de Pneus S.A. in corporation with Faculty of Engineering at the University of Porto (FEUP).

The main objectives of this work consisted in the quantification and simulation of the impacts in rubber compounds in their rheological properties using the Rubber Process Analyzer (RPA) through a strain sweep. The remaining objectives covered in search for methods that use this equipment for polymer characterization and the prediction of viscoelastic behavior of compounds in extrusion (die swell).

Along with the implementation of RPA and the knowledge of the many features inherent to this equipment, arose a need to explore one of these features, to complement the classical physical tests in determination of the properties of materials that affect the overall tire performance.

With the results from the RPA, a simulator was created that can predict the impacts of changes in rubber compounds. This simulator is an essential tool for predicting the behavior of compounds to this type of change - most common in the company's routine.

Keywords: simulation; Rubber Processing Analyzer (RPA); strain sweep; viscoelastic behavior; classical physical tests.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Georgina Soraya Paulo Pinheiro

06/07/2015

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ENQUADRAMENTO E APRESENTAÇÃO DO PROJETO	1
1.2	APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	2
1.3	OBJETIVOS DO PROJETO	3
1.4	CONTRIBUTOS DO TRABALHO	3
1.5	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
2	ESTADO DA ARTE	5
2.1	O PNEU.....	5
2.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PNEU.....	7
2.3	COMPOSIÇÃO E MISTURAÇÃO.....	9
2.4	TESTES DE CARACTERIZAÇÃO	12
2.5	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	20
3	DESCRIÇÃO TÉCNICA	22
3.1	VARIÁVEIS DE PROCESSO	22
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.3	METODOLOGIA	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	ESTUDO DE REPETIBILIDADE	27
4.2	DESVIO ABSOLUTO	28
4.3	NEGRO DE FUMO	29
4.4	ÓLEO.....	31
4.5	ENXOFRE E ACELERADORES	32
4.6	TEMPO DE MISTURAÇÃO	34
4.7	TEMPERATURA DE MISTURAÇÃO	36
4.8	CONSTRUÇÃO E VALIDAÇÃO DO SIMULADOR	37
5	CONCLUSÕES	40
6	AVALIAÇÃO DO PROJETO	41
6.1	OBJETIVOS REALIZADOS.....	41
6.2	LIMITAÇÕES E TRABALHO FUTURO	41
6.3	APRECIÇÃO GLOBAL.....	42
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

Índice de Figuras

Figura 1 – Secção de corte de um pneu radial de um automóvel de passageiros (Nebraskaland 2000).....	6
Figura 2 – Formação da estrutura tridimensional (Coran 2013).	8
Figura 3 – Curva reométrica (Coutinho 2004).	13
Figura 4 – Cavidade de teste do RPA.....	15
Figura 5 – RPA.....	15
Figura 6 – Cavidade da amostra do RPA (adaptado de (Coutinho 2004)).....	16
Figura 7 – Respostas de torque dado uma deformação sinusoidal (Coutinho 2004).	17
Figura 8 – Representação das reações que constituem a reação de silanização (Oliveira 2010).....	18
Figura 9 – Curva de Payne para comportamentos viscoelásticos (adaptado de (VKRT 2009)).	19
Figura 10 – Variação do G' 1 % em função das amostras retiradas.....	27
Figura 11 – Variação do G' 100 % em função das amostras retiradas.....	27
Figura 12 – Variação do $\tan(\delta)$ 10 % em função das amostras retiradas.	28
Figura 13 – Comparação entre os $\Delta G'$ 1 % para os desvios absoluto e relativo.	28
Figura 14 – Curva do módulo armazenamento em função da amplitude de deformação.	29
Figura 15 – Curva do fator de amortecimento em função da amplitude de deformação.....	29
Figura 16 – Quantificação do $\Delta G'$ 1 % em função da variação de negro de fumo nos compostos A e B.....	30
Figura 17 – Quantificação do $\Delta G'$ 100 % em função da variação de negro de fumo nos compostos A e B.....	30
Figura 18 – Quantificação do $\Delta \tan(\delta)$ 10 % em função da variação de negro de fumo nos compostos A e B.....	31
Figura 19 – Quantificação do $\Delta G'$ 1 % em função da variação de óleo nos compostos de borracha.	31
Figura 20 – Quantificação do $\Delta G'$ 100 % em função da variação de óleo nos compostos de borracha.	32
Figura 21 – Quantificação do $\Delta \tan(\delta)$ 10 % em função da variação de óleo nos compostos de borracha.	32

Figura 22 – Quantificação do $\Delta G' 1\%$ em função da variação de Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.....	33
Figura 23 – Quantificação do $\Delta G' 100\%$ em função da variação de Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.....	33
Figura 24 – Quantificação do $\Delta \tan(\delta) 10\%$ em função da variação de Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.	34
Figura 25 – Módulo de armazenamento a 1% em função do tempo de misturação.....	35
Figura 26 – Módulo de armazenamento a 100% em função do tempo de misturação..	35
Figura 27 – Fator de amortecimento a 10% em função do tempo de misturação.	36
Figura 28 – Módulo de armazenamento a 1% em função da temperatura de misturação.	36
Figura 29 – Módulo de armazenamento a 100% em função da temperatura de misturação.	37
Figura 30 – Fator de amortecimento a 10% em função da temperatura de misturação.	37
Figura 31 – Simulador de um a três parâmetros para o $G' 1\%$	39
Figura 32 – Simulador de um a três parâmetros para o $G' 100\%$	39
Figura 33 – Simulador de um a três parâmetros para o $\tan(\delta) 10\%$	39

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Exemplo de uma receita de um composto de piso (adaptado de (Rodgers e Waddell 2013).	22
Tabela 2 – Variação de negro de fumo nos compostos de borracha.	23
Tabela 3 – Variação de óleo nos compostos de borracha.	23
Tabela 4 – Variação do Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.	24
Tabela 5 – Variação do tempo de mistura nos compostos de borracha.	24
Tabela 6 – Variação da temperatura de mistura no composto de borracha.	24

Notação e Glossário

G'	módulo elástico
G''	módulo viscoso
phr	<i>parts per hundred of rubber</i>
rpm	rotações por minuto
S^*	torque complexo
B	fator de forma da cavidade de teste
R	raio da cavidade
P	parâmetro do RPA
Ref_P	referência do parâmetro do RPA
R^2	coeficiente de correlação
P_a	parâmetro do RPA antes de sofrer as alterações
CI	coeficiente de impacto
NF	negro de fumo

Letras gregas

δ	fator de amortecimento
γ	ângulo de deformação
α	ângulo entre os dois blocos bicónicos

Lista de Acrónimos

RPA	<i>Rubber Process Analyzer</i>
DIP	Direção de Industrialização de Produto
NR	Borracha Natural
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
BR	Borracha de Polibutadieno
CIR/BIR	Borracha de Halobutílica
MDR	<i>Moving Die Rheometer</i>
DMRT	<i>Dynamic Mechanical Rheological Tester</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida
DPG	Difenilguanidina

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

“Um pneu não é apenas preto, redondo e feito de borracha.”

Este modo de pensar de como é feito um pneu e de como é constituído, antes de ter estado na Continental Mabor, era desconhecido, bem como para a maioria das pessoas que não estão familiarizadas com este produto.

Atualmente, o pneu é um produto avançado de engenharia, pois todos os seus componentes têm uma função específica e única. Além disso, não só envolve diversos compostos de borracha, como também outro tipo de materiais, tais como os reforços têxteis e metálicos. Este avanço da tecnologia no pneu permitiu aumentar a segurança, a qualidade do produto e a confiança do utilizador.

Os compostos de borracha provêm de uma mistura de borracha natural e/ou sintética e de outros conjuntos de matérias-primas, tais como: enchedores, antidegradantes, agentes de vulcanização e ajudantes de processamento, que auxiliam o processamento dos compostos de borracha.

Os reforços de tecido (têxtil ou metálico) são feitos através da impregnação ou revestimento de um tecido com borracha. Estes dois tipos de reforço fornecem consistência ao pneu, garantindo assim a estabilidade direcional, a redução da resistência ao rolamento e permite que o pneu se mantenha sob pressões internas elevadas (Waddell 2013; Lindenmuth 2006).

Para garantir que o produto final tenha bom desempenho e qualidade é necessário que, após a mistura, seja feita a análise e comparação com as respetivas especificações. Caso haja problemas de qualidade procede-se à rastreabilidade de todos os passos efetuados, de modo assegurar todas as condições de segurança do pneu. Essas monitorizações de qualidade são feitas através das propriedades físicas clássicas às amostras dos compostos provenientes da mistura.

Os testes clássicos aos compostos de borracha são baseados na análise da reometria, viscosidade, densidade, dureza, resiliência, tensão e alongamento, módulo a 300 %. Para a realização destes ensaios, é necessária uma preparação prévia das amostras e algum tempo de espera para se poder efetuar a análise. Para além disso, os testes tradicionais

não são capazes de prever completamente o desempenho do pneu e o comportamento dos compostos durante o processo produtivo, nem são sensíveis o suficiente para medir com precisão o nível de variação que se quer alcançar.

Atualmente, estes testes têm vindo a ser complementados por métodos mais rápidos, mais sensíveis, mais eficazes e automatizados, com o objetivo de melhorar a produtividade e diminuir os custos de operação. Deste modo, surge o RPA (*Rubber Process Analyzer*) que através da medição das propriedades dinâmicas da borracha (módulo de armazenamento G' , módulo de perda G'' e fator de amortecimento $\tan(\delta)$) consegue caracterizar os compostos de forma mais completa e prever seu comportamento (Dick 2009).

1.2 Apresentação da Empresa

Em 1871, a Continental foi fundada como fabricante de borracha em Hannover, Alemanha. Ao longo dos anos, esta empresa alemã foi fortalecendo a sua posição, em todo o mundo, com a compra de vários fabricantes de pneus e com a entrada na indústria automotiva (Continental 2015).

A sua confiança e a paixão por vencer, juntamente com a liberdade para agir e o espírito de equipa, ajudaram a Continental a tornar-se numa grande empresa mundial, que tem como missão “*tornar a condução uma experiência emocionante*”, e, assim, garantir a satisfação dos seus clientes (Continental 2015).

De acordo com os dados relativos até ao ano de 2013, na Continental trabalhavam, em 49 países, cerca de 178 000 funcionários distribuídos pelas seguintes áreas de negócio: *Chassis & Safety*, *Powertrain*, Interiores, Pneus e *ContiTech*.

A Continental, em 1990, fez uma *joint-venture* com a fábrica portuguesa Mabor – Manufatura Nacional de Borracha, S.A., situada em Lousado e inaugurada em 1946. Em 1993, a empresa alemã assumiu o controlo integral da empresa portuguesa, mantendo, após estes 25 anos, a denominação Continental Mabor (Continental 2015).

Para o desenvolvimento desta dissertação as áreas envolvidas, durante os cinco meses na Continental Mabor, foram: a Direção de Industrialização de Produto (DIP) – Materiais, o Departamento de Misturação, Direção de Produção e o Laboratório de Análise e Processamento das Matérias-Primas.

1.3 Objetivos do Projeto

O objetivo principal deste projeto é a quantificação e simulação do impacto das alterações em compostos de borracha nas suas propriedades reológicas, através dos resultados do RPA (G' , G'' e $\tan(\delta)$) a diferentes amplitudes de deformação. Os outros objetivos propostos estão relacionados com a procura de métodos que utilizem o RPA, como recurso, na avaliação de características de polímeros (distribuição do peso molecular, polidispersão e ramificação) e na previsão do comportamento viscoelástico do composto de borracha na extrusão, particularmente o inchamento do extrudido (*die swell*).

1.4 Contributos do Trabalho

Com o desenvolvimento de um simulador que é capaz de prever e quantificar as alterações de alguns elementos constituintes dos compostos de borracha, é possível reduzir o número de ensaios-teste, bem como o tempo de análise das propriedades destes compostos.

Deste modo, consegue-se diminuir o tempo que era antes despendido para a realização destes ensaios, obtendo-se, assim, uma rápida resposta às alterações que têm de ser impostas.

1.5 Organização da Dissertação

A presente dissertação está dividida em sete capítulos, sendo que para cada um destes irá ser feita, seguidamente, uma breve descrição.

No capítulo 1 é feita uma introdução ao conceito e composição do pneu, aos testes físicos clássicos, ao equipamento RPA e, por fim, uma apresentação da Continental e sua filial – Continental Mabor.

O capítulo 2, Estado do Arte, descreve detalhadamente os componentes que constituem o pneu e o seu processo e produção, as matérias-primas envolvidas na composição e mistura e, por fim, são referidos os testes usados na caracterização dos materiais, sendo dado particular ênfase ao equipamento RPA. No fim deste capítulo é feita uma Pesquisa Bibliográfica para responder a dois objetivos propostos.

O capítulo 3, Procedimento e Descrição Técnica, apresenta as variáveis do processo e os procedimentos experimentais utilizados na quantificação das propriedades dos compostos de borrachas produzidos.

No capítulo 4, Resultados e Discussão, são apresentados e discutidos os resultados obtidos, sobre o impacto das alterações feitas nos compostos sobre as suas propriedades reológicas.

No capítulo 5 estão presentes as principais conclusões retiradas dos resultados expostos no capítulo anterior.

O capítulo 6, Avaliação do Projeto, concebe uma avaliação geral do trabalho realizado ao longo destes 5 meses.

Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as Referências Bibliográficas que foram utilizadas ao longo desta dissertação.

2 Estado da Arte

2.1 O Pneu

Com a invenção da roda, que inicialmente era apenas feita de madeira ou metal, algumas adaptações foram feitas com o intuito de tornar a viagem mais cómoda, sendo que uma delas foi a introdução de borracha.

Inicialmente, a borracha não tinha as mesmas características que tem atualmente, pois não tinha uma forma consistente: quando exposta a altas temperaturas tornava-se pegajosa e a baixas temperaturas tornava-se rígida (Continental 2015).

O processo de vulcanização descoberto por Charles Goodyear, em 1839, baseado no aquecimento da borracha com o enxofre, tornou a borracha, que era pegajosa ou rígida a certas temperaturas, num material consistente e perfeito para os pneus (Coran 2013).

A partir desta descoberta até à atualidade, a construção de um pneu tem passado por um processo evolutivo bastante complexo, que vai desde a preparação da borracha até à produção de outros componentes necessários para o produto final. Como já foi dito anteriormente, cada elemento do pneu têm propriedades físico-químicas distintas, conferindo-lhes uma funcionalidade diferente. Além disso, nesta indústria cada detalhe é estudado minuciosamente para alcançar o melhor desempenho.

