



# Otimização da adesividade de materiais no processo produtivo de pneus

**MARTA ISABEL LINDOLFO DE MOURA**

Julho de 2021



# OTIMIZAÇÃO DA ADESIVIDADE DE MATERIAIS NO PROCESSO PRODUTIVO DE PNEUS

Marta Isabel Lindolfo de Moura

*Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Química, ramo de Energia e Biorrefinaria*

Orientadores

Doutora Anabela Guedes e Doutora Paula Neto, ISEP

Engenheiro Simão Dias, Continental Mabor

Porto

12 de julho de 2021



## **Agradecimentos**

A presente dissertação resulta da ambição de concretizar um projeto desafiante, enriquecedor e proveitoso. Sem dúvida que o facto de ter tido a oportunidade de desenvolver na Continental Mabor - Indústria de Pneus S.A., foi o ponto de partida para um caminho repleto de constante aprendizagem e estímulos para ser mais e melhor.

O primeiro agradecimento dirige-se ao meu orientador Engenheiro Simão Dias e à Engenheira Ana Santos, pelo incansável acompanhamento e disponibilidade, fundamentais para a conclusão deste projeto. Obrigado pela confiança, receptividade e por acreditarem nas minhas capacidades.

Um agradecimento ao Engenheiro Pedro Neves, por todas as ideias e sugestões para melhorar o estudo.

Ao longo destes seis meses estive integrada numa equipa extremamente acolhedora e cooperante, que tornaram muito mais fácil a minha adaptação a outra realidade. Assim, um agradecimento aos restantes membros do Departamento de Industrialização do Produto, por todo o apoio e boa-disposição.

Um agradecimento a toda a equipa do Laboratório de Matérias-primas e materiais em processamento, pela disponibilidade e cooperação.

Às minhas orientadoras académicas, Engenheira Anabela Guedes e Engenheira Paula Neto, pelo apoio, atenção e acompanhamento.

A toda a minha família, por me impulsionarem a lutar pelos meus objetivos apesar de possíveis adversidades ou dificuldades. Por acreditarem em mim, pela paciência e pelo incentivo. Pelo amor e pelo apoio incondicional.

A todos os meus amigos, por todos os momentos de partilha e companheirismo.

O meu sincero obrigado.



## Resumo

A presente dissertação foi desenvolvida na Continental Mabor - Indústria de Pneus, SA., localizada em Lousado, em parceria com o ISEP - Instituto Superior de Engenharia do Porto. Os objetivos deste trabalho foram a análise e a otimização da adesividade de materiais no processo produtivo de pneus.

Os materiais estudados foram a cinta têxtil e a parede do pneu. Para cada um dos materiais foram criadas novas receitas no âmbito de encontrar a combinação que permitisse um menor valor de adesividade para a cinta têxtil, e um maior valor de adesividade para a parede do pneu. Testaram-se também condições de operação da *capstrip*, onde se obtêm as cintas têxteis. Para cada um destes testes foram retiradas e transportadas amostras para o Laboratório de Matérias-primas e Materiais em Processamento, onde foram determinados os valores de adesividade num equipamento próprio.

Para a cinta têxtil, avaliou-se o material A e o material B, com diferentes receitas do composto B00163. A criação de novas receitas do composto teve como objetivo diminuir a adesividade do mesmo, e para isso alterou-se a quantidade de borracha, de agentes de vulcanização e de cera antiozonante. No entanto, nenhuma dessas alterações teve um impacto significativo na diminuição da adesividade.

Relativamente às condições de operação da *capstrip* conclui-se que, o valor de pressão da bomba de engrenagem que permite maior estabilidade entre posições e boa impregnação de borracha é de 220 bar. O aumento da temperatura de arrefecimento do material, provoca a diminuição do valor de adesividade. Verificou-se também que quanto maior a velocidade do parafuso da extrusora, maior é o valor de adesividade do composto e do material têxtil. O local de armazenamento do material e o tempo que permanece sem ser utilizado também influenciam a adesividade. A adesividade do material dentro do parque refrigerado permanece relativamente constante, mas fora do parque e mais de 2 dias, diminui significativamente. Conclui-se que o fator tempo provoca o envelhecimento do polímero, provocando uma alteração nas suas propriedades.

Relativamente ao composto de parede, R00218, foram testadas novas receitas onde se variou a quantidade de cera em cada uma delas. O composto com maior

adesividade foi obtido nas condições atuais de produção, com 2,5 pphr de resina alifática C5 e 2,5 pphr de resina fenólica. Conclui-se que as resinas fenólicas são as mais eficazes a aumentar o valor de adesividade dos compostos.

**Palavras-chave:** Adesividade, Compostos de borracha, Materiais têxteis, Cinta têxtil, Parede do pneu

## Abstract

The present dissertation was developed in Continental Mabor - Tires Industry, localized in Lousado, and with a partnership with ISEP - Instituto Superior de Engenharia do Porto. The main goal is the analyses and optimization of the tackiness of some materials in the productive process of tires.

The studied materials were the capplies and the sidewall of tires. For each one, were created new recipes to find a combination that would allow the lower tackiness value for textile capplies, and the higher for the sidewall.

Capstrip operating conditions were also tested, where capplies are produced. For each of those tests, samples were removed and transported to Raw materials and process materials Laboratory, where this parameter is measured.

For the textile capply, it has been evaluated two different materials, A and with the B00163 compound, which does not contain tackiness promoters. In a first stage, it has been created new recipes where the quantity/type of rubber and vulcanization agents/waxes were changed. For each of those variations the impact on the decreasing of the tackiness is almost insignificant.

Also, the operation conditions were evaluated. About the pression of the gear pump, the best situation it's when is working at 220 bar where the value of tackiness is more stable between positions, and there is a good impregnation of rubber in the textile. About the cooling temperature of the material, whenever the increasing of that value, the value of tackiness decreases. Concerning about the velocity of the screw of the extruder, the higher value increases the tackiness. The place where the material is stored can have influence on the tackiness results. When the material is stored in a cooling area, the tackiness stays almost constant. However, if it's stored more than 2 days outside that area, the tackiness decreases a lot. So, the time causes the aging of the polymer, which changes their properties.

About the sidewall compound, R00218, it has been created new recipes where it has changed the quantity of resins. The compound with the higher value of tackiness is the one used in normal production, with 2,5 pphr of aliphatic C5 and 2,5 pphr of phenolic resin. Those are the most powerful in increasing the tackiness results of the materials.

**Keywords:** Tackiness, Rubber compounds, Textile materials, Textile Capply, Sidewall of tires

## Índice

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Enquadramento e objetivos .....	1
1.2. Situação problema.....	2
1.3. A empresa .....	3
1.4. Organização e estrutura da dissertação .....	5
<b>2. Matérias-primas e processo de fabrico do pneu</b> .....	7
2.1. Objeto de estudo .....	7
2.2. Materiais constituintes.....	9
2.2.1. Polímeros.....	10
2.2.2. Enchedores .....	13
2.2.3. Agentes de proteção .....	19
2.2.4. Auxiliares de processamento .....	21
2.2.5. Agentes de vulcanização .....	23
2.3. Materiais de reforço.....	29
2.3.1. Material metálico .....	29
2.3.2. Material têxtil .....	29
2.3.3. Promotores de adesão .....	29
2.4. Processo produtivo .....	30
2.4.1. Mistura .....	30
2.4.2. Preparação .....	31
2.4.3. Construção .....	35
2.4.4. Vulcanização .....	36
2.4.5. Inspeção Final .....	36
<b>3. Análise da adesividade dos materiais</b> .....	37
3.1. Adesividade na borracha .....	37
3.1.1. Teorias de adesividade .....	39

3.1.2.	Condições ambientais e de amostragem.....	43
3.2.	Determinação da adesividade .....	47
3.2.1.	Método de medição .....	47
3.2.2.	Equipamento e condições.....	48
<b>4.</b>	<b>Otimização da adesividade dos materiais no processo produtivo .....</b>	<b>51</b>
4.1.	Estudo da adesividade dos materiais na cinta têxtil do pneu.....	51
4.1.1.	Alteração do tipo de borrachas .....	52
4.1.2.	Alteração de cera antiozonante e de ativadores de vulcanização .....	59
4.1.3.	Alterações processuais .....	62
4.2.	Estudo da adesividade dos materiais na parede do pneu.....	87
<b>5.</b>	<b>Conclusões e propostas de trabalho futuro .....</b>	<b>91</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>95</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>99</b>
	Anexo A - Registo diário da adesividade dos materiais A e B .....	99
	Anexo B - Ficha técnica das matérias-primas .....	109
	Anexo C - Valores de viscosidade e adesividade dos compostos.....	111
	Anexo D - Estrutura dos materiais em estudo .....	113
	Anexo E - Leituras de adesividade dos materiais A e B .....	115
	Anexo F - Valores de adesividade dos materiais com variações processuais ....	117
	Anexo G - Valores de adesividade ao longo do tempo .....	121
	Anexo H - Valores de adesividade da cinta têxtil em zonas diferentes de armazenamento.....	125
	Anexo I - Valores de adesividade da parede do pneu .....	127

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Excesso de adesividade em bobines de cinta têxtil. ....	2
<b>Figura 1.2.</b> Bobine de cinta têxtil desperdiçada. ....	3
<b>Figura 1.3.</b> Instalações da Continental Mabor, Lousado. [33] .....	4
<b>Figura 2.1.</b> Estrutura de um pneu para carro de passageiros. [34] .....	7
<b>Figura 2.2.</b> Representação da cinta têxtil no pneu. Adaptado. [34].....	8
<b>Figura 2.3.</b> Materiais constituintes do pneu. ....	10
<b>Figura 2.4.</b> Estrutura polimérica da borracha de estireno butadieno. [35].....	11
<b>Figura 2.5.</b> Estrutura polimérica da borracha de isobutileno isopreno. [36] .....	12
<b>Figura 2.6.</b> Estrutura geral de um silano bifuncional. Adaptado.[10] .....	15
<b>Figura 2.7.</b> Comparação de propriedades com o uso de sílica ou de negro de fumo. Adaptado. [10] .....	16
<b>Figura 2.8.</b> Efeito da reação de vulcanização na estrutura da borracha. Adaptado. [4] .....	24
<b>Figura 2.9.</b> Etapas de processamento para obtenção do pneu. ....	30
<b>Figura 2.10.</b> Configuração possível de calandragem. Adaptado. [28] .....	32
<b>Figura 2.11.</b> Creel do tecido têxtil. ....	33
<b>Figura 2.12.</b> Impregnação de borracha no material têxtil na extrusora. ....	33
<b>Figura 2.13.</b> Esquema de escovagem da cinta têxtil. Adaptado.[28].....	34
<b>Figura 2.14.</b> Sistema de bobinagem. ....	34
<b>Figura 2.15.</b> Armazenamento das bobines.....	35
<b>Figura 2.16.</b> Desbobinar da cinta têxtil na fase de construção.....	36
<b>Figura 2.17.</b> Cinta têxtil na carcaça do pneu... ..	36
<b>Figura 3.1.</b> Principais teorias e condições que afetam a adesividade. ....	38
<b>Figura 3.2.</b> Representação esquemática da difusão entre borrachas. [27] .....	39
<b>Figura 3.3.</b> Adesividade em função do tempo de contacto para diferentes tipos de materiais. Adaptado. [28].....	40
<b>Figura 3.4.</b> Esquema de estabelecimento de ligações químicas entre o mesmo polímero. [27] .....	43
<b>Figura 3.5.</b> Esquema da separação entre partes de cinta têxtil na fase de construção do pneu. Adaptado. [27] .....	45
<b>Figura 3.6.</b> Esquemática de medição da adesividade da cinta têxtil. ....	47

<b>Figura 3.7.</b> Equipamento de medição de adesividade. ....	48
<b>Figura 3.8.</b> Diferenças no brilho na superfície das amostras. ....	49
<b>Figura 4.1.</b> Variação da viscosidade e da adesividade dos diferentes compostos. .	53
<b>Figura 4.2.</b> Médias da adesividade do material A para os diferentes compostos. ..	55
<b>Figura 4.3.</b> Comparação entre a adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil do material A. ....	56
<b>Figura 4.4.</b> Média das leituras de adesividade para os diferentes compostos no material B. ....	57
<b>Figura 4.5.</b> Comparação entre a adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil do material B. ....	58
<b>Figura 4.6.</b> Variação da viscosidade e da adesividade dos diferentes compostos. .	60
<b>Figura 4.7.</b> Comparação entre a adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil, material A. ....	61
<b>Figura 4.8.</b> Adesividade da cinta têxtil vs pressão da bomba.....	64
<b>Figura 4.9.</b> Esquema do circuito de água na capstrip. ....	66
<b>Figura 4.10.</b> Variação da adesividade nas diferentes posições, material A, CS1. ..	68
<b>Figura 4.11.</b> Variação da adesividade nas diferentes posições, material A, CS3. ..	70
<b>Figura 4.12.</b> Variação da adesividade nas diferentes posições, material A, CS3, repetição. ....	71
<b>Figura 4.13.</b> Variação da adesividade nas diferentes posições, material B.....	73
<b>Figura 4.15.</b> Extrusão do composto.....	74
<b>Figura 4.14.</b> Modelo da fieira.....	74
<b>Figura 4.16.</b> Rugosidade das amostras a diferentes condições de velocidade da extrusora. ....	75
<b>Figura 4.17.</b> Resultados de adesividade para as diferentes situações e para as duas amostras.....	76
<b>Figura 4.18.</b> Resultados de adesividade para as diferentes situações e para o material A, CS3.....	77
<b>Figura 4.19.</b> Diferentes rugosidades nas amostras de composto B00163.....	78
<b>Figura 4.20.</b> Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Inverno.....	79
<b>Figura 4.21.</b> Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Inverno sem leitura das 72 horas. ....	80

<b>Figura 4.22.</b> Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Verão. ....	81
<b>Figura 4.23.</b> Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Verão, 2ª repetição. ....	83
<b>Figura 4.24.</b> Variação de adesividade dentro e fora da zona refrigerada para a 1ª, 8ª e 16ª bobine, 2 horas. ....	84
<b>Figura 4.25.</b> Variação de adesividade dentro e fora da zona refrigerada para a 1ª, 8ª e 16ª bobine, 2 dias. ....	85
<b>Figura 4.26.</b> Variação de adesividade dentro e fora da zona refrigerada para a 1ª, 8ª e 16ª bobine, 5 dias. ....	86
<b>Figura 4.27.</b> Variação da adesividade para os diferentes compostos com e sem resinas. ....	89
<b>Figura A.1.</b> Variação da adesividade do material A produzido na capstrip nº3, mês de março. ....	100
<b>Figura A.2.</b> Variação da adesividade do material A produzido na capstrip nº3, mês de abril. ....	101
<b>Figura A.3.</b> Variação da adesividade do material A produzido na capstrip nº3, mês de maio. ....	102
<b>Figura A.4.</b> Variação da adesividade do material B produzido na capstrip nº4, mês de março. ....	104
<b>Figura A.5.</b> Variação da adesividade do material B produzido na capstrip nº4, mês de abril. ....	105
<b>Figura A.6.</b> Variação da adesividade do material B produzido na capstrip nº4, mês de maio. ....	106



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Comparação de propriedades em 100 pphr de NR com diferentes tipos de carbonato de cálcio. [8].....	17
Tabela 2.2. Variação da dureza por diferentes quantidades de caulino adicionado a diferentes borrachas. [15] .....	19
Tabela 3.1. Variação da força de adesividade 30 minutos depois da junção e tempo para que as partes formem uma unidade. [26] .....	38
Tabela 4.1. Componente de borracha nos diferentes compostos. ....	52
Tabela 4.2. Velocidade da linha, velocidade do parafuso, pressão e temperatura da extrusora na CS3 e CS4. ....	54
Tabela 4.3. Componente de cera antiozonante, ácido esteárico e estearato de zinco nos diferentes compostos. ....	59
Tabela 4.4. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material A, CS1.....	67
Tabela 4.5. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material A, CS3.....	69
Tabela 4.6. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material A, CS3, repetição. ....	71
Tabela 4.7. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material B, CS1.....	73
Tabela A.1. Variação de adesividade no mês de março, material A na CS3. ....	99
Tabela A.2. Variação de adesividade no mês de abril, material A na CS3. ....	101
Tabela A.3. Variação da adesividade no mês de maio, material A na CS3.....	102
Tabela A.4. Variação de adesividade no mês de março, material B CS4. ....	103
Tabela A.5. Variação de adesividade no mês de abril, material B CS4. ....	105
Tabela A.6. Variação da adesividade no mês de maio, material B CS4. ....	106
Tabela C.1. Valores de viscosidade mooney e adesividade dos compostos. ....	111
Tabela E.1. Cinco leituras de adesividade e respetiva média para cada composto, de M0 a M4, material A. ....	115
Tabela E.2. Cinco leituras de adesividade e respetiva média para cada composto, de M5 a M10, material A. ....	116

