

Caracterização reológica de materiais por *Rubber Process Analyzer*

Ana Rita Ribeiro Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em Química

2015/2016

MSC

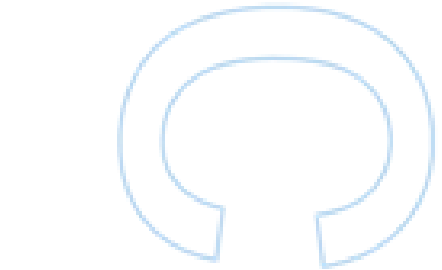
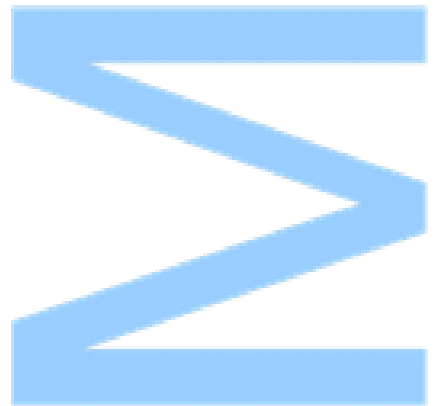
2.º CICLO

FCUP
CM
2016



Caracterização reológica de materiais por *Rubber Process Analyzer*

Ana Rita Ribeiro Rodrigues



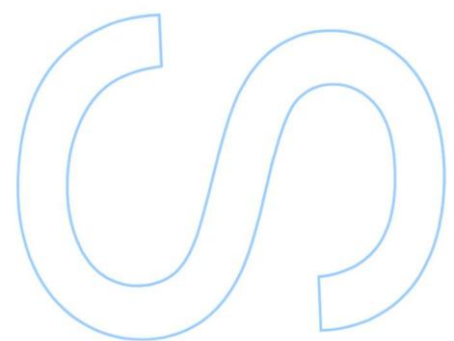
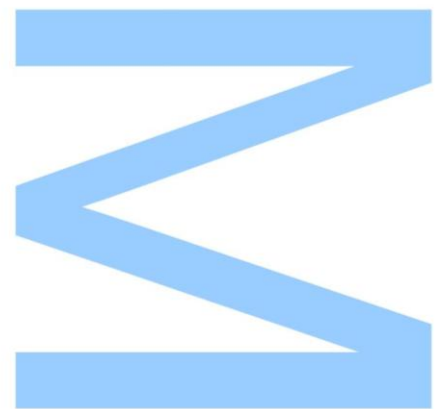
Caracterização reológica de materiais por *Rubber Process Analyzer*

Ana Rita Ribeiro Rodrigues

Mestrado em Química
Departamento Química e Bioquímica
2015/2016

Orientador na Faculdade
Professor Jorge Gonçalves
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Orientador na Empresa
Engenheiro Adriano Ribeiro
Continental Mabor S.A.

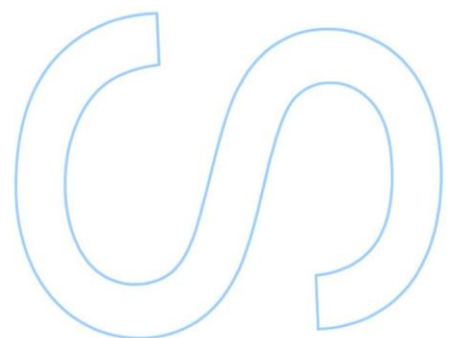
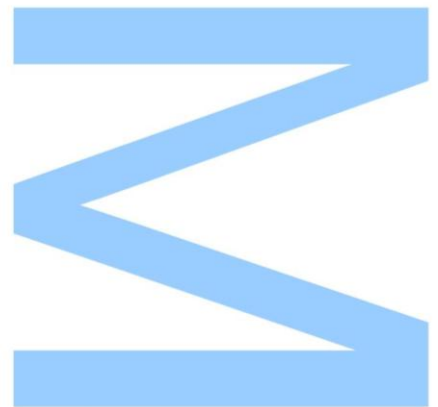




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Muitos foram aqueles que me acompanharam ao longo desta jornada, fazendo com que todos os dias fossem mais fáceis e melhores. Por isso, aqui fica desde já um agradecimento muito especial a todos!

Agradeço ao Professor Jorge Gonçalves, orientador pela FCUP, e ao Engenheiro Adriano Ribeiro, orientador pela Continental Mabor, por todo o apoio e ajuda que me deram ao longo do estágio.

Agradeço à Continental Mabor por me ter dado a oportunidade de realizar este estágio. Agradeço a todas as pessoas do DIP, em especial às pessoas do DIP-Materiais, por me terem acolhido tão bem e por me ensinarem e ajudarem sempre que precisei.

Agradeço aos meus pais por todo o amor, carinho e dedicação com que sempre me educaram. Obrigada por estarem sempre presentes!

Agradeço ao meu irmão Pedro e à Catarina pela ajuda e conselhos que sempre me dão. Agradeço também a toda a minha restante família por me acompanharem ao longo desta etapa.

Por fim, mas não menos importantes: agradeço a todos os meus amigos, os de sempre e os mais recentes, pela boa disposição e carinho com que sempre me recebem.

Resumo

Este estágio decorreu na empresa de pneus Continental Mabor, pertencente ao grupo internacional Continental A.G., considerado um dos maiores fabricantes de pneus.

O estágio centrou-se na primeira área do processo produtivo do pneu, denominada Misturação. Nesta área são produzidos os compostos de borracha. Um composto é constituído por um conjunto de matérias-primas, cada uma com uma função e quantidade específica. São estes compostos que depois vão dar origem ao produto final.

Existem vários testes que avaliam as propriedades físicas e reológicas dos referidos compostos. Neste estágio usou-se principalmente o *Rubber Process Analyzer* (RPA).

O aparelho de RPA é um reómetro que pertence a uma nova classe de reómetros denominados medidores reológicos mecânico-dinâmicos (DMRTs). Este tipo de reómetro permite analisar as propriedades físicas e dinâmicas dos compostos de borracha e acompanhar o processo de produção dos compostos antes, durante e depois da vulcanização.

O objetivo principal do estágio foi caracterizar reologicamente os compostos de borracha por RPA e ajustar as suas características de acordo com os respetivos *targets*. Durante o estágio foram realizados diversos ensaios que permitiram proceder a estes ajustes, sendo que para isso foram variadas as quantidades de diferentes matérias-primas. São estas matérias-primas que ao interagirem com os polímeros promovem o ajuste das propriedades medidas no RPA.

Durante o estágio foi possível ajustar as propriedades medidas no RPA de diversos compostos, o que contribuiu para a melhoria dos indicadores-chaves de desempenho (KPI's) dos compostos, melhorando assim os níveis de qualidade da fábrica.

Palavras-chave: Compostos de borracha, propriedades físicas, *Rubber Process Analyzer* (Analisador de Processamento de Borracha), *targets* (valores-alvo) e variáveis.

Abstract

This internship took place in Continental Mabor tire company, belonging to the international group Continental A.G., considered one of the largest tire manufacturers.

The work focused on the first area of the tire production process, named Mixing Area where the rubber compounds are produced. A compound is made up of a set of raw materials, each with a specific role and amount. These compounds will give rise to the final product.

There are several tests that evaluate the physical and rheological properties of these compounds. In this work, the Rubber Process Analyzer (RPA) was mainly used for this.

The RPA is a rheometer belonging to a new class of rheometers called dynamic mechanical rheological testing (DMRTs).

This type of rheometer allows analyzing the physical and dynamic properties of rubber compounds and monitoring the process of production of the compounds before, during and after vulcanization.

The main objective of the internship was to characterize rheologically rubber compounds by RPA and adjust its characteristics according to the respective targets. Several tests were made which allowed to carry out these adjustments. For that, were varied the quantities of different raw materials in the rubber compounds these raw materials that will interact with the polymers promoting the RPA properties adjustment.

During the work, it was possible to adjust the properties on the RPA of several compounds, which contributed to the improvement of the compounds', key performance indicators (KPI's), improving the plant quality levels.

Keywords: Rubber compounds, physical properties, Rubber Process Analyzer, targets, variables.

Índice Geral

1.	História da empresa -----	1
1.1.	Continental A.G. -----	1
1.2.	Continental Mabor -----	1
2.	Pneu -----	2
2.1.	Evolução histórica do pneu -----	3
2.2.	Constituintes do pneu -----	4
3.	Processo Produtivo -----	6
4.	Matérias-Primas usadas nos compostos de borracha -----	8
5.	Testes de caracterização dos compostos -----	13
5.1.	<i>Rubber Process Analyzer</i> -----	13
5.2.	Viscosidade -----	17
5.3.	Reometria -----	18
5.4.	Densidade -----	19
5.5.	Tensão e alongamento -----	20
5.6.	Módulos “x”% de deformação -----	20
5.7.	Dureza -----	21
5.8.	Resiliência -----	22
6.	Estudo Experimental -----	23
6.1.	Descrição do problema -----	23
6.2.	Variáveis de estudo -----	24
6.3.	Procedimento -----	24
6.4.	Desvio absoluto médio -----	25
7.	Resultados e Discussão -----	26
7.1.	Variável negro de fumo -----	26
7.2.	Variável óleo -----	30
7.3.	Variáveis enxofre e aceleradores -----	32
7.4.	Variáveis enxofre, aceleradores e óleo -----	37
8.	Conclusão -----	40
	Bibliografia -----	42

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Desvio absoluto médio antes e depois das alterações	25
Tabela 2 - Desvios absolutos das propriedades do composto A antes e depois da alteração I	27
Tabela 3 - Desvios absolutos das propriedades do composto B antes e depois da alteração I	28
Tabela 4 - Desvios absolutos das propriedades do composto E antes e depois da alteração I	29
Tabela 5 - Desvios absolutos das propriedades do composto F antes e depois da alteração I	30
Tabela 6 - Desvios absolutos das propriedades do composto C antes e depois da alteração I	31
Tabela 7 - Desvios absolutos das propriedades do composto G antes e depois da alteração I	32
Tabela 8 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração I	33
Tabela 9 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração II	34
Tabela 10 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração III	34
Tabela 11 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração IV	35
Tabela 12 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração V	35
Tabela 13 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração VI	36
Tabela 14 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração VII	36
Tabela 15 - Desvios absolutos das propriedades do composto H antes e depois da alteração I	38
Tabela 16 - Desvios absolutos das propriedades do composto H antes e depois da alteração II	38
Tabela 17 - Desvios absolutos das propriedades do composto H antes e depois da alteração III	39

Índice de Figuras

Figura 1 - Continental Mabor [4]	2
Figura 2 - Componentes do pneu [4]	4
Figura 3 - Fases do ciclo produtivo do pneu adaptado de [4]	6
Figura 4 - Matérias-Primas usadas nos compostos de borracha [4]	8
Figura 5 - Isómeros <i>cis</i> e <i>trans</i> do poliisopreno [8]	8
Figura 6 - Formação da borracha polibutadieno [8]	9
Figura 7 - Formação da borracha estireno-butadieno [8]	10
Figura 8 - Estrutura da borracha butílica [8]	10
Figura 9 - Reação de halogenação da borracha butílica [8]	10
Figura 10 - Reação de vulcanização entre o polímero e o enxofre [9]	11
Figura 11 - Aparelho de RPA	13
Figura 12 - Tabuleiro das amostras (à esquerda) e sistema de deteção das amostras no RPA (à direita)	14
Figura 13 - Curva de Payne, adaptada de [12]	16
Figura 14 - Curva típica de viscosidade [8]	17
Figura 15 - Curva típica de vulcanização [9]	18
Figura 16 - Reómetro (à esquerda) e Viscosímetro (à direita)	19
Figura 17 - Densímetro	19
Figura 18 - Curva típica de tensão-alongamento, adaptada de [8]	20
Figura 19 - Tensómetro	21
Figura 20 - Durómetro	21
Figura 21 - Esquema das agulhas <i>shore D</i> e <i>shore A</i> [4]	22
Figura 22 - Escala de <i>shore A</i> vs <i>shore D</i> , adaptada de [22]	22
Figura 23 - Aparelho de medição da resiliência	23
Figura 24 - Representação esquemática da carta de controlo do teste do RPA	23

Lista de Símbolos e Abreviaturas

S* – torque complexo

S' – torque elástico

S'' – torque viscoso

δ – ângulo de fase

γ – ângulo de deformação

B – fator de forma da cavidade

tan δ – fator de amortecimento

G* – módulo complexo

G' – módulo dinâmico elástico

G'' – módulo dinâmico viscoso

RPA – *Rubber Process Analyzer* (Analisador de Processamento de Borracha; neste trabalho usar-se-á a designação em inglês por ser a universalmente usada)

CBS – N-cicloexil-2-benzotiazal sulfenamida

DPG – Difenilguanidina

CTP – N-Cicloexil tioftalimida

MU – *Mooney Unit*

DMRT – medidor reológico mecânico dinâmico

phr – *parts per hundred of rubber*

1. História da empresa

1.1. Continental A.G.

O grupo Continental A.G. foi fundado a 8 de Outubro de 1871 em Hannover (Alemanha), pela *Continental Caoutchouc and Gutta-Percha Compagnia* como sociedade anónima. Nessa altura, eram fabricados produtos de borracha flexível e pneus maciços para carruagens e bicicletas [1].