O pneu para além de ter um papel importante nos meios de transporte, também tem que suportar a carga do veículo, oferecer respostas eficientes nas acelerações ou travagens, garantir estabilidade da viatura, entre outras. Assim sendo, o pneu tem de respeitar todos os limites de segurança e qualidade impostos, com vista a proporcionar confiança e conforto na condução dos seus utilizadores (Sturk 2008).

No caso de um pneu radial são utilizados mais de 20 componentes, 10 ou mais diferentes compostos de borracha e entre 4 a 6 camadas de tecido revestido com borracha. Como se pode observar na Figura 1, o pneu é composto por vários elementos tais como: o núcleo e a cunha de talão, a camada estanque/interna, a tela têxtil, o reforço de talão, a parede lateral, a cinta metálica e têxtil e o piso (Sturk 2008).

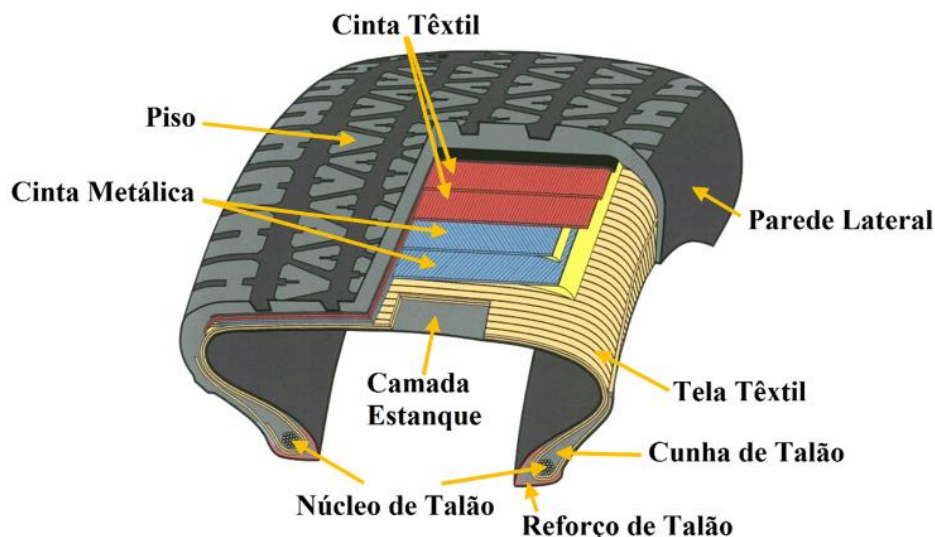


Figura 1 – Secção de corte de um pneu radial de um automóvel de passageiros (Nebraskaland 2000).

Como primeiro elemento do pneu surge o núcleo de talão, que tem como função certificar que o talão ajusta na jante. Este componente é um aro metálico constituído por arames de aço cobreado e revestidos de borracha.

De seguida sucede a cunha de talão que, quando unida ao núcleo referido, dá origem ao talão que fortalece essa área. O composto de borracha extrudido dá a forma de cunha a este elemento, que tem como finalidade garantir a estabilidade direcional, a precisão e conforto durante a condução.

Composta por borracha halobutílica, a camada estanque interna funciona como uma câmara-de-ar, ou seja, consegue reter todo o ar do pneu devido ao elevado grau de impermeabilidade deste tipo de borracha.

A tela têxtil, também conhecida por carcaça, é constituída por *rayon* ou poliéster revestido por borracha através de um processo de calandragem. A sua funcionalidade é fornecer consistência ao pneu, quando submetido a pressões internas elevadas.

De modo a tornar mais robusto o conjunto do núcleo com a cunha de talão, pode ser adicionado ao pneu uma cinta de *nylon* denominada por reforço de talão, para tornar este conjunto mais forte.

A parede lateral corresponde à parte externa do pneu e está compreendida entre a área do talão e o piso e tem como objetivo proteger a carcaça contra as condições ambientais (O_3) e choques laterais.

Cada pneu tem um par de cintas metálicas cruzadas entre si; estas são cordas de aço revestidas de borracha e bastante resistentes. A sua principal função é criar uma superfície plana de contato com a estrada.

A cinta têxtil é composta por *nylon* calandrado e promove uma barreira térmica entre as cintas metálicas e o piso e confere estabilidade dimensional quando o pneu se encontra em rotação a alta velocidade.

Por fim, a parte mais externa do pneu e a que entra em contacto direto com o solo é o piso. Este é constituído por borracha natural, sintética e três camadas diferentes de compostos de borracha – a capa, a base e a *wing tip*. Cada uma destas camadas tem uma função distinta: a capa promove a aderência, resistência ao desgaste e estabilidade do veículo; a base protege a carcaça e reduz a resistência ao rolamento; e por fim, a *wing tip* permite a transição entre a parede lateral e o piso (Sturk 2008; Benkhoff 2000).

2.2 Processo de Produção do Pneu

Para a obtenção de todos os elementos inerentes à composição do pneu é necessário passar por um processo de produção bastante complexo e rigoroso. Este processo envolve diferentes etapas, tais como: a Composição e Misturação; a Preparação; a Construção; a Vulcanização e a Inspeção Final.

Antes de se proceder à primeira etapa – Composição e Misturação – é fundamental que haja uma inspeção das matérias-primas provenientes do fornecedor. Esta verificação tem como objetivo avaliar o material, de modo a assegurar a sua qualidade.

Seguidamente inicia-se a primeira fase, que consiste na mistura de polímeros, enchedores, ajudantes de processamento e outros aditivos, em que cada um contribui para a formação de uma mistura denominada por composto. Para a formação desse composto, alguns parâmetros do processo têm de ser controlados.

A etapa de Preparação é constituída por três processos distintos: a Extrusão; a Calandragem e o Corte. Nas extrusoras, os compostos resultantes da Misturação são forçados pelo fuso desta a passar por uma fiação, que lhes confere a forma da secção pretendida (o extrudido), de modo a serem produzidos, por exemplo, paredes laterais e pisos. A Calandragem é composta por dois tipos: calandragem de tecido (têxtil ou metálico) e de borracha. A calandragem de tecido consiste na impregnação do tecido com borracha, enquanto na de borracha calandra-se um composto de borracha com intuito de se obter camadas de borracha com certas características – largura e espessura. Nesta etapa são produzidas a camada estanque e as camadas de tecido, que irão ser utilizadas na última

fase – o Corte. No corte de tecido têxtil são produzidos as telas e as cintas têxteis e os reforços de talão, enquanto no corte de tecido metálico são produzidas as cintas metálicas.

Posteriormente, na etapa da Construção todos os componentes produzidos anteriormente são montados, resultando num pneu sem relevo e denominado por “pneu em cru/verde”.

O processo de Vulcanização permite ao pneu adquirir uma forma consistente, através da utilização de moldes, pressão e temperatura durante o tempo de vulcanização estipulado. Com a realização deste processo, os átomos de enxofre estabelecem ligações cruzadas entre as várias cadeias de borracha, que inicialmente se encontram emaranhadas mas não ligadas covalentemente, de modo a conceber uma estrutura tridimensional, como se pode ver na Figura 2. Assim, como a borracha passa de um estado plástico para um estado elástico, esta não pode ser reintroduzida nas etapas anteriores – caso haja alguma irregularidade (Caetano 2014; Coran 2013).

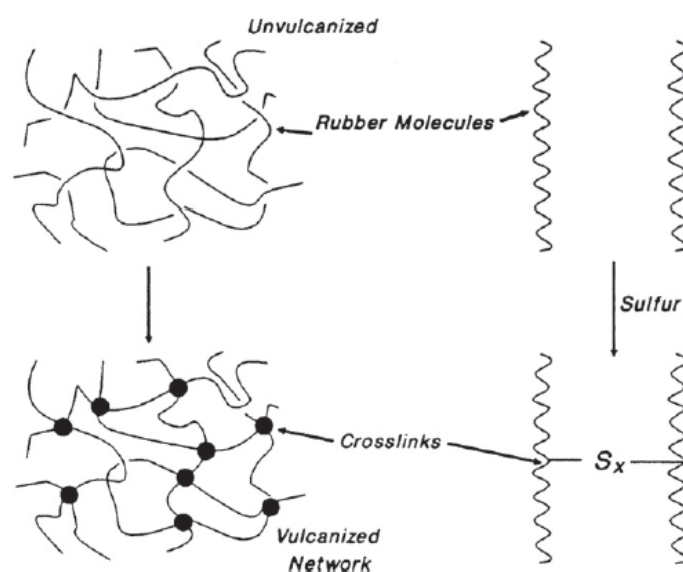


Figura 2 – Formação da estrutura tridimensional (Coran 2013).

Por fim, na última etapa de processamento – Inspeção Final – ocorre a inspeção do pneu vulcanizado com o intuito de garantir a qualidade e segurança do pneu e verificar o cumprimento dos requisitos estabelecidos. Nesta etapa, o pneu pode passar por diferentes testes, tais como: inspeção visual ou avaliação de uniformidade.

2.3 Composição e Misturação

Para a realização da presente dissertação, a etapa do ciclo produtivo envolvida foi a Composição e Misturação. Como já foi referido anteriormente, um conjunto de matérias-primas processadas, de modo a se obter uma mistura, denomina-se por composto.

Na formação de um dado composto, as matérias-primas envolvidas estão especificadas numa receita. Além disso, nesta estão representadas uma gama de restrições de quantidades, de cada ingrediente, em que se deve operar, de modo a se alcançar o objetivo pretendido. Nunca esquecendo que estas matérias-primas sejam ambientalmente seguras, cumpram com os requisitos de segurança e saúde ocupacional, sejam de fácil manuseamento e processamento (Rodgers e Waddell 2013).

Os compostos de borracha têm muitas características que os torna únicos face a outros materiais, tais como a sua elasticidade, fator de amortecimento e resistência à abrasão. Os ingredientes presentes na receita podem ser divididos em cinco categorias:

- ❖ **Polímeros:** borracha natural e borracha sintética.
- ❖ **Enchedores:** negro de fumo, sílica e carbonato de cálcio.
- ❖ **Antidegradantes:** antioxidantes, antiozonantes e ceras.
- ❖ **Componentes da vulcanização:** ativadores, aceleradores e enxofre.
- ❖ **Ajudantes de Processamento:** óleos amaciadores, plastificadores e promotores de adesividade (Rodgers e Waddell 2013; Benkhoff 2000).

De seguida, cada tipo de ingrediente será analisado mais detalhadamente.

2.3.1 Borrachas

Para além de a borracha ser um componente base de um composto, este polímero tem uma grande influência nas propriedades deste. Deste modo, a borracha juntamente com os enchedores são os ingredientes mais importantes presentes no composto.

Existem dois tipos de borrachas utilizadas nesta indústria: a borracha natural (NR) e as borrachas sintéticas.

Dentro das sintéticas estão presentes a borracha estireno-butadieno – SBR, borracha de polibutadieno – BR e a borracha halobutílica – CIR/BIR.

A borracha natural é um polímero natural (poliisopreno) proveniente da coagulação do látex da árvore Seringueira. As suas características são baseadas numa elevada resistência à tração, resistência à rutura e resistência à fadiga; tem uma boa resistência à abrasão e propriedades dinâmicas, além disso possui uma boa aderência e força em verde (antes de sofrer vulcanização).

Provenientes de derivados de petróleo surgem as borrachas sintéticas. Começando pela borracha SBR, esta é um copolímero de estireno e de butadieno que possui boas condições de processamento. Comparativamente à borracha natural, a geração de calor é maior e a sua resistência térmica, bem como o seu envelhecimento, são melhores. Em contrapartida, possui uma menor força elástica, uma força de rutura, resistência à fadiga e flexibilidades inferiores.

A borracha BR é composta por três isómeros – cis, trans e vinil – sendo que o isómero predominante é o cis. Esta borracha tem como principais características uma boa resistência à reversão e ao envelhecimento, uma elevada resistência à abrasão e resiliência, como também uma boa flexibilidade (a temperaturas baixas) e uma resistência à fadiga baixa por ações dinâmicas.

A borracha halobutílica resulta da halogenação da borracha butílica (copolímero de 98 % de isobutileno e 2 % de isopreno) com cloro ou bromo, sendo que a principal propriedade desta borracha halobutílica é a sua baixa permeabilidade ao ar. Para além desta, apresenta uma boa resistência ao envelhecimento devido ao seu baixo nível de insaturação – poucas ligações duplas na sua cadeia polimérica (Rodgers e Waddell 2013, Caetano 2014; Benkhoff 2000).

2.3.2 Enchedores

Estes ingredientes têm a capacidade de reforçar as propriedades dos compostos de borracha (elastómeros) através da melhoria de algumas propriedades físicas – dureza, resistências ao desgaste, à abrasão e ao rasgo.

Os principais tipos de enchedores são o negro de fumo, a sílica e o carbonato de cálcio.

O negro de fumo é um material composto maioritariamente por carbono e provém de uma decomposição térmica de hidrocarbonetos ou por combustão incompleta, em condições extremamente controladas. A tecnologia associada a este material é complexa e existe uma grande variedade de negros, em que cada um tem um conjunto de propriedades para determinadas aplicações. A ASTM D1765-10 (*American Society for Testing and Materials*) classifica os diferentes tipos de negros de fumo através da utilização de uma letra (N ou S) e três dígitos. A primeira letra indica se a velocidade de vulcanização é normal (N) ou lenta (S). Relativamente ao primeiro dígito, este está relacionado com a área superficial, quanto aos restantes, segundo esta norma, são atribuídos arbitrariamente. O grau de reforço que os negros de fumo proporcionam às

borrachas é determinado pelas seguintes características: o tamanho e a distribuição das partículas, a sua estrutura e a atividade superficial.

Os compostos de borracha que contêm sílica melhoram na resistência ao rasgo e reduzem a geração de calor. Comparando com o mesmo tamanho de partículas de negro de fumo, a sílica não promove o mesmo nível de reforço e a sua adição leva a uma maior perda de desgaste do piso – podendo este ser corrigido através da utilização de agentes de acoplamento de silano.

O carbonato de cálcio é um enchedor usado em compostos mais baratos e é importante na impermeabilidade destes. Apesar disso este enchedor afeta negativamente a resistência ao rasgo e durabilidade dinâmica (Rodgers e Waddell 2013; Caetano 2014; Benkhoff 2000).