<b>Tabela E.3.</b> Cinco leituras de adesividade e respetiva média para cada composto de M0 a M4, material B. ....	116
<b>Tabela F.1.</b> Valores de adesividade para as diferentes posições por pressão e respetiva média. ....	117
<b>Tabela F.2.</b> Valores de adesividade em diferentes posições e para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material A, CS1.....	118
<b>Tabela F.3.</b> Valores de adesividade em diferentes posições, para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material A, CS, 1ª repetição.....	118
<b>Tabela F.4.</b> Valores de adesividade em diferentes posições, para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material A, CS, 2ª repetição.....	119
<b>Tabela F.5.</b> Valores de adesividade em diferentes posições e para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material B, CS1.....	119
<b>Tabela F.6.</b> Valores médios de adesividade do composto B00163 para cada uma das situações de velocidade do parafuso da extrusora. ....	120
<b>Tabela F.7.</b> Valores médios de adesividade do material A para cada uma das situações de velocidade do parafuso da extrusora. ....	120
<b>Tabela G.1.</b> Registo das leituras da adesividade ao longo do tempo, receita de Inverno.....	121
<b>Tabela G.2.</b> Registo das leituras da adesividade ao longo do tempo, receita de Verão. ....	122
<b>Tabela G.3.</b> Registo da média da adesividade ao longo do tempo do material A e B com receita de Inverno. ....	123
<b>Tabela G.4.</b> Registo da média da adesividade ao longo do tempo do material A e B com receita de Verão.....	123
<b>Tabela G.5.</b> Registo das médias da adesividade ao longo do tempo do material A e B com receita de Verão.....	124
<b>Tabela H.1.</b> Resultados médios da adesividade para a 1ª, 8ª e 16ª posição leitura inicial e final, 2 horas, 2 dias e 5 dias dentro e fora do parque refrigerado. ....	125
<b>Tabela I.1.</b> Resultados médios de adesividade para os diferentes compostos ao longo do tempo, leitura inicial, 1 dia, 3 dias, 6 dias e 10 dias após amostragem. ....	127
<b>Tabela I.2.</b> Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, leitura inicial. ....	128

<b>Tabela I.3.</b> Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 1 dia após amostragem. ....	129
<b>Tabela I.4.</b> Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 3 dias após amostragem. ....	129
<b>Tabela I.5.</b> Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 6 dias após amostragem. ....	130
<b>Tabela I.6.</b> Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 10 dias após amostragem.....	130



## Lista de Siglas

AT	Alta temperatura
BT	Baixa temperatura
SBR	Borracha estireno butadieno
IIR	Borracha isobutileno isopreno
IR	Borracha isopreno
NR	Borracha natural
SR	Borracha sintética
<i>Capply</i>	Cinta têxtil
CS1	<i>Capstrip</i> nº1
CS3	<i>Capstrip</i> nº3
CS4	<i>Capstrip</i> nº4
RAE	Extrato aromático residual
HMMM	Hexametoximetilmelamin
CTP	N-ciclohexil-tioftalimida
DCBS	N-diciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
TBBS	N-tert-util-2-benzotiazol sulfenamida
Pphr	<i>Parts per hundred rubber</i>
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais

## Lista de Unidades

Dureza	<i>Shore A</i>
Viscosidade <i>Mooney</i>	
µm	Micrómetro
N	<i>Newton</i>
rpm	Rotações por minuto



## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento e objetivos

O pneu é vulgarmente reconhecido como sendo o objeto utilizado nos mais diversos automóveis para permitir a sua deslocação. No entanto, para a obtenção do produto final são necessárias várias etapas, sendo que cada uma destas exige especificidades e complexidades para o sucesso do processo. Estas exigências resultam nas diversas características que o pneu tem de apresentar para cumprir com a sua funcionalidade, independentemente das condições a que for sujeito. [1]

Pode-se definir o pneu como sendo um compósito estrutural essencialmente constituído por borracha, contendo também enchedores, agentes de proteção e de vulcanização, auxiliares de processamento, entre outros materiais, adicionados consoante as especificações e finalidades do pneu que se pretende obter.

As etapas do processo para a obtenção do pneu são: Misturação, Preparação, Construção, Vulcanização e Inspeção Final.

Na etapa de preparação intervêm vários setores da unidade industrial para que se obtenham as diferentes partes que incorporam o pneu (camada interna, parede, cinta têxtil, piso, cunha, talão). No âmbito do presente projeto e tendo em conta que o seu tema é “Otimização da adesividade de materiais no processo produtivo de pneus”, é de salientar a etapa de preparação por incluir o processo de *capstrip*, uma vez que é nesta que o estudo é essencialmente realizado.

Deste modo, o principal objetivo da presente dissertação é o estudo da influência dos compostos e das respetivas quantidades (na fase de misturação) bem como das condições processuais na adesividade dos materiais. Numa primeira fase avaliou-se a adesividade na cinta têxtil, obtida na *capstrip*, e numa segunda fase avaliou-se a adesividade da parede do pneu, obtida por extrusão de dois compostos.

O termo adesividade, é definido como sendo a capacidade de a borracha “agarrar” a uma outra parte impedindo o seu movimento. [2] É a capacidade de colar imediatamente após aplicação a outra superfície, que no caso da cinta têxtil acontece aquando do desenrolamento de uma bobine. Esta situação torna-se um aspeto negativo, pois o excesso de adesividade impede a sua utilização e representa

um prejuízo para a empresa. No entanto, é de salientar que a adesividade é um requisito para a construção do pneu, para permitir que as diferentes partes adiram até que o pneu em verde seja vulcanizado.

## 1.2. Situação problema

Existem vários fatores que podem influenciar a adesividade de forma a potenciar um excesso desse resultado como, por exemplo, as características e quantidades dos compostos utilizados e as condições processuais.

A elevada adesividade dos compostos dificulta o processo de desbobinamento da cinta têxtil na fase de construção. O facto de existir esta dificuldade pode ser sinónimo de impossibilidade de utilizar o material, o que evidentemente é um gerador de desperdício.

Relativamente à *capstrip*, é de destacar a temperatura da extrusora, a temperatura da cinta têxtil à saída da extrusora e as rotações do parafuso da mesma. O bom funcionamento da máquina é imprescindível para evitar a oscilação de resultados. Podem ainda ocorrer outras falhas nesta etapa, como deficiência na impregnação da borracha no tecido têxtil por pouca quantidade, ou pela utilização da borracha a baixas temperaturas. A Figura 1.1 representa uma situação em que há excesso de adesividade e o material é descartado dado a impossibilidade de ser utilizado na fase de construção do pneu.



Figura 1.1. Excesso de adesividade em bobines de cinta têxtil.

Há situações em que a quantidade de bobines com excesso de adesividade adquire valores muito significativos.

Até à data, os problemas de adesividade na empresa são mais significativos na estação do Verão onde a temperatura ambiente da fábrica é maior (compreendida entre os 30°C e os 40°C). Para isso adotaram-se câmaras de refrigeração onde se armazena o material no intervalo entre a sua produção e utilização na construção. A Figura 1.2 apresenta um exemplo em que todo o material da bobine não é utilizado na construção e é desperdiçado.

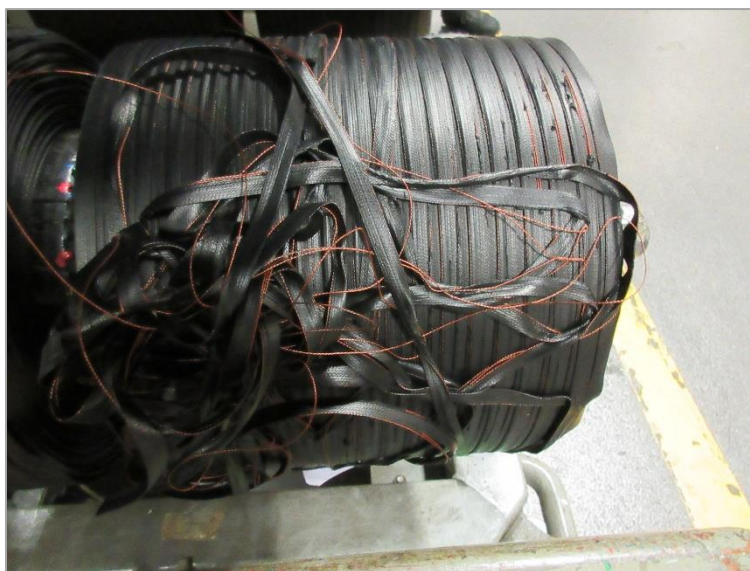


Figura 1.2. Bobine de cinta têxtil desperdiçada.

Deste modo, o desafio do presente projeto é encontrar de que forma a variação dos compostos na receita e a alteração das condições de processo permitem cumprir o requisito de manter as propriedades do pneu satisfatórias, e simultaneamente, a diminuição da adesividade para evitar desperdícios de material.

### 1.3. A empresa

A Continental A.G. (*Automotive Group*) foi fundada em Hanover, Alemanha, em 1871, cujo principal foco de produção era tecidos emborrachados e pneus maciços para carruagens e bicicletas. Com o passar dos anos, iniciaram o desenvolvimento de novos produtos tendo sido a primeira empresa a desenvolver pneus para automóveis com desenho de piso. Em 1946 é fundada a Mabor (Manufatura Nacional de Borracha, S.A.) que inicia a produção dos primeiros pneus para automóveis em Portugal. [3]

Em 1989, surge a Continental Mabor sedeadada na freguesia de Lousado, concelho de Vila Nova de Famalicão. Esta resultou da união do Grupo Continental A.G. e da Mabor. Esta união permitiu a implementação de tecnologias de topo na produção de pneus. Até ao final desse ano, cerca de 6 000 pneus eram produzidos diariamente. Em quatro anos a produção triplicou para 18 000 pneus, o que permitiu um grande crescimento económico e reconhecimento pelo notório desenvolvimento. A equipa de Lousado torna-se então um parceiro de confiança para as restantes unidades mundiais, bem como para o mercado de substituição. [3]

A Figura 1.3. apresenta uma vista aérea das atuais instalações da empresa, que apresenta uma superfície total de 236 000 m<sup>2</sup>.



Figura 1.3. Instalações da Continental Mabor, Lousado. [33]

O Grupo Continental em Portugal para além da Continental Mabor é constituído pela Continental Pneus, Continental Indústria Têxtil do Ave, Continental Lemmerz, Continental Teves, Continental *Advanced Antenna* e pela Continental *Engineering Services*.

A Continental Mabor é a 5<sup>a</sup> maior exportadora em Portugal, sendo considerada como uma das unidades mais importantes da Continental no mundo dos pneus. Desde o seu arranque, foram vulcanizados cerca de 345,9 milhões de pneus para automóveis, 52 000 pneus para uso agrícola e cerca de 4 000 pneus para portos e minas.

É uma empresa que se revê nos ideais de inovação, dinamismo e desenvolvimento, sendo que, para tal, existe um espírito de equipa intrínseco entre colaboradores para que o objetivo comum seja cumprido, evolução e aprendizagem.

#### **1.4. Organização e estrutura da dissertação**

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos sendo que o conteúdo de cada um destes está seguidamente descrito.

O capítulo 1 é relativo ao Enquadramento e introdução do projeto a desenvolver. Neste capítulo é realizado um breve enquadramento ao tema e os respetivos objetivos, tendo em conta a situação problema em análise. Efetua-se uma breve apresentação da empresa onde é realizado o estudo.

No capítulo 2 apresenta-se, numa primeira fase, a constituição do pneu, seguido dos materiais que o constituem e a possível relação destes com a adesividade do composto. De seguida, efetua-se a descrição do processo produtivo, com relevância para a *capstrip* onde a cinta têxtil é produzida.

No terceiro capítulo realiza-se uma análise da adesividade dos materiais. Deste modo, abordam-se as várias teorias acerca da adesividade, bem como as variáveis que afetam o sucesso da amostragem e medição. Efetua-se uma descrição técnica dos testes realizados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos no estudo efetuado, assim como a sua discussão.

Por fim, no capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões e propostas de trabalho futuro.



## 2. Matérias-primas e processo de fabrico do pneu

### 2.1. Objeto de estudo

O pneumático surgiu pela tentativa de tornar as viagens por meios rodoviários mais cómodas, uma vez que, até ao final do século XIX, utilizavam-se rodas de madeira, o que pelas características do material não facilitava a deslocação do veículo. Assim, a utilização de borracha como substituto à madeira tornou-se uma realidade aquando da descoberta da reação de vulcanização por parte de *Charles Goodyear*, em 1839, que conseguiu tornar o material elástico, facilitando o seu processamento. [1] [4]

Desde então o pneu tem sido alvo de desenvolvimentos, uma vez que atualmente existem pneus específicos para cada tipo de veículo e até estação do ano, dadas as condições adversas que condicionam o material e as suas propriedades.

Ao contrário do que aparenta, o pneu é constituído por vários elementos, o que o torna bastante complexo. A Figura 2.1. apresenta um pneu utilizado num carro de passageiros com esses elementos numerados de 1 a 9.



- 1- Piso
- 2- Cinta têxtil (*Caply*)
- 3- Cinta metálica
- 4- Tela têxtil
- 5- Camada interna
- 6- Parede
- 7- Reforço do talão
- 8- Cunha do talão
- 9- Núcleo do talão

Figura 2.1. Estrutura de um pneu para carro de passageiros. [34]

Cada um dos constituintes do pneu desempenha uma função específica e fundamental.

O piso (1), pode ser de borracha sintética ou natural e é constituído por três partes: a capa, que tem como funcionalidade permitir a aderência do pneu a todas as superfícies da estrada e aumentar a resistência ao desgaste; pela base, que reduz a

resistência ao rolamento e pela asa, cuja finalidade é permitir a transição entre o piso e a parede.

A cinta têxtil (2) é constituída por vários fios de um material têxtil (*nylon*, aramida) previamente impregnado com borracha. O processo onde se obtém este material, denomina-se por *capstrip*. A cinta têxtil tem como finalidade permitir que o pneu possua uma maior aptidão para altas velocidades.

A Figura 2.2 apresenta uma representação do pneu apenas coberto por cinta têxtil. Este material está enrolado em bobines, que na altura de construção do pneu é puxado para cobrir o pneu, tal como representado.

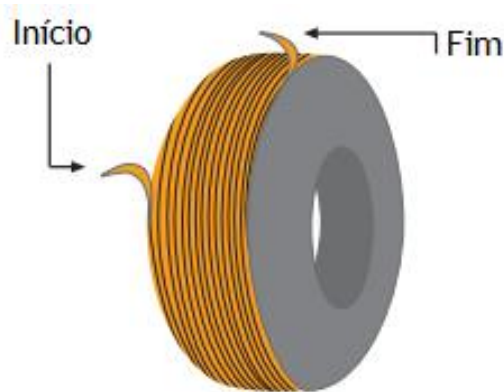


Figura 2.2. Representação da cinta têxtil no pneu.  
Adaptado. [34]

A cinta metálica (3) é constituída por cordas de aço revestidas por borracha, que aumentam a estabilidade direcional e permite que a forma permaneça a mesma independentemente da utilização do pneu. Normalmente esta cinta é constituída por, no mínimo, duas camadas de corda metálica.

Relativamente à carcaça do pneu, esta é constituída pela camada interna, pela tela têxtil, pela parede do pneu e pelo talão. A camada interna (5), é constituída por borracha butílica que tem a importante função de selar a câmara de ar. A tela de têxtil (4) é de seguida colocada na camada interna, sendo esta constituída por *rayon* ou poliéster previamente impregnados com borracha. Esta tela tem como objetivo manter a forma do pneu inalterável e controlar a pressão interna.

A parede do pneu (6), à semelhança do piso, pode ser de borracha sintética ou natural e tem como objetivo proteger o pneu contra danos externos e das condições atmosféricas adversas.

Por fim, o talão, tal como representado na Figura 2.1, é composto pelo reforço (opcional), cunha e núcleo. O reforço do talão (7) pode ser de *nylon* ou aramida, e visa aumentar a precisão da direção. A cunha (8), de borracha sintética, tal como o reforço, permite um aumento da precisão da direção e proporciona um maior conforto durante a condução. O núcleo do talão (9) permite que o pneu esteja assente firmemente na jante e é constituído por muitos fios de aço impregnados com borracha.

Estando a carcaça devidamente construída, procede-se à adição dos três primeiros elementos mencionados, a cinta metálica, a cinta têxtil e o piso, obtendo-se o pneu verde. Denomina-se pneu verde uma vez que ainda não sofreu a reação de vulcanização.