Atualmente, a empresa está presente em 50 países em cerca de 320 locais e emprega cerca de 190 mil pessoas em todo o mundo (dados de 2014) [2].

A Continental A.G. tem como clientes, alguns dos mais importantes construtores de automóveis como por exemplo, a Porsche, a Volvo, a BMW, a Audi, a VW, a Skoda, a Renault, a Peugeot e a Ford [3].

1.2. Continental Mabor

A Continental Mabor é uma empresa sediada no Norte de Portugal, mais concretamente em Lousado, concelho de Vila Nova de Famalicão, distrito de Braga.

As instalações da Continental Mabor ocupam uma superfície total superior a 200 000 m² e uma área coberta total de cerca de 90 000 m², tendo cerca de 1500 colaboradores [1].

A primeira fábrica de pneus em Portugal foi inaugurada no dia 6 de Abril de 1946, com o nome comercial de Manufatura Nacional de Borracha, S.A. produzindo pneus da marca Mabor.

A Continental Mabor como hoje é conhecida, foi fundada em dezembro de 1989 e o seu nome deve-se à união de duas empresas de destaque na manufatura de borracha; a Mabor, a nível nacional e a Continental A.G., a nível mundial.

Em julho de 1990, as instalações da empresa sofreram uma reestruturação, tendo sido modernizadas as infraestruturas da antiga Mabor. Esta reestruturação tornou a empresa uma das mais modernas das então 21 unidades da Continental A.G. [1].

Atualmente, a Continental Mabor tem uma produção de pneus radiais ligeiros na ordem dos 57 000 pneus/dia (dados de 2016), fazendo da fábrica, uma das duas com melhores índices de produtividade da Continental.

Inicialmente, só eram produzidos pneus da marca Mabor, atualmente a gama da empresa é muito mais variada quer em medidas, em tipos e em marcas.

Mais de 98% da produção destina-se à exportação. O “Mercado de Substituição” adquire mais de metade da produção anual da Continental Mabor. A restante parte é adquirida pelas linhas de montagem, dos mais importantes construtores de automóveis [1].



Figura 1 - Continental Mabor [4]

2. Pneu

O pneu é um componente essencial dos meios de transporte mais comuns permitindo o seu contato com o solo, entre os principais podemos destacar os automóveis, camiões e as bicicletas. Apresenta uma forma circular tendo como principal constituinte a borracha.

Entre outras funções o pneu tem como objetivo principal suportar a carga e dar estabilidade ao veículo, devendo ser um produto fiável, construído com a máxima qualidade e rigor de modo a garantir a máxima segurança.

À primeira vista, o pneu parece ser apenas constituído por borracha, mas é muito mais que isso, tendo uma estrutura complexa. De seguida apresenta-se uma breve cronologia da evolução do pneu, desde que foi inventado até aos dias de hoje.

2.1. Evolução histórica do pneu

O pneu foi criado no século XIX tendo desde então sofrido uma evolução significativa.

1839-1844 – Charles Goodyear, através de uma mistura de borracha e enxofre, descobre a vulcanização (as diversas fontes consultadas divergem quanto ao ano em que a vulcanização foi descoberta).

1871 – É fundado o grupo Continental A.G. em Hannover na Alemanha, pela *Continental Caoutchouc and Gutta-Percha Compagnia* [1]. Inicialmente este grupo fabricava produtos de borracha flexível e pneus maciços para carruagens e bicicletas.

1888 – John Body Dunlop costurou uma válvula a um tubo de borracha e encheu esse tubo de ar, cobrindo-o com um pedaço de lona, criando assim o primeiro pneu [5].

1895 – Os irmãos franceses Édouard e André Michelin foram os primeiros a patentear o pneu para automóvel [6].

1898 – Surge em Akron (Ohio) a Goodyear Tire & Rubber, fundada por Frank Seiberling, que desenvolveu a carcaça e o processo de recobri-la com borracha [6].

1904 – Surge o pneu diagonal, criado por Goodyear e Firestone [6]. Neste pneu as cordas que constituem a sua tela ou telas atravessam diagonalmente o pneu, fazendo um ângulo de 30 a 40° até à linha central do pneu.

1940 – Devido à 2ª Guerra Mundial a BFGoodrich, produz o primeiro pneu feito com borracha sintética [6].

1946 – Nasce o primeiro pneu radial, da Michelin [6]. Neste pneu as cordas que constituem a sua tela ou telas fazem um ângulo de aproximadamente 90° com a linha central do pneu. O pneu radial em relação ao diagonal é mais estável, mais confortável e tem uma maior durabilidade; a pressão neste tipo de pneu é distribuída de forma uniforme quando este contacta com o solo.

1954 – Aparecem os primeiros os pneus sem câmara-de-ar [6]. Estes pneus são muito mais resistentes, tanto aos furos quanto ao próprio desgaste, devendo ser perfeitamente ajustados ao aro para não deixarem escapar o ar.

1979 – É desenvolvido o pneu *run-flat*, que permite que o carro continue a andar durante 80 km à velocidade limite de 80 km/h, depois do pneu sofrer um furo [7].

2000 – De forma a ajudar o ambiente são desenvolvidos pneus mais amigos do ambiente e que permitem gastar menos combustível [7].

2012 – Começam a ser desenvolvidos *airless tires* (“pneus sem ar”) que permitem reduzir a energia do processo de produção para metade [7]. Estes pneus também ajudam o ambiente, podendo ser usados em carros elétricos e híbridos.

A tecnologia avançou de tal forma, que hoje, os pneus são cada vez mais específicos, adaptam-se ao carro que os irá usar, ao tipo de piso onde serão usados e até mesmo ao modo de conduzir do motorista.

2.2. Constituintes do pneu

O pneu radial ligeiro típico é constituído por cerca de nove componentes diferentes: piso, cinta têxtil, cinta metálica, tela têxtil, camada estanque, parede, cunha do talão, núcleo do talão e reforço do talão. Na figura 2 estão representados os nove componentes do pneu radial, que se descrevem de seguida.

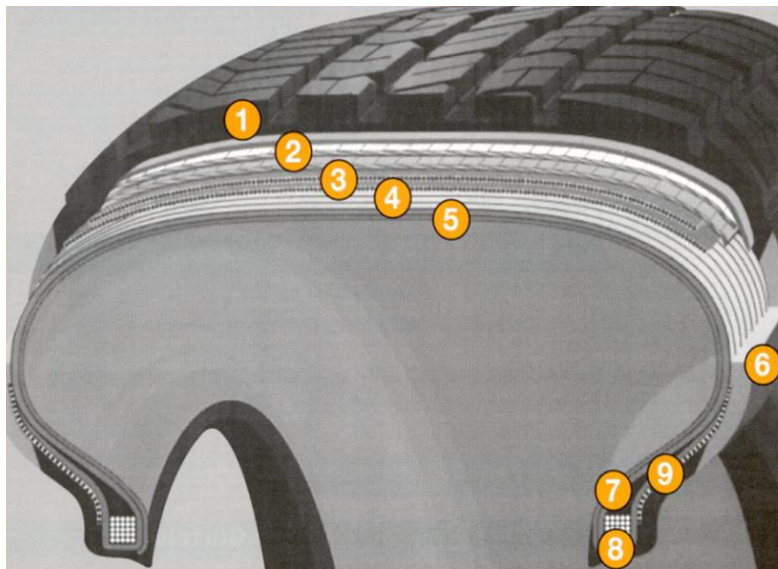


Figura 2 - Componentes do pneu [4]

Legenda: 1 – piso; 2 – cinta têxtil; 3 – cinta metálica; 4 – tela têxtil; 5 – camada estanque; 6 – parede; 7 – cunha do talão; 8 – núcleo do talão; 9 – reforço do talão

Piso – é o constituinte do pneu que contacta diretamente com o solo. É constituído por borracha natural e sintética e está dividido em três zonas:

- **Capa:** zona externa do piso, responsável pela aderência à estrada, resistência ao desgaste e estabilidade direcional;
- **Base:** zona interna do piso que irá aderir à tela têxtil ou metálica, reduz a resistência ao rolamento e protege a carcaça;
- **Extremo ou ombro:** zona da transição entre o piso e a parede lateral.

Cinta têxtil – é uma cinta constituída por nylon coberto por uma camada de borracha, sendo a barreira térmica entre o piso e as cintas metálicas. É usada para reforçar e apertar o pneu, promovendo a sua estabilidade a altas velocidades.

Cinta metálica – é constituída por cordas de aço muito resistentes que promove a estabilidade da pegada do pneu, reduz a resistência ao rolamento e aumenta o tempo de vida do pneu.

Tela têxtil – é constituída por poliéster ou rayon coberto de borracha, fornece consistência ao pneu e mantêm-no sob elevadas pressões internas.

Camada estanque – é constituída por borracha halobutílica e funciona como câmara-de-ar nos pneus modernos, retendo o ar dentro do pneu.

Parede – é constituída por borracha natural, a sua principal função é proteger a carcaça contra choques laterais e contra a degradação atmosférica. Situa-se entre o piso e o talão.

Cunha de talão – é composta por borracha sintética, que com o núcleo do talão constitui o talão. Fornece estabilidade direcional, precisão na condução e melhora o conforto.

Núcleo do talão – é um aro metálico composto por fios de aço cobreado, coberto com borracha. Têm como função assegurar que o talão assente com firmeza na jante.

Reforço do talão – é uma cinta de nylon colocada junto ao conjunto da cunha com o núcleo de talão, de modo a tornar este conjunto mais forte. Fornece estabilidade direcional, precisão na condução e conforto.