2.3.3 Antidegradantes

De modo a reduzir a deterioração dos compostos através da exposição atmosférica – ar, ozono, luz, calor e radiação – são utilizados antidegradantes e na produção de um dado composto geralmente é usada uma combinação destes. Os diferentes tipos de antidegradantes, com especificidades distintas são: os antioxidantes e os antiozonantes (ceras), sendo que as ceras são utilizadas para assegurar a proteção contra o ozono nos pneus que se encontram em armazém (Rodgers e Waddell 2013; Benkhoff 2000).

2.3.4 Componentes de Vulcanização

Um sistema de vulcanização de um composto é constituído por três elementos: ativadores, agente de vulcanização e aceleradores.

Os tipos de ativadores que existem são: o óxido de zinco, o ácido esteárico e estearato de zinco – composto resultante dos últimos dois. A quantidade destes elementos está entre 2 a 5 phr (*parts per hundred of rubber*), consoante o efeito de ativação desejado. Em combinação com os aceleradores, os ativadores auxiliam a reação de vulcanização e contribuem para a obtenção das propriedades pretendidas.

Para compostos existentes no pneu o agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre. Este é o responsável pela reação que estabelece ligações permanentes entre as cadeias de borracha, de modo a conferir-lhe uma estrutura tridimensional definitiva. Tal como os ativadores, este é usado em diferentes quantidades para se alcançar as propriedades desejadas. Geralmente, compostos com uma maior quantidade de enxofre face à de aceleradores levam a uma menor velocidade de vulcanização.

Para controlar a taxa de vulcanização, e consequentemente melhorar as propriedades do composto vulcanizado, são utilizados os aceleradores. Estes são diferenciados quanto à taxa de vulcanização – lento a ultrarrápido – e quanto à sua composição química – aminas, guanidinas, sulfenamidas, entre outras. Além disso, num sistema de vulcanização pode-se envolver uma combinação de aceleradores, com o intuito de tornar mais eficazes os seus efeitos (Rodgers e Waddell 2013; Caetano 2014; Benkhoff 2000).

2.3.5 Ajudantes de Processamento

Para as restantes matérias-primas existentes num dado composto, surgem os ajudantes de processamento que se encontram diferenciados entre: óleos amaciadores, plastificadores e promotores de adesividade.

Todos estes materiais têm um papel importante em algumas das diferentes fases do processo produtivo do pneu. Durante a etapa da Mistura, estes elementos permitem incorporar os enchedores e restantes ingredientes mais eficazmente e com menor consumo de energia. Nos processos de extrusão e calandragem – etapa de Preparação – estes ajudantes reduzem a fricção, ou seja, diminuem a probabilidade de ocorrência de pré-vulcanização do composto (Rodgers e Waddell 2013; Benkhoff 2000).

2.4 Testes de Caracterização

Neste projeto, assim como no quotidiano da empresa, realizam-se testes reológicos, físicos e mecânicos aos compostos, visando a avaliação de propriedades reológicas (através de reómetro e RPA), viscosidade, densidade, dureza, resiliência, tensão e alongamento na rutura, módulo a 300 % elástico.

Deste modo, para entender o fundamento da aplicação de cada teste, seguidamente é feita uma pequena abordagem a cada um, dando um maior ênfase ao RPA, uma vez ser este o principal foco deste projeto.

2.4.1 Reometria

O reómetro utilizado é de cavidade oscilante (MDR2000 da *Alpha Technologies*) e constituído por duas cavidades (superior e inferior) aquecidas e a temperatura constante.

Nestas cavidades é colocada a amostra, ainda em verde, para ser vulcanizada e é aplicada uma força de torsão a uma oscilação constante de 0,5°. No computador são

registados os valores de torque e de tempo, em dNm e minutos, respetivamente, e são expressos em curvas reométricas – ver na Figura 3 (Nebraskaland 2000).

Como se pode nessa mesma figura, ao longo do tempo, são identificados três tempos – pré-vulcanização, vulcanização e reversão – que se diferenciam pelo estado de formação das ligações cruzadas. O tempo de pré-vulcanização corresponde ao tempo necessário para atingir 10 % do torque máximo e o tempo correspondente a 90 % deste torque é o tempo ótimo de vulcanização – há ocorrência das ligações cruzadas até ao alcance ótimo da rigidez (Coutinho 2004).

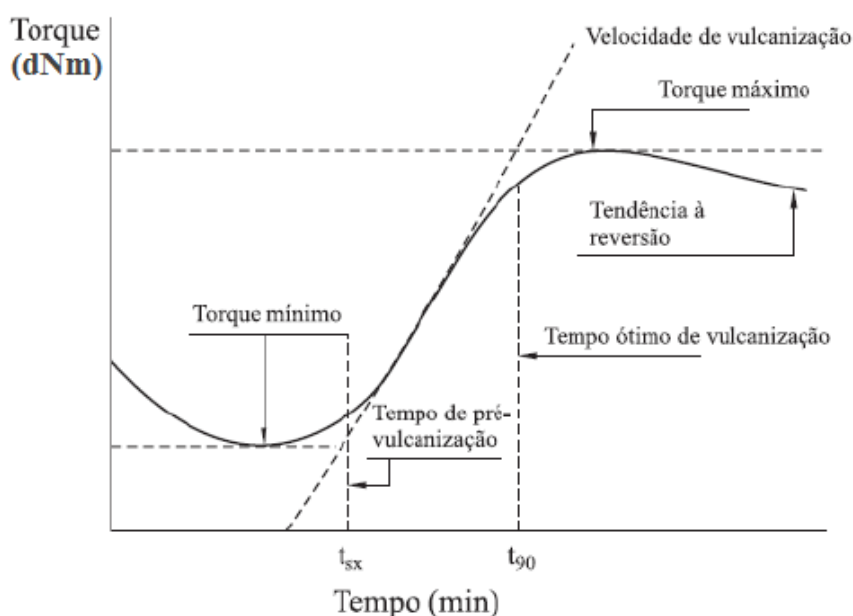


Figura 3 – Curva reométrica (Coutinho 2004).

2.4.2 Viscosidade

Os compostos de borracha e os elastómeros são materiais pseudoplásticos, ou seja, com o aumento da tensão de corte a sua viscosidade diminui.

Para proceder à análise de controlo de qualidade das borrachas, vindas do fornecedor, e dos compostos de borracha não vulcanizados, é utilizado o viscosímetro Mooney. Neste, é feita a medição da viscosidade destes materiais em função da sua resistência à deformação.

O viscosímetro Mooney é composto por um rotor de metal que gira a uma velocidade de 2 rpm (rotações por minuto) e opera a uma temperatura constante ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) por um determinado tempo. O composto a ser analisado é cortado em duas pequenas porções, de modo a preencher o suficiente o disco rotativo e a sua resistência à deformação é expressa em unidades de Mooney (Coutinho 2004; Caetano 2014).

2.4.3 Densidade

A densidade dos materiais é uma propriedade física que permite inferir se o composto de borracha tem os ingredientes certos e na quantidade certa.

O densímetro utilizado segue o Princípio de Arquimedes, ou seja, a densidade da amostra do composto de borracha é determinada através da medição da impulsão que este está sujeito quando se encontra imergido na água – densidade conhecida (Antunes 2006).

2.4.4 Dureza

Na indústria de borracha é muito utilizada a medição da dureza dos materiais, devido ao facto de esta ser uma propriedade importante na caracterização dos compostos, nomeadamente a estabilidade do manuseamento destes.

O durómetro faz a medição baseada na profundidade de penetração de uma agulha rígida numa amostra. Nos compostos de borracha de dureza média e dura são utilizados, respetivamente, os instrumentos *Shore A* e *Shore D* (Caetano 2014).

2.4.5 Resiliência

A resiliência torna-se uma propriedade importante na caracterização dos materiais, devido ao facto de estar correlacionada com a dissipação de energia e, conseqüentemente, com a resistência ao rolamento. Uma resistência ao rolamento elevada leva a um maior consumo de combustível do veículo.

A amostra é colocada num suporte, de modo a que esta possa receber o impacto do pêndulo de martelo (em queda livre), sem que haja interferências externas. No momento do impacto, o pêndulo recua e é feita a medição da altura a que é devolvido, expressando, assim, o valor da resiliência pela altura em relação à altura de queda. Logo, quanto maior for a quantidade de energia restituída, maior será a sua resiliência (Caetano 2014).

2.4.6 Tensão e Alongamento

A tensão e o alongamento são duas propriedades relacionadas entre si, uma vez que estão correlacionadas quantitativamente com a estrutura do polímero. O material é submetido a uma velocidade de alongamento constante, sendo registada a força exercida em função do alongamento do material. No momento em que o material quebra, a força correspondente dividida pela área da secção inicial denomina-se por tensão de rutura. Além disso, nesse mesmo momento também é determinado o seu alongamento máximo (ou de rotura).

O equipamento que efetua as medições de tensão e alongamento é o tensómetro e as unidades expressas para a tensão e alongamento são, respetivamente, MPa e percentagem do comprimento inicial. Nas garras do tensómetro é fixado o provete e, ao longo do tempo, o aparelho vai registando a curva de tensão-deformação, de modo a se poder extrair os valores de tensão de rotura e alongamento (Caetano 2014).

2.4.7 Módulo a 300 % de deformação

O módulo a 300 % é o mais utilizado no controlo de qualidade dos compostos do piso do pneu. Este caracteriza e descreve a tensão que é necessária produzir uma deformação de 300 %, ou seja, promover um aumento de 3 vezes do comprimento inicial da amostra. Uma vez que, no caso de compostos de borracha não há uma proporcionalidade linear entre as tensões e deformações, este módulo é feito para cada percentagem de alongamento (Caetano 2014).

2.4.8 RPA

Em 1992, o analisador do processo de borracha (RPA) foi introduzido na indústria de pneus pela *Alpha Technologies* (Dick e Saxion 2006).

O RPA é um medidor reológico mecânico-dinâmico (em inglês, DMRT), concebido para analisar, num único teste, os elastómeros crus e compostos de borracha antes, durante e após a vulcanização – ver Figuras 4 e 5.

Este equipamento é constituído por uma câmara de teste pressurizada e selada, no qual a amostra de borracha é automaticamente transferida diretamente para o centro do bloco inferior. Além disso, proporciona uma grande gama de diferentes deformações, frequências e temperaturas face aos restantes DMRT's.



Figura 4 – RPA.



Figura 5 – Cavity de teste do RPA.

Para manter constante, ao longo do raio, a tensão de corte e evitar possíveis deslizamentos, a cavidade da amostra é composta por dois blocos bicônicos constituídos por ranhuras, como se pode ver na Figura 6. Esta cavidade, sendo selada, permite uma boa repetibilidade, sob pressões elevadas. Para além disso, garante que o excesso de amostra (com um volume entre 4,0 a 6,0 cm³ e obtido por um cortador de amostras) seja expelido para fora dessa cavidade, para que não haja alterações nos resultados dos testes (Coutinho 2004).

De modo a garantir a temperatura requerida nos aquecedores e aumentá-la rapidamente, o RPA possui um controlador de temperatura para cada bloco, enquanto o arrefecimento rápido é feito através de um sistema de ar forçado. A gama de temperaturas de operação deste aparelho é de 25 a 230 °C (Alpha Technologies 2006).

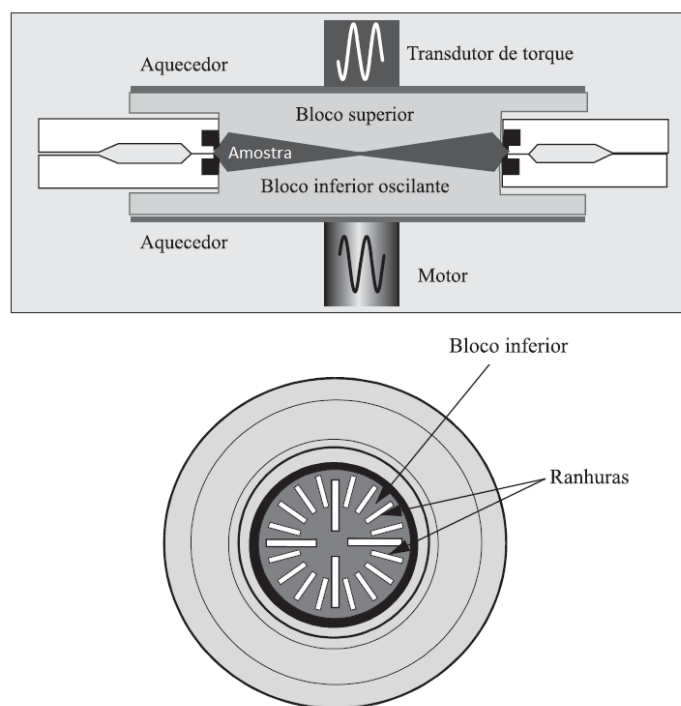


Figura 6 – Cavidade da amostra do RPA (adaptado de (Coutinho 2004)).

A gama do ângulo de oscilação do bloco inferior vai desde $\pm 0,05^\circ$ a $\pm 90^\circ$, correspondendo, respetivamente, a uma deformação de $\pm 0,7\%$ a $\pm 1256\%$. Para a frequência de oscilação, o RPA opera numa gama de 0,03 a 33 Hz. Como se pode ver na Figura 6, a medição do torque é feita no bloco superior (Alpha Technologies 2006).

Uma das vantagens deste equipamento é a grande flexibilidade de execução e de combinação de testes, tais como: varrimentos de frequência, de deformação e de temperatura e testes de cura e tempo. Estes testes mantêm sempre duas variáveis fixadas, por exemplo, no caso do varrimento de deformação são mantidas constantes a frequência

e a temperatura, enquanto vai variando a deformação (Pawlowski e Dick 1992; Dick e Pawlowski 1993).

Se nas condições do ensaio for possível assumir comportamento viscoelástico linear, uma deformação sinusoidal aplicada produz uma resposta de torque também sinusoidal – ver Figura 7. Este torque é denominado por torque complexo (S^*) e não se encontra em fase com a deformação devido à natureza viscoelástica da borracha. Ao aplicar a transformada de *Fourier* ao sinal do S^* , consegue-se calcular o torque elástico S' (em fase com a deformação) e o torque viscoso S'' (desfasado 90° da deformação). Com estes dois componentes (S' e S'') é possível calcular o fator de amortecimento, $\tan(\delta)$, através da razão de S'' pelo S' . Uma vez obtidos os valores de torque é possível converter para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), através das equações 1 e 2, respetivamente (Dick e Pawlowski 1992).

$$G' = \frac{S^* \cos(\delta)}{B\gamma} \quad (1)$$

$$G'' = \frac{S^* \sin(\delta)}{B\gamma} \quad (2)$$

$$B = \frac{2\pi R^3}{3\alpha} \quad (3)$$

B corresponde ao fator de forma da cavidade de teste (dado pela equação 3), γ ao ângulo de deformação, R ao raio da cavidade e α ângulo entre os dois blocos bicónicos (em radianos).