## **2.2. Materiais constituintes**

Tal como mencionado anteriormente, os pneus são constituídos por vários materiais, utilizados tanto na fase de misturação como na fase de construção, como por exemplo, as cintas têxteis e metálicas.

No âmbito do projeto, torna-se extremamente relevante abordar e analisar as características destes constituintes que podem alterar significativamente as propriedades do produto final. De salientar que consoante o pneu que se pretende obter, os compostos utilizados e/ou a sua quantidade na fase de misturação sofrem modificações.

Após a obtenção do pneu utilizam-se materiais de reforço, metálicos ou têxteis igualmente fundamentais. De seguida, apresentam-se as características de cada um dos elementos mencionados previamente e a eventual correlação com a adesividade do produto final.

A Figura 2.3 enumera os possíveis constituintes do pneu.



Figura 2.3. Materiais constituintes do pneu.

### 2.2.1. Polímeros

Os compostos de borracha são selecionados para desempenhar uma determinada função consoante a sua estrutura, no entanto, uma alteração na mesma pode causar uma variação significativa nas propriedades do pneu. É fundamental que a borracha utilizada adira bem aos restantes componentes da mistura e que não apresente condições de vulcanização significativamente diferente dos restantes materiais, uma vez que, mesmo que eventualmente apresente propriedades desejáveis, o seu processamento será de difícil execução.

A borracha desempenha um papel imprescindível no pneu permitindo que adquira propriedades viscoelásticas, uma resistência ao desgaste significativa e uma boa capacidade de estanquicidade.

Assim, na indústria de pneus podem-se utilizar vários tipos de borracha, podendo ser de origem natural (NR) ou sintética (SR), estando esta dividida em vários subtipos.

## ✚ Borracha Natural, NR

O principal constituinte da borracha natural é o isopreno, com uma cadeia polimérica do tipo  $[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2]_n$ , onde  $n$  representa o número de possíveis repetições. O hidrocarboneto apresentado é encontrado em todas as borrachas naturais (provenientes de seiva da “árvore da borracha”) e permite a obtenção de maior elasticidade e resiliência. Um ponto negativo desta borracha é o facto das suas ligações poderem reverter a elevadas temperaturas o que pode exigir maior controlo e monitorização de temperaturas aquando do seu processamento. [5]

## ✚ Borracha Sintética, SR

Relativamente às borrachas sintéticas, variam da borracha natural em inúmeros aspetos, incluindo nas propriedades físicas e na composição química. A borracha sintética pode ser de quatro tipos diferentes:

- IR - Borracha de Isopreno

A borracha de isopreno tem uma estrutura polimérica do tipo  $[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2]_n$ . Este tipo de borracha é uma replicação da borracha natural, mas de origem sintética. Existem diferentes tipos consoante o catalisador utilizado (de titânio ou lítio). Apresenta como principais propriedades a elevada resistência à fadiga e ao rasgo e alta elasticidade. No entanto, apresenta baixa capacidade de permitir a travagem do pneu em piso molhado.

- SBR - Borracha de Estireno Butadieno

A borracha de estireno butadieno, é uma combinação de dois polímeros diferentes, o estireno e o butadieno, resultando numa estrutura  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n - [\text{CH}_2=\text{CH-CH-CH}_2]_m$  como representada na Figura 2.4.

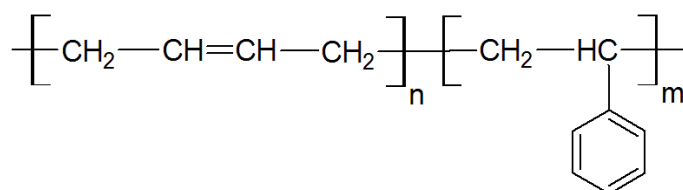


Figura 2.4. Estrutura polimérica da borracha de estireno butadieno. [35]

Esta borracha ao contrário da borracha sintética de isopreno, permite uma boa travagem em piso molhado e seco, tendo ainda uma boa resistência ao corte. Por outro lado, tem baixa resistência ao rolamento e desgasta-se mais facilmente.

- BR - Borracha de Polibutadieno

A borracha de polibutadieno é formada por polimerização, a partir do monómero de butadieno.

Na fase elástica, este tipo de borracha é capaz de absorver mais energia que as borrachas enumeradas anteriormente. Apresenta uma elevada resistência à abrasão e boa flexibilidade a baixas temperaturas. No entanto, a tensão de rotura é menor, bem como a resistência ao corte. Pela sua elevada elasticidade pode ser utilizado nas paredes do pneu para proporcionar uma menor resistência ao rolamento.

- IIR - Borracha de Isobutileno Isopreno

Este tipo de borracha é constituído pelo monómero de isobutileno com pequenas porções de isopreno, como apresentado na Figura 2.5.

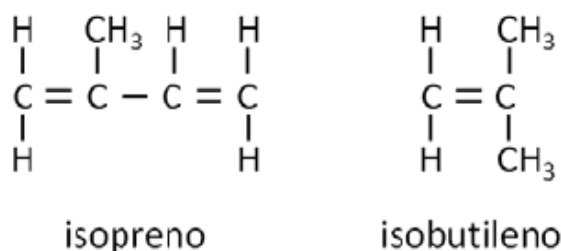


Figura 2.5. Estrutura polimérica da borracha de isobutileno isopreno. [36]

Este polímero obtém-se por via catiónica a baixas temperaturas. O composto halogenado formado permite a obtenção de um composto com uma elevada flexibilidade na reticulação, ou seja, em estabelecer ligações cruzadas aquando da reação de vulcanização. Os polímeros butílicos tendem a não sofrer quebra de peso molecular durante o processamento, graças à elevada inércia química do composto. Desta forma têm de ser sujeitos a tratamentos térmicos de forma a alterar as características de vulcanização, o que seria de outra forma impossível, dada a elevada resistência ao envelhecimento provocada pelas elevadas temperaturas. Todavia, ao contrário das borrachas sintéticas de polibutadieno, não são muito

elásticas, o que se torna um impedimento para determinadas aplicações ou partes do pneu.

Existem outras características para cada um dos tipos de borracha apresentado, que são determinantes para a sua utilização nas diferentes fases do processo produtivo.

O facto de se utilizar a borracha natural e sintética simultaneamente tem como objetivo melhorar algumas propriedades, como por exemplo a resistência à oxidação e a dureza.

### 2.2.2. Enchedores

Os enchedores utilizados podem ser de dois tipos diferentes: de reforço ou de não reforço. Os enchedores de reforço são significativamente importantes pois permitem, na generalidade, a melhoria das propriedades mecânicas do produto final. Isto não significa que a sua utilização denote uma melhoria em todas as propriedades simultaneamente. Os enchedores de não reforço são utilizados com o intuito de reduzir o custo do material, melhorar o aspeto visual e as características de processamento da borracha.

#### ▪ Enchedores de reforço

Os principais enchedores de reforço utilizados são o negro de fumo e a sílica.

##### ▪ Negro de fumo

O negro de fumo resulta da combustão incompleta de compostos petrolíferos, apresentando uma coloração preta. Também se comporta como filtro de radiação ultravioleta, provocando reações fotoquímicas na superfície do polímero.

O material permite o aumento da condutividade térmica da borracha que tipicamente se revela com valores baixos. [6] Para além da borracha, o negro de fumo é dos componentes utilizados em maior quantidade no processamento para a obtenção do pneu.

Este enchedor permite um aumento do módulo de elasticidade, provocada pela imobilidade parcial dos segmentos do polímero na sua presença. A alteração do elastómero gera uma estrutura tridimensional viscoelástica que torna a estrutura mais forte, por se estabelecerem ligações físicas do tipo de *Van der Waals*. [7]

Existem vários tipos de negro de fumo (diferem com o tamanho de partícula, estrutura, área superficial total e a área superficial disponível para as moléculas de borracha) que alteram as propriedades do produto final.

Os negros de fumo são vulgarmente classificados segundo o descrito na ASTM D1765. A sua nomenclatura consiste na letra “N”, se se tratar de uma adição normal ou a letra “S”, se se tratar de um processo mais lento, em ambos os casos, seguem-se três dígitos. O primeiro dígito indica o tamanho da partícula. [8]

Na literatura, está descrito que a adição de enchedores pode aumentar a adesividade dos elastómeros. Mostrou-se que a adesividade de borrachas naturais aumenta com o aumento da quantidade de negro de fumo adicionada, até cerca de 80 partes de negro em 100 partes de borracha. Acima dessa quantidade, o resultado revela-se contrário, isto porque o polímero perde a mobilidade da cadeia prejudicando os resultados de adesividade. Se se utilizar borracha IIR, a capacidade de adesão diminui à medida que o tamanho da partícula de negro de fumo aumenta. [9]

No caso da borracha SBR, a adição de negro de fumo restringe a mobilidade da cadeia polimérica, reduzindo as interações intersuperficiais e diminuindo a adesividade. No entanto, recentemente tem sido fundamentado que o efeito do negro de fumo depende da capacidade de ligação do polímero onde é aditivado, bem como da sua natureza química.

- Sílica

O outro enchedor de reforço utilizado é a sílica, que apresenta uma polaridade idêntica à do polímero, o que dificulta a ligação entre ambos. O facto da capacidade de ligação ser tão reduzida torna necessário a adição de silano como agente ativador da ligação sílica-cadeia polimérica. O silano provoca a diminuição da polaridade da sílica e conseqüentemente aumenta a facilidade em estabelecer ligação com o polímero.

Assim, o ativador torna-se imprescindível, permitindo que se dê a ligação sílica-silano durante a fase de mistura e, desta forma, o grupo orgânico funcional gerado reage com a borracha, aquando da reação de vulcanização por meio de ligação química. A Figura 2.6 apresenta o esquema da estrutura geral de um silano bifuncional, isto é, com um lado reativo com a sílica e outro com a cadeia polimérica. [10]

Tal como se constata com a utilização de negro de fumo, a facilidade de ligação entre o polímero e a sílica é fundamental.

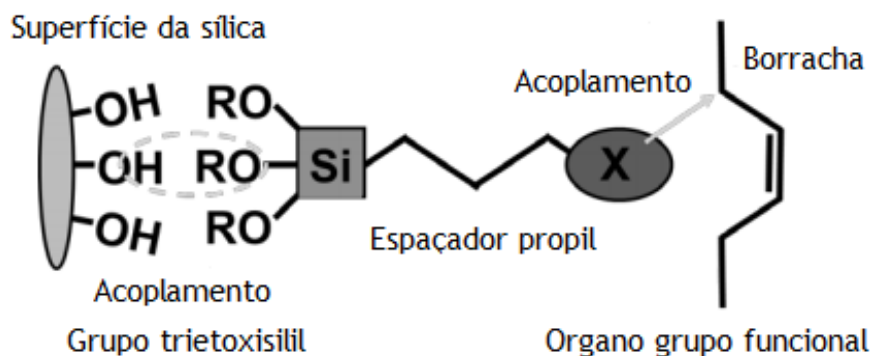


Figura 2.6. Estrutura geral de um silano bifuncional. Adaptado. [10]

Numa borracha NR, a adição de sílica aumenta a sua adesividade, porém, para a borracha SBR, a adição de sílica em maiores quantidades diminui a adesividade, uma vez que impede a capacidade de formação de ligações com o elastómero.

De forma a esclarecer o papel da sílica na adesividade do polímero, avaliou-se esse parâmetro aquando da variação da quantidade de sílica de 10, 30, 60 e 75 partes por cem partes de borracha (pphr), bem como na sua ausência. [11]

Com base nos resultados desse estudo, constata-se que a maior quantidade de sílica numa mistura de borracha SBR e BR prejudica os resultados de adesividade. No entanto, na situação em que se adiciona 10 partes por cem de borracha, os valores de adesividade são superiores à situação em que não há qualquer adição.

Cada um destes reforços permite a obtenção de propriedades diferentes. Deste modo, e de acordo com a Figura 2.7, estabelece-se uma comparação entre estes dois enchedores relativamente à resistência à abrasão, resistência ao rolamento e ao piso molhado.

De notar que quando se utiliza sílica, o valor de resistência ao piso molhado e ao rolamento, são superiores à situação em que se usa negro de fumo. No entanto, este permite a obtenção de uma resistência à abrasão ligeiramente superior ao que se verifica aquando do uso de sílica.

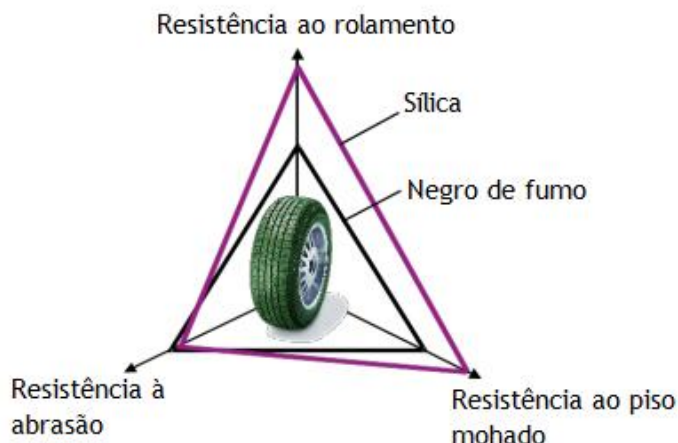


Figura 2.7. Comparação de propriedades com o uso de sílica ou de negro de fumo. Adaptado. [10]

- **Enchedores de não reforço**

Os principais enchedores de não reforço utilizados na indústria dos pneus são o carbonato de cálcio, o caulino e o talco.

- Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , tem algumas proeminências comparativamente aos outros enchedores, podendo-se resumir à sua capacidade de reforço (se utilizado em grandes quantidades), de distribuir os outros aditivos de forma uniforme e permitir a diminuição do custo do produto final. [12]

Existem vários tipos de carbonato de cálcio, de origem natural ou sintética (precipitados). Para cada um destes tipos é ainda possível subdividi-los face à dimensão da partícula ou pelo tratamento a que for sujeito. Assim, a dimensão da partícula é um aspeto extremamente relevante não apenas relativamente ao carbonato de cálcio, mas na generalidade dos materiais utilizados no âmbito de melhorar as propriedades físicas da borracha. Desta forma, conhecendo a dimensão das partículas é possível prever o comportamento do carbonato de cálcio na borracha bem como a sua influência nas suas propriedades. Assim, partículas maiores conferem piores características, no entanto, no caso de utilização de partículas extremamente finas, por vezes é aconselhável a utilização de um ácido gordo como revestimento para facilitar a sua dispersão na matriz. A Tabela 2.1 apresenta a comparação de algumas propriedades físicas da borracha na utilização de carbonato

de cálcio natural ou precipitado com diferentes dimensões de partícula, em 100 partes de borracha natural. [8]

Tabela 2.1. Comparação de propriedades em 100 pphr de NR com diferentes tipos de carbonato de cálcio. [8]

	Carbonato de cálcio			
	Natural		Precipitado	
Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	10,0	2,0	0,45	0,035
Módulo de alongamento (MPa)	8,5	11,4	13,2	15,2
Resistência à tração (MPa)	13,1	16,2	17,7	21,6
Resistência ao rasgo (kN/m)	19,0	25,0	30,0	99,0

É de notar que com o aumento do tamanho da partícula de carbonato de cálcio as propriedades em análise pioram, independentemente da origem, sendo que o oposto também se verifica.

A dureza é também afetada pela presença deste componente. Esta aumenta com o aumento da quantidade de carbonato de cálcio adicionada, mas não é afetada significativamente pelo tamanho da partícula. Se a dureza do material aumenta, este torna-se menos viscoso. Um material com maior viscosidade pode vir a ter uma maior capacidade de adesão, o que sugere que, quanto maior a quantidade de carbonato de cálcio adicionado, menor será a adesividade do elastómero. No entanto, existem incoerências relativamente à relação hipotética entre a viscosidade de um composto e a sua adesividade.

Numa análise química ao carbonato de cálcio, é de referir a eventual presença de impurezas, como por exemplo óxidos de ferro, cádmio, manganês, entre outros, que pode influenciar algumas propriedades do material. Evidentemente, o decréscimo de pureza do carbonato de cálcio pode influir nas características dos vulcanizados. Dependendo do tipo de impurezas presente o efeito será diferente, podendo variar

entre provocar variações na velocidade da reação de vulcanização ou na coloração do composto.

- Caulino

O caulino é uma argila essencialmente constituída por minerais do grupo da caulinite, de cor branca e com baixa reatividade química. Este tipo de enchedor tem como intuito melhorar algumas propriedades da borracha.