3. Processo Produtivo

O processo produtivo de um pneu envolve sete fases: Misturação, Calandragem, Extrusão, Máquina de corte, Construção, Vulcanização e Inspeção Final. Na figura 3 estão representadas seis dessas sete fases, que se descrevem de seguida:

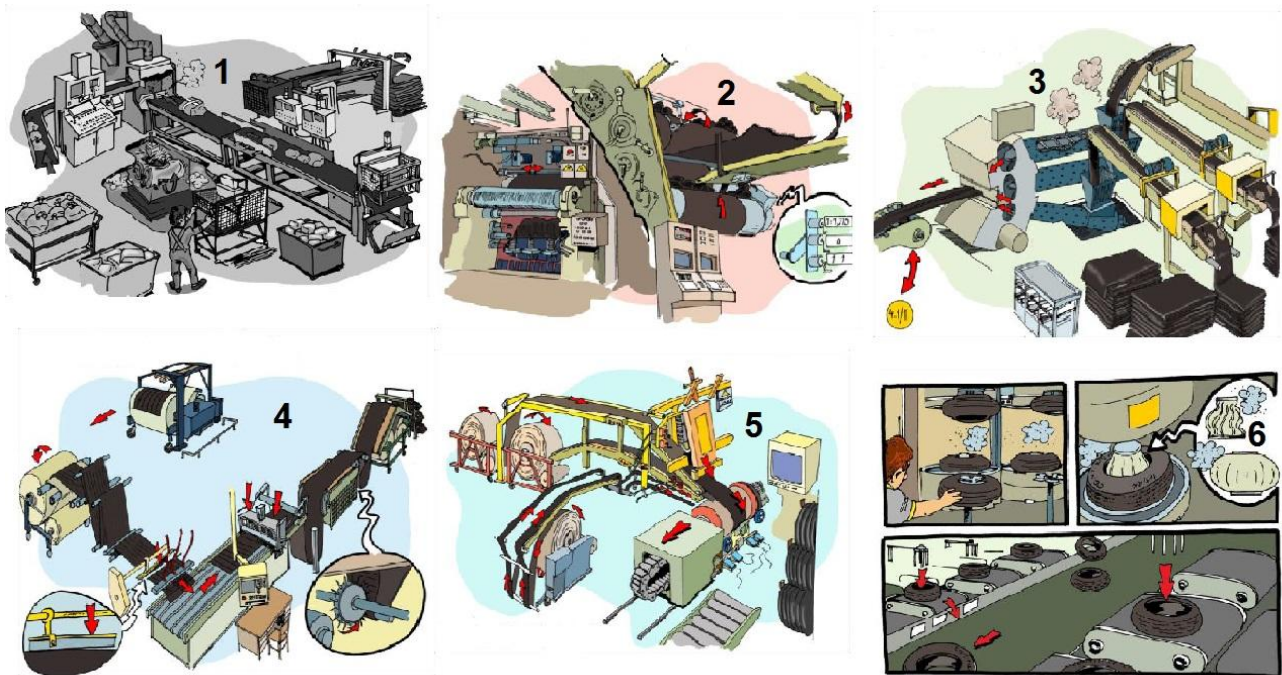


Figura 3 - Fases do ciclo produtivo do pneu adaptado de [4]

Legenda: 1 – Misturação; 2 – Calandragem; 3 – Extrusão; 4 – Máquina de corte; 5 – Construção; 6 – Vulcanização

Misturação – É a primeira fase do processo produtivo do pneu. É nesta fase que são obtidos os compostos que vão dar origem ao produto final. Um composto é constituído por um conjunto de matérias-primas, cada uma com uma função e quantidade (em *parts per hundred of rubber*, phr) específica. As matérias-primas são listadas numa receita, a receita do composto, que acompanha o processo de mistura.

Os compostos são produzidos em misturadores, podendo ser obtidos compostos de *master* ou compostos de final.

- **Master** – este composto é constituído pela maior parte das matérias-primas, com exceção dos agentes de vulcanização; a temperatura pode ir até aos 170 °C.

- **Final** – aqui é adicionado ao *master* o agente de vulcanização e por isso, a temperatura tem que ser inferior a 120 °C. Se for superior pode ocorrer a vulcanização do composto no misturador o que não se pretende.

O ciclo de misturação, isto é, o tempo de mistura de um composto é característico de cada composto, podendo demorar mais ou menos tempo.

Calandragem – Nesta fase, na calandra, o tecido têxtil ou metálico é impregnado com composto de borracha em ambos os lados.

Extrusão – Na extrusora são produzidas as paredes e os pisos, sendo que os compostos de borracha passam por um parafuso sem fim onde são moldados (nesta fase o material ainda pode ser moldado, pois ainda não ocorreu a vulcanização).

Máquina de corte – Os materiais calandrados são cortados, consoante a medida do pneu a que se destinam.

Construção – Os diversos constituintes do pneu são assemblados na máquina de construção, dando origem ao “pneu em cru”, faltando-lhe apenas o relevo.

Vulcanização – Esta fase consiste em colocar o “pneu em cru” numa prensa de vulcanização, onde sob a ação da pressão e do calor ocorre a vulcanização. No final, o pneu deixa de ser plástico, isto é, deixa de ser moldável e passa a ser elástico, ficando assim com a sua forma final.

Inspeção Final – Ao longo de todo o processo produtivo são realizados testes, desde as matérias-primas até ao produto final. No entanto, nesta fase além dos testes a nível visual, são realizados outros testes que certificam se o processo, bem como a qualidade do pneu estão dentro do que é esperado.

4. Matérias-Primas usadas nos compostos de borracha

As matérias-primas utilizadas nos compostos de borracha são agrupadas em sete categorias: elastómeros, enchedores, agentes de vulcanização, ajudantes de processamento, aceleradores, retardadores e agentes de proteção. Na figura 4 estão representadas algumas das matérias-primas, que se descrevem de seguida:



Figura 4 - Matérias-Primas usadas nos compostos de borracha [4]

Elastómeros (borracha): são os principais constituintes dos compostos de borracha (cerca de 38%). A escolha da borracha é feita de acordo com as propriedades finais do composto e a sua função no pneu. Os elastómeros são divididos em duas categorias: borracha natural e borracha sintética.

→ **Borracha natural** – também denominada de poliisopreno (fórmula: C_5H_8); esta borracha é obtida através do processo de coagulação do látex que é extraído da árvore *Hevea Brasiliensis*, de origem brasileira [8]. O polímero poliisopreno tem dois isómeros: *cis* e *trans*, sendo que o isómero *cis* corresponde à borracha natural e o isómero *trans* corresponde à borracha sintética, tendo características semelhantes.



Figura 5 - Isómeros *cis* e *trans* do poliisopreno [8]

A borracha natural apresenta boa elasticidade, resiliência, resistência ao rasgo e à abrasão, podendo ser utilizada a baixas temperaturas (até -60 °C). Por outro lado, é pouco resistente à luz solar, ao oxigénio, ao ozono, a óleos e à gasolina; não deve ser utilizada por longos períodos de tempo a temperaturas superiores a 80 °C.

→ **Borracha sintética** – dos vários tipos de borracha sintética, serão descritos cinco:

- **Poliisopreno** – como já foi referido esta borracha é o isómero *trans* do poliisopreno. O isómero *trans* foi obtido por síntese em laboratório a partir do poliisopreno natural (isómero *cis*) em 1879, sendo a primeira borracha sintética a ser produzida.
- **Polibutadieno** – é obtida através da borracha butadieno. O polibutadieno é utilizado na produção de compostos em conjunto com outras borrachas sintéticas (na produção de compostos de borrachas para pisos de pneu) ou com borracha natural, de forma a realçar as propriedades viscoelásticas requeridas. Pode ser utilizada numa vasta gama de temperaturas, apresenta excelente resistência à abrasão bem como elevada resiliência. Apresenta ainda resistência moderada a agentes químicos.

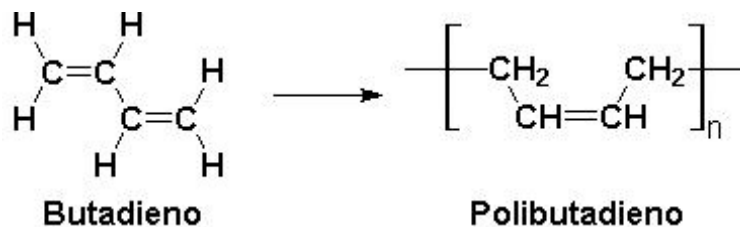


Figura 6 - Formação da borracha polibutadieno [8]

- **Estireno-Butadieno** – é um copolímero de estireno e butadieno e é a borracha sintética mais utilizada a nível mundial (cerca de 36% da produção mundial de borracha sintética destina-se à produção de estireno-butadieno). Apresenta resistência à abrasão e aos agentes atmosféricos. Apresenta melhor resistência a temperatura elevadas do que a borracha natural (até 85 °C).

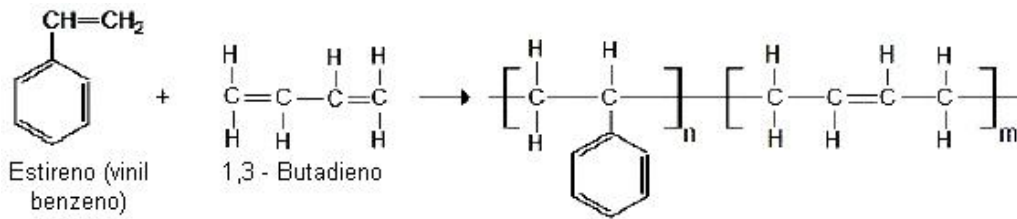


Figura 7 - Formação da borracha estireno-butadieno [8]

- Butílica** – esta borracha é um copolímero de isobutileno (cerca de 98%) e isopreno (cerca de 2%). É uma borracha com boas características, devido ao baixo grau de insaturação da sua estrutura química, entre as quais se destaca a elevada impermeabilidade a gases. Das borrachas descritas é aquela que apresenta maior resistência à temperatura podendo ser sujeita a temperaturas até 120 °C.

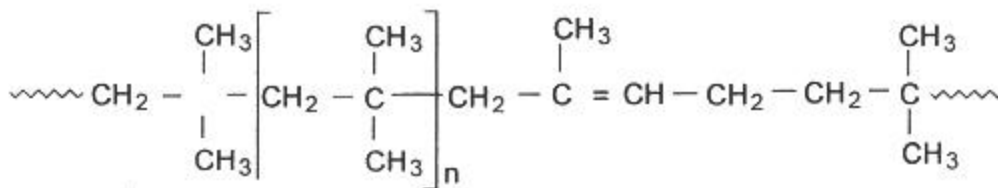


Figura 8 - Estrutura da borracha butílica [8]

- Halobutílica** – também denominada de borracha butílica halogenada; esta borracha é obtida através da reação de halogenação da borracha butílica com os halogéneos cloro (borracha clorobutílica) ou bromo (borracha bromobutílica). A reação de halogenação da borracha butílica tem como objetivo criar outros pontos de reatividade na borracha butílica. Os agentes de vulcanização têm assim mais pontos para interagirem durante a reação de vulcanização aumentando a velocidade da mesma. É esta a grande vantagem da borracha halobutílica em relação à borracha butílica.

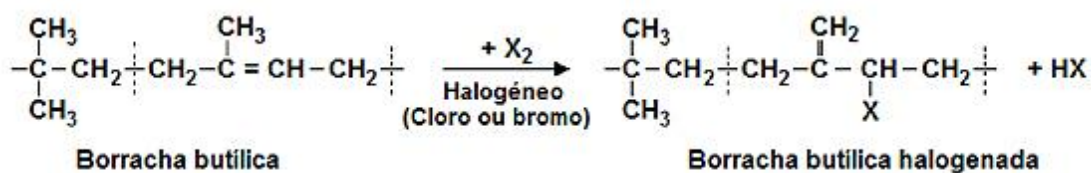


Figura 9 - Reação de halogenação da borracha butílica [8]

Enchedores: estas matérias-primas melhoram significativamente algumas características dos compostos como a dureza, a resistência ao desgaste, à abrasão e ao rasgo e reduzem o custo da mistura. Os enchedores mais utilizados são o negro de fumo (*Carbon Black*) e a sílica.