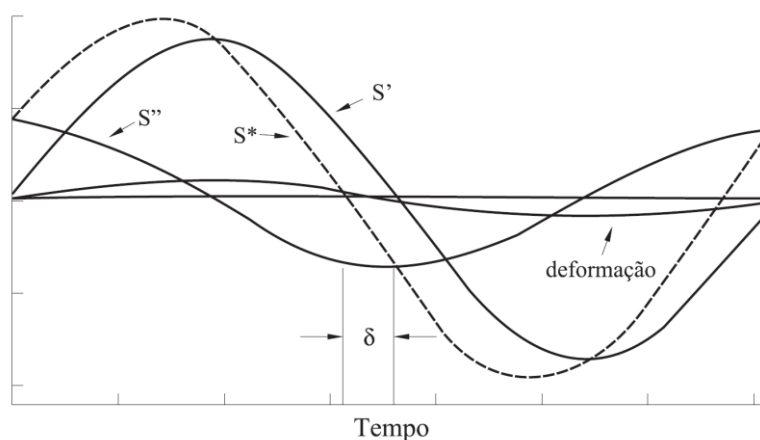


Figura 7 – Respostas de torque dado uma deformação sinusoidal (Coutinho 2004).

O RPA consegue diferenciar polímeros que apresentem viscosidades Mooney semelhantes, mas com propriedades de processamento diferentes. Esta distinção é feita através da aplicação de elevadas deformações e da verificação dos valores de $\tan(\delta)$ desses polímeros (Dick 1995; Dick, Harmon e Vare 1997).

Outra aplicação deste equipamento é a previsão da influência do óleo e enchedores no desempenho e processamento dos diferentes compostos de borracha, através dos módulos G' e G'' (Coutinho 2004). Com estas aplicações verifica-se que o RPA pode ser usado em diferentes temáticas, tais como: na caracterização da qualidade das matérias-primas; na otimização do processo de mistura; na previsão do comportamento dinâmico dos compostos; no estudo do reforço dado pelos enchedores e no estudo das influências da reação de silanização da sílica.

A reação de silanização consiste na alteração da superfície de sílica (polar) através do ativador líquido (silano), promovendo a formação de uma ligação entre a sílica e a matriz polimérica (apolar) através de ligações covalentes.

De seguida, irá ser feita uma elucidação das reações que estão inerentes à formação da ligação sílica-silano-polímero – ver na Figura 8.

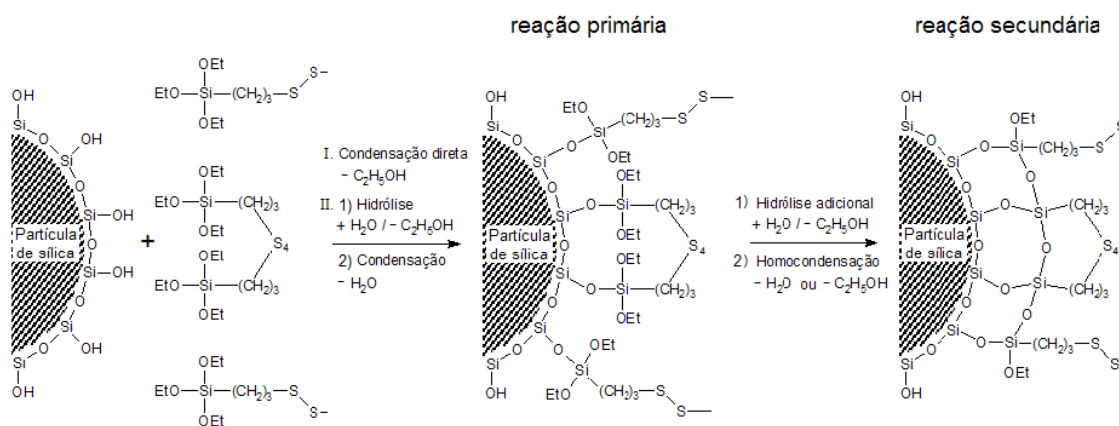


Figura 8 – Representação das reações que constituem a reação de silanização (Oliveira 2010).

O primeiro passo da reação primária consiste na reação dos grupos silanóis da sílica com os etoxi do silano na superfície desta. Este passo pode advir por dois mecanismos possíveis:

- ❖ Condensação direta dos grupos silanóis com os grupos etoxi, resultando na libertação de etanol;
- ❖ Hidrólise dos grupos etoxi, seguida de uma reação de condensação com os grupos silanóis.

Na reação secundária ocorre uma condensação intermolecular entre os silanos que já se encontram na superfície da sílica. Para além de a velocidade desta reação ser bastante lenta face à reação primária, esta também necessita de água para ocorrer.

Dependendo do tipo de silano, presente nas receitas dos compostos, é possível variar a velocidade da reação e, conseqüentemente, melhorar a dispersão da sílica na matriz polimérica (Fröhlich e Luginsland 2001; Oliveira 2010; Mihara 2009).

Um método para determinar a interação entre enchedores em função da amplitude de deformação, dado pelo RPA, é através da curva que representa o efeito de *Payne*. Com esta curva é possível visualizar o comportamento viscoelástico dinâmico dos compostos como se pode ver na Figura 9 (Fröhlich, Niedermeier e Luginsland 2005).

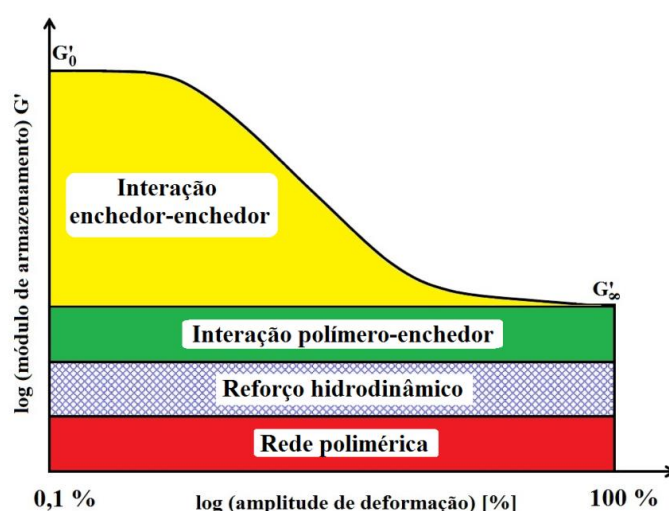


Figura 9 – Curva de Payne para comportamentos viscoelásticos (adaptado de (VKRT 2009)).

Quando o composto de borracha contém enchedores (negro de fumo, sílica e carbonato de cálcio), as suas propriedades físicas alteram-se. Segundo *Payne*, o desempenho dinâmico dos elastómeros deve-se à estrutura da rede tridimensional proveniente da agregação dessas partículas de enchedores.

Como se pode ver na Figura 9, as diferentes contribuições presentes, tais como: a rede polimérica, o reforço hidrodinâmico e a interação polímero-enchedor não dependem da deformação aplicada. Quanto à contribuição da rede polimérica, esta está relacionada com a densidade das ligações cruzadas e da natureza estrutural do polímero. O reforço hidrodinâmico está relacionado com a grandeza da deformação, resultante da diluição das partículas de enchedor na borracha, considerando que o enchedor é a fase rígida que não pode ser deformada. Relativamente ao efeito da interação polímero-enchedor, este é resultante da combinação do enchedor com borracha e à natureza química da matriz

polimérica. O aumento do módulo deve-se à presença de enchedores, uma vez que há ligações de *Van der Waals* e pontes de hidrogénio, no caso do negro de fumo e sílica, respetivamente. Como as três primeiras contribuições não dependem da deformação, o efeito de *Payne* pode ser caracterizado pelas interações enchedor-enchedor que ocorrem a baixas deformações.

Estas interações vão sendo partidas com o aumento da amplitude de deformação. Além disso, com a variação dos valores do módulo de armazenamento, $\Delta G'$ – diferença entre o G'_0 e G'_∞ – consegue-se avaliar a interferência que um determinado enchedor traz para a matriz do composto de borracha (Bezerra et al. 2012; Fröhlich, Niedermeier e Luginsland 2005).

Com o varrimento de deformação, promovido pelo RPA, é possível determinar as propriedades dinâmicas – G' e G'' , bem como o $\tan(\delta)$ que resulta da divisão entre o G'' e G' – dos compostos escolhidos para os ensaios a diferentes amplitudes de deformação. Deste modo, através dos valores dados por este equipamento, é possível avaliar e quantificar o efeito de *Payne* nas interações enchedor-enchedor nos compostos de borracha.

2.5 Pesquisa Bibliográfica

Durante o desenvolvimento do projeto, inúmeros artigos científicos e livros técnicos com métodos de ensaio do RPA foram consultados. Contudo, a maioria desses artigos continha resultados de diferentes métodos, mas não explicavam a forma de chegar a esses mesmos resultados, devido a políticas de confidencialidade. No entanto, foi possível tirar algumas conclusões sobre métodos de teste em que é utilizado o RPA para avaliar as características de polímeros e para prever o comportamento viscoelástico dos compostos de borracha. Essas conclusões são apresentadas de seguida.

Para caracterizar o polímero relativamente à ramificação das suas cadeias, a experiência tem de ser feita segundo o $\tan(\delta)$ em função da frequência – varrimento de frequências. Neste método consegue-se distinguir polímeros que apresentem o mesmo peso molecular através do declive, isto é, para declives elevados trata-se de cadeias mais lineares, enquanto para valores baixos advém de cadeias ramificadas. Além disso, permite verificar que as cadeias lineares apresentam uma pequena distribuição do peso molecular, já para as ramificadas a distribuição é mais alargada. Outro método de caracterização do polímero é através da relação entre o $\tan(\delta)$ e um varrimento de deformações, para isso é necessário alcançar deformações na ordem dos milhares. Para esse valor de deformação,

averigua-se que cadeias mais ramificadas apresentam um fator de amortecimento mais baixo (Agrawal et al. 2006; Beelen 1997).

A resposta viscoelástica face a diversas deformações a que os compostos estão sujeitos ao longo do seu processamento torna-se importante prevê-la na indústria, uma vez que influenciam o desempenho do pneu. A previsão dessa resposta é feita através da correlação entre o $\tan(\delta)$ a uma deformação de 300 % e inchamento do extrudido do composto na extrusão. Para este valor de deformação, os compostos têm de se encontrar não-vulcanizados e verifica-se que para elevados valores de fator de amortecimento representa elevadas viscosidades, resultando num menor inchamento do extrudido na feira (Alpha Technologies 2006).

3 Descrição Técnica

Este capítulo encontra-se organizado em três secções, nas quais descrevem a metodologia e tecnologia utilizada para o desenvolvimento deste projeto.

Primeiramente apresentam-se as variáveis de estudo – variações de quantidade de matérias-primas e de condições do processo. Seguidamente estão representados o procedimento experimental e a metodologia utilizada e seu fundamento.

3.1 Variáveis de Processo

A receita de um composto de borracha representa o conjunto de matérias-primas e respectivas quantidades (em phr) que o constitui, como no caso da receita de um composto de piso que está representada na Tabela 1.

Foram selecionadas variáveis relacionadas com a composição dos compostos de borracha – negro de fumo, óleo, enxofre e aceleradores, bem como parâmetros de processo, tempo total e temperatura de mistura que variam, respetivamente, entre 200 a 300 s e 150 a 170 °C.

Eram selecionadas estas variáveis por serem as mais usadas para efetuar ajustes nas características dos compostos de borracha.

Tabela 1 – Exemplo de uma receita de um composto de piso (adaptado de (Rodgers e Waddell 2013).

Matéria-prima	Quantidade (phr)
Borracha Natural	100,00
Negro de Fumo	50,00
Peptizante	0,20
Cera	2,00
Óleo	3,00
Ácido esteárico	2,00
Óxido de zinco	5,00
Enxofre	1,20
CBS	0,95
DPG	0,35
Retardador (se necessário)	0,25

De modo a auxiliar a avaliação do impacto das alterações nos compostos de borracha, foram escolhidos diferentes compostos representativos da gama de materiais que se produzem na fábrica, para se ter uma maior aplicabilidade industrial e, desses, apenas se variou a quantidade de um componente da sua receita, para evidenciar o impacto desse componente e simplificar a análise dos resultados. A única exceção foi o caso do enxofre e aceleradores, devido à forte interação entre estas variáveis.

Os ensaios feitos ao longo deste projeto basearam-se em diferentes compostos de piso. Dependendo das tolerâncias que são impostas para cada quantidade de matéria-prima, nas Tabelas 2 a 6 podem surgir, para o mesmo composto, diferentes ensaios, que cobrem a gama comum de atuação em produção em série. Além disso, os compostos de borracha utilizados são denominados por letras por efeitos de confidencialidade.

Tabela 2 – Variação de negro de fumo nos compostos de borracha.

Ensaio	Composto de borracha	Variação da quantidade de negro de fumo (phr)
1	A	+2
2		+4
3		+6
4	B	+4
5		+6

Tabela 3 – Variação de óleo nos compostos de borracha.

Ensaio	Composto de borracha	Variação da quantidade de óleo (phr)
1	C	+3
2		
3	D	+1
4	E	+2
5	F	+2

Tabela 4 – Variação do Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.

Ensaio	Composto de borracha	Variação de Enxofre/ (CBS + DPG)
1	G	-0,02
2		-0,05
3		-0,06
4		-0,04

Tabela 5 – Variação do tempo de misturação nos compostos de borracha.

Ensaio	Composto de borracha	Tempo de misturação (s)
1	A	75
2		90
3		105
4		120

Tabela 6 – Variação da temperatura de misturação no composto de borracha.

Ensaio	Composto de borracha	Temperatura de misturação (°C)
1	B	163
2		165
3		168
4		171

3.2 Procedimento Experimental

Neste projeto foram escolhidas receitas de diversos compostos de borracha com o intuito de tornar o modelo mais robusto e com uma maior aplicabilidade industrial.

Os diferentes ensaios foram produzidos na fábrica e em cada um produz-se cerca de uma tonelada de composto, nomeadamente quatro cargas (o equivalente a 250 kg cada uma). Como foi dito na secção Variáveis do Processo foram feitos dois tipos de ensaio – variação da composição dos compostos de borracha e variação dos parâmetros de processo.