Consoante a dimensão da partícula de caulino utilizada resultam propriedades diferentes, como por exemplo, caso o caulino seja mais fino, este promove o aumento da resistência à tração do material bem como um aumento do tempo de vulcanização. Justifica-se este comportamento pelo facto de as partículas menores permitirem uma melhor distribuição na matriz de borracha.

Os caulinos podem ser classificados como duros, moles ou calcinados, sendo que são utilizados consoante a finalidade pretendida. [13]

A diferença entre caulinos duros ou moles está no tamanho da partícula, que para os primeiros está entre os 0,3 e 0,5  $\mu\text{m}$  e para os moles entre 1,1 e 1,5  $\mu\text{m}$ . Os caulinos calcinados foram obtidos pela reação de calcinação onde pequenas partículas individuais se agregam resultando num aumento da dureza e consequentemente aumento da resistência à abrasão do pneu. [14]

Tal como mencionado previamente, independentemente do tamanho da partícula e da quantidade de caulino adicionada, a natureza do polímero é igualmente fundamental para que as propriedades se mantenham. A Tabela 2.2 apresenta a comparação entre diferentes tipos de borracha, onde se adicionaram diferentes quantidades de caulino e se avaliou a dureza do material.

É unânime que o maior conteúdo de caulino, em 100 partes de borracha, para qualquer um dos tipos de borracha avaliada, aumenta o valor de dureza do composto. Entre as borrachas analisadas, o caulino tem um maior impacto na borracha BR pelo alcance de maiores valores de dureza para as duas dosagens de caulino adicionado. Evidentemente se se tratar de uma mistura de duas ou mais borrachas o efeito deste enchedor será diferente.

Tabela 2.2. Variação da dureza por diferentes quantidades de caulino adicionado a diferentes borrachas. [15]

Tipo de borracha	Conteúdo de caulino (pphr)	Dureza (Shore A)
NR	20	30
	30	38
SBR	20	32
	30	42
BR	20	48
	30	50

- Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado ( $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de origem natural, utilizado sob a forma de pó branco de granulometria fina. [16]

Tem a capacidade de gerar um efeito lubrificante entre as cadeias poliméricas o que provoca a redução da viscosidade do composto, melhorando o processamento da borracha nas diferentes etapas. As formas lamelares das partículas de talco contribuem para uma melhoria da impermeabilidade dos compostos de borracha aos gases e/ou líquidos. É utilizado como agente de superfície para evitar a colagem da borracha não vulcanizada, sendo por isso um elemento cuja dosagem pode influenciar a adesividade do composto. [16]

Para além de ser considerado como um agente de superfície, a forma das suas partículas pode aumentar a afinidade destes compostos com a borracha, o que fortalece as ligações enchedor-borracha e conseqüentemente pode melhorar algumas propriedades do material.

### 2.2.3. Agentes de proteção

Existem vários aspetos no decorrer do processo de obtenção do pneu que podem dificultar o doseamento do material, bem como prejudicar as propriedades do composto. Deste modo, é quase imprescindível a utilização de agentes de proteção

contra esses mesmos aspetos. Posto isto, é de salientar os seguintes agentes de proteção: os antioxidantes, os antiozonantes e as ceras.

### Antioxidantes

A reação de oxidação pode ocorrer de três formas diferentes: pela cisão da cadeia polimérica resultante da quebra de ligações na presença de oxigénio ou por outro tipo de ataque (calor/luz); por reticulação, resultando uma estrutura tridimensional com um maior peso molecular, ou pela alteração química provocada pela formação de novos elementos na cadeia. Na generalidade estas três situações ocorrem simultaneamente, sendo que depende da natureza do polímero, da temperatura, da concentração de oxigénio com a qual o elastómero está em contacto e da respetiva duração.

A presença de antioxidantes visa contrariar qualquer um destes efeitos. Existem dois tipos de antioxidantes: os primários e os secundários. Os primários são característicos por atuarem sobre os primeiros produtos resultantes da rotura das ligações químicas, geralmente radicais livres. Por outro lado, os antioxidantes secundários, atuam sobre os produtos de reação dos radicais livres com o oxigénio.

Dois exemplos de antioxidantes frequentemente utilizados nesta indústria são o 6PPD (Dimetil-butil-p-fenilenediamina) e o TMQ (Trimetil dihidroquinolina).

O processo de envelhecimento influencia as propriedades viscoelásticas e mecânicas de diferentes polímeros, ou seja, a *performance* do antioxidante é altamente dependente do tipo de polímero, sendo que é decisivo o número de ligações duplas presentes na cadeia polimérica. Deste modo, tendo em conta a estrutura molecular de uma borracha natural e de uma borracha SBR, é possível prever que os efeitos do envelhecimento numa borracha natural vulcanizada são acrescidos comparativamente com a mesma situação numa borracha do tipo SBR. [17]

O envelhecimento térmico-oxidativo pode ser traduzido num aumento na dureza do polímero, pois há uma redução na resistência à tração e alongamento na rutura.

## Antiozonantes

A forma mais eficiente de proteger os compostos de borracha contra o ozono é pela adição de ceras que permitem a formação de uma barreira protetora. O ozono ataca a borracha entre os  $-4^{\circ}\text{C}$  e os  $54^{\circ}\text{C}$ . Dependendo do peso molecular e da estrutura polimérica da cadeia, a cera tem uma temperatura ótima que provoca a sua migração para a superfície da borracha permitindo a proteção contra o ozono e eventualmente a melhoria de algumas propriedades físicas da borracha. [8] Essa temperatura varia consoante o composto de borracha onde é adicionada.

Um exemplo de antiozonante utilizado é o 77PD (N, N'-Bis (1,4-dimetilpentil) -p-fenilenodiamina).

## Ceras

Existem duas classificações possíveis para as ceras utilizadas para proteger a superfície da borracha. A primeira é relativa a ceras de parafina ou n-parafinas. Estas ceras tendem a ser mais eficientes, com boa capacidade de migração em baixo peso molecular e em estruturas poliméricas lineares. [18]

O segundo tipo de ceras são as iso-parafinas ou microcristalinas, tipicamente amorfas. Estas ceras controlam as taxas de migração na superfície da borracha e provocam o aumento da adesividade do filme de cera e a sua flexibilidade. Vulgarmente, a utilização de iso-parafinas aumenta a eficácia na proteção do elastómero. Estas têm tipicamente na sua constituição cristais mais finos em contraste com as parafinas, o que resulta no facto das ceras microcristalinas serem mais viscosas, mais densas e, eventualmente, com uma maior capacidade de adesão que as ceras de parafina. [19]

É fundamental que se mantenham as condições de operação controladas e que sejam previamente estabelecidas, como a temperatura ou o número de estágios de mistura, para que não haja alterações significativas no processamento.

### **2.2.4. Auxiliares de processamento**

Os auxiliares de processamento, tal como o nome sugere, são materiais que facilitam o processamento dos compostos. Existem vários tipos de auxiliares de

processamento, de salientar os óleos amaciadores, os promotores de adesividade e os plastificantes.

### Óleos amaciadores

Os óleos amaciadores têm como principais funções a melhoria da dispersão dos enchedores durante a mistura e evitar a acumulação excessiva de calor nessa etapa. Os óleos amaciadores mais vulgarmente utilizados resumem-se a óleos aromáticos, óleos parafínicos e ao RAE (extrato aromático residual). A quantidade excessiva de óleos pode diminuir a taxa de vulcanização. Deste modo, é importante que se evite a utilização destes óleos durante a reação de vulcanização pois irá prejudicar a sua eficácia. [20]

### Promotores de adesividade

Os promotores de adesividade são os impulsionadores para o aumento da adesividade e viscosidade do material, sendo as resinas as mais utilizadas para esse fim. Estas podem ser de origem natural ou sintética. De salientar as resinas fenólicas e alifáticas pela sua maior usabilidade.

#### ▪ Resinas fenólicas

As resinas fenólicas são obtidas pela reação entre fenóis e formaldeídos e podem ser classificadas como *novolaks* e *resols*. As primeiras são obtidas a partir da reação entre o fenol e o formaldeído sob condições ácidas. São resinas termoplásticas que amolecem a altas temperaturas e apresentam-se sob o estado sólido. As resinas *resol* são obtidas a partir da reação do fenol com o formaldeído sob condições básicas e requerem um agente de reação. São resinas termofixas.

Estas resinas, em quantidades compreendidas entre 10 e 20 pphr em borrachas do tipo SBR, BR e NR, provocam um aumento da rigidez e da resistência à abrasão. [21]

#### ▪ Resinas alifáticas

As resinas alifáticas são produzidas através de monómeros de trans/cis piperileno, mais especificamente o 1,3-pentadieno. Estas por vezes necessitam de cloreto de alumínio,  $AlCl_3$ , como agente de polimerização. A quantidade de  $AlCl_3$  é ajustada para a obtenção do ponto de maciez pretendido. [22]

Normalmente para borrachas NR e borrachas IR utilizam-se resinas alifáticas, e para borrachas SBR utilizam-se resinas aromáticas. Existem métodos de avaliação da eficácia destas resinas, com base nas frações dos diferentes componentes constituintes.

### **Plastificantes**

A principal função dos plastificantes é quebrar cadeias poliméricas de forma a diminuir a viscosidade do composto. Normalmente são utilizados em borrachas naturais e em borrachas sintéticas de alta viscosidade que requerem um período de decomposição para amolecer o material e aumentar a adesividade do composto, permitindo deste modo a construção do pneu. Permitem ainda a melhoria de processamento nas diferentes etapas de fabrico, como a misturação, calandragem e extrusão.

Os plastificantes devem ser utilizados na primeira etapa de misturação e com uma concentração até 2 pphr. Exemplos de plastificantes são os ácidos sulfónicos solúveis em óleo, sabonetes de zinco e ceras de polietileno.

#### **2.2.5. Agentes de vulcanização**

A vulcanização/cura é um processo de reticulação onde moléculas individuais de borracha são convertidas numa rede tridimensional, por meio de ligações químicas cruzadas. Esta reação permite ao polímero adquirir propriedades elásticas.

Para que a reação ocorra é necessário fornecer calor, bem como alguns agentes de vulcanização: promotores de reação de vulcanização, ativadores, aceleradores e retardadores.

- **Promotores de reação de vulcanização**

O principal promotor de reação de vulcanização é o enxofre. Este pode apresentar-se sob a forma de pó, pó revestido de óleo, pó com agentes dispersantes ou granulado com agentes dispersantes. A distinção entre estes encontra-se na facilidade de dispersão na matriz polimérica.

O enxofre tem a função fundamental de permitir a formação de pontes de enxofre entre as cadeias poliméricas, como de acordo com a Figura 2.8 (“Sx” representa a

situação em que mais de dois átomos de enxofre se ligam a duas cadeias de carbono). A quantidade utilizada afeta as propriedades físicas e mecânicas do material, uma vez que provoca a alteração da sua estrutura.

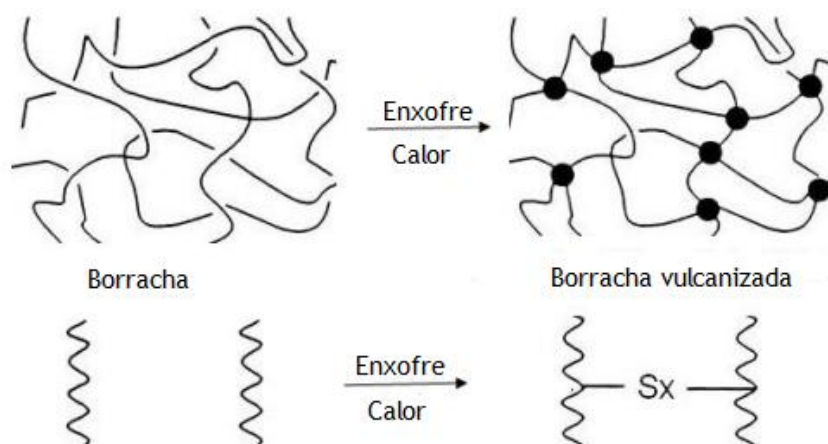


Figura 2.8. Efeito da reação de vulcanização na estrutura da borracha. Adaptado. [4]

Na indústria de pneus é vulgarmente utilizado enxofre solúvel e insolúvel na fase de misturação. O enxofre insolúvel é um polímero amorfo que resultou da conversão do enxofre solúvel por efeito da temperatura, entre os 100°C e os 105°C. No entanto, na presença de ativadores a temperatura de conversão pode alterar, como por exemplo, caso esteja na presença de TBBS (N-tert-util-2-benzotiazol sulfenamida), a temperatura de conversão aumenta para os 108°C.

O objetivo do enxofre insolúvel é evitar a eflorescência do enxofre na superfície dos compostos de borracha não vulcanizada.

A temperaturas inferiores a 120°C o enxofre insolúvel não se dissolve, em vez disso, apresenta-se sob a forma de partículas que não se difundem facilmente na borracha. A altas temperaturas, a solubilidade do elastómero aumenta absorvendo grandes quantidades de enxofre. No entanto, o contrário também se verifica, ou seja, conforme a temperatura diminui, a solubilidade também diminui. Desta forma o enxofre excessivo migra para a superfície, cristalizando. Este efeito provoca a precipitação na superfície que causa a redução da adesividade.

- **Ativadores**

A principal função dos ativadores é permitir a formação de complexos químicos com os aceleradores de vulcanização. Desta forma, maximizam a ação dos aceleradores e permitem a melhoria das propriedades do produto final.

Os principais ativadores utilizados são o óxido de zinco com ácido esteárico e/ou o estearato de zinco. [8]

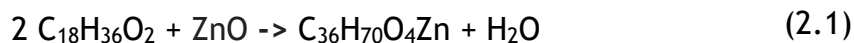
- Óxido de zinco e ácido esteárico

A combinação de óxido de zinco (ZnO) com ácido esteárico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) é frequentemente utilizada na indústria de pneus, por permitir simultaneamente a ativação do acelerador de reação de cura e a melhoria de propriedades físicas da borracha, incluindo a adesividade. No entanto, a dosagem destes compostos é preponderante para que essa melhoria se verifique. Caso mal definida, pode ocorrer a migração do ácido esteárico, provocando a diminuição da adesividade do composto. [23]

Quanto à aparência destes materiais, o ácido esteárico pode ser utilizado sob a forma de flocos, folhas ou grânulos. Relativamente ao óxido de zinco, normalmente é utilizado em pó, o que é um aspeto relevante uma vez que o tamanho da partícula tem forte influência na dispersão e na área de superfície reacional disponível.

Normalmente, numa situação em que se utilize uma mistura de NR e SBR, adiciona-se óxido de zinco com uma quantidade entre 3 e 5 pphr e de ácido esteárico entre 1 e 2 pphr, sendo estas as quantidades suficientes para proporcionar a ativação do acelerador. [8]

É importante que a quantidade destes compostos seja controlada, pois é a reação entre ambos que permite a ativação do acelerador, isto é, a reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico leva à formação de estearato de zinco, C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>Zn, tipicamente solúvel na borracha. Este reage com o acelerador dando origem à formação de sais complexos de zinco, caracterizados pela sua elevada estabilidade, que controlam a formação das pontes de enxofre entre as cadeias do polímero. De seguida apresenta-se a reação entre o ácido esteárico e o óxido de zinco, equação (2.1):



De notar que pela estequiometria da reação há a geração de uma quantidade de água que, durante a misturação, quando se atinge temperaturas superiores à de ebulição, evapora.

O óxido de zinco tem a capacidade de receber energia sem aumentar significativamente a sua temperatura interna, ou seja, permite a redução da acumulação de calor que tem como consequência a melhoria da resistência à abrasão do pneu.

Existem vários estudos com vista a justificar o porquê de se utilizar óxido de zinco e não outro óxido metálico como ativador de vulcanização. A conclusão a que se chegou é que a variedade de óxidos metálicos pode acelerar a cura, mas o grau de aceleração varia com o ião metálico utilizado e a respetiva estabilidade. Sendo assim, a ordem para a estabilidade dos complexos metálicos gerados por ligação com os aceleradores é apresentada da seguinte forma:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  >  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{2+}$  >  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Conclui-se assim que o níquel, o zinco, o cádmio e índio têm uma boa habilidade para formar complexos, no entanto com ligações mais fracas comparativamente com o cobre e o mercúrio. Assim, o uso de zinco e cádmio gera complexos de vulcanização intermédios. Vários estudos apontam o cádmio como sendo o mais eficiente para estabelecer as ligações com o ativador, no entanto, são conclusões oscilantes por serem tão dependentes do polímero utilizado, da sua quantidade, bem como dos restantes materiais utilizados no processo de obtenção do pneu. [24]

- Estearato de zinco

O estearato de zinco,  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$ , é um exemplo de um sabonete metálico que é geralmente descrito como sendo um sal de metais alcalino-terrosos. Em acréscimo ao zinco pode ainda conter outros elementos metálicos, como por exemplo o cobre e o manganês. Pode-se apresentar sob a forma de grãos, folhas, microesferas ou flocos.