→ **Negro de fumo** – este enchedor é um agente reforçante sendo responsável pela cor do pneu; é constituído por partículas extremamente pequenas (entre 10 e 300 nm). Os agregados de negro de fumo ligam-se fisicamente às cadeias poliméricas da borracha através de interações de van der Waals.

→ **Sílica** – a sílica liga-se quimicamente ao polímero através do “agente de acoplamento de silano”. Este enchedor confere aos produtos finais uma maior resistência ao rasgo.

Agentes de vulcanização: estas substâncias são responsáveis pela reação de vulcanização, sendo por isso uma categoria muito importante das matérias-primas. Estes agentes ligam-se quimicamente às moléculas do polímero (elastómero), conferindo aos compostos de borracha vulcanizada as propriedades elásticas características do material vulcanizado. Existem vários agentes de vulcanização destacando-se entre eles o enxofre, o óxido de zinco e o ácido esteárico.

→ **Enxofre** – o agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre; reage com as ligações duplas do polímero durante a vulcanização sob a ação do calor, criando ligações cruzadas entre o enxofre e o polímero, como está representado na figura seguinte:

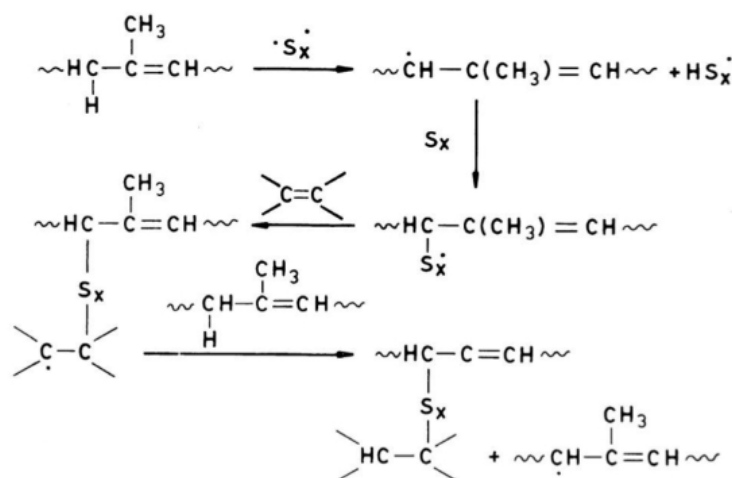


Figura 10 - Reação de vulcanização entre o polímero e o enxofre [9]

É devido a estas ligações que a borracha passa do estado plástico para o estado elástico, pois as moléculas do polímero deixam de se poder mover livremente devido às ligações estabelecidas com o enxofre. A reação de vulcanização é irreversível: uma vez no estado elástico a borracha não regressa ao estado plástico.

→ **Óxido de zinco e ácido esteárico** – são agentes que reagem com os aceleradores de modo a aumentar a velocidade da reação.

Ajudantes de processamento: esta categoria inclui diferentes tipos de matérias-primas como os óleos, os plastificadores e os promotores de adesividade, sendo que o óleo é o principal constituinte deste grupo. Estas matérias-primas quando são adicionadas aos compostos melhoram a viabilidade do processo, isto é, melhoram o processo produtivo do pneu. Na fase da mistura promovem uma eficiente incorporação entre os enchedores e as restantes matérias-primas, permitindo assim reduzir o consumo de energia nesta etapa do processo produtivo. Por outro lado, nas fases da calandragem e da extrusão reduzem a probabilidade de ocorrência de pré-vulcanização dos compostos.

Aceleradores – os aceleradores quando combinados com o agente de vulcanização reduzem o tempo necessário para a reação de vulcanização, tornando o processo mais económico. Os aceleradores podem ser classificados quanto à taxa de vulcanização como lentos, moderadamente rápidos, rápidos e ultra-rápidos. Podem ser também classificadas quanto à composição química, sendo que neste caso existem dez categorias, entre as quais se destacam a categoria das sulfenamidas com o N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) e a das guanidinas com o difenilguanidina (DPG).

Retardadores – reduzem a atividade aceleradora durante o processamento e o armazenamento. Previnem o queimamento durante o processamento e pré-vulcanização durante o armazenamento, destacando-se nesta categoria o N-Cicloexil tioftalimida (CTP).

Agentes de proteção – estes agentes protegem os compostos contra a degradação causada pela exposição ao ar, à luz, ao ozono ou à temperatura. Esta categoria inclui diferentes matérias-primas como os antioxidantes, os antiozonantes e protetores de radiação ultra violeta.

5. Testes de caracterização dos compostos

São vários os testes realizados no laboratório de matérias-primas e materiais em processamento aos compostos de borracha, sendo que todos os testes são essenciais para uma boa avaliação dos compostos. Os testes foram realizados no *Rubber Process Analyzer* (RPA), Analisador de Processamento de Borracha, em português; de viscosidade, reometria, densidade, tensão e alongamento, módulos “x”% de deformação, dureza e resiliência. De seguida, são descritos sucintamente os vários testes de caracterização. O teste de RPA será descrito com mais detalhe pois é neste teste que o estágio se centra.

5.1. *Rubber Process Analyzer*

O aparelho de RPA é um reómetro que pertence a uma nova classe de reómetros denominados medidores reológico mecânico dinâmico (DMRT) [10]. Este tipo de reómetro permite analisar as propriedades físicas e dinâmicas dos compostos de borracha e acompanhar o processo de produção dos compostos antes, durante e depois da vulcanização. Este teste permite melhorar a avaliação do processo produtivo, detetando problemas que muitas vezes não são mensuráveis por outros testes.

O RPA possui a vantagem de poder caracterizar o material a diferentes temperaturas (de 25 °C a 230 °C), frequências (0,03 Hz a 33 Hz) e amplitudes de deformação ($\pm 0,05^\circ$ a $\pm 90^\circ$ que corresponde a uma percentagem entre $\pm 0,7\%$ e $\pm 1256\%$) numa faixa mais alargada que os restantes DMRTs [11].



Figura 11 - Aparelho de RPA

O aparelho de RPA é constituído por uma câmara fechada onde se encontram dois blocos, com ranhuras que prendem a amostra para esta não deslizar, sendo que o bloco inferior é oscilante. As amostras são colocadas num tabuleiro com capacidade para 10 amostras. De seguida, uma fotocélula deteta as amostras e é depositada automaticamente uma amostra na cavidade de teste, entre os blocos, e analisada. Após a análise, a amostra sai pela parte lateral do aparelho e é detetada uma nova amostra pela fotocélula, sendo o processo repetido até já não haver amostras no tabuleiro [11]. No RPA a amostra não necessita de uma preparação complexa, ao contrário dos restantes DMRTs, apenas é necessário colocá-la no centro do bloco inferior, sendo o excesso da amostra removido para fora da cavidade de teste. Os blocos são aquecidos por um aquecedor e arrefecidos por um sistema de ar comprimido [10].

Quando a amostra se encontra entre os dois blocos e com o aparelho fechado, o bloco inferior oscila em condições de frequência e deformação controladas, sendo que o torque complexo (S^*) é medido pelo bloco superior que permanece imóvel.



Figura 12 - Tabuleiro das amostras (à esquerda) e sistema de deteção das amostras no RPA (à direita)

Assumindo que o material viscoelástico testado apresenta um comportamento linear é aplicada uma deformação harmónica sinusoidal aos testes dinâmicos e por conseguinte o torque obtido é sinusoidal.

Através da transformada de Fourier os valores do torque complexo (S^*) são utilizados para calcular o torque elástico (S'), o torque viscoso (S'') e o ângulo de fase (δ), através das seguintes equações [10]:

$$S^* = \sqrt{S'^2 + S''^2}$$

$$\delta = \tan^{-1} S''/S'$$

De seguida, são obtidos os módulos dinâmicos através das equações abaixo apresentadas, em que G^* é o módulo complexo, G' é o módulo elástico e G'' é o módulo viscoso [10].

$$G^* = \frac{S^*}{B\gamma}$$

$$G' = \frac{S^* \cos \delta}{B\gamma}$$

$$G'' = \frac{S^* \sin \delta}{B\gamma}$$

Onde:

γ – ângulo de deformação aplicada;

B – fator de forma para a cavidade de teste, $B = \frac{2\pi R^3}{3\alpha}$, (R – raio da cavidade e α – ângulo entre os dois blocos da cavidade).

Pode ainda ser calculado o fator de amortecimento, $\tan \delta$, que é a razão entre o módulo viscoso e o elástico.

Devido às suas características únicas o RPA é utilizado para diversas aplicações, entre as quais: caracterização reológica dinâmica de matérias-primas e compostos; avaliação do processo produtivo; estudo da interação entre a rede de enchedores (negro de fumo e sílica) e a rede do polímero dos compostos.

Esta última aplicação vai ser descrita com mais detalhe, visto que permite avaliar as alterações dos valores das propriedades físicas e das propriedades do RPA dos compostos, quando estes contêm enchedores.

A interação entre a rede de enchedores e a rede de polímeros em função da amplitude de deformação, obtida pelo RPA, é estudada através da curva de *Payne*. Esta curva permite inferir sobre comportamento viscoelástico dinâmico dos compostos.

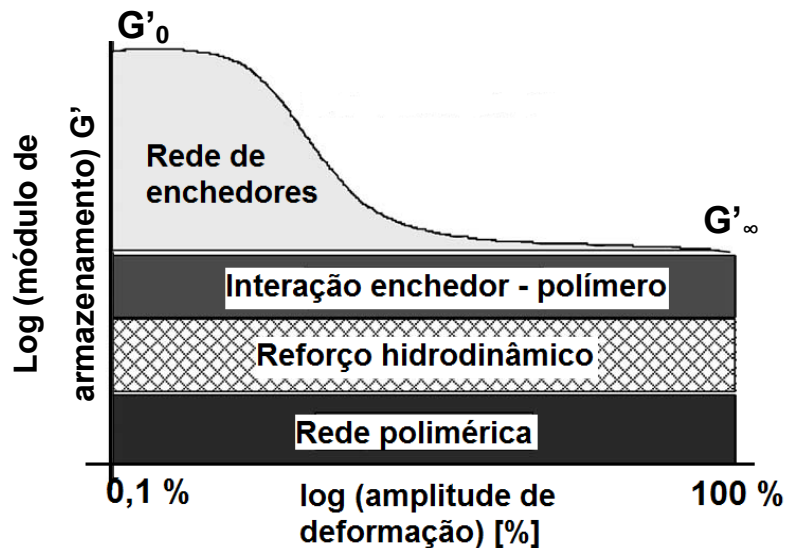


Figura 13 - Curva de Payne, adaptada de [12]

Segundo a curva de Payne, a única contribuição que depende da amplitude de deformação aplicada durante o ensaio de RPA é a rede de enchedores, pois o módulo de armazenamento desta contribuição diminui à medida que a amplitude de deformação aumenta [12]. As restantes contribuições como a interação enchedor-polímero, reforço hidrodinâmico e rede polimérica não dependem da amplitude de deformação aplicada. Segundo Payne, a rede tridimensional de enchedores é a contribuição responsável pelo desempenho dinâmico dos elastómeros (esta rede tridimensional é formada pela agregação das partículas dos enchedores) [12].

Sendo assim, a interação enchedor-enchedor (rede de enchedores) é suficiente para caracterizar a curva de Payne.

A contribuição da rede polimérica depende da densidade das ligações cruzadas, bem como da natureza do polímero. O reforço hidrodinâmico neste modelo está relacionado com o espaço que as partículas dos enchedores ocupam na rede polimérica, sendo que o espaço ocupado por estas é um obstáculo à mobilidade das cadeias de polímero. As partículas dos enchedores nesta fase estão diluídas na matriz polimérica, sendo que o enchedor é a fase rígida que não pode ser deformada; por esta razão, esta contribuição não depende da amplitude de deformação aplicada. Por último, a interação enchedor-polímero promove o aumento do módulo de armazenamento, devido à ligação do enchedor à matriz polimérica. Esta ligação pode ser de natureza física quando o enchedor é o negro de fumo (interações de van der Waals), ou de natureza química quando o enchedor é a sílica (pontes de hidrogénio) [12].