A preparação inicial dos dois tipos de ensaio baseia-se na escolha do composto, seguida da reformulação da receita com o valor da quantidade da variável pretendida. Posteriormente, esta é transformada numa especificação de mistura para que na sala de supervisão e controlo possam agendar a mistura do ensaio/teste. À medida que se dá o processo de mistura é pedido ao operador que retire quatro amostras, uma por cada carga, do composto a analisar. Posteriormente, as amostras são levadas para o laboratório, para serem analisadas as propriedades físicas e reológicas do composto em estudo.

No laboratório, cada amostra é preparada para cada tipo de teste a analisar. No caso do RPA, viscosímetro e reómetro, apenas é necessário cortar um pequeno volume de amostra. Enquanto para os restantes testes, referidos no capítulo 2, além do corte da amostra em porções, estas ainda terão de ser vulcanizadas e só após algumas horas é que é possível proceder à medição das propriedades físicas. Para uma melhor compreensão dos testes utilizados, é feita de seguida a sua caracterização.

3.2.1 RPA

A análise de RPA, composta por nove fases, é feita através de um estudo de varrimento de deformação.

Nas primeiras quatro fases ocorrem duas relaxações intercaladas com varrimentos de deformação, uma de condicionamento e outra de medição, antes de a amostra sofrer vulcanização. As relaxações têm uma duração de 1 minuto e a uma temperatura de operação de 70 °C e os varrimentos de deformação operam numa gama de 0,1 a 100 % de deformação à mesma temperatura que a relaxação. O varrimento de condicionamento tem como objetivo reduzir o ruído que possa advir da floculação (formação de aglomerados de enchedores) – segundo varrimento de deformação.

Na quinta fase, ocorre o aquecimento da amostra até atingir uma temperatura de 170 °C e durante 10 minutos promove-se a vulcanização desta, seguida de um arrefecimento até aos 70 °C.

Por fim, nas últimas quatro ocorre a análise após a vulcanização, nas mesmas condições descritas para as quatro primeiras fases. A duração da análise de uma amostra em RPA, incluindo a preparação da amostra e a duração destas nove fases, perfaz cerca de 40 minutos.

3.3 Metodologia

Para se poder avaliar a variação dos valores de G' 1 e 100 % e $\tan(\delta)$ 10 % numa só carga, realizou-se um estudo de repetibilidade. Este estudo consistiu na extração de dez amostras de uma mesma carga. Deste modo, pôde-se prever, previamente, a variação a que os resultados dos ensaios estão sujeitos.

Após a realização dos ensaios com as variáveis de estudo e da obtenção dos seus resultados, provenientes do RPA, procedeu-se ao cálculo dos desvios absoluto e relativo face a uma referência. Seguidamente, traçou-se uma regressão linear e declive destes dados, de modo a poder-se avaliar o impacto que a variável escolhida teve nas propriedades dinâmicas do composto de borracha analisado.

Para efeito de discussão de resultados escolheu-se o módulo G' para apenas dois pontos – deformações a 1 e 100 %, devido ao facto de este método tornar mais simples a interpretação do impacto da variação da variável de estudo, bem como estes pontos serem os de maior interesse na caracterização dos compostos de borracha, por permitirem distinguir as interações enchedor-enchedor, as polímero-polímero e polímero-enchedor segundo o efeito de Payne (Figura 9). Além desses pontos, também se usa o $\tan(\delta)$ 10 %, uma vez que este ponto é o melhor indicador para o estado de mistura e para valores elevados de resiliência (Dick e Pawlowski 1993; Dick 1995), bem como representa melhor as componentes plástica e elástica.

4 Resultados e Discussão

Através da utilização do RPA foi possível analisar, comparar e quantificar a influência que cada uma das variáveis de estudo teve nos diversos compostos de borracha.

Este capítulo tem como objetivo mostrar o impacto das variações do negro de fumo, do óleo, de enxofre e aceleradores, bem como do tempo e da temperatura de mistura nos diferentes compostos.

4.1 Estudo de Repetibilidade

Com o intuito de avaliar e prever a variação dos resultados em cada carga de composto procedeu-se ao estudo de repetibilidade – análise de dez amostras de uma mesma carga.

Através das Figuras 10 a 12, nas dez amostras, verifica-se uma variação dos valores nos três parâmetros a analisar – $G' 1$ e 100% e $\tan(\delta) 10 \%$, sendo que o desvio padrão para cada um destes foi de $40,5$; $9,33$; $3,38 \times 10^{-3}$, respetivamente.

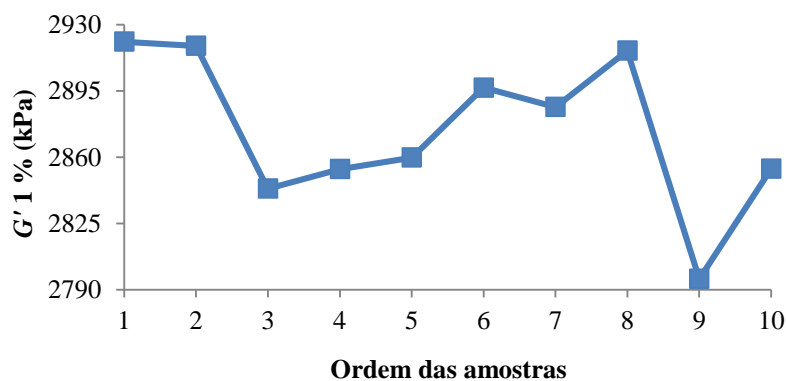


Figura 10 – Variação do $G' 1 \%$ em função das amostras retiradas.

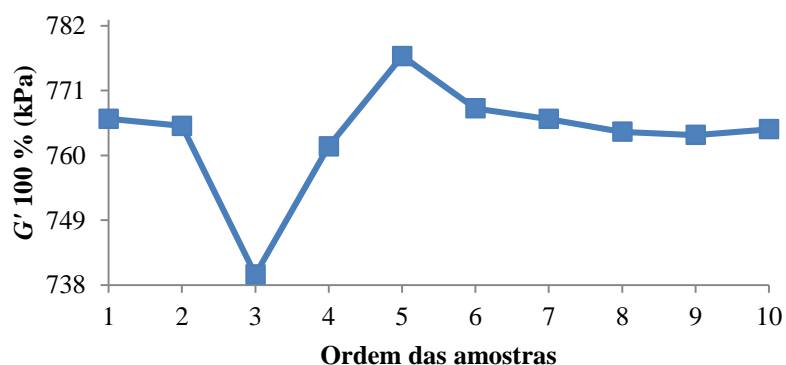


Figura 11 – Variação do $G' 100 \%$ em função das amostras retiradas.

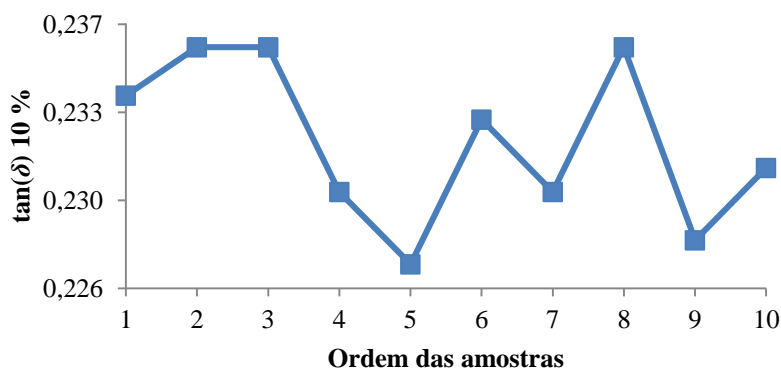


Figura 12 – Variação do $\tan(\delta)$ 10 % em função das amostras retiradas.

Assim, através deste estudo pode-se constatar que os resultados obtidos, nos ensaios que serão representados seguidamente, estão sujeitos a estas variações, afetando assim, os valores dos coeficientes de correlação e, conseqüentemente, os impactos obtidos. Para diminuir outras possíveis interferências, os ensaios feitos para cada composto, foram realizados no mesmo dia, com os mesmos operadores, misturadores e lotes de matérias-primas.

4.2 Desvio Absoluto

Inicialmente foi efetuado o cálculo da variação de cada parâmetro, P , do RPA ($G' 1$ e 100 % e $\tan(\delta)$ 10 %) relativo a uma referência Ref_P . Posteriormente, foram calculados os desvios absoluto e relativo (equações 4 e 5, respetivamente) para cada parâmetro, e, por fim, calculados os coeficientes de correlação (R^2) para cada um dos desvios.

$$\text{Desvio Absoluto}(P) = P - Ref_P \quad (4)$$

$$\text{Desvio Relativo}(P) = \frac{P - Ref_P}{Ref_P} \quad (5)$$

O que se verificou foi que entre os dois coeficientes de correlação não havia uma variação significativa (Figura 13) e, então, escolheu-se apenas o coeficiente para o desvio absoluto, uma

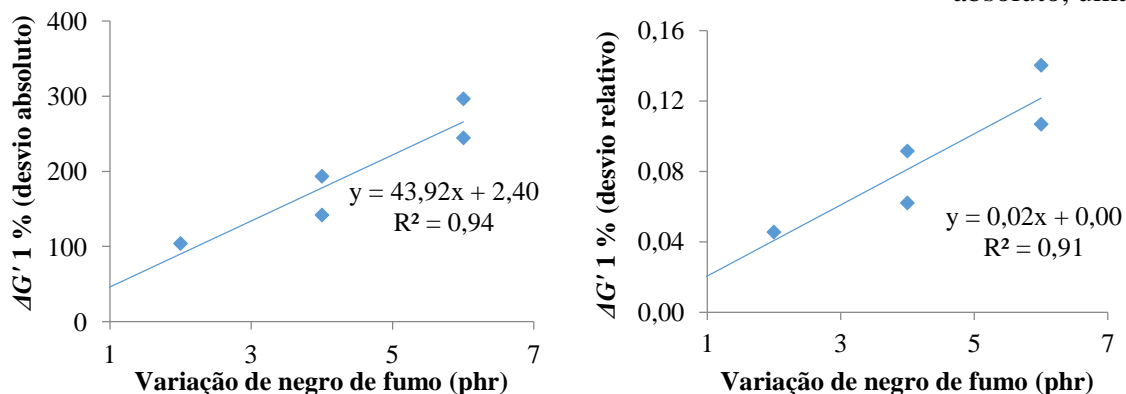


Figura 13 – Comparação entre os $\Delta G' 1$ % para os desvios absoluto e relativo.

vez que fornece uma real variação do impacto (valor correspondente ao declive da regressão linear), tornando o modelo mais simples de usar.

4.3 Negro de Fumo

Como primeira análise do impacto na alteração da composição dos compostos de borracha, utilizou-se o negro de fumo. Este é um elemento importante, uma vez que não só afeta as propriedades reológicas, como também é dos elementos mais utilizados para efetuar ajustes da composição dos compostos de borracha.

Através da Figura 14, verifica-se que para baixas deformações há uma maior interação enchedor-enchedor, ou seja, quanto maior for a quantidade deste elemento, maior será o efeito de *Payne*. Além disso, também se pode observar os pontos que irão ser estudados, isto é, os que melhor representam os fenómenos que ocorrem num composto de borracha.

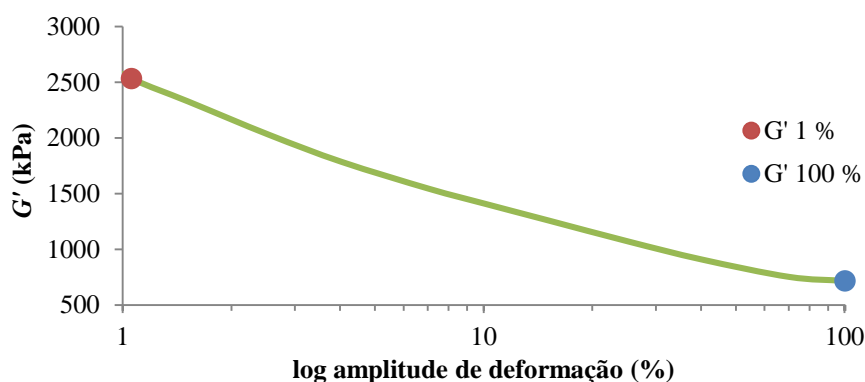


Figura 14 – Curva do módulo armazenamento em função da amplitude de deformação.

Para além do módulo de armazenamento, também irá ser avaliado o fator de amortecimento para uma amplitude de deformação de 10 % (ver na Figura 15), devido à sua relação com a resistência ao rolamento e, por consequente, maior gasto de combustível.

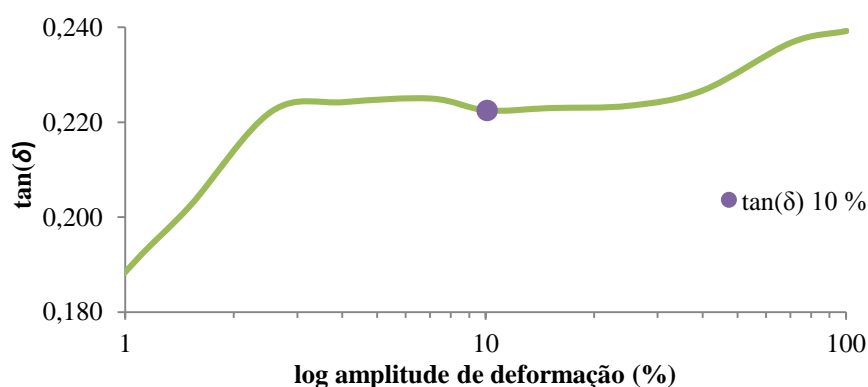


Figura 15 – Curva do fator de amortecimento em função da amplitude de deformação.

Após a recolha dos parâmetros referidos anteriormente, calculou-se os desvios respetivos a cada um, para se proceder à análise dos impactos.

Como se pode ver nas Figuras 16 e 17, verifica-se que com a adição de negro de fumo, o impacto sentido no $\Delta G' 1\%$ é maior que no $\Delta G' 100\%$, uma vez que as ligações enchedor-enchedor predominam a baixas deformações. Além disso, como a deformação a 100% promove a destruição da rede de aglomerados de negro de fumo, o G' , para este valor de deformação, apresenta valores mais baixos que para 1%.