É insolúvel na água e em solventes polares (álcoois e/ou ésteres) e permite que a temperatura de processamento diminua, fazendo com que haja uma poupança de energia no processo.

Estudos comparativos de uma situação em que se utiliza apenas estearato de zinco como ativador de vulcanização com a situação anterior com óxido de zinco e ácido esteárico, constata-se que a velocidade de vulcanização apenas com estearato de zinco é muito menor. Justifica-se este facto pela menor eficiência do estearato de zinco como ativador, pelo aumento do efeito plastificante provocada pela maior quantidade de estearato de zinco utilizada para compensar a ausência de outros ativadores, e por fim, pela presença de um baixo teor em zinco, isto é, em 10 pphr de estearato de zinco corresponde aproximadamente a 1 pphr a óxido de zinco, o que prejudica a sua *performance* como ativador. [24]

Apesar de eventualmente ser menos eficiente que o óxido de zinco com ácido esteárico, considera-se o estearato de zinco como sendo um ativador de vulcanização importante, pois promove a diminuição da adesividade da borracha e melhora a dispersão dos enchedores na fase de misturação.

Deste modo, e a par do que se verifica relativamente ao ácido esteárico, a quantidade de estearato de zinco é fulcral para algumas propriedades da borracha, com especial ênfase para a adesividade, onde a inflação desta dosagem provoca o decréscimo da adesividade.

#### ▪ **Aceleradores**

Os aceleradores reduzem o tempo de vulcanização aumentando a taxa de reação. Estes compostos podem ser de várias classes consoante a sua família química, pelo seu efeito acelerador e pelas suas características acídicas/neutras/alcalinas.

É de destacar a família das sulfenamidas, uma classe de compostos organossulfurados caracterizados pela fórmula geral  $RSNR'_2$ , onde R e R' são hidrogénios ou grupos alquil. Neste grupo incluem-se dois aceleradores frequentemente utilizados: o TBBS e o DCBS (N-diciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida).

#### ▪ TBBS

O TBBS tem como característica melhorar a dispersão da sílica. A adsorção do acelerador na superfície da sílica promove a obtenção de diferentes características.

- DCBS

Este acelerador é bastante eficiente e vulgarmente utilizado em borrachas naturais e sintéticas. É considerado como sendo um acelerador primário podendo ser utilizado em simultâneo com aceleradores secundários.

Comparando a utilização dos dois aceleradores com borracha natural nas mesmas quantidades e condições operatórias, constata-se que com o TBBS a reação de vulcanização inicia-se primeiro que aquando com DCBS. [25]

A dosagem dos restantes compostos é controlada e varia consoante o acelerador selecionado.

- **Retardadores**

Os retardadores de reação devem reduzir a atividade do acelerador durante o processamento da borracha e no seu armazenamento. A sua função é evitar que se dê a queima durante o processamento ou a pré-vulcanização durante o armazenamento. Na generalidade os retardadores são ácidos orgânicos que funcionam de maneira a reduzir o pH da mistura, e desta forma retardar a reação de vulcanização, isto porque o início da reação de vulcanização é impulsionado pelo aumento do pH da mistura.

A situação ideal é evitar a utilização de retardadores pelo alcance de combinações adequadas de enxofre e aceleradores, o que se transparecia numa poupança económica e num controlo não tão exigente da temperatura e humidade que o material com retardador exige. Desta forma, tanto a dosagem de retardador como as condições de armazenamento são fundamentais para que se evite desperdícios de composto.

O principal retardador utilizado é o CTP (N- Ciclohexil-Tioftalimida).

Geralmente a utilização de quantidades entre os 0,1 e 0,8 pphr é suficiente para que não haja falhas na vulcanização. No caso de se utilizar CTP em excesso, há um grande risco de atrasar o tempo de vulcanização e o composto pode mesmo reagir durante o processamento.

Deste modo, é um elemento de vulcanização que exige uma relação linear entre a sua dosagem e o tempo de vulcanização.

## **2.3. Materiais de reforço**

### **2.3.1. Material metálico**

Relativamente aos materiais metálicos utilizados na construção do pneu, normalmente recorre-se à utilização de fios de aço (que podem ser entrelaçados formando cordões) colocados na cinta, para melhorar algumas características da condução dos veículos.

Também se utilizam arames de metal no núcleo do talão, para segurar o pneu à jante, sendo que convém que esse material seja resistente e estável, com especial ênfase para a sua estabilidade quando sujeito a altas temperaturas.

Desta forma, é possível utilizarem-se vários tipos de corda metálica nos pneus, dependendo da sua aplicação.

### **2.3.2. Material têxtil**

O material têxtil é utilizado na tela e na cinta têxtil dos pneus. Os materiais utilizados são ligados em filamentos ou em fios, que são torcidos e transformados em cabos, podendo ser utilizados diferentes tipos de têxtil. Para o caso da tela utilizam-se cordas têxtil de *rayon*, *nylon* ou poliéster.

Por outro lado, as cordas têxteis das cintas têxteis são de *nylon* ou híbrido (aramida e *nylon*) que melhora o desempenho de alta velocidade dos pneus. Neste caso, o material têxtil que é torcido em cordão é impregnado com borracha antes de ser enrolado em bobines e seguir para a fase seguinte, da construção do pneu. Existem várias diferenças entre os têxteis utilizados, incluindo o número de cordas e a espessura do material.

### **2.3.3. Promotores de adesão**

Existem outros materiais que podem facilitar a construção do pneu, visto que um aspeto também importante é a permanência da adesão da borracha ao material metálico e ao têxtil (como por exemplo na obtenção da cinta têxtil). Para isso, são necessários outros materiais com esse mesmo propósito. Para este fim são utilizadas resinas reforçantes ou promotores de adesão de cobalto.

- Resinas reforçantes

As resinas reforçantes fornecem elevada força de ligação entre a borracha e o metal/têxtil. Podem-se utilizar componentes dadores de melamina,  $C_3H_6N_6$ , ou componentes recetores de melamina.

A hexametoxi metilmelamina (HMMM) é um exemplo de dador de melamina e é frequentemente utilizado.

- Promotores de adesão de cobalto

Na maioria dos casos as cordas são aditivadas com materiais de cobre entre 60% a 70%. A adição de sais de organocobalto, estearato de cobalto entre outros melhora a adesividade do fio inicial de metal ou têxtil. Na adição excessiva de sais de cobalto o efeito pode ser o contrário ao ambicionado, no sentido em que, os sais podem acelerar a reação de vulcanização e enfraquecer a adesividade entre superfícies.

A utilização de HMMM e de organocobalto simultaneamente pode ser a situação mais favorável por permitir níveis elevados de adesividade e evitar o rápido envelhecimento do elastómero por ação da humidade.

## 2.4. Processo produtivo

O processo produtivo para a obtenção do pneu é constituído por cinco etapas apresentadas na Figura 2.9.



Figura 2.9. Etapas de processamento para obtenção do pneu.

### 2.4.1. Mistura

Os principais objetivos desta etapa são conseguir obter uma mistura uniforme, boa dispersão dos enchedores e um produto com boas propriedades. É uma etapa fundamental para o sucesso do processo global uma vez que as etapas seguintes dependem da homogeneidade da mistura.

Nesta fase dá-se a mistura dos materiais mencionados previamente selecionados de acordo com uma receita, sendo estes previamente pesados em diferentes linhas consoante o material, ou seja, existe uma linha onde se pesam os elastómeros e outra linha para pesagem de outros materiais. Após a pesagem, seguem para o misturador que pode conter uma ou duas câmaras de misturação.

À saída da câmara de misturação e dependendo da máquina, podem existir dois moinhos ou uma calandra e um moinho, de maneira que se obtenha o material mais homogeneizado e com forma de “folha”. O material passa por um banho antiaderente e é retido numa câmara de arrefecimento sob a forma de paletes, para depois ser armazenado. Desta fase obtém-se o “*master*”.

Dado que tipicamente as temperaturas na primeira fase de misturação são elevadas há a impossibilidade de adição dos agentes de vulcanização pois provocaria a pré-vulcanização, existindo assim uma segunda fase de misturação. Nesta, o material da primeira fase é adicionado a agentes de vulcanização e resinas reforçantes. O mesmo procedimento de arrefecimento e armazenamento ocorre para o material resultante desta segunda mistura, obtendo-se o composto “final”. A duração desta segunda mistura é menor que a primeira e a temperatura deve ser inferior a 120°C. [7]

Os misturadores são constituídos por rotores que permitem a homogeneização do material. Estes variam consoante a sua forma, o que tem como consequência um tratamento mais ou menos agressivo.

Nesta etapa é fundamental o controlo da temperatura e da velocidade dos rotores que influenciam o processamento e as características do material obtido.

#### **2.4.2. Preparação**

A preparação engloba vários setores da empresa dado que é nesta etapa que são produzidos os diferentes constituintes do pneu (paredes e pisos, cunhas, talões, entre outros). A calandragem, a extrusão e o corte são os três principais processos nesta fase. A par do sistema de funcionamento nas calandras e para a obtenção da cinta têxtil, existem as *capstrips*.

A calandragem é bastante semelhante aos moinhos presentes na etapa da mistura, no entanto, o modo como a borracha é pressionada entre os rolos ocorre de forma diferente. Numa calandra a borracha é pressionada entre dois ou mais rolos para

formar folhas finas e planas. A espessura destas folhas é controlada consoante especificação. A calandra também pode ser utilizada para impregnação de tecidos têxteis ou metálicos na borracha, para produção das cintas têxteis e metálicas respetivamente. A Figura 2.10 apresenta uma configuração possível para a calandragem.

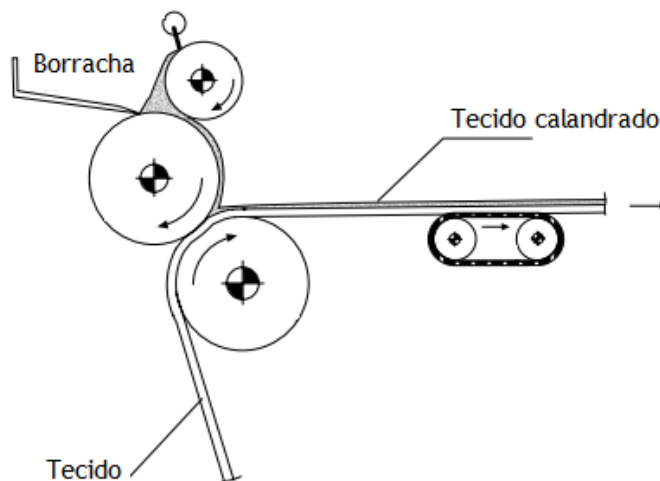


Figura 2.10. Configuração possível de calandragem. Adaptado. [28]

O material calandrado segue para um sistema de refrigeração para que possa ser armazenado e enrolado em bobines, sendo coberto de filme de polietileno para evitar que as camadas de material colem entre si. Apesar de semelhante, a *capstrip* tem um método diferente de impregnação da borracha. Para melhor compreensão do processo na *capstrip* seguem-se as condições operatórias bem como uma explicação mais detalhada comparativamente aos restantes processos.

#### ▪ *Capstrip*

O sistema nas *capstrip* é diferente da calandra pelo método de impregnação da borracha no material têxtil. Na *capstrip* é utilizada uma extrusora cuja temperatura de alimentação deve estar compreendida entre os 75°C e os 80°C, enquanto a temperatura do extrudido deve estar próxima dos 100°C.

O composto antes de ser utilizado na *capstrip* tem de ser filtrado em *strainers*, pois de outra forma pode conter impurezas que impeçam a sua passagem na fiação da extrusora. O sistema de filtração nas *strainers* baseia-se na homogeneização do material através de moinhos para permitir a sua passagem em filtros metálicos que retém grande parte das impurezas.

A Figura 2.11 apresenta o *creel* de bobines de material têxtil que é utilizado na *capstrip*. O material é forçado a atravessar pela fieira na extrusora, previamente selecionada.



Figura 2.11. Creel do tecido têxtil.

Na Figura 2.12 apresentam-se as tiras de cinta têxtil à saída da extrusora, resultantes da impregnação de borracha no material têxtil. Cada tira contém um número de fios têxtil previamente definido e selecionado consoante o tipo de material e as suas propriedades.

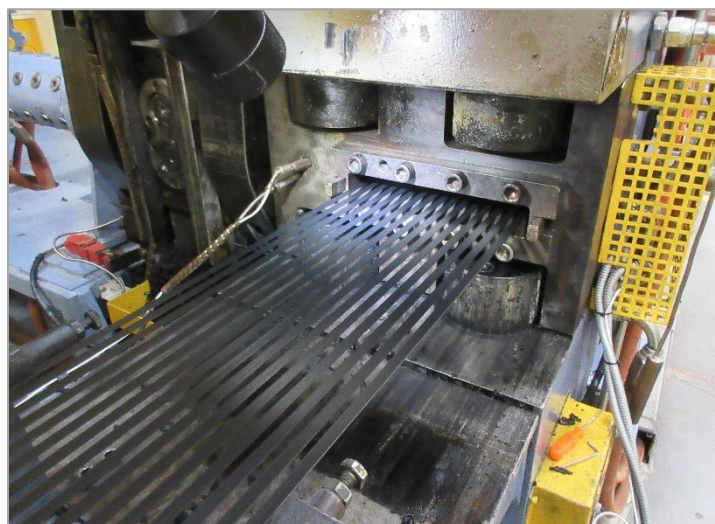


Figura 2.12. Impregnação de borracha no material têxtil na extrusora.

Após obtenção das tiras de cinta têxtil estas são arrefecidas pela sua passagem por tambores de arrefecimento. Na Continental Mabor existem quatro *capstrips* numeradas de 1 a 4, sendo que existem diferenças no seu funcionamento, podendo

variar na extensão do arrefecimento pelos tambores onde circula água fria em circuito fechado e no sistema de escovagem (número de escovas). O mecanismo de escovagem do material realiza-se à medida que é arrefecido nos tambores de arrefecimento. O objetivo deste sistema é diminuir a adesividade, uma vez que a fricção das escovas nas tiras de cinta têxtil promove a perda dessa propriedade. No entanto, nem sempre se recorre à sua utilização. A Figura 2.13 apresenta uma esquematização do sistema de escovagem da cinta têxtil nos tambores de arrefecimento das *capstrips*.

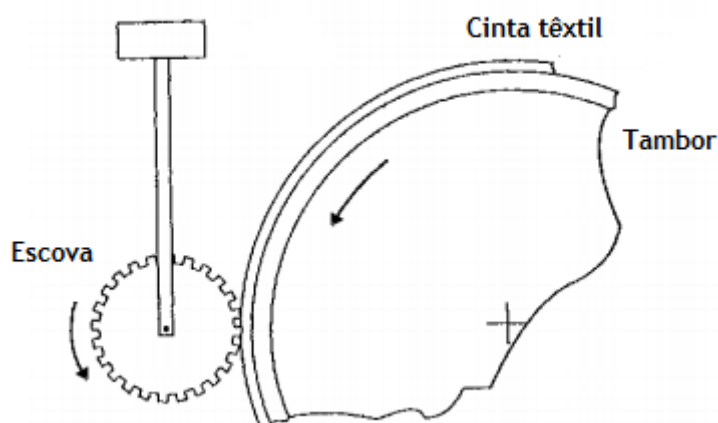


Figura 2.13. Esquema de escovagem da cinta têxtil. Adaptado.[28]

De seguida, são armazenados nas respetivas bobines em que, em média, cada uma tem 2000 m de material. No entanto, consoante o material a ser produzido, o comprimento pode ser alterado. A cada utilização da *capstrip* produzem-se dezasseis bobines de cinta têxtil (Figura 2.14).



Figura 2.14. Sistema de bobinagem.

Depois das 16 bobines estarem finalizadas (consoante o número de metros definido), são identificadas e coletadas em carros de armazenamento. Estes são colocados em espaços climatizados, para que as condições ambientais não danifiquem o material (Figura 2.15).

Após esta fase, seguem para a etapa de construção, onde a cinta têxtil cobre a tela metálica na carcaça do pneu.



Figura 2.15. Armazenamento das bobines.

### 2.4.3. Construção

Estando todos os componentes preparados, segue-se para a fase seguinte, relativa à construção do pneu em verde. Esta está dividida em vários módulos, onde os diferentes materiais são montados em dois equipamentos, a KM (*Karkasse Machine*) e a PU (*Production Unit*).