Em suma, quando se realiza os testes de RPA aos compostos, a diferentes amplitudes de deformação são obtidos, como já foi referido, os módulos dinâmicos (G' e G'') e o $\tan \delta$. Através destes valores é possível avaliar e quantificar o efeito de Payne na interação enchedor-enchedor dos compostos, interação fundamental para caracterizar esta curva.

5.2. Viscosidade

Sucintamente, pode dizer-se que este teste mede a resistência à deformação (medida em MU, *Mooney Unity*, unidade arbitrária de viscosidade) que a borracha sofre quando fica sujeita a uma força provocada por uma rotação constante (a velocidade do rotor é 2 rpm) a uma temperatura constante de 100 °C. Este teste é realizado no Viscosímetro Mooney. A amostra é cortada em duas partes e colocada na cavidade de teste com diâmetro e espessura suficiente de forma a ocupar totalmente a cavidade [4].

O gráfico, viscosidade em função do tempo, obtido nestes ensaios é semelhante ao apresentado a seguir.

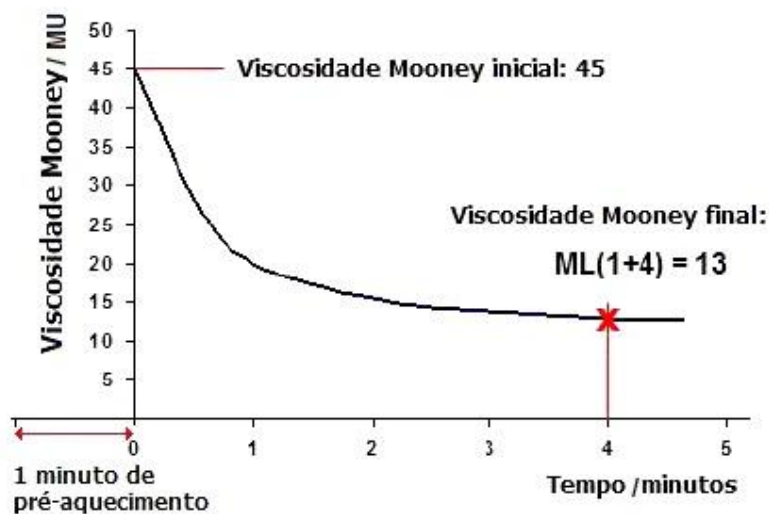


Figura 14 - Curva típica de viscosidade [8]

A amostra é pré-aquecida durante 1 minuto a 100 °C, de seguida o rotor é posto em movimento e obtém-se um valor máximo de viscosidade. A partir deste ponto a viscosidade decresce de uma forma mais ou menos rápida, dependendo do composto. Ao fim de 4 minutos (em alguns casos o ensaio termina ao fim de 3 minutos) o ensaio é suspenso e regista-se o valor de viscosidade, que é a viscosidade medida ao fim de 5 minutos (1 + 4 minutos) a 100 °C [8].

5.3. Reometria

O teste de reometria mede a velocidade da reação de vulcanização da borracha quando esta é sujeita a uma força de torsão provocada por oscilação constante (oscilação do rotor de 0,5°). A temperatura mantém-se constante a 200 °C se for uma reometria rápida ou 160 °C se for uma reometria lenta [4]. As reometrias rápidas são fundamentais para avaliar os compostos, pois este teste permite decidir sobre a aprovação dos compostos quando saem do misturador (só é aprovado se os resultados forem os esperados, isto é, se seguirem a curva típica de vulcanização desse composto). As reometrias lentas são realizadas a temperatura mais baixa e demoram mais tempo. As reometrias rápidas são realizadas em reómetros que se encontram junto aos misturadores de finais, já as reometrias lentas são realizadas no laboratório de matérias-primas e compostos.

O gráfico obtido, torque em função do tempo, nestes ensaios é semelhante ao apresentado a seguir.

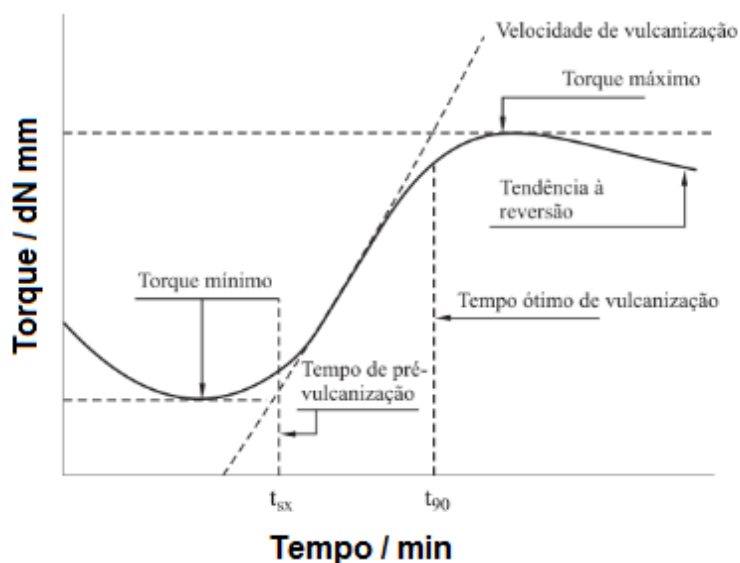


Figura 15 - Curva típica de vulcanização [9]

Legenda do gráfico:

t_{sx} – tempo inicial de cura;

t_{90} – tempo de vulcanização a 90% de cura (podem ser usados outras percentagens de cura).

Os reómetros e os viscosímetros existentes na empresa são aparelhos visualmente semelhantes. A grande diferença centra-se no sistema pois cada um mede uma propriedade diferente.



Figura 16 - Reómetro (à esquerda) e Viscosímetro (à direita)

5.4. Densidade

O teste da densidade permite perceber se o composto tem todos os ingredientes e na quantidade correta. A densidade é medida por um densímetro; a amostra previamente pesada é colocada dentro do densímetro com água. O volume de água desloca-se, sendo que o volume da amostra é igual a esse deslocamento. Sabendo o volume e a massa da amostra calcula-se a densidade [8].



Figura 17 - Densímetro

5.5. Tensão e alongamento

Os testes de tensão e alongamento são dos testes mais usados na avaliação dos compostos a seguir à dureza e estão interligados. Quando a amostra, em forma de anel, é sujeita a uma determinada força, a amostra é alongada até quebrar. A esse ponto chama-se força de rotura. Para se obter a tensão de rotura divide-se essa força pela área inicial onde a força foi aplicada. Quando se está aplicar esta força é gerada uma deformação na amostra também denominada por alongamento. Obtém-se uma curva da tensão em função do alongamento.

Estes testes são realizados num tensómetro com um provete acoplado. Para realizar o teste a amostra é colocada no provete que, de seguida, é sujeito a uma força crescente, a uma determinada velocidade, até ao ponto de rotura. O tensómetro está ligado a um computador, que regista a curva de tensão-alongamento, assim como os valores dos módulos aos alongamentos pretendidos, da tensão e do alongamento na rotura ao longo do tempo [8]. A curva típica da tensão-alongamento obtida nestes ensaios é semelhante à apresentada a seguir.

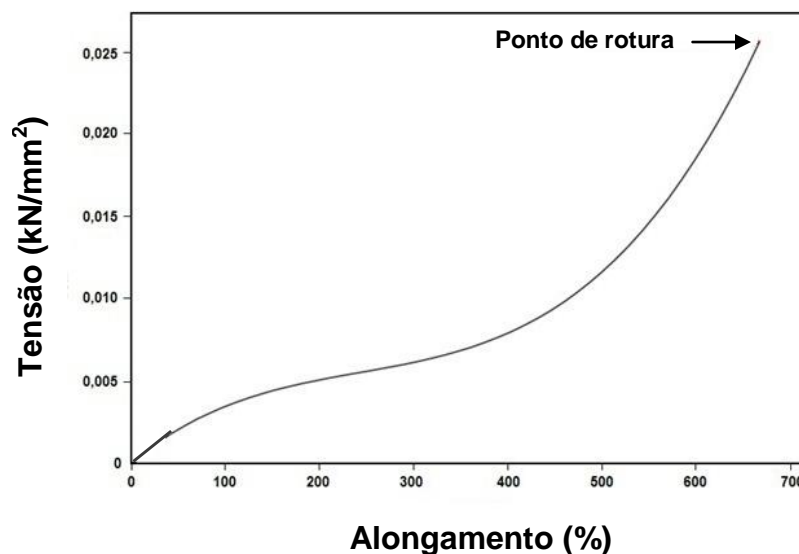


Figura 18 - Curva típica de tensão-alongamento, adaptada de [8]

5.6. Módulos “x”% de deformação

Nos compostos de borracha não há uma relação de proporcionalidade entre a tensão e a deformação, existindo por isso diferentes percentagens de módulos de deformação. Assim sendo o módulo é definido para cada percentagem de

alongamento (“x”%) [8]. Estes módulos são obtidos durante o teste de tensão e alongamento no tensómetro.



Figura 19 - Tensómetro

5.7. Dureza

A determinação da dureza é o teste mais usado para avaliar um composto. A dureza do composto é medida utilizando um durómetro, que mede a profundidade de penetração de uma agulha quando esta atravessa a amostra do composto.



Figura 20 - Durómetro

Existem dois tipos de agulhas para medir a dureza: a *shore A* para compostos de dureza média e a *shore D* para compostos de dureza elevada [8].

A diferença entre os dois tipos de agulhas, deve-se ao facto de agulha *shore D* apresentar uma forma pontiaguda conseguindo por isso penetrar mais facilmente no composto, daí ser utilizada para compostos de dureza elevada. Por outro lado, a agulha *shore A* visto que apresenta uma forma achatada não penetra tão facilmente no composto sendo utilizada em compostos de dureza média.

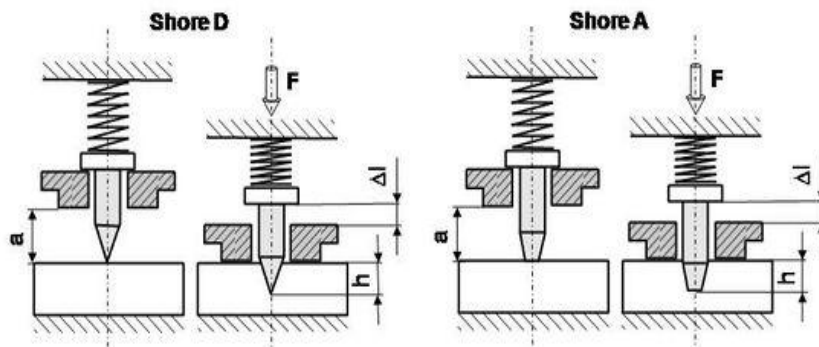


Figura 21 - Esquema das agulhas *shore D* e *shore A* [4]

Cada uma das agulhas apresenta uma escala de medição, representadas na figura seguinte.