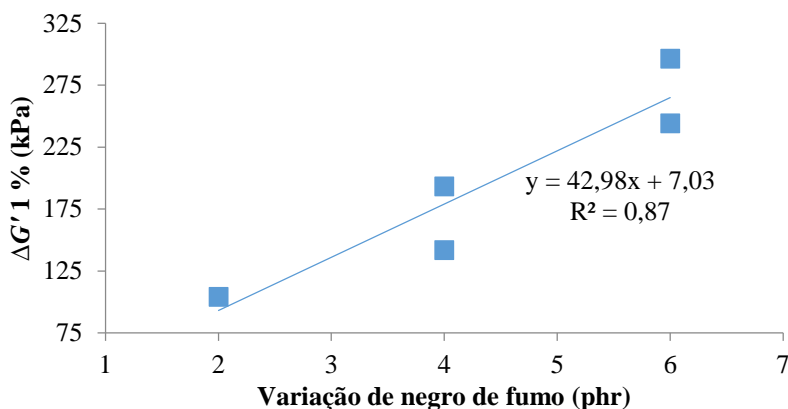


Figura 16 – Quantificação do $\Delta G' 1\%$ em função da variação de negro de fumo nos compostos A e B.

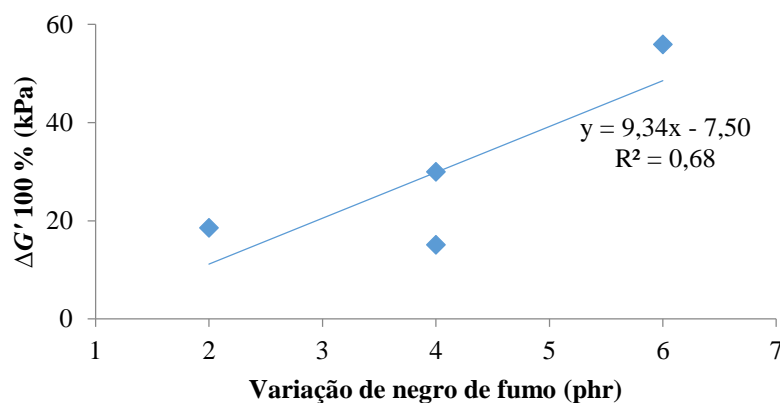


Figura 17 – Quantificação do $\Delta G' 100\%$ em função da variação de negro de fumo nos compostos A e B.

Assim, por cada phr de negro de fumo adicionado na matriz polimérica, o $\Delta G' 1\%$ aumentará, aproximadamente, 43 kPa, enquanto o $\Delta G' 100\%$ aumentará cerca de 9,3 kPa.

Relativamente às regressões lineares, de ambos os parâmetros, constata-se que não se encontram muito desviadas da origem, concluindo-se que os dados estão bem correlacionados, tendo em conta a variação que estes podem estar sujeitos, como foi verificado no estudo de repetibilidade.

O aumento de negro de fumo pode promover um aumento do $\tan(\delta)$ 10 %, resultando numa maior dissipação de energia, e, conseqüentemente, devido a uma maior resistência ao rolamento, leva a um maior consumo do combustível. Verificando-se, para os compostos de ensaios controlados representados na Figura 18, o impacto da alteração do negro de fumo no $\Delta \tan(\delta)$ 10 %.

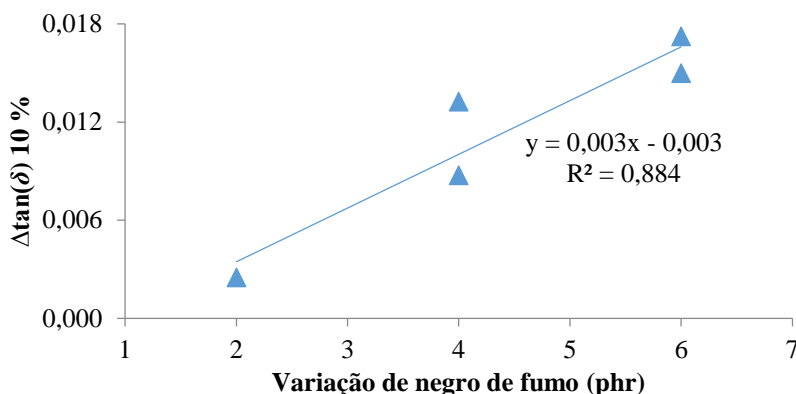


Figura 18 – Quantificação do $\Delta \tan(\delta)$ 10 % em função da variação de negro de fumo nos compostos A e B.

4.4 Óleo

Através das Figuras 19 e 20 conclui-se que o aumento da quantidade de óleo leva a uma diminuição do $\Delta G' 1$ e 100 %, devido a uma melhor incorporação entre os enchedores e restantes ingredientes na matriz polimérica. Além disso, o óleo, quando adicionado, reduz a dureza do composto vulcanizado – menor interação enchedor-enchedor e polímero-enchedor. Por cada phr de óleo adicionado na matriz, os valores dos $G' 1$ e 100 % diminuem, respetivamente, 76,9 e 5,08 kPa.

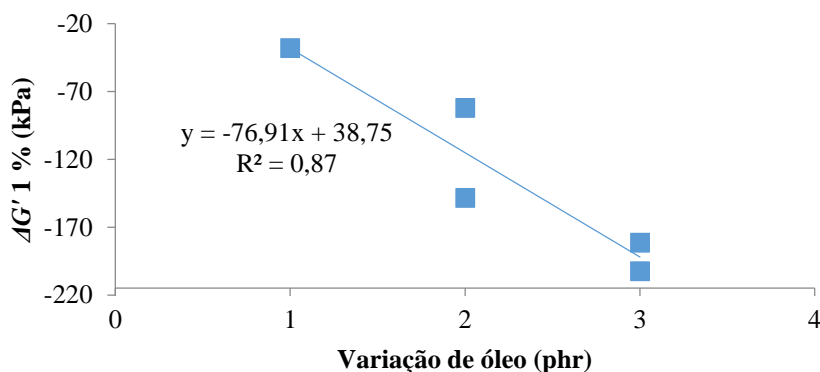


Figura 19 – Quantificação do $\Delta G' 1$ % em função da variação de óleo nos compostos de borracha.

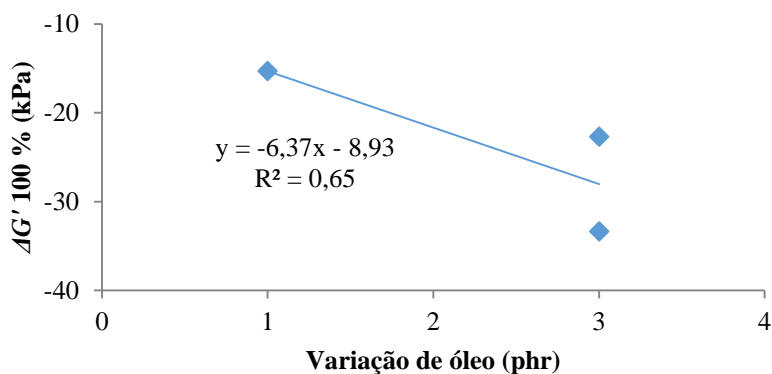


Figura 20 – Quantificação do $\Delta G' 100 \%$ em função da variação de óleo nos compostos de borracha.

Quanto ao fator de amortecimento representado na Figura 21, verifica-se que o impacto deste é desprezável. Deste modo, conclui-se que a variação de óleo no $\tan(\delta)$ não tem impacto significativo nesta propriedade do RPA.

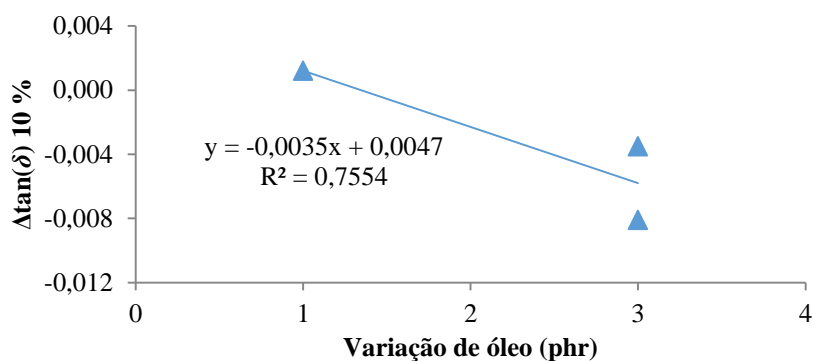


Figura 21 – Quantificação do $\Delta \tan(\delta) 10 \%$ em função da variação de óleo nos compostos de borracha.

4.5 Enxofre e Aceleradores

Para verificar os impactos do enxofre e aceleradores foi efetuado uma combinação destes para que se pudesse correlacionar estas variáveis.

As características do composto vulcanizado dependem da rede de ligações cruzadas de enxofre que se vão estabelecer.

O comprimento dessas ligações (monossulfídicas, dissulfídicas..., polissulfídicas) e o número das ligações (densidade de ligações cruzadas) que se vão formar no processo de vulcanização vai depender da razão entre a quantidade de enxofre e de aceleradores.

Uma vez que estas variáveis estão correlacionadas, decidiu-se combiná-las como se pode ver na equação 6.

$$\frac{\text{Enxofre (phr)}}{\text{CBS (phr) + DPG (phr)}} \quad (6)$$

Para a variação dessa razão, verificou-se os impactos que estão representados nas Figuras 22 a 24. Verificou-se que as curvas de $G' 1$ e 100% deslocaram-se no mesmo sentido, devido ao facto de se estar a promover interações polímero-polímero.

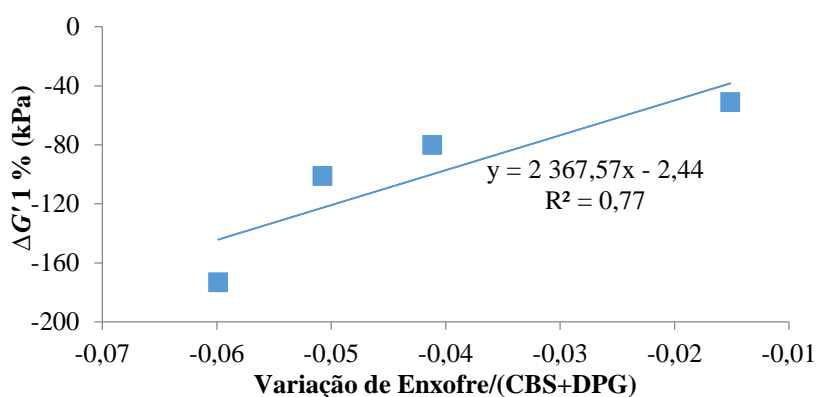


Figura 22 – Quantificação do $\Delta G' 1\%$ em função da variação de Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.

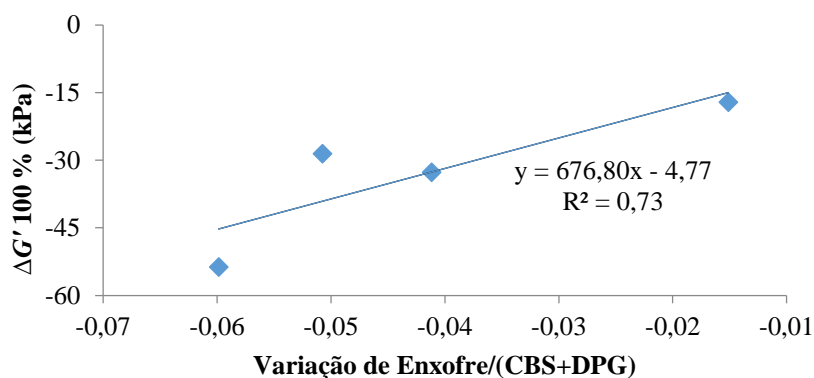


Figura 23 – Quantificação do $\Delta G' 100\%$ em função da variação de Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.

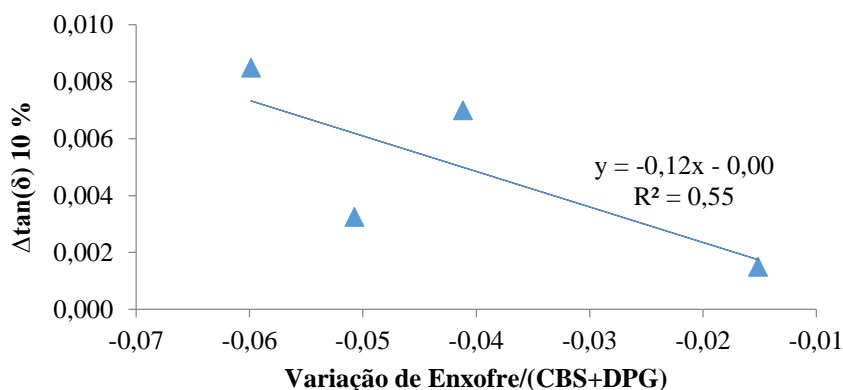


Figura 24 – Quantificação do $\Delta \tan(\delta)$ 10 % em função da variação de Enxofre/(CBS+DPG) no composto de borracha.

4.6 Tempo de misturação

Para a avaliação do impacto da alteração no tempo de misturação, escolheu-se o composto A.

Para verificar os impactos do tempo de misturação, inicialmente realizou-se o mesmo procedimento que foi efetuado para as variáveis relacionadas com a composição dos compostos, e, com isto, verificou-se que as regressões lineares estavam bastante afastadas da origem. Este afastamento resultou do facto de ocorrerem dois fenómenos – reação química, seguida de dispersão – durante a mistura. Para melhor compreensão destes fenómenos fez-se a avaliação da variação do tempo de misturação para valores reais dos parâmetros do RPA. Assim, através deste método conseguiu-se tirar algumas conclusões importantes, que até ao momento não se conseguia verificar por vias dos testes clássicos, nomeadamente a dureza. Os ensaios que estão apresentados nas Figuras 25 a 27 apresentam uma dureza aproximadamente igual, o que outrora não permitia constatar e distinguir os tempos onde ocorrem os fenómenos referidos anteriormente.

Consegue-se determinar qual o fenómeno dominante em cada momento – ver na Figura 25. Pode-se concluir que, numa primeira fase, aos 75 segundos, a reação química, mais propriamente a reação de silanização, ainda continua a ocorrer, o que implica que há uma predominância de pontes de hidrogénio entre as partículas de sílica (ligações enchedor-enchedor) em comparação com as ligações covalentes (ligações sílica-silano), resultando, assim, num maior $G' 1\%$ (efeito de *Payne*). A partir de 90 segundos, já numa segunda fase, verifica-se um decréscimo no módulo de armazenamento, ou seja, com o término da reação química, o silano ligou-se às partículas de sílica covalentemente

facilitando a sua dispersão na matriz polimérica. Outro facto que se pode inferir é que a partir do início da segunda fase não é necessário realizar mais ensaios, pois os dados se mantêm praticamente constantes. O ideal seria realizar um maior número de ensaios com o mesmo tipo de silano e temperatura, mas com compostos diferentes para se obter uma visualização mais ampla acerca deste assunto.