Numa primeira fase forma-se a carcaça composta pela camada interna, pela tela têxtil, talão e parede. À carcaça adicionam-se as cintas metálicas e têxteis e, por fim, o piso.

Relativamente à cinta têxtil, esta é aplicada na carcaça do pneu numa máquina onde as bobines produzidas na *capstrip* são utilizados de forma a cobrir o pneu como representado na Figura 2.16 e Figura 2.17. Nestas, apresentam-se duas situações distintas, onde se diferencia o material conforme ou não conforme.



Figura 2.17. Desbobinar da cinta têxtil na fase de construção.

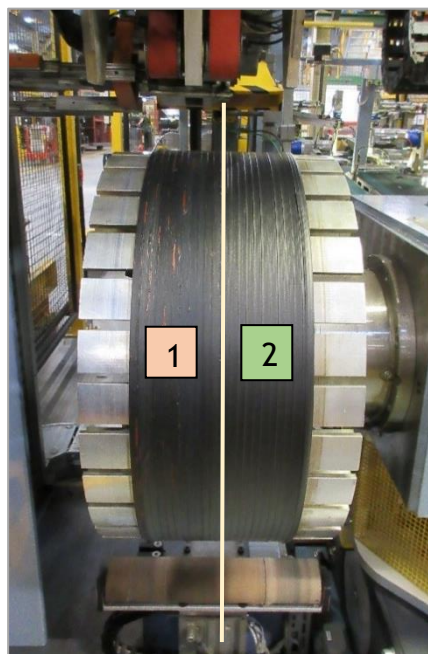


Figura 2.16. Cinta têxtil na carcaça do pneu.

- 1 Situação de cinta têxtil não conforme (têxtil mal impregnado com borracha).
- 2 Situação de cinta têxtil conforme.

#### 2.4.4. Vulcanização

A vulcanização, como já fora mencionado previamente, é uma reação de reticulação em que, pela ação de calor e pela adição de um ativador de reação, a estrutura química da borracha altera-se tornando-a elástica. Nesta etapa do processo, o pneu em verde é colocado numa prensa com o molde adequado a uma pressão, temperatura e tempo de reação definido.

#### 2.4.5. Inspeção Final

A última etapa do processo destina-se à realização do controlo de qualidade do produto obtido. Numa primeira abordagem efetua-se uma verificação dos requisitos de qualidade, visualmente, por um colaborador. Após essa verificação, o pneu sofre uma inspeção de uniformidade e geometria por maquinação.

Para finalizar, e assegurando a qualidade do produto, é reencaminhado para uma zona de armazenamento para ser expedido.

### 3. Análise da adesividade dos materiais

#### 3.1. Adesividade na borracha

A adesividade refere-se à capacidade de um determinado composto de borracha aderir a si mesmo ou a outro composto num curto período de tempo de permanência. Para a construção do pneu é requerido um determinado valor de adesividade para permitir que as várias “partes” do pneu adiram e se obtenha o produto final tal como se conhece. No entanto, além dos materiais adicionados na fase da mistura que têm influência nesse valor de adesividade, existem outras condicionantes, como por exemplo as condições de amostragem e medição aquando da avaliação experimental da adesividade.

Contudo, o termo adesividade é bastante ambíguo, uma vez que, existem vários conceitos que podem estar associados a este fenómeno, podendo estar relacionado com o estabelecimento de ligações interfaciais entre cadeias poliméricas e com a força necessária para as separar.

Em 1935, *Zhukov* e *Talmud* incluíram um termo substituto para adesividade, a auto-adesão, onde para além dos aspetos das ligações estabelecidas e a força requerida para as separar, incluíram as propriedades mecânicas do material: o tipo de superfície (geometria, rugosidade, envelhecimento), a compressão entre camadas do mesmo material (força, tempo, temperatura) e aspetos relativos ao momento da separação das duas partes (velocidade, tempo e direção). [26]

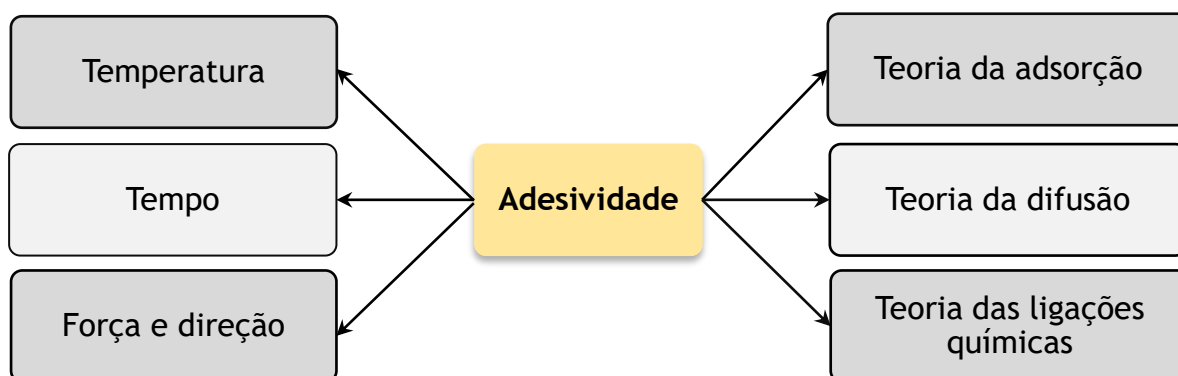
Deste modo, *Forbes* e *McLeod* testaram a adesividade de vários tipos de borracha, tendo juntado duas partes desse material e mediram a adesividade 30 minutos depois. Avaliaram também o tempo necessário para se obter uma unidade após junção das duas partes de borracha, como de acordo com a Tabela 3.1. [26] De notar que o valor de adesividade para as mesmas condições apresenta-se superior para a borracha do tipo BR. Relativamente à geração de uma unidade, a mais demorada é a correspondente à borracha SBR.

**Tabela 3.1.** Variação da força de adesividade 30 minutos depois da junção e tempo para que as partes formem uma unidade. [26]

Tipo de borracha	Adesividade (N), 30 min	Tempo para se tornar uma unidade
NR	0,53	4 - 5 h
SBR	0,42	14 - 17 h
BR	0,91	3 - 5 min

Com o intuito de aumentar o valor da adesividade e tal como mencionado anteriormente, é frequente recorrer-se à utilização de aditivos por forma a melhorar este parâmetro como, por exemplo, as resinas.

São várias as teorias que existem de forma a explicar o fenómeno da adesividade. Na Figura 3.1 encontram-se esquematizadas essas teorias, bem como, as principais condicionantes, tanto na fase de medição experimental, como quando na situação de contacto entre o mesmo material. Na literatura existem ainda teorias com base na geração de ligações mecânicas ou eletrostáticas, no entanto, não se aplicam diretamente à situação em estudo, por se tratar de ligações entre outro tipo de material e não entre elastómeros.



**Figura 3.1.** Principais teorias e condições que afetam a adesividade.

### 3.1.1. Teorias de adesividade

#### ▪ Teoria da adsorção

A teoria da adsorção, também vulgarmente conhecida como sendo um modelo termodinâmico de adesão, foi desenvolvido por *Sharpe* e *Schornhorn*. É uma das abordagens para tentar explicar o fenómeno da adesividade. Esta pode ser justificada por forças interatómicas e intermoleculares na superfície do elastómero quando há um contacto íntimo com outros materiais. As forças de *Van der Waals* e as ligações ácido-base de *Lewis*, são as que se podem verificar quando ocorre esse contacto. A magnitude das ligações pode ser geralmente relacionada com quantidades termodinâmicas.

A adsorção verifica-se em situações de ligação entre líquido-sólido (como por exemplo, um elastómero e um solvente/resina) sendo que o resultado de adesividade depende das características da superfície. [21]

#### ▪ Teoria da difusão

A teoria da difusão apoia que quando dois polímeros iguais estão em contacto sofrem interdifusão e conseqüentemente ocorre o embaralhamento das cadeias poliméricas.

Na origem da interdifusão está o facto de as cadeias poliméricas serem flexíveis e estarem facilmente em movimento, até à temperatura ambiente. Dado essa facilidade de mobilidade, as cadeias poliméricas entram em contacto íntimo como representado na Figura 3.2. [27]

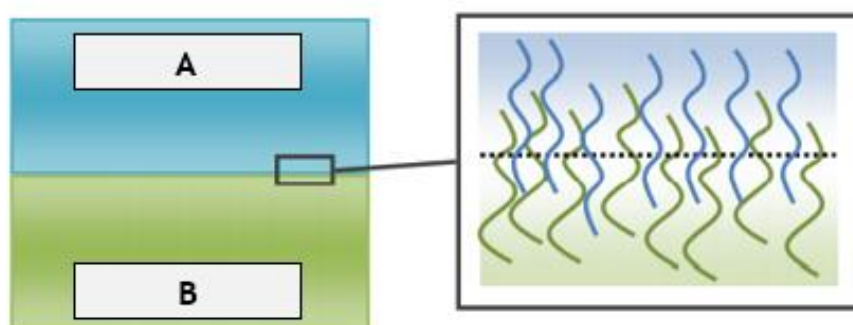


Figura 3.2. Representação esquemática da difusão entre borrachas. [27]

A taxa de interdifusão depende diretamente do peso molecular, da viscosidade do material, do grau de segregação das cadeias e da cristalinidade dos polímeros.

Quando se tratam de polímeros semi-cristalinos, as ligações são fracas, uma vez que, a mobilidade está limitada pela presença de cristais, estando assim a mobilidade de polímeros semi-cristalinos significativamente dependente da quantidade de cristais na superfície. A cristalização pode acontecer simultaneamente à interdifusão das cadeias poliméricas durante o contacto entre dois polímeros, sendo que nessa situação pode existir formação de cristais na zona de ligação, o que dificulta a separação. Esta, no entanto, está dependente da temperatura de cristalização, correspondente à temperatura à qual as moléculas do polímero têm energia suficiente para se rearranjarem sob a forma cristalina.

De forma a comparar esta teoria, *Skewis* avaliou a adesividade entre borracha-borracha e borracha-vidro em função da raiz do tempo de contacto, como apresentado na Figura 3.3. [28]

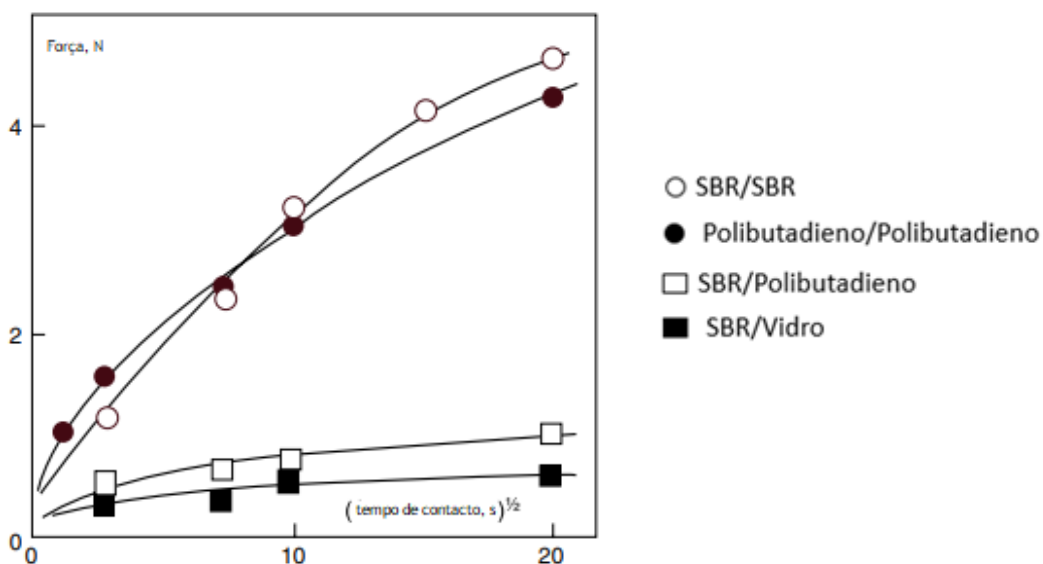


Figura 3.3. Adesividade em função do tempo de contacto para diferentes tipos de materiais. Adaptado. [28]

Com base na Figura 3.3, constata-se que a força necessária de separação foi superior para as situações em que o material era o mesmo. O menor valor é o relativo à situação em que se uniu SBR e vidro uma vez que, não se tratando de dois materiais poliméricos, não ocorre interdifusão. No entanto, verifica-se que a adesividade aumenta para todos os casos com o passar do tempo de contacto.

Entre conjuntos de elastómeros, constata-se que com o passar do tempo os valores de adesividade aumentam mais significativamente para a situação da junção de SBR com SBR.

Para além das condicionantes mencionadas anteriormente, a interdifusão depende de outras condições, como o tempo de contacto, a temperatura do material e as características das moléculas que o constituem.

- Efeito da Temperatura

A temperatura tem um papel importante na difusão e interdifusão dos polímeros. Com o aumento da temperatura há um aumento da expansão térmica no polímero, o que causa a formação de aberturas e eventualmente aumenta a probabilidade de ativação de segmentos na vizinhança desses orifícios. O fenómeno da interdifusão entre polímeros é explicada pelo facto de que duas cadeias de polímero ativadas, quando separadas, permitem a passagem de uma pequena molécula ou um segmento de uma macromolécula. [29]

Existem várias teorias acerca da dependência da energia de ativação com a temperatura de contacto. *Brandlt* assume que a energia de ativação de difusão é obtida pela acumulação de componentes intermoleculares, dependente da repulsão de moléculas vizinhas e, simultaneamente, por componentes intramoleculares, que são uma medida das forças que inibem a rotação interna na macromolécula.

Estudos apontam que a energia de ativação não depende das dimensões da macromolécula, o que comprova que durante a difusão entre polímeros apenas um segmento da cadeia se difunde de modo a gerar uma unidade. O aumento na adesividade com o aumento da temperatura ocorre num intervalo definido compreendido entre a temperatura de transição vítrea (passagem de um estado viscoso para estado vítreo) e a temperatura de fusão do polímero. Abaixo da temperatura de transição vítrea a interdifusão é impossível, ou seja, o polímero perde a capacidade de aderir a outro material ou a si mesmo. A temperaturas em que está num estado viscoso, a força de adesão para um tempo fixo de contacto é praticamente independente da temperatura porque nessas condições há coalescência da superfície quase imediatamente. Este facto suporta os resultados de

adesividade mais elevados na estação do Verão ou em alturas do ano em que a temperatura ambiente da empresa é maior.

- Efeito do Tempo

Assume-se que quanto maior o tempo de contacto, maior é a força de adesão provocada pela interdifusão das cadeias poliméricas, ou seja, com o passar do tempo, a interdifusão das cadeias gera a união do mesmo material, o que torna difícil a sua separação. No entanto, numa primeira fase a interdifusão é rápida e vai diminuindo com o aumento de tempo de contacto pela perda de propriedades e força de adesão, contradizendo a tese anterior, uma vez que não se gera uma unidade e a adesividade do elastómero diminui.

- Características das moléculas

A par do tamanho das moléculas, a sua forma, polaridade e disposição, são aspetos extremamente relevantes para a amplitude de difusão entre polímeros. Existem várias teorias acerca do impacto do tamanho da molécula na difusão polimérica. Sendo que eventualmente existe uma correlação entre o coeficiente de difusão com o volume de moléculas e o peso molecular, no entanto, há inúmeras inconsistências entre autores.

A forma da molécula afeta o movimento do polímero, sendo que, por exemplo, a introdução de um grupo metil ( $\text{CH}_3$ ) numa determinada cadeia polimérica diminui o coeficiente de difusão mais drasticamente que caso se tratasse da introdução do mesmo grupo na cadeia polimérica. Segundo *Aitken* e *Barrer*, a interdifusão entre cadeias de  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  é menor que em cadeias de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . [29]

Relativamente à polaridade, quanto mais significativo for o dipolo na molécula e maior o número de grupos polares no polímero, menor é o coeficiente de difusão dado a dificuldade de separação entre os pontos reativos entre cadeias.

A interdifusão apenas ocorre quando existe uma orientação das moléculas que permite a sua ligação, sendo que existem condições que potenciam essa situação. Essa orientação varia consoante o volume das moléculas, uma consequência da dimensão da cadeia polimérica. [29]

### ▪ Teoria das ligações químicas

As ligações que se estabelecem na interface polímero/polímero permitem fortalecê-los significativamente. As primeiras ligações que se estabelecem são covalentes geradas pela reação química entre grupos funcionais nas superfícies dos polímeros que se juntaram. As ligações físicas secundárias de *Van der Waals*, para além de mais fracas que as ligações covalentes, são ligações com um curto alcance pois normalmente só se verificam em condições ideais (em superfícies lisas por exemplo).