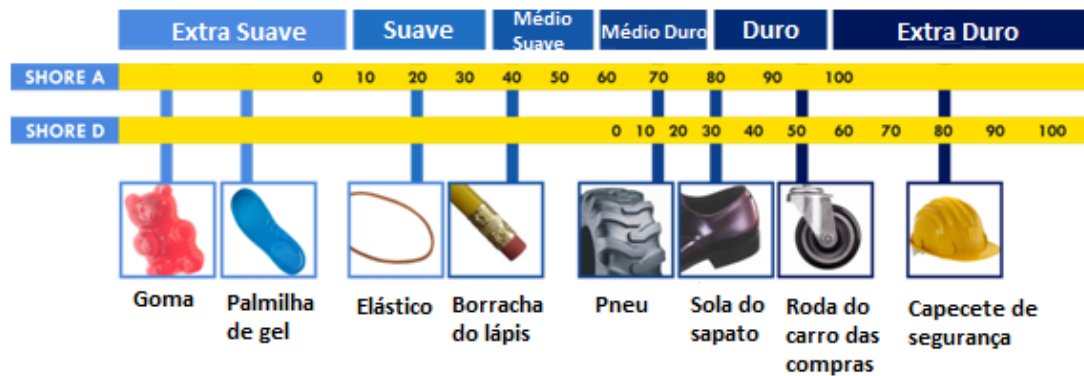


Figura 22 - Escala de *shore A* vs *shore D*, adaptada de [22]

5.8. Resiliência

A propriedade resiliência é importante na caracterização dos compostos, pois está relacionada com a dissipação de energia e por conseguinte com a resistência ao rolamento e travagem. Quanto menores forem os valores da resiliência, maior será o

consumo de combustível. O ensaio da resiliência consiste em colocar uma amostra num provete, que vai estar sujeito ao impacto de um pêndulo em queda livre. Aquando do impacto o pêndulo recua, a uma dada altura. Essa altura é medida, sendo que a resiliência é a percentagem desta altura em relação á altura de queda inicial. Quanto maior o valor da percentagem, maior a resiliência do composto [8].



Figura 23 - Aparelho de medição da resiliência

6. Estudo Experimental

6.1. Descrição do problema

O problema que existe atualmente na fábrica relativamente ao RPA pode ser descrito com recurso ao auxílio da representação esquemática da carta de controlo seguinte.

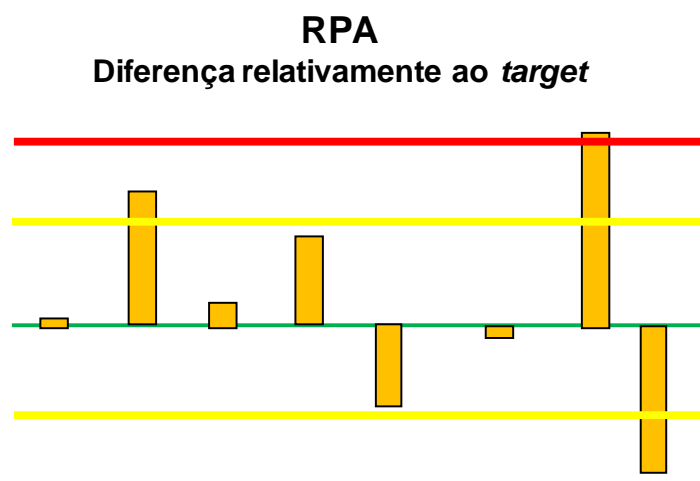


Figura 24 - Representação esquemática da carta de controlo do teste do RPA

Nesta representação esquemática da carta de controlo a linha verde representa o *target* do RPA, as linhas amarelas representam os limites de aviso do RPA e as linhas vermelhas representam os limites de controlo do RPA. Supondo que as barras representam os valores dos desvios absolutos das propriedades do RPA de vários compostos, é possível perceber que há compostos próximos dos respetivos *targets*, outros em que os valores estão próximos ou já se encontram fora do limite de aviso e outros em que os valores estão próximos ou já se encontram fora do limite de controlo. A partir do momento, em que os valores estão no limite de aviso é necessário proceder a ajustes, isto é, proceder a alterações nas receitas dos compostos, de modo a aproximar os valores de produção dos respetivos *targets*.

De forma a perceber quais são as alterações necessárias são realizados ensaios. Nestes ensaios é variada a quantidade de uma ou mais matérias-primas denominadas variáveis de estudo.

6.2. Variáveis de estudo

As variáveis estudadas são o negro de fumo (NF), óleo, enxofre (S) e aceleradores (CBS e o DPG). Estas variáveis podem ser variadas individualmente ou em conjunto. Quando as matérias-primas são variadas individualmente a análise torna-se mais simples, visto ser perceptível qual a variável que está a ter impacto nas propriedades. No entanto, ao variar as matérias-primas em conjunto o impacto nas propriedades, normalmente, é maior do que quando são variadas individualmente. Serão apresentados ensaios onde as matérias-primas foram variadas individualmente e em conjunto.

6.3. Procedimento

Numa primeira fase é escolhido o composto que se pretende estudar; de seguida, procede-se à alteração da receita para a quantidade da variável (ou variáveis) que se pretende, de acordo com as restrições da receita. As quantidades das matérias-primas nas receitas são restringidas por dois fatores: por um lado existe um intervalo entre um valor mínimo e um valor máximo no qual as alterações podem ser realizadas; por outro lado, há valores que estão trancados, isto é, valores que são estabelecidos previamente pela sede da empresa e que têm de ser seguidos, de forma a garantir a performance do pneu.

De seguida, é realizada a produção dos compostos nos misturadores com as novas receitas. Normalmente, nestes ensaios são produzidas apenas quatro cargas de

composto (cerca de 1 tonelada, pois cada carga tem 250 kg). À medida que o composto está a ser produzido é pedido ao operador que retire uma amostra por carga, as amostras são depois enviadas para o laboratório, onde são realizados todos os testes de caracterização. Assim que os resultados estão disponíveis é realizado um relatório, onde estão presentes os resultados dos testes para as várias amostras de cada ensaio. Apesar de serem fornecidos pelo laboratório todos os resultados dos diferentes testes de caracterização, nas tabelas do presente trabalho apenas constam os resultados do RPA e das propriedades físicas. Pretende-se ajustar e perceber o impacto das alterações nos valores de RPA, mas também perceber o impacto nos valores das propriedades físicas.

6.4. Desvio absoluto médio

Os valores apresentados nas tabelas são o desvio absoluto médio antes e depois das alterações em relação a cada propriedade. Estes dois desvios são comparados de modo a perceber se a alteração produziu o efeito desejado.

O desvio absoluto médio antes das alterações é a diferença entre os valores da produção e os valores do *target*. Já o desvio absoluto médio depois das alterações é a diferença entre os valores obtidos nos ensaios (média de, pelo menos, três ensaios) e os valores do *target*.

Tabela 1 - Desvio absoluto médio antes e depois das alterações

Desvio absoluto	
Antes	$\Delta = \bar{x}_{\text{prod}} - x_{\text{target}}$
Depois	$(\Delta) = \left(\frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} \right) - x_{\text{target}}$

Em que \bar{x}_{prod} e x_{target} são respetivamente, o valor médio da produção e o valor do *target* para cada propriedade e x_1, x_2, x_3 são os valores obtidos nos ensaios realizados para cada propriedade.

De seguida, são apresentados os resultados divididos por quatro grupos de variáveis:

- a) Negro de fumo;
- b) Óleo;
- c) Enxofre e aceleradores;
- d) Enxofre, aceleradores e óleo.

Os valores dos desvios absolutos das propriedades do RPA nas tabelas apresentadas são rodeados por diferentes cores. Os círculos a verde representam os valores que estão próximos dos respetivos *targets*, os círculos a amarelo representam os valores que estão próximos ou que estão fora do limite de aviso e os círculos a vermelho representam os valores que estão próximos ou que estão fora do limite de controlo.

Os testes de RPA são realizados a diferentes amplitudes de deformação, no entanto nos resultados do presente trabalho apenas são apresentados os valores de G' a 1% e 100% de deformação. Estas amplitudes de deformação são as que permitem a melhor caracterização dos compostos, pois nestes dois pontos é possível distinguir as diferentes interações que ocorrem no composto, segundo a curva de Payne. Por outro lado, é apresentado o $\tan \delta$ 10% pois esta amplitude de deformação é a que representa melhor a componente plástica e elástica do composto.

7. Resultados e Discussão

7.1. Variável negro de fumo

A relação entre os valores das propriedades do RPA e os enchedores, neste caso o negro de fumo, pode ser explicada pelo efeito de Payne. Pela curva de Payne, como já foi referido, é possível perceber que a rede de enchedores é a única contribuição que depende da amplitude de deformação aplicada durante o ensaio de RPA. Com o aumento da amplitude de deformação (de 1% para 100%), os valores de G' diminuem, pois a interação entre as partículas dos enchedores a 1% é maior do que a 100%, tal deve-se ao facto de as ligações dos enchedores serem quebradas com o aumento da amplitude de deformação. Por isso, os valores de G' 1% são mais elevados de que os valores de G' 100%. Os valores de G' 1% e G' 100% aumentam com o aumento da quantidade de negro de fumo e vice-versa.

Portanto, quando o objetivo é aproximar os valores das propriedades do RPA que se encontram abaixo dos respetivos *targets* a quantidade de negro de fumo deve ser aumentada (composto F). O contrário também se aplica, isto é, a quantidade de negro de fumo deve ser diminuída (compostos A, B e E) quando os valores das propriedades do RPA estão acima dos respetivos *targets*.

De seguida, são apresentados e analisados as tabelas com os resultados relativos a diferentes compostos onde foi variada a quantidade de negro de fumo.

Composto A¹

No composto A, recorrendo ao auxílio da Tabela 2, verifica-se que os valores dos desvios absolutos de produção (antes da alteração) das propriedades do RPA estão afastados dos respetivos *targets*. O valor de $G' 1\%$ encontra-se fora do limite de controlo e os valores de $G' 100\%$ e $\tan \delta 10\%$ encontram-se fora do limite de aviso.

Foi então realizado um ensaio de modo a ajustar as propriedades do RPA onde se reduziu a quantidade de negro de fumo (-2,0 phr).

Tabela 2 - Desvios absolutos das propriedades do composto A antes e depois da alteração I

Ensaio I (-2,0 phr NF)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,04	+1	+0,50	+0,90	-2,0
	Depois	+0,29	+12	+0,10	+0,20	-1,0
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+407		+119		+0,010
	Depois	+188		+70		+0,004

Com este ensaio verifica-se a diminuição acentuada do valor de $G' 1\%$, que já não se encontra fora do limite de controlo, está agora fora do limite de aviso. Por outro lado, o valor do $G' 100\%$ continua no limite de aviso e o valor de $\tan \delta 10\%$ encontra-se no respetivo *target*. Em relação aos valores das propriedades físicas, com esta alteração continuam próximos dos respetivos *targets*. Visto que os valores das propriedades do RPA estão agora mais próximos dos respetivos *targets* (apesar de não ser o melhor ajuste), o composto entrou em produção com esta nova alteração.

Composto B

Neste composto, recorrendo ao auxílio da Tabela 3 é possível perceber que os valores de $G' 1\%$ e de $G' 100\%$ se encontram fora do limite de controlo e que o valor de $\tan \delta 10\%$ se encontra no respetivo *target*.

¹ Por razões de confidencialidade será usada uma designação genérica.

Com o objetivo de corrigir as propriedades que estão afastadas dos *targets*, mantendo o valor de $\tan \delta$ 10% foi realizado um ensaio onde a quantidade de negro de fumo foi diminuída em 3,0 phr.