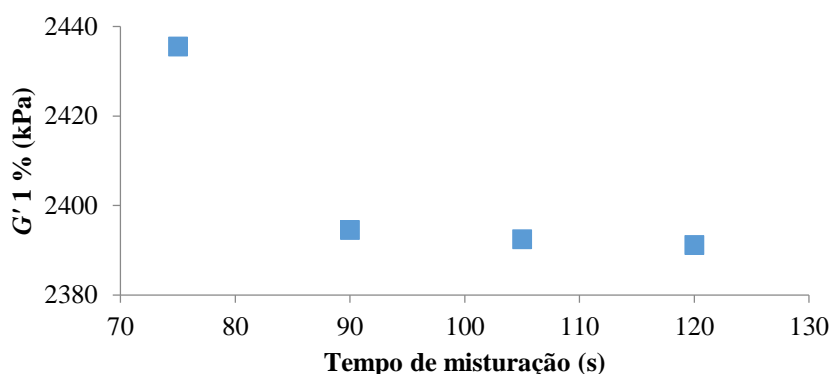


Figura 25 – Módulo de armazenamento a 1 % em função do tempo de misturação.

Continuando a discussão para o mesmo silano, verificou-se que para o parâmetro $G' 100\%$ e $\tan(\delta) 10\%$ pode-se inferir o que já foi dito anteriormente para o $G' 1\%$ – ver nas Figuras 26 e 27. Verifica-se uma tendência, a partir da segunda fase, em que os resultados se mantiveram praticamente constantes (dentro do desvio esperado e mostrado pelo estudo da repetibilidade). Contudo, seriam necessários mais ensaios para identificar o tempo exato a partir do qual os valores medidos ficariam constantes.

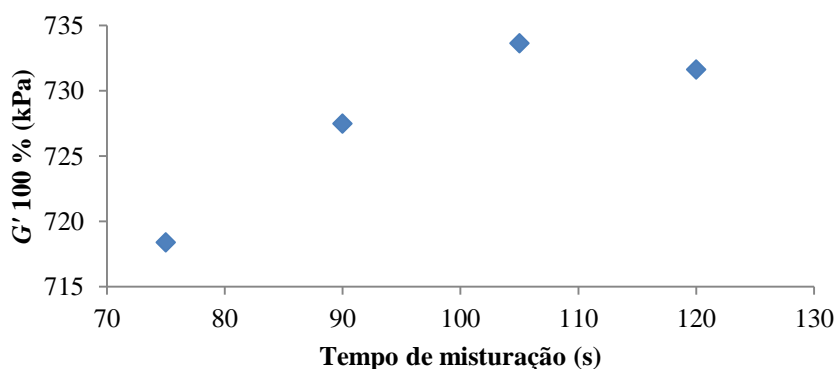


Figura 26 – Módulo de armazenamento a 100 % em função do tempo de misturação.

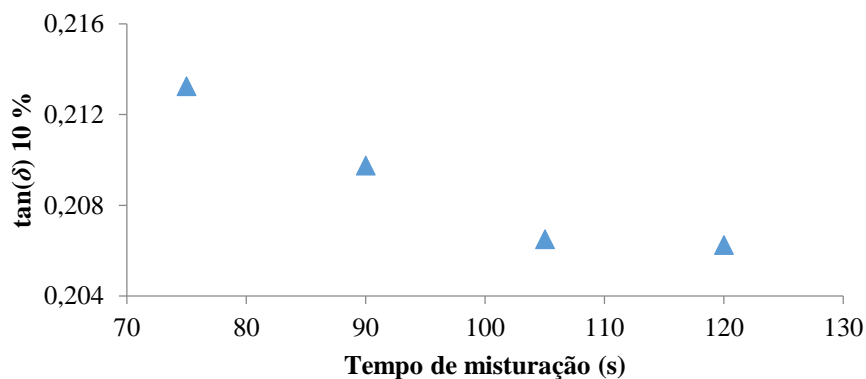


Figura 27 – Fator de amortecimento a 10 % em função do tempo de misturação.

4.7 Temperatura de misturação

Tal como foi dito para o tempo, também para a temperatura de misturação se teve utilizar os valores reais para os parâmetros em estudo, devido ao afastamento dos desvios dos parâmetros face à origem, nos resultados. Deste modo, o estudo do impacto foi feito e verificou-se a mesma disposição que foi obtida para o tempo de misturação, tal como seria de esperar, devido à relação que estas duas variáveis têm. Através da Figura 28 também se consegue determinar qual o efeito dominante em cada momento.

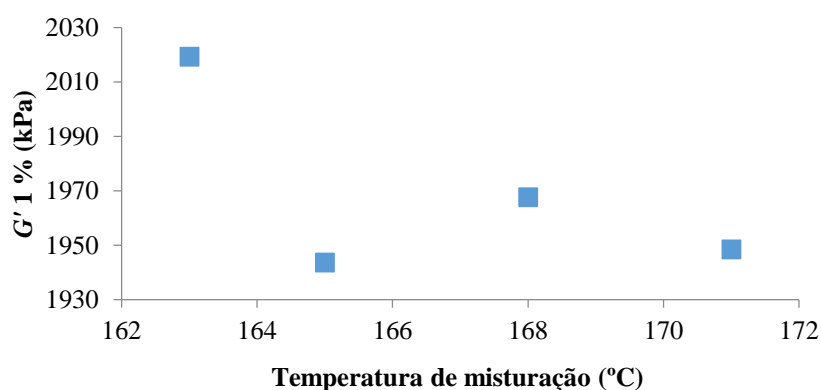


Figura 28 – Módulo de armazenamento a 1 % em função da temperatura de misturação.

Até 163 °C verifica-se que a reação química ainda continua a ocorrer, uma vez que o valor do módulo de armazenamento é bastante elevado comparativamente com os restantes resultados. Com o aumento da temperatura, observa-se um decréscimo do $G' 1 \%$, permitindo concluir que a reação química, a partir de 165 °C é completa para o tempo de mistura utilizado. A partir daí, o aumento da temperatura de mistura tem pouco impacto no $G' 1 \%$.

Quanto aos restantes parâmetros em estudo, G' 100 % e $\tan(\delta)$ 10 %, representados nas Figuras 29 e 30, verifica-se que o ponto correspondente à temperatura de 168 °C, encontra-se um pouco desfasado do que era esperado acontecer, deturpando a distribuição dos resultados e a discussão que foi feita anteriormente. Face a este impasse, teria que se proceder a um maior número de ensaios, para poder se retirar conclusões mais concretas.

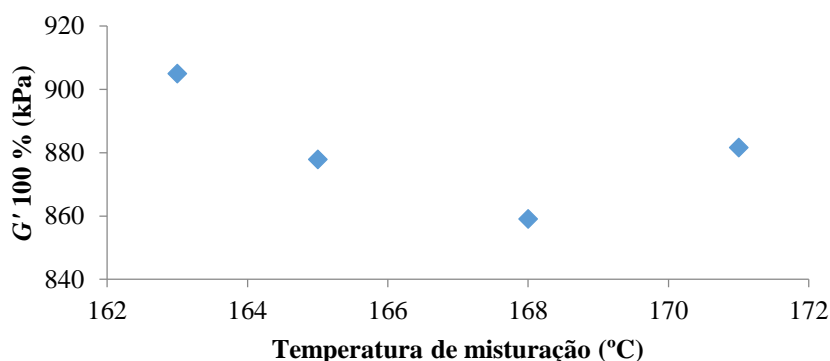


Figura 29 – Módulo de armazenamento a 100 % em função da temperatura de misturação.

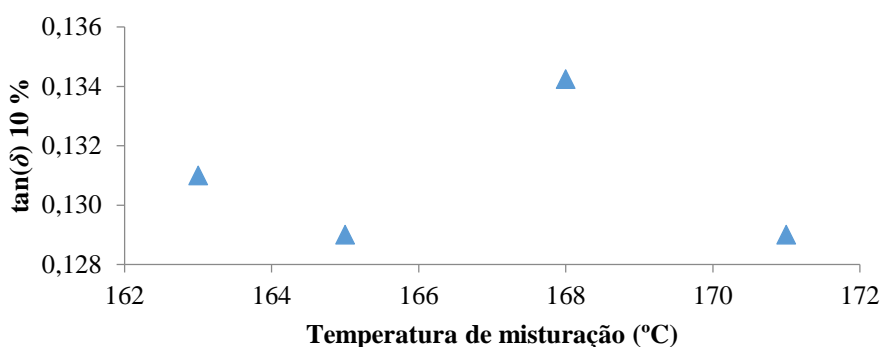


Figura 30 – Fator de amortecimento a 10 % em função da temperatura de misturação.

4.8 Construção e validação do Simulador

A necessidade de desenvolver um Simulador surgiu devido à falta de uma ferramenta que fosse capaz de prever os impactos de alterações nas variáveis nos seus compostos de borracha e que fornecesse uma resposta rápida aquando da necessidade de ajustes na receita dos compostos.

O Simulador consiste numa ferramenta que permite avaliar o impacto das alterações em compostos de borracha em propriedades de RPA. Para isso, foram utilizados os impactos obtidos nas análises efetuadas anteriormente. Foi efetuada a recolha de ensaios

feitos pelo DIP - Materiais para que esses resultados pudessem ser comparados com os valores obtidos pelo simulador. O valor simulado é dado pela soma do valor real do Parâmetro P antes de sofrer as alterações, P_a , com o produto do Coeficiente de Impacto CI de cada variável (NF – Negro de fumo, Óleo e a razão do Enxofre pela soma dos aceleradores CBS e DPG) com a respetiva variação imposta, como se pode ver na equação 7.

$$Valor\ simulado(P) = P_a + CI_{NF} \times \Delta NF + CI_{\acute{O}leo} \times \Delta \acute{O}leo + CI_{\frac{Enxofre}{CBS+DPG}} \times \Delta \frac{Enxofre}{CBS + DPG} \quad (7)$$

Para se poder construir este simulador foi necessário, numa primeira fase, definir as variáveis para vários compostos e, numa segunda fase, foi feita a avaliação do impacto dessas mesmas variáveis. Surgiu então o Simulador, uma ferramenta desenvolvida em Excel que, além de auxiliar na avaliação do impacto das variáveis estudadas neste projeto, é flexível e escalável o suficiente para poder ser efetuado o estudo de outras variáveis, bem como a introdução de novos resultados.

Através das Figuras 31 a 33, pode-se verificar que o modelo consegue prever os impactos, pois existe, na grande maioria, uma sobreposição dos valores para cada alteração, ou seja, há uma sobreposição dos valores simulados – calculados através da utilização dos valores dos impactos e do valor do módulo de armazenamento para o momento anterior à alteração – e dos valores reais – valores dos módulos de armazenamento reais.

Concluindo, para os parâmetros $\Delta G'$ 1 % e $\Delta \tan(\delta)$ 10 %, o simulador apresenta bons resultados. No entanto, para uma melhor previsão para o parâmetro $\Delta G'$ 100 %, seria necessário um maior número de amostragens, pois o valor apresentado pelo simulador não é tão bom como os encontrados para os outros parâmetros porque não há correspondência entre o valor simulado e o valor real.

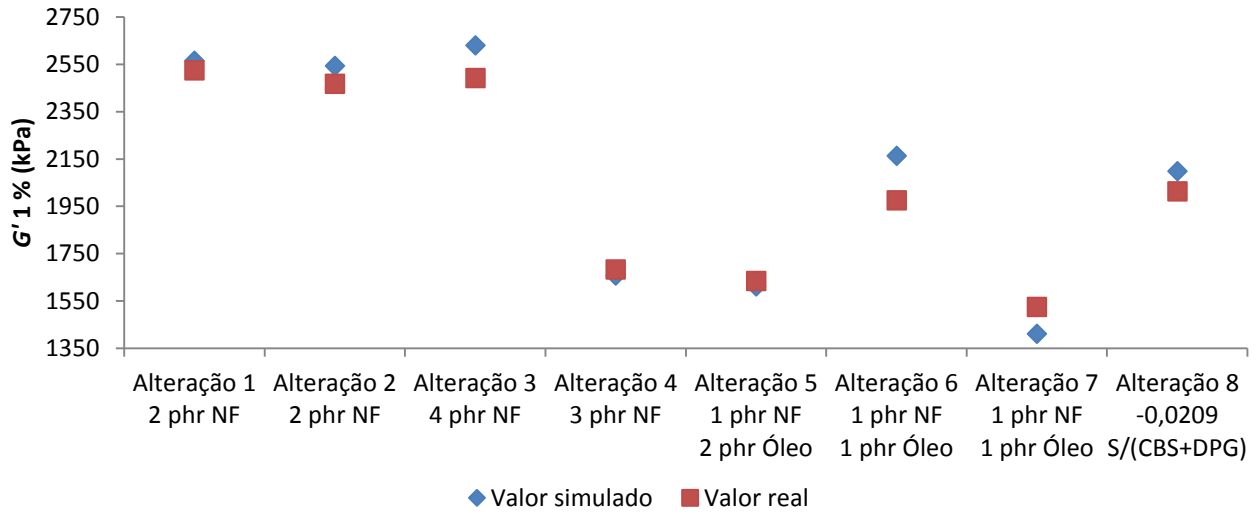


Figura 31 – Simulador de um a três parâmetros para o $G' 1\%$.