Estas ligações podem ser impulsionadas pela presença de grupos funcionais reativos que permitem a formação de ligações químicas fortes entre duas superfícies poliméricas em contacto. A Figura 3.4 apresenta o mecanismo de ligação na interface polímero-polímero para uma molécula de polietileno, como exemplo de outras situações. Qualquer um destes mecanismos de ligação depende da cristalinidade, do peso molecular e das condições de ligação (temperatura, pressão e tempo).

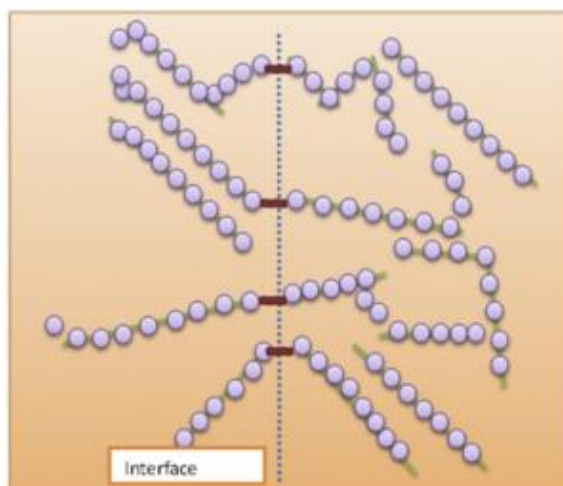


Figura 3.4. Esquema de estabelecimento de ligações químicas entre o mesmo polímero. [27]

#### 3.1.2. Condições ambientais e de amostragem

São várias as condições ambientais que podem influenciar a adesividade do composto, tanto que, e tal como anteriormente mencionado, existem materiais cuja finalidade é unicamente contradizer esses fatores, sendo de evidenciar a humidade do ar e o oxigénio, que podem influenciar mais significativamente a adesividade. A temperatura ambiente é também fulcral para os resultados, no entanto, o seu impacto na adesividade já fora mencionado aquando da especificação da teoria de interdifusão.

- Humidade

*Rhee e Andries* desenvolveram um estudo sobre o impacto da humidade no resultado da auto-adesão de borrachas naturais e borrachas SBR. Estabelecendo algumas combinações de temperatura e humidade e avaliando resultado da adesividade, concluíram que o efeito da humidade é mais satisfatório do que o da temperatura. Ainda, verificaram que a adesividade de SBR diminui mais rapidamente com aumento da humidade comparativamente com borracha natural. Em suma, concluíram que a adsorção da água nas superfícies da borracha causa a diminuição da adesividade. [30]

- Oxidação

Vários estudos indicam que a presença de oxigénio afeta a adesividade dos elastómeros. Deste modo, estudou-se a adesividade de amostras de borracha natural, de SBR e de IIR em atmosferas com oxigénio e ozono durante 10 minutos, constatando-se que a oxidação provoca a diminuição da adesividade e o resultado é mais significativo para borrachas do tipo SBR que para IIR. [30]

São vários os métodos utilizados para medir a adesividade dos mais diversos compostos, no entanto, o material e o próprio procedimento experimental podem vir a ser aspetos críticos na medição e conseqüentemente no resultado da adesividade.

Desta forma, a Figura 3.5 representa a situação de quando se procede ao desbobinar da cinta têxtil na fase de construção do pneu, bem como o procedimento de quando se retira uma amostra desse material. Esta serve como exemplo para qualquer situação em que duas superfícies poliméricas aderem entre si e se procede à sua separação.

Assim, e relativamente à cinta têxtil, a máquina exerce uma força contrária para conseguir puxar o material e utilizá-lo para cobrir o pneu. No entanto, a amplitude de ligação entre a borracha pode ser extensa o que amplifica a probabilidade de ocorrer interdifusão entre cadeias, tornando difícil a separação.

O valor da adesividade, depende assim da espessura do material, da largura e da amplitude de ligação com a qual permaneceu unida durante o tempo de

armazenamento das bobinas, sendo, novamente, o fator tempo preponderante para a dimensão de interdifusão entre as cadeias.

A realização do teste de adesividade inicia-se com a fase da amostragem, onde o analista retira uma amostra do material. Nesta etapa é relevante a forma como se procede, de destacar a força exercida e a direção para separar os materiais. Do mesmo modo, a forma como se transportam as amostras pode danificá-las e em caso extremo, em que haja contacto direto, diminuir o valor de adesividade do composto.

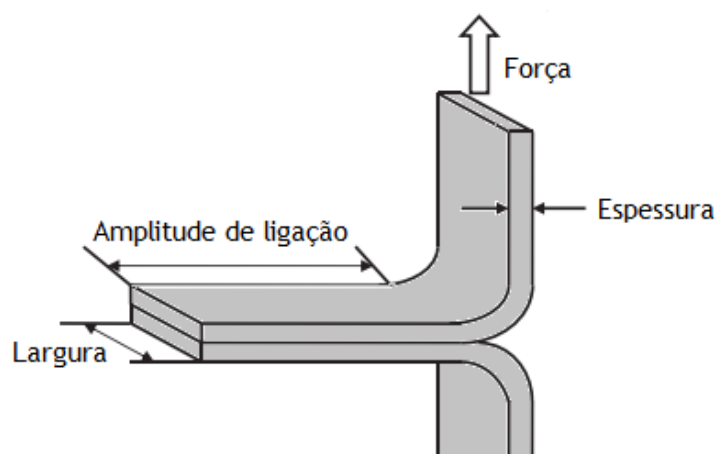


Figura 3.5. Esquema da separação entre partes de cinta têxtil na fase de construção do pneu. Adaptado. [27]

Acerca da força necessária para separar as camadas de material polimérico, o profissional tem de ter em consideração que o material é frágil e, mesmo que seja mais espesso, a força que exerce não pode ser muito elevada para não o quebrar. Apesar de se sentir a contrapressão resultante da adesividade do material, a força não deve ser excessivamente elevada. Da mesma forma, a direção como procede à separação é fundamental, sendo que não convém que se torça o material.

A velocidade com que o analista separa as camadas de material também é igualmente preponderante. Vários estudos apontam para que com o aumento da velocidade de rutura o valor de adesividade também aumente. Este facto pode ser justificado pela falta de tempo que as ligações moleculares têm de se desfazer, resultando por isso, aquando da medição da adesividade, num resultado mais elevado.

Além destes aspetos influenciáveis pelos analistas existem outras variáveis no método de medição, independentemente do equipamento utilizado. Em qualquer equipamento para medição da adesividade, é medida a força máxima para separar

uma superfície da amostra, a uma determinada pressão devidamente controlada, a par do tempo de medição e das condições da superfície das amostras.

- Pressão

O valor da pressão do equipamento de medição de adesividade pode variar entre 5 g/cm<sup>2</sup> e 100 psi. A diferença entre possibilidades depende do tipo de equipamento utilizado. Independentemente desse aspeto, é unânime que com o aumento do valor da pressão promove-se um melhor contacto entre superfícies, o que aumenta o valor da força para as separar, considerando, evidentemente, o máximo que a amostra tolera sem ser danificada. [26]

- Tempo

A duração de medição pode variar entre menos de um segundo para alguns minutos. Dependendo do material a estudar e a sua espessura. Da mesma forma que quanto maior a pressão de compressão na medição maior a adesividade, o aumento do tempo de permanência entre a superfície e a amostra faz aumentar a adesividade. [26]

## 3.2. Determinação da adesividade

Tal como mencionado no capítulo anterior, são vários os parâmetros que podem influenciar os resultados de adesividade. Por isso, é conveniente que se cumpram alguns aspetos: uniformizar o procedimento experimental para evitar que diferentes analistas executem a medição de forma diferente; evitar que as amostras estejam em contacto com partículas que sujem a superfície, sendo que, no seu transporte devem estar cobertas por um material que não adira (plástico, por exemplo); controlar as variáveis alcançáveis ao analista, como pressão de contacto no equipamento e tempo de leitura.

### 3.2.1. Método de medição

A amostragem é extremamente importante para que a medição seja bem-sucedida. O procedimento experimental na Continental Mabor consiste na colocação de três tiras de material da cinta têxtil por cima de um suporte de tela têxtil.

A Figura 3.6 apresenta o esquema de medição. As tiras têm de estar muito próximas para que o medidor de força não proceda à leitura da adesividade do suporte da amostra. Para cada amostra realizam-se cinco leituras, daí que existam cinco círculos representados. É importante que as várias medições não sejam efetuadas no mesmo local para não influenciar os resultados.

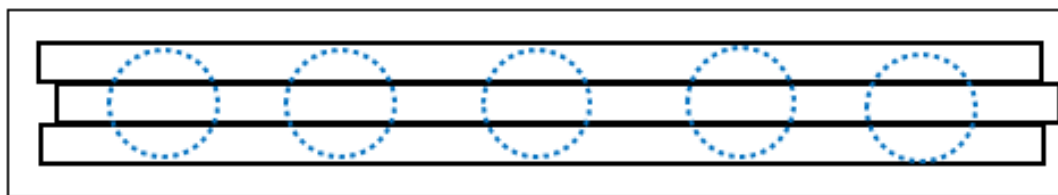


Figura 3.6. Esquematização de medição da adesividade da cinta têxtil.

O procedimento mais correto seria o corte das amostras em cinco partes diferentes e proceder-se à leitura de cada uma, no entanto, a situação adotada atualmente é a representada acima. Entre leituras de materiais diferentes e para evitar o risco de contaminação deve-se limpar a zona de medição com álcool isopropílico e papel quando é feita a mudança de composto analisado.

### 3.2.2. Equipamento e condições

Na Continental Mabor o equipamento que mede a adesividade consiste numa superfície metálica de contacto do dinamómetro que é pressionada contra a superfície da amostra por um determinado período de tempo definido. O valor de adesividade é deste modo a força máxima necessária para separar as duas superfícies. A Figura 3.7 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 3.7. Equipamento de medição de adesividade.

Os valores de adesividade resultam da média de cinco medições, sendo que tanto o maior valor, como o menor, são descartados.

A Tabela 3.2. apresenta as condições previamente definidas do equipamento aquando da medição da adesividade dos materiais.

Tabela 3.2. Condições do laboratório de materiais e matérias-primas.

<b>Tempo de contacto (s)</b>	1,00
<b>Pressão de contacto (bar)</b>	1,50
<b>Área de contacto (cm<sup>2</sup>)</b>	2,55

As condições do Laboratório de Materiais e Matérias-primas da Continental Mabor onde se procede à medição da adesividade encontra-se em condições específicas, a temperatura deve ser de 23 °C e humidade de 55%.

### 3.2.3. Limitações

Para a determinação da adesividade, o estado da amostra é fulcral para o resultado obtido. Por experiências prévias, sabe-se que o valor da adesividade varia com a rugosidade da amostra, na zona mais brilhante o valor é superior ao lido numa zona mais baça. A Figura 3.8 apresenta duas amostras de composto utilizadas para a medição da adesividade ao longo do tempo. Os valores de adesividade podem variar entre 1 N a 10 N conforme sejam zonas mais baças ou mais brilhantes, respetivamente.

Como um dos objetivos deste trabalho foi a avaliação do impacto do tempo no valor da adesividade no composto, limitou-se a zona de medição, sendo essa essencialmente baça. De notar, mesmo assim, que na zona delimitada existem zonas mais brilhantes que podem fazer aumentar o valor da adesividade. No entanto, não foi possível controlar o estado como se encontra a amostra quando é retirada, isto é, não se consegue prever se vai conter zonas com diferentes rugosidades ou brilhos.

De forma a uniformizar o aspeto de todas as amostras, antes de se proceder à amostragem, aguardou-se tempo suficiente para que o composto fosse corretamente homogeneizado e filtrado.

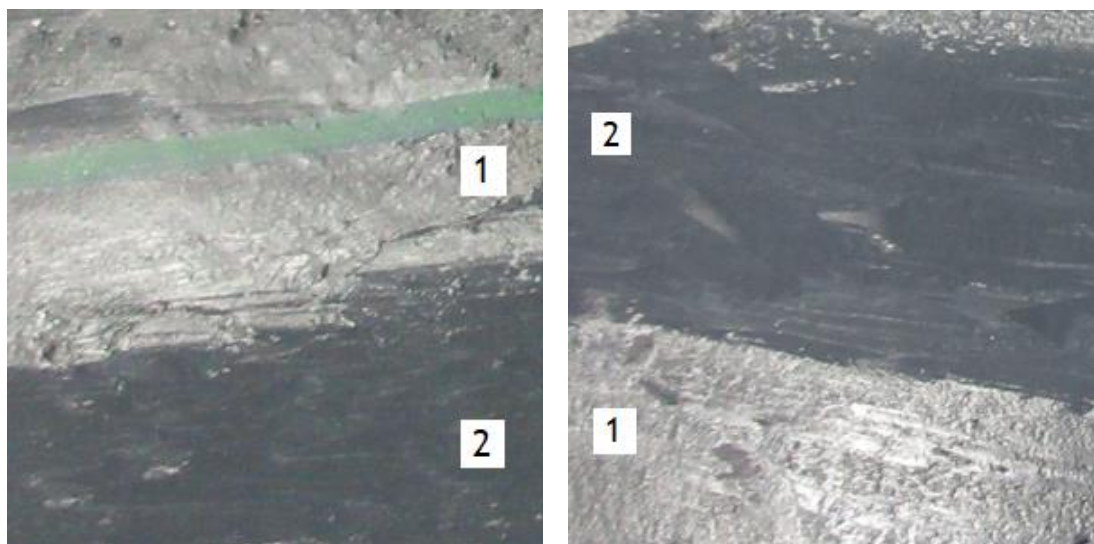


Figura 3.8. Diferenças no brilho na superfície das amostras.

1 - Zona brilhante

2 - Zona baça



## **4. Otimização da adesividade dos materiais no processo produtivo**

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos e a respetiva discussão sobre a adesividade de dois materiais que constituem os pneus: a cinta têxtil e a parede.

Relativamente à cinta têxtil, mediu-se a adesividade em diferentes compostos e em dois tipos de material têxtil, A e B. Algumas condições operatórias (pressão da bomba de engrenagem, temperatura de arrefecimento do material, velocidade do parafuso da extrusora) e o intervalo de tempo entre a amostragem e a medição, também foram alvos de análise.

O segundo material em estudo foi a parede do pneu. A parede resulta da união de dois materiais, sendo que se avaliou a adesividade de apenas de um deles por ser tendencialmente mais crítico, uma vez que, normalmente apresenta valores baixos de adesividade que dificultam a sua utilização na fase de construção do pneu.

Não existem valores de referência ou considerados como desejáveis relativamente à adesividade destes materiais. No entanto, procedeu-se à leitura diária da adesividade dos dois materiais de cinta têxtil, de forma de identificar um valor predominante (Anexo A).

### **4.1. Estudo da adesividade dos materiais na cinta têxtil do pneu**

Numa primeira fase do presente estudo efetuaram-se onze alterações na receita do composto utilizado para produção das cintas têxteis dos pneus (composto B00163). Este composto não contém auxiliares de processamento (ceras ou plastificantes), logo, o objetivo é encontrar uma alternativa com os outros constituintes que permitam a diminuição da adesividade, como se pretende para o sucesso da construção dos pneus.

Assim, elaboraram-se onze receitas diferentes, sendo que nas primeiras cinco (M0, M1, M2, M3 e M4) variou-se o tipo de borracha utilizada e/ou a sua quantidade. Nas últimas seis receitas (M5, M6, M7, M8, M9 e M10) alterou-se a componente de cera protetora de ozono, de ácido esteárico e de estearato de zinco, sendo que para cada um destes produtos químicos simulou-se a situação em que era adicionado a quantidade mínima permitida e a quantidade máxima.

Comparou-se também com a situação em que não se utilizou o sistema de escovagem em ambos os materiais com o composto de produção normal, com o intuito de evidenciar o seu papel na diminuição da adesividade. A receita de produção varia com o *stock* disponível de cada uma das matérias-primas. Contudo, existe uma receita utilizada na estação de Verão, igual a M1, e uma receita de Inverno, igual à receita do composto M2. A diferença consiste na ausência de borracha de isopreno na receita de Verão, dado que por experiência prévia é uma borracha que potencializa o valor da adesividade dos compostos e, como nessa estação do ano há maior desperdício de material por excesso de adesividade, recorre-se à remoção da borracha IR e conseqüentemente aumento de borracha natural. Para o estudo da alteração do tipo e quantidade de borrachas, a receita de produção normal não corresponde a nenhum dos compostos criados. Para a situação de alteração de produtos químicos, a receita de produção a uso foi a correspondente à receita de Inverno.