Tabela 3 - Desvios absolutos das propriedades do composto B antes e depois da alteração I

Ensaio I (-3,0 phr NF)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,78	+19	+0,40	+1,70	-0,8
	Depois	+0,51	+24	+0,20	+0,40	-0,2
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+219		+66		-0,006
	Depois	+32		+43		-0,014

Com este ensaio verifica-se a diminuição acentuada do valor de $G' 1\%$ que está agora no respetivo *target*. O valor de $G' 100\%$ ainda não atingiu o *target*, mas está agora mais próximo pois já se encontra no limite de aviso. O valor de $\tan \delta 10\%$ sofreu uma ligeira descida, sendo o suficiente para ficar no limite de aviso. No geral, os valores das propriedades físicas estão ainda mais próximos dos respetivos *targets*. Esta alteração não promoveu um ajuste de RPA ideal pois os valores de $G' 100\%$ e de $\tan \delta 10\%$ estão no limite de aviso. No entanto, de forma geral o impacto desta alteração foi positivo e, por isso, o composto entrou em produção com esta nova alteração.

Composto E

Neste composto verifica-se, pela observação da Tabela 4, que todos os valores das propriedades do RPA antes da alteração estão fora do limite de controlo.

De forma a aproximar os valores das propriedades do RPA dos respetivos *targets* (ou retirá-los do limite de controlo), foi realizado um ensaio onde a quantidade de negro de fumo foi diminuída em 2,0 phr.

Tabela 4 - Desvios absolutos das propriedades do composto E antes e depois da alteração I

Ensaio I (-2,0 phr NF)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,57	-29	+1,20	-1,00	-0,9
	Depois	+0,68	-29	+1,20	-1,00	-0,6
Propriedades RPA		Δ G' 1% / kPa		Δ G' 100% / kPa		Δ tan δ 10%
	Antes	+236	+126	-0,018		
	Depois	+143	+99	-0,018		

Começando pela análise das propriedades físicas, os valores mantiveram-se no geral inalterados (à exceção dos valores da tensão e da resiliência). Por outro lado, o impacto desta alteração não foi o suficiente para aproximar os valores das propriedades do RPA dos respetivos *targets*. O valor de G' 1% foi o único que passou do limite de controlo para o limite de aviso. No entanto, o valor de G' 100% sofreu uma descida acentuada, estando mais próximo do limite de aviso.

Esta alteração foi ainda assim introduzida, pois a receita deste composto não permite outro tipo de alteração, nem a nível de óleo nem a nível de enxofre e aceleradores. A única situação possível é diminuir ainda mais a quantidade de negro de fumo (em 2,0 phr). No entanto, isso teria demasiado impacto nas propriedades físicas, isto é, os valores destas ficariam demasiado afastados dos respetivos *targets*. Portanto, apesar de não ser a situação ideal, o composto entrou em produção com esta alteração.

Composto F

Neste caso, observando a Tabela 5 é possível perceber que os valores de G' 1% e de tan δ 10% estão fora do limite de aviso, mas o valor de G' 100% já está no respetivo *target*.

Com o objetivo de corrigir as propriedades do RPA afastadas dos *targets* e manter o valor que já se encontra no *target* foi realizado um ensaio onde foi aumentada a quantidade de negro de fumo (+2,0 phr).

Tabela 5 - Desvios absolutos das propriedades do composto F antes e depois da alteração I

Ensaio I (+2,0 phr NF)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	-0,15	-18	+0,10	-1,00	-0,5
	Depois	+1,30	+13	+0,50	-1,50	-1,1
Propriedades RPA		Δ G' 1% / kPa		Δ G' 100% / kPa	Δ tan δ 10%	
	Antes	-186		+4	-0,006	
	Depois	-133		+2	+0,002	

Com esta alteração o valor de G' 1% sofreu uma ligeira descida, continuando no limite de aviso, o valor de $\tan \delta$ 10% está agora no respetivo *target* e o valor de G' 100% continua no respetivo *target*. Por outro lado, os valores das propriedades físicas sofreram ligeiras alterações continuando próximos dos respetivos *targets* (à exceção da propriedade resiliência que está agora no seu limite de aviso).

Esta alteração permitiu um bom ajuste das propriedades do RPA (para ser ideal apenas falta que o valor de G' 1% fique no *target*), portanto, é possível colocar o composto em produção com esta nova alteração.

7.2. Variável óleo

Como já foi referido, o óleo promove a eficiente incorporação entre os enchedores e as restantes matérias-primas. Devido à presença do óleo, a interação entre os enchedores e o polímero e entre os enchedores é menor, pelo que os valores de G' 1% e G' 100% diminuem com o aumento do óleo.

Portanto, de modo a aproximar os valores das propriedades do RPA que estão acima dos respetivos *targets* é necessário aumentar a quantidade de óleo (compostos C e G).

De seguida, são apresentados e analisados os relatórios com os resultados relativos a diferentes compostos onde foi variada a quantidade de óleo.

Composto C

Pela observação da Tabela 6, é possível perceber que, neste caso, os valores dos desvios absolutos de $G' 1\%$ e $G' 100\%$ se encontram no limite de aviso e que o valor de $\tan \delta 10\%$ já se encontra no *target*. Foi então aumentada a quantidade de óleo (+2,0 phr óleo) de modo a corrigir os valores afastados e manter o que já se encontra no *target*.

Tabela 6 - Desvios absolutos das propriedades do composto C antes e depois da alteração I

Ensaio I (+2,0 phr Óleo)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,68	+28	-0,03	+1,20	-1,1
	Depois	+0,67	+36	-0,50	-0,03	-0,8
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+96		+54		+0,003
	Depois	-96		+3		-0,006

Os valores dos desvios absolutos do $G' 1\%$ e $G' 100\%$ comportaram-se de maneira diferente. O $G' 1\%$ continua a estar próximo do limite de aviso mas está agora abaixo do *target*, por outro lado esta alteração proporcionou um ótimo ajuste do valor $G' 100\%$, visto que agora está mesmo no *target*.

Em relação aos valores das propriedades físicas estes variaram ligeiramente, mantendo-se próximos dos respetivos *targets*.

Com esta alteração as propriedades do RPA aproximam-se dos respetivos *targets*, pelo que o composto entrou em produção com esta alteração.

Composto G

Neste caso, recorrendo à Tabela 7, verifica-se que as propriedades do RPA, à exceção do $G' 1\%$ (que se encontra no *target*), estão fora do limite de aviso. O ensaio realizado consistiu em variar a quantidade de óleo (+2,0 phr óleo) de forma a corrigir os valores que se encontram fora do *target* dos respetivos *targets*, mantendo o valor que já se encontra no *target*.

Tabela 7 - Desvios absolutos das propriedades do composto G antes e depois da alteração I

Ensaio I (+2,0 phr Óleo)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	-0,72	-33	+0,10	+1,10	-0,4
	Depois	-0,09	-6	-0,30	+0,20	-0,4
Propriedades RPA		Δ G' 1% / kPa		Δ G' 100% / kPa		Δ tan δ 10%
	Antes	+49	+81	-0,007		
	Depois	-46	+15	-0,003		

Assim sendo, todos os valores das propriedades do RPA estão agora nos seus respetivos *targets*. Esta alteração teve também impacto positivo nas propriedades físicas visto que se aproximaram ainda mais dos respetivos *targets*, nomeadamente as propriedades tensão, alongamento e dureza.

Esta alteração permitiu um ótimo ajuste das propriedades do RPA e por isso, o composto entrou em produção com esta nova alteração na receita.

7.3. Variáveis enxofre e aceleradores

Como já foi referido, o enxofre é a matéria-prima responsável pela reação de vulcanização. Os aceleradores ao participarem nesta reação complementam-na, pois aumentam a velocidade da reação, tornando o processo mais eficaz. Como tal, quando estas matérias-primas são variadas em conjunto, o impacto nos valores das propriedades do RPA é mais elevado do que quando estas são variadas individualmente.

Este conjunto promove as interações na rede polimérica (local onde ocorre a reação de vulcanização), pelo que os valores de G' 1% e G' 100% aumentam com o aumento da quantidade do enxofre e dos aceleradores, sendo que o contrário também se aplica.

Neste caso, o critério a nível dos valores das propriedades do RPA é semelhante ao aplicado no caso do negro de fumo. Quando se pretende aproximar os valores das propriedades do RPA que se encontram abaixo dos respetivos *targets* as quantidades dos aceleradores e do enxofre devem ser aumentadas. Quando o objetivo é aproximar

os valores das propriedades do RPA que se encontram acima dos respetivos *targets* as quantidades dos aceleradores e do enxofre devem ser diminuídas (composto D).

De seguida, são apresentados e analisados os relatórios com os resultados relativos ao composto D onde foi variada a quantidade de enxofre e aceleradores.

Composto D

Os valores dos desvios absolutos antes das alterações são iguais nos sete ensaios, visto que foram realizados na mesma altura. Por isso, recorrendo por exemplo à Tabela 8, é possível perceber que os valores das propriedades do RPA se encontram fora do limite de controlo (à exceção do valor de $\tan \delta$ 10% que está no *target*). Inicialmente, foram realizados três ensaios onde o enxofre e os aceleradores foram variados individualmente (I: -0,2 phr S, II: -0,2 phr CBS, III: -0,2 phr DPG).

Tabela 8 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração I

Ensaio I (-0,2 phr S)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+1,57	+23	+0,20	+0,80	-2,1
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+293		+84		+0,003

Tabela 9 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração II

Ensaio II (-0,2 phr CBS)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+1,63	+22	+0,30	-0,40	-1,8
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+308		+93		+0,002

Tabela 10 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração III

Ensaio III (-0,2 phr DPG)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+1,62	+25	+0,20	+1,30	-2,3
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+284		+95		-0,003

Com estes ensaios verifica-se uma diminuição dos valores de $G' 1\%$ e de $G' 100\%$, não sendo o suficiente para saírem do limite de controlo. Por sua vez, os valores de $\tan \delta 10\%$ continuam próximos do respetivo *target*. Por outro lado, os valores das propriedades físicas mantiveram-se também nos respetivos *targets* (à exceção da propriedade resiliência que nos três ensaios está fora do limite aviso). Estes resultados confirmam que quando o enxofre e os aceleradores são variados individualmente o impacto é menor.

Com o objetivo de obter o melhor ajuste das propriedades do RPA, foram realizadas novas alterações combinando as diferentes variáveis deste grupo, sendo efetuados mais quatro ensaios (IV: -0,2 phr S e -0,2 phr CBS; V: -0,2 phr S e -0,2 phr DPG; VI: -0,2 phr CBS e -0,2 phr DPG; VII: -0,2 phr S; -0,2 phr CBS; -0,2 phr DPG).

Tabela 11 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração IV

Ensaio IV (-0,2 phr S; -0,2 phr CBS)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+1,25	+50	-0,40	-0,60	-2,1
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+69		-2		+0,012

Tabela 12 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração V

Ensaio V (-0,2 phr S; -0,2 phr DPG)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+1,08	+45	-0,40	-0,50	-2,4
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+86		+2		+0,011

Tabela 13 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração VI

Ensaio VI (-0,2 phr CBS; -0,2 phr DPG)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+0,13	+89	-1,70	-1,80	-3,0
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+30		-32		+0,017

Tabela 14 - Desvios absolutos das propriedades do composto D antes e depois da alteração VII

Ensaio I (-0,2 phr S; -0,2 phr CBS; -0,2 phr DPG)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+1,57	-19	+1,10	+1,50	-1,2
	Depois	+1,13	+65	-0,70	-1,40	-2,8
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+357		+142		-0,007
	Depois	+61		-19		+0,021

Com estas novas alterações, verifica-se, no geral, uma diminuição acentuada dos valores de $G' 1\%$ e $G' 100\%$. Nos ensaios IV e V os valores de $G' 1\%$ situam-se no limite de aviso, os valores de $G' 100\%$ estão agora exatamente no *target* e os valores de $\tan \delta 10\%$ estão no limite de aviso. No ensaio VI o valor de $G' 1\%$ está agora no *target* e os valores de $G' 100\%$ e de $\tan \delta 10\%$ estão no limite de aviso. Por último, no ensaio VII os valores de $G' 1\%$ e $G' 100\%$ estão no *target*, mas o valor de $\tan \delta 10\%$ está agora no limite de controlo.