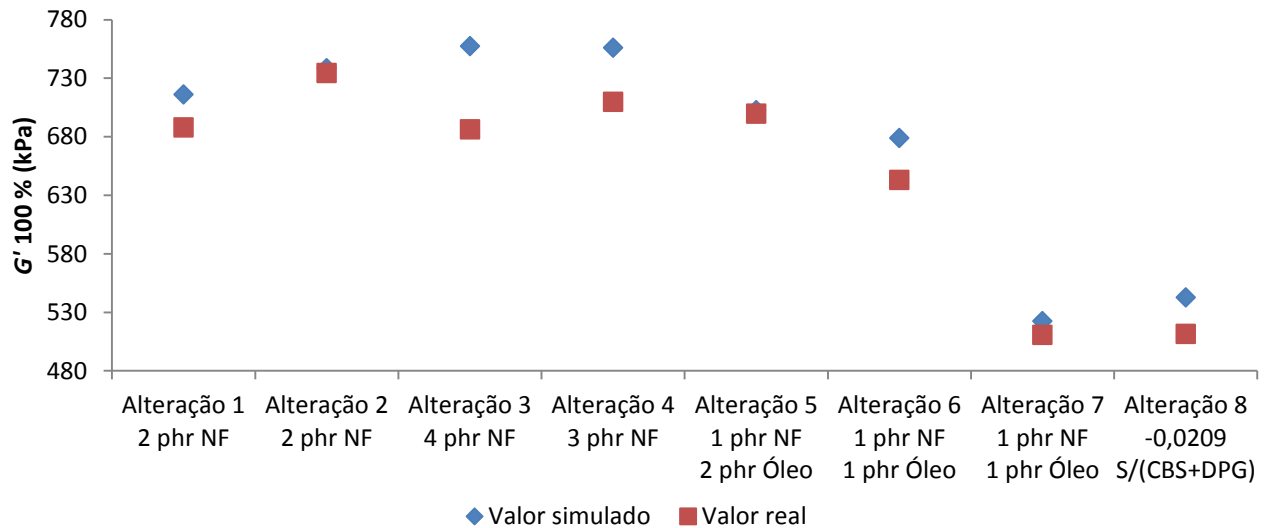


Figura 32 – Simulador de um a três parâmetros para o $G' 100\%$.

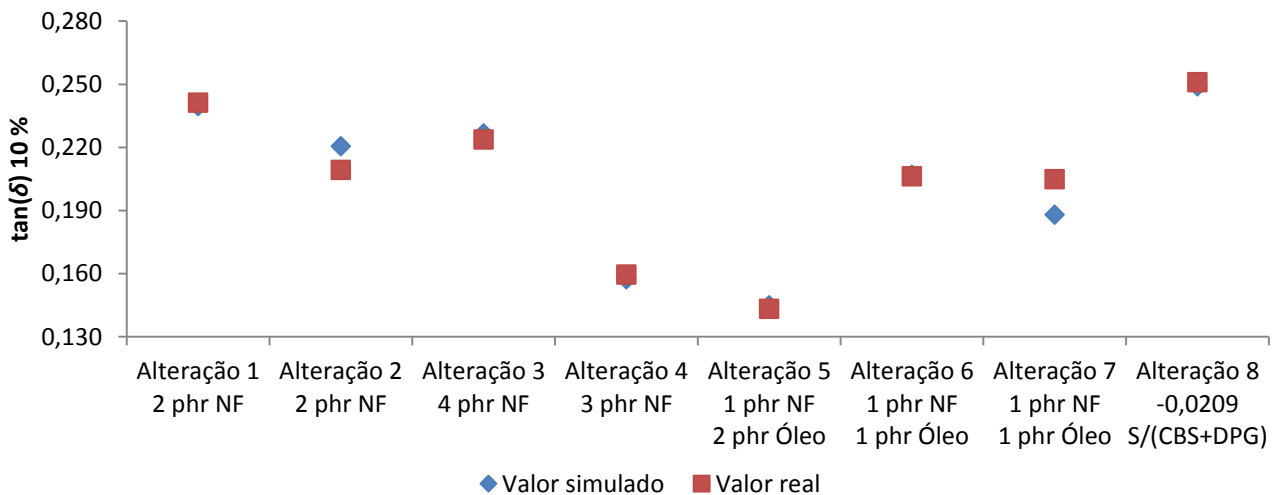


Figura 33 – Simulador de um a três parâmetros para o $\tan(\delta) 10\%$.

5 Conclusões

Este projeto consistiu, maioritariamente, no desenvolvimento de um simulador que conseguisse prever os impactos das alterações nos compostos de borracha através dos resultados de varrimento de deformação do RPA. Para o estudo destes impactos e desenvolvimento do simulador foram feitas variações na composição – negro de fumo, óleo, enxofre e aceleradores – e variações nas condições do processo – tempo e temperatura de misturação.

Quanto às principais variáveis utilizadas no ajuste da composição dos compostos, negro de fumo e óleo, verificou-se que estas apresentavam um maior impacto no parâmetro $G' 1 \%$, uma vez que se estavam a alterar as interações enchedor-enchedor. Para o enxofre e aceleradores, constatou-se que houve um deslocamento da curva das curvas $G' 1$ e 100% , pois promovia-se as interações polímero-polímero.

Para as variáveis do processo, tempo e temperatura de misturação conseguiu-se distinguir que fenómenos é que estavam a ocorrer, ao contrário da medição da dureza que não tinha sensibilidade suficiente para distinguir estes fenómenos nos compostos de borracha.

Assim, conseguiu-se verificar e avaliar, para diferentes variáveis, o comportamento dos materiais através da recolha dos diferentes impactos.

Assim, com o desenvolvimento deste projeto conseguiu-se avaliar e quantificar o impacto que cada uma das variáveis traz para as propriedades do RPA, bem como simular as variáveis que dizem respeito à variação de composição dos compostos de borracha. Além disso, com a construção deste simulador consegue-se reduzir o número de ensaios e, conseqüentemente, o tempo de resposta para os ajustes na composição dos compostos.

Este simulador tornou-se, assim, numa ferramenta simples e flexível, ou seja, permite introduzir novas variáveis – caso haja alteração de matérias-primas, bem como novos resultados – aquando da realização de novos ensaios. Deste modo, o simulador torna-se cada vez mais robusto e com uma maior aplicabilidade industrial.

6 Avaliação do Projeto

Este capítulo tem como objetivo conceber uma avaliação geral do trabalho realizado ao longo dos 5 meses. Este encontra-se dividido em três secções como: Objetivos Realizados, Limitações e Trabalho Futuro e Apreciação Global.

6.1 Objetivos Realizados

Este projeto tinha como objetivo desenvolver um simulador que fosse capaz de quantificar o impacto das alterações de certos elementos dos compostos de borracha através do RPA. Além disso, também era necessário fazer uma pesquisa bibliográfica sobre métodos que utilizem o RPA para avaliação de características de polímeros e previsão do comportamento viscoelástico no inchamento do extrudido.

Relativamente aos ensaios estipulados para o desenvolvimento do simulador, foram cumpridos, bem como a pesquisa de métodos que permitem caracterizar os polímeros e a previsão do comportamento viscoelástico na extrusão.

Em paralelo com a realização dos ensaios feitos com o RPA, também foram efetuados, para as mesmas amostras, a avaliação das suas propriedades físicas através da utilização dos testes clássicos que foram referidos no capítulo 3.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A maior limitação enfrentada durante o período de desenvolvimento do projeto foi o tempo, devido à avaria no RPA. Este foi o maior condicionante, para além dos problemas do quotidiano da fábrica – avarias nas máquinas, problemas de *stocks*, entre outros – que condicionavam a realização de ensaios experimentais.

Como trabalhos futuros, é sugerido elaborar um desenho de experiências para o tempo e temperatura de misturação. Uma vez que o RPA é capaz de caracterizar o polímero e prever os seus comportamentos viscoelásticos na extrusão, segundo o que foi dito na secção Pesquisa Bibliográfica, é, também, recomendado ir à avante com estes dois projetos no futuro.

6.3 Apreciação Global

Ao longo destes 5 meses na Continental Mabor, o desenvolvimento deste projeto desafiador fez com que evoluísse em vários níveis – académico, pessoal e profissional. O facto de ter estado em contacto com a indústria e ter que lidar com as situações quotidianas desta tornou esta experiência bastante estimulante e enriquecedora.

Com a obtenção do *know-how* associado ao RPA e de um simulador que fosse capaz de prever o impacto de certos elementos e, deste modo, conseguir reduzir, no quotidiano da empresa, o número de ensaios-teste, ainda é necessário fazer mais ensaios para se conseguir alcançar um simulador mais robusto, que consiga albergar mais combinações de alterações.

7 Referências Bibliográficas

- Agrawal, S. L., S. Chakraborty, S. Mandot, S. Dasgupta, S. Bandyopadhyay e R. Mukhopadhyay. 2006. “Mathematical Correlation of Polydispersity using Gel Permeation Chromatography and Rubber Process Analyzer for Raw Rubbers.” Acedido a 24 de abril de 2015. http://www.researchgate.net/publication/237648562_Mathematical_Correlation_of_Polydispersity_using_Gel_Permeation_Chromatography_and_Rubber_Process_Analyzer_for_Raw_Rubbers.
- Alpha Technologies. “Instrumentos de Análisis y Control de Calidad”. 2006.
- Antunes, M. G. “ESTSetúbal”. 2006. Acedido a 1 de abril de 2015. http://todi.est.ips.pt/aguedes/actualizacoes/cad1txt_files/Guia_Densidade_2002_2003.pdf.
- Beelen, H. J. H. *High performance EPDM polymers based on a new technology of controlled long chain in branching*. Nurnberg: IRC, 1997.
- Benkhoff, Ulrike. “Know How Booklet Body.” 2000: 3-22.
- Bezerra, Fernando de O., Regina C. R. Nunes, Ailton S. Gomes, Márcia G. Oliveira e Edson N. Ito. 2012. “Efeito Payne em Nanocompósitos de NBR com Montmorilonita. Acedido a 24 de março de 2015. Organofílica.” *SciELO - Scientific Electronic Library Online* http://www.scielo.br/pdf/po/2013nahead/aop_0978.pdf.
- Caetano, Mário. *Ciência e Tecnologia da Borracha*. 2014. Acedido a 27 de março de 2015. http://ctborracha.com/?page_id=1306.
- Caetano, Mário. *Ciência e Tecnologia da Borracha*. 2014. Acedido a 30 de março de 2015. http://ctborracha.com/?page_id=2421.
- Caetano, Mário. *Ciência e Tecnologia da Borracha*. 2014. Acedido a 27 de março de 2015. http://ctborracha.com/?page_id=1393.
- Caetano, Mário. *Ciência e Tecnologia da Borracha*. 2014. Acedido a 31 de março de 2015. http://ctborracha.com/?page_id=1471.
- Continental. *Continental*. 2015. Acedido a 27 de março de 2015. http://www.continental-corporation.com/www/pressportal_br_pt/themes/basic_information/140_years_continental/hidden/geschichte_br_pt.html.

- Continental. *Continental*. 2015. Acedido a 24 de março de 2015. http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/continental/basics/values/.
- Continental. *Continental*. 2015. Acedido a 25 de março de 2015. http://www.continental-truck.com/www/transport_us_en/general/about_continental/tire_history_en.htm.
- Continental. *Continental*. 2015. Acedido a 24 de março de 2015. http://www.continental-corporation.com/www/pressportal_br_pt/themes/basic_information/about_continental/hidden/facts_pt.html.
- Coran, A. Y. 2013. "Vulcanization". Em *The Science and Technology of Rubber*, de Burak Erman, James E. Mark e C. Michael Roland, 337-355. Academic Press.
- Coutinho, Fernanda M. B. 2004. "Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições." *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 289-294.
- Dick, John S. "Processing Tests." Comunicação apresentada em Rubber Division, American Chemical Society: Cleveland, Ohio, 1995.
- Dick, John S. "Smarter Rubber Testing that Contributes to the Rubber Industry's Productivity Gains". Comunicação apresentada em Smarter rubber testing that contributes to the rubber industry's productivity gains: Pittsburgh, PA: Alpha Technologies, 2009.
- Dick, John S., Clair Harmon e Alek Vare. "Quality Assurance of Natural Rubber Using the Rubber Process Analyzer." Comunicação apresentada em Rubber Division, American Chemical Society: Anaheim, California, 1997.
- Dick, John S. e Henry A. Pawlowski. "Application of the Rubber Process Analyzer in Predicting Processability and Cured Dynamic Properties of the Rubber Compounds". Comunicação apresentada em Rubber Division, American Chemical Society: Denver, Colorado, 1993.
- Dick, John S. e Henry A. Pawlowski. "Applications for the Rubber Process Analyzer." Comunicação apresentada em Rubber Division, American Chemical Society: Nashville, Tennessee, 1992.
- Dick, John S. e Jerry Saxion. "The Single Test Solution for Rubber Mixing in the Tire Industry". Comunicação apresentada em International Tire Exhibition and Conference. Akron, Ohio, 2006.
- Fröhlich, J. e H. D. Luginsland. 2001. *RPA - Studies into the Silica/Silane Reinforcement System*. Akron: Rubber Reinforcement Systems.

- Fröhlich, J., W. Niedermeier e H. D. Luginsland. 2005. *The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement*. Alemanha: Composites.
- Lindenmuth, B. E. 2006. “An Overview of Tire Technology”. Em *The Pneumatic Tire*, editado por Dr. H. Keith Brewer, 1-27. National Highway Traffic Safety Administration.
- Mihara, Satoshi. 2009. “Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber”.
- Nebraskaland, Kansassland Coloradoland Tire Group. *Tire Dictionary - Information About Tires*. 2000. Acedido a 24 de março de 2015. <http://www.thetirestore.com/tire-dictionary.html>.
- Oliveira, Vinicius. 2010. “Métodos de processamento de bandas de rodagem de baixa resistência ao rolamento”.
- Pawlowski, Henry e John Dick. “Viscoelastic Characterization of Rubber with a New Dynamic Mechanical Tester”. Comunicação apresentada em Akron Rubber Group. Akron, Ohio, 1992.
- Rodgers, Brendan e Walter Waddell. 2013. “The Science of Rubber Compounding”. Em *The Science and Technology of Rubber*, 417-461. Academic Press.
- Sturk, Dr. Holger. *Tire Basic Course*. PDI – PD Construction Technology, 2008.
- Tecnologies, Alpha. *Prediction of Die Swell for Compound Extrusion*. 2006.
- VKRT. “Measuring the Payne effect in filled rubber”. *Dutch Society of Plastic and Rubber Technologists*. VKRT. 14 de maio de 2009. Acedido a 20 de março de 2015. <http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB8QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.vkrt.org%2Flect.php%3Fsel%3Dadmin%2Fupload%2F20090514JB.pdf&ei=5RKZVdnrHiv5UsPBgpAD&usg=AFQjCNFU8g8zJwOtN7N85BCmEb3jM-CDCQ&sig2=Jx1R6DfaypdDR3Frz96ijA&bvm=bv>.
- Waddell, Walter H. “Rubber manufacturers association”. 2013. Acedido a 1 de maio de 2015. <http://www.rma.org/download/scrap-tires/processing/PRO-006%20-%20Pneumatic%20Tire%235B.pdf>.