#### 4.1.1. Alteração do tipo de borrachas

Para o teste de alteração de borrachas, fez-se variar tipos e quantidades de borracha. A Tabela 4.1 apresenta essas diferenças para cada um dos compostos. No Anexo B encontra-se a ficha técnica das matérias-primas em causa.

Tabela 4.1. Componente de borracha nos diferentes compostos.

	NR (pphr)		IR (pphr)	BR (pphr)
	CN2007	CN2049		
<b>M0</b>	-	80	-	20
<b>M1</b>	80	-	-	20
<b>M2</b>	56	-	24	20
<b>M3</b>	-	56	24	20
<b>M4</b>	40	-	40	20
<b>Produção normal</b>	24	32	24	20

Antes de se proceder à análise de adesividade da cinta têxtil, é requerida a verificação das restantes propriedades, nomeadamente a viscosidade, velocidade de vulcanização e tensão de alongamento, para ser possível utilizar os compostos em produção. Esses resultados para todos os compostos apresentaram-se dentro da gama de valores normal.

De forma a encontrar uma possível relação entre a viscosidade e a adesividade, na Figura 4.1 encontram-se os resultados dessas propriedades para todos os compostos produzidos filtrados depois da *strainer*. No Anexo C encontram-se os respetivos valores.

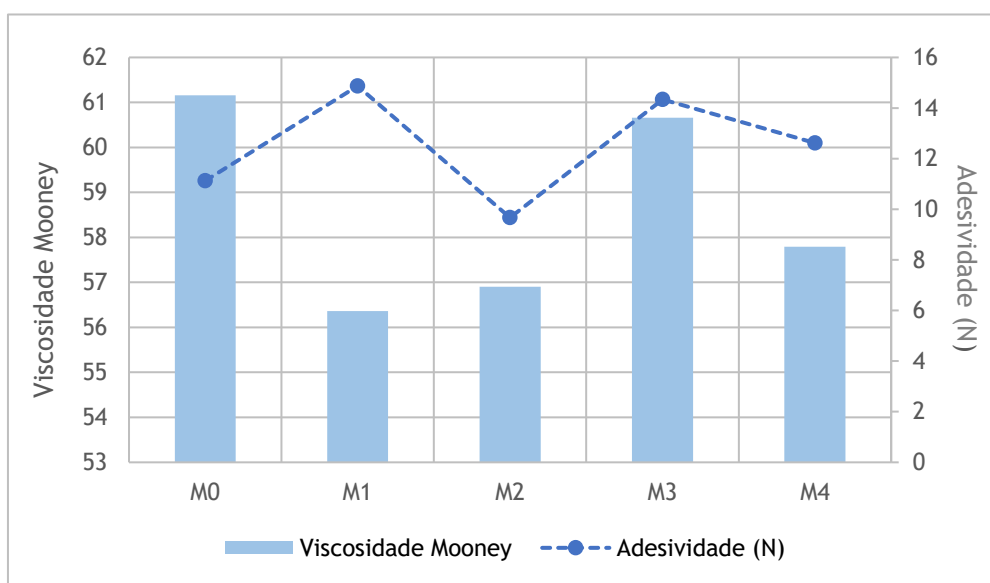


Figura 4.1. Variação da viscosidade e da adesividade dos diferentes compostos.

De notar que não se evidencia nenhuma relação, uma vez que, a adesividade apresenta-se elevada tanto para um composto mais viscoso (M3) como para um composto menos viscoso (M1). Considerando o composto M1 e o composto M2, cujos valores de viscosidade são menores, o valor de adesividade é o maior para o composto M1 e o menor para o composto M2, entre todos os produzidos. Assim, não é possível estabelecer uma relação entre a viscosidade e a adesividade ou prever algum resultado conhecendo um destes parâmetros.

Cada um destes compostos foi avaliado em dois materiais têxteis diferentes produzidos na *capstrip* nº3 e nº4 (CS3 e CS4), obtendo-se o material A e B, respetivamente. A *capstrip* nº4 é a mais recente e tem uma área de refrigeração mais extensa do que a *capstrip* nº3, onde o material A foi produzido.

O material A resulta da calandragem do composto B00163 com 8 cordas de *nylon* e 0,75 mm de espessura de calandrado, enquanto o material B apesar de também ser do composto B00163, contém 9 cordas de *nylon* e espessura de 0,85 mm. No Anexo D apresentam-se mais informações acerca destes materiais.

Pretende-se saber qual é o composto que tem um menor valor de adesividade, sendo esse o resultado mais satisfatório de forma a evitar a maior quantidade de material desperdiçado.

Ao longo da produção das cintas têxteis na CS3 e CS4, a variação de temperaturas à saída da extrusora e na extrusora foram medidas, com o intuito de verificar se a variação de adesividade de um determinado composto se justificava da variação nas condições operatórias da máquina. Os restantes parâmetros de funcionamento também foram monitorizados e apresentam-se na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Velocidade da linha, velocidade do parafuso, pressão e temperatura da extrusora na CS3 e CS4.

	Velocidade máxima da linha (m/min)	Velocidade do parafuso da extrusora (rpm)	Pressão da extrusora (bar)	Temperatura da extrusora (°C)
CS3	55	32 - 35	45 - 50	90 - 92
CS4	60	16 - 19	93 - 100	

O número de paragens ao longo do processo de obtenção das cintas têxteis nas *capstrips* também foi registado, no âmbito de correlacionar alguma variação de resultados com essas paragens. As máquinas podem deixar de funcionar por falha na alimentação de composto à extrusora, quebra de fio têxtil ou material estranho no composto.

De seguida apresentam-se os resultados da adesividade da cinta têxtil bem como informações de processo para ambos os materiais.

#### ▪ Material A

A Figura 4.2 apresenta a média da adesividade do material A produzido na CS3, para cada um dos compostos. As respetivas leituras encontram-se no Anexo E.1.

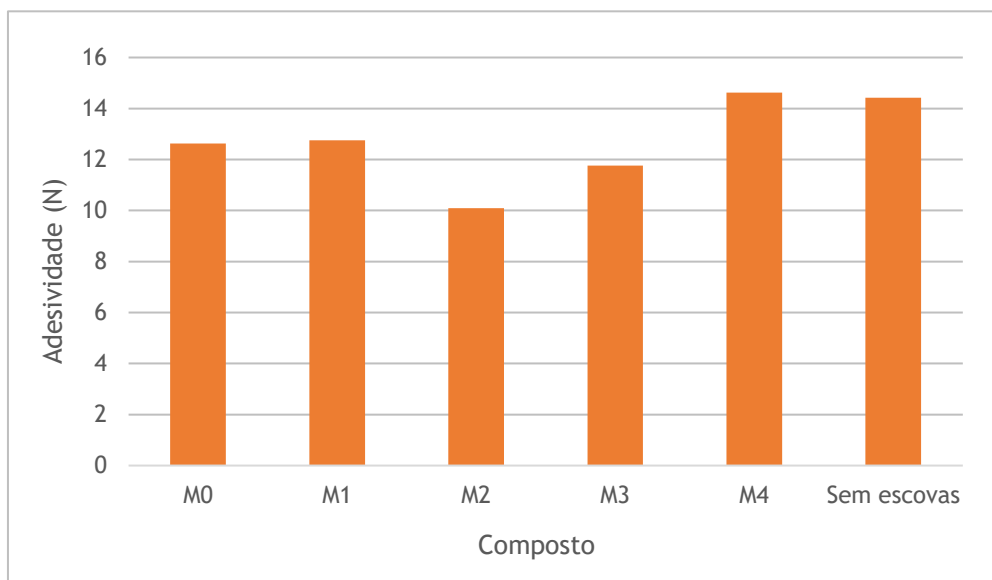


Figura 4.2. Médias da adesividade do material A para os diferentes compostos.

Analisando os resultados obtidos de adesividade no material A, o valor mais baixo foi relativo ao ensaio em que se utilizou o composto M2 (fórmula correspondente à receita de Inverno) onde as proporções da borracha foram de 56 pphr de borracha natural *CN2007*, 24 pphr de borracha sintética de isopreno (IR) e 20 pphr de borracha sintética polibutadieno (BR). Na utilização desse composto ocorreram duas paragens, uma devido à deficiência de borracha alimentada à extrusora e outra devido à quebra de um dos fios têxtil antes de ser impregnado. O facto de a máquina ter que reaquecer provoca a permanência do composto na extrusora durante mais tempo, o que pode provocar alterações nas propriedades físicas do composto, dado que não se conhece o comportamento do composto face a tais variações de temperatura. No entanto, a média do resultado de adesividade obtida foi de 10,09 N, sendo o valor mais baixo entre todos.

O segundo resultado mais baixo é correspondente ao composto M3, onde se utilizaram as mesmas proporções de borracha, mas substituiu-se a borracha natural *CN2007* pela borracha natural *CN2049*, com uma média igual a 11,76 N.

O composto M1 tem na sua composição 80 pphr de borracha natural *CN2007* e 20 pphr de BR. Pelas situações anteriores a utilização da borracha natural *CN2007* podia sugerir que o valor de adesividade fosse mais baixo, como se pretende. No entanto, este é o quarto maior valor, com uma média de leituras igual a 12,75 N.

Tendo em conta os constituintes do composto M4, e dado que o menor valor de adesividade fora do composto M2 com o mesmo tipo de borracha, mas em diferentes

proporções, seria de esperar que também o composto M4 apresentasse um baixo valor de adesividade. No entanto, a situação verificada foi a contrária, sendo o composto M4 o que apresenta a maior adesividade, igual a 14,62 N. Como a quantidade de borracha de isopreno aumentou de 24 pphr para 40 pphr a adesividade do composto aumentou, o que corrobora o facto de na estação de Verão se retirar a borracha de isopreno da receita.

Com base nestes resultados, a proporção que permite a obtenção de menores valores de adesividade é de 56 pphr de borracha natural e 24 pphr de borracha sintética de isopreno, sendo que a utilização da borracha CN2007 em vez de CN2049 nestas proporções diminui ligeiramente o resultado. Este facto sugere que a borracha natural CN2007 promove mais significativamente a diminuição da adesividade comparativamente com a CN2049. No entanto a situação inverte-se na ausência de borracha IR (composto M0 e M1), onde a diferença é quase desprezável e a adesividade do composto M0 com borracha natural CN2049 é menor que o composto com borracha natural CN2007.

A Figura 4.3 apresenta a variação dos resultados da adesividade dos diferentes compostos filtrados depois da *strainer* e da média das leituras de adesividade da cinta têxtil, em N. Os respetivos valores encontram-se no Anexo C e no Anexo E.1.

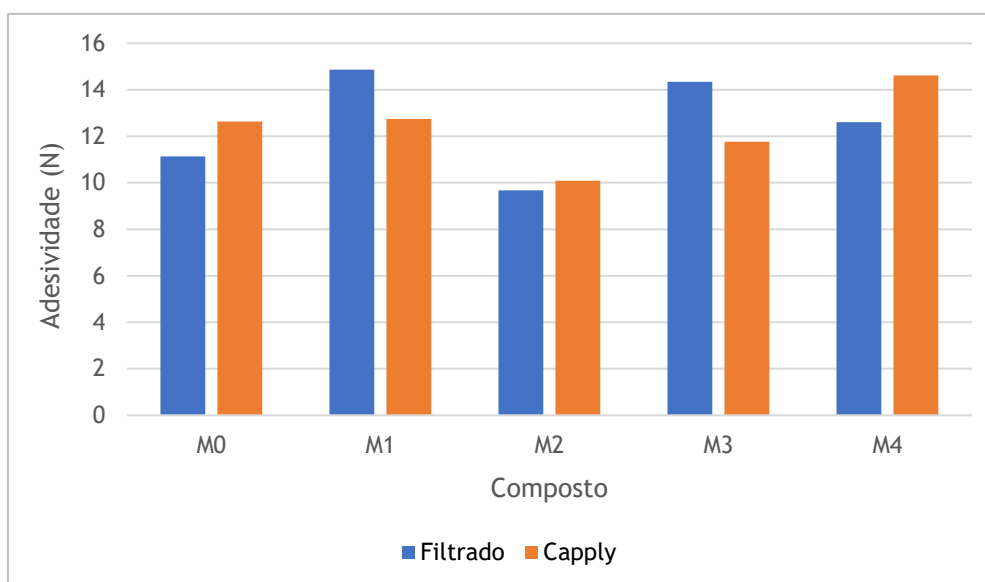


Figura 4.3. Comparação entre a adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil do material A.

Constata-se que os resultados mais baixos são relativos ao composto M2, onde a discrepância entre o valor de adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil é praticamente inexistente.

Relativamente aos compostos M0 e M4, a adesividade da cinta têxtil aumentou mais significativamente comparativamente com o composto filtrado. Apesar de não se conhecer o comportamento do composto depois de processado para obtenção das cintas têxteis na extrusora da *capstrip*, pode-se justificar este aumento de adesividade do composto por outras variáveis do processo.

Para M1 e M3, observa-se a situação contrária, a adesividade do material filtrado tem maior valor de adesividade do que a cinta têxtil obtida.

Para além das variáveis de processamento inerentes à *capstrip*, também o processo de filtração na *strainer* não é muito controlado a nível de temperatura ou de duração de homogeneização do composto, o que pode afetar os resultados de adesividade dos materiais.

Comparativamente às condições normais da máquina, referidas na Tabela 4.2, o valor da velocidade do parafuso da extrusora bem como da pressão da extrusora aumentaram. A temperatura máxima atingida pela extrusora ao longo dos testes, foi igual a 110°C.

#### ▪ Material B

A Figura 4.4 apresenta a média das leituras da adesividade das cintas têxteis do material B, para cada um dos novos compostos. Os respetivos valores encontram-se no Anexo E.2.

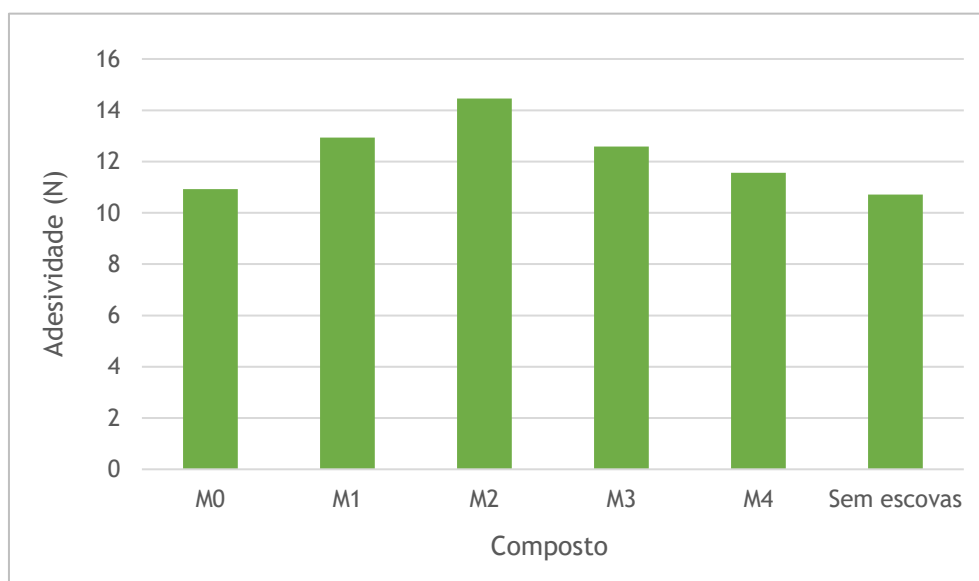


Figura 4.4. Média das leituras de adesividade para os diferentes compostos no material B.

À exceção do composto de produção normal sem escovagem, o menor valor de adesividade é correspondente ao composto M0, com um resultado igual a 10,93 N.

Segue-se o composto M4, com um valor médio de adesividade igual a 11,56 N. Isto contraria o que se verificou com o material A, onde tinha sido o composto com o resultado de adesividade mais alto.

Os compostos M3 e M1 também apresentaram resultados de adesividade próximos no material A, no entanto, a proporção de borrachas é totalmente diferente, dado que, o composto M3 contém borracha IR e borracha CN2049 enquanto o composto M1 apenas contém a borracha CN2007. Apesar de tanto os compostos como os materiais têxteis serem muito diferentes, os resultados de adesividade foram próximos.

Ao contrário do material A, o composto com maior valor de adesividade foi o M2. Assim, constata-se que o tipo de material têxtil utilizado e a relação que se estabelece entre o polímero e o têxtil são bastante relevantes para as propriedades da cinta têxtil obtida. Apesar do tecido têxtil utilizado ser o mesmo para ambos os materiais, verifica-se que a espessura do mesmo bem como a forma como a impregnação da borracha se sucede tem impacto na adesividade do material obtido.

A Figura 4.5 apresenta a variação da média das leituras de adesividade da cinta