Como previsto, a combinação do enxofre com os aceleradores tem um maior impacto nos valores das propriedades.

À primeira vista, o ensaio VII poderia ser o escolhido para entrar em produção pois os valores de $G' 1\%$ e $G' 100\%$ estão no *target* no entanto, este não é opção pois o valor de $\tan \delta 10\%$ está fora do limite de controlo. Assim sendo, a escolha foi feita entre os outros três ensaios, tendo em conta o valor do desvio da propriedade resiliência. Esta propriedade é muito importante na caracterização dos compostos, pois está relacionada com a resistência ao rolamento e travagem. Deste modo, é crucial que os valores desta propriedade não se afastem muito do *target*.

O ensaio IV é o que apresenta um menor desvio absoluto da propriedade resiliência, apesar de estar agora no limite de aviso não chega a atingir o limite de controlo ao contrário do que acontece no ensaio VI. Em relação às restantes propriedades físicas os valores dos desvios são semelhantes nos quatro ensaios, continuando próximos dos respetivos *targets*. O composto entrou em produção com as novas alterações resultantes do ensaio IV.

7.4. Variáveis enxofre, aceleradores e óleo

Neste ponto, são apresentados e analisados os relatórios com os resultados relativos ao composto H onde foram variadas em conjunto as quantidades de enxofre, aceleradores e óleo.

Composto H

Analisando por exemplo a Tabela 15 (os valores dos desvios absolutos antes das alterações são iguais nos três ensaios), é possível perceber que o valor de $G' 1\%$ está fora do limite de controlo e que os valores de $G' 100\%$ e $\tan \delta 10\%$ estão fora do limite de aviso. Neste caso, foram realizados três ensaios combinando as variáveis óleo, enxofre e aceleradores e variando o óleo individualmente.

Estes ensaios foram realizados pois sabe-se, por experiência anterior, que quando as quantidades do óleo, do enxofre e dos aceleradores são variadas promovem um bom ajuste das propriedades do RPA (sendo que o enxofre e os aceleradores promovem um bom ajuste quando as suas quantidades são variadas em conjunto), portanto supõem-se que quando variadas em conjunto o impacto seja ainda maior. Posto isto, foram realizados três ensaios: I: +2,0 phr Óleo, +0,1 phr CBS e +0,1 phr DPG; II: +2,0 phr Óleo, -0,1 phr CBS, -0,1 phr DPG e +0,2 phr S; III: +2,0 phr Óleo.

Tabela 15 - Desvios absolutos das propriedades do composto H antes e depois da alteração I

Ensaio I (+2,0 phr Óleo; +0,1 phr CBS; +0,1 phr DPG)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,63	-34	+0,80	+3,10	-2,7
	Depois	+1,20	-26	+0,70	-0,60	-0,1
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+413		+51		-0,019
	Depois	+15		+25		-0,004

Tabela 16 - Desvios absolutos das propriedades do composto H antes e depois da alteração II

Ensaio II (+2,0 phr Óleo; -0,1 phr CBS; -0,1 phr DPG; +0,2 phr S)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,63	-34	+0,80	+3,10	-2,7
	Depois	+0,70	-6	+0,20	-1,10	-0,2
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+413		+51		-0,019
	Depois	-9		+14		-0,002

Tabela 17 - Desvios absolutos das propriedades do composto H antes e depois da alteração III

Ensaio III (+2,0 phr Óleo)						
Propriedades Físicas		Δ Tensão MPa	Δ Alongamento %	Δ Módulo 300% MPa	Δ Dureza (Shore A)	Δ Resiliência %
	Antes	+0,63	-34	+0,80	+3,10	-2,7
	Depois	+0,90	-7	+0,30	-1,60	-0,1
Propriedades RPA		$\Delta G' 1\% / \text{kPa}$		$\Delta G' 100\% / \text{kPa}$		$\Delta \tan \delta 10\%$
	Antes	+413		+51		-0,019
	Depois	-23		+16		-0,010

Com estes ensaios verifica-se a diminuição acentuada dos valores das propriedades do RPA, estando agora, no geral, próximos dos respetivos *targets*. No ensaio I os valores de $G' 1\%$ e $\tan \delta 10\%$ depois da alteração ficaram no respetivo *target*, já o valor de $G' 100\%$ continua fora do limite de aviso, no entanto está mais próximo do respetivo *target*. O ensaio III em que o óleo foi variado individualmente, promoveu também um bom ajuste, visto que à exceção do valor de $\tan \delta 10\%$, que continua no limite de aviso, os outros valores das propriedades do RPA estão agora nos respetivos *targets*. No entanto, foi o ensaio II o que promoveu um ótimo ajuste, pois com esta alteração todas as propriedades do RPA ficaram no respetivo *target*.

Em relação às propriedades físicas, nos três ensaios, estas aproximaram-se dos respetivos *targets*, com especial ênfase para as propriedades dureza e resiliência que deixaram de estar fora do limite de controlo, estando agora no *target*.

Visto que o ensaio II foi o que proporcionou o melhor ajuste das propriedades do RPA, o composto entrou em produção com estas novas alterações.

8. Conclusão

O objetivo deste estágio consistia em ajustar as propriedades do RPA de vários compostos, de modo a aproximar os valores do RPA da produção dos respetivos *targets*. Como tal, ao longo do estágio, foi utilizado principalmente o aparelho de RPA. Este aparelho permite caracterizar reologicamente os compostos de borracha, sendo que os resultados obtidos no RPA são bastante exatos e precisos. Além disso, permite acompanhar os compostos antes, durante e depois da vulcanização.

Durante o estágio, foram realizados ensaios de modo a ajustar as propriedades do RPA. Estes ensaios consistem em variar as quantidades de diferentes matérias-primas entre as quais se destacam o negro de fumo, o óleo, o enxofre e os aceleradores. Estas matérias-primas ao interagirem com os polímeros promovem o ajuste das propriedades medidas no RPA.

No caso da matéria-prima negro de fumo, a relação entre os valores das propriedades medidas no RPA e esta matéria-prima pode ser explicada pelo efeito de Payne. Pela curva de Payne é possível perceber que a rede de enchedores é a única contribuição que depende da amplitude de deformação aplicada durante o ensaio de RPA. Com o aumento da amplitude de deformação (de 1% para 100%), os valores de G' diminuem, pois a interação entre as partículas dos enchedores a 1% é maior do que a 100%, tal deve-se ao facto de as ligações dos enchedores serem quebradas com o aumento da amplitude de deformação. Os valores de G' 1% e G' 100% aumentam com o aumento da quantidade de negro de fumo e vice-versa.

No caso do óleo, este promove a eficiente incorporação entre os enchedores e as restantes matérias-primas. É devido a esta matéria-prima que a interação entre os enchedores e o polímero e entre os enchedores é menor, pelo que os valores de G' 1% e G' 100% diminuem com o aumento da quantidade de óleo.

No caso do enxofre e dos aceleradores, este conjunto promove as interações na rede polimérica (local onde ocorre a reação de vulcanização), pelo que os valores de G' 1% e G' 100% aumentam com o aumento da quantidade do enxofre e dos aceleradores, sendo que o contrário também se aplica.

Nalguns ensaios foram variadas as quantidades das matérias-primas individualmente, isto é, foram realizados ensaios onde foi variada apenas a quantidade de uma matéria-prima, tornando a análise mais simples. Noutros ensaios, a variação foi

realizada em conjunto, sendo que neste caso, o impacto nas propriedades físicas e do RPA é mais elevado. Com estes ensaios foi possível ajustar as propriedades do RPA de alguns compostos.

As matérias-primas negro de fumo e óleo tem um grande impacto nas propriedades do RPA mesmo quando variados individualmente. Por outro lado, o enxofre e os aceleradores quando são variadas individualmente têm um impacto pequeno, mas quando variados em conjunto têm um impacto elevado nas propriedades do RPA.

Tendo em conta estas duas diretrizes, realizaram-se também ensaios onde foram combinadas as variáveis óleo, enxofre e aceleradores. Estes ensaios permitiram perceber que esta combinação promove um bom ajuste das propriedades do RPA.

As principais limitações ocorridas durante o estágio estão relacionadas com problemas inerentes ao dia-a-dia de uma fábrica, sendo que as duas principais limitações estão relacionadas com avarias nas máquinas e gestão de *stocks*.

Posto isto, o objetivo inicial do estágio foi cumprido. No entanto, no futuro será necessário continuar a ajustar as propriedades medidas no RPA sempre que os compostos o necessitem.

Como avaliação global, o estágio permitiu-me evoluir a nível pessoal e profissional, pois deu-me a possibilidade de contactar com o mundo do trabalho e perceber como este funciona. Permitiu-me ainda diversificar a minha área de conhecimento científico e pessoal, percebendo assim que a Química pode inserir-se e ser útil em diversas áreas de trabalho.

Bibliografia

- [1] Intranet Continental, <http://contimaboronline/>, Intranet, Página interna da Continental Mabor.
- [2] Continental, <http://www.continental.de>, consultado em maio de 2016.
- [3] Mundo das Marcas, <http://mundodasmarcas.blogspot.pt/2006/08/continental-tires-engineered-in.html>, consultado em maio de 2016.
- [4] Bibliografia interna da empresa.
- [5] Pneu – Wikipédia, <https://pt.wikipedia.org/wiki/Pneu>, consultado em 27/05/16.
- [6] Tire – New World Encyclopedia, <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Tire> consultado em 27/05/16.
- [7] Evolution of tires| Hankook Tire Global, <http://www.hankooktire.com/global/tires-services/tire-guide/history-of-tires.html> consultado em 27/05/16.
- [8] Ciência e Tecnologia da Borracha, <http://www.ctborracha.com/>, consultado em junho de 2016.
- [9] Vulcanização Wikipédia, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Vulcaniza%C3%A7%C3%A3o>, consultado em 29/05/16.
- [10] Guerra, B., Furtado, C., Coutinho, F., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, 289-294 (2004).
- [11] Alpha Technologies, *La Carecterización de Cauchos y Polímeros*, pp. 5.
- [12] Fröhlich, J., Niedermeier, W., Luginsland, H.-D., *Composites – Part A: Applied Science and Manufacturing*, **36**, 449-460 (2005).
- [13] Rubber Testing and Instrumentation| Alpha Technologies, <http://www.alpha-technologies.com/>, consultado em 19/05/16.
- [14] Karrabi, M., Mohammadian-Gezaz, S., *Iranian Polymer Journal*, **20** (1) 15-27 (2011).

- [15] Sarkawi, S., Dierkes, W., Noordermeer J., *Filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber as visualized by TEM network visualization* in 11th Fall Rubber Colloquium, Hannover, Germany (26-28 de novembro de 2014).
- [16] Ciesielski, A., *An Introduction to Rubber Technology*, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury (1999).
- [17] White, J. and De, S.K., *Rubber Technologist's Handbook*, Volume 1, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury (2001).
- [18] White, J. and De, S.K., Naskar, K., *Rubber Technologist's Handbook*, Volume 2, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury (2009).
- [19] Stephens, H. L., *The Compounding and Vulcanization of Rubber* in *Rubber Technology*, Maurice Morton (ed.), Van Nostrand Reinhold Company Inc, New York (1987).
- [20] Sullivan, A. B., Wise, R. W., *Processing and Vulcanization Tests in Rubber Technology*, Maurice Morton (ed.), Van Nostrand Reinhold Company Inc, New York (1987).
- [21] Hofmann, W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, New York (1989).
- [22] Albright Technologies, <http://albright1.com/a-guide-to-shore-durometers/>, consultado em junho de 2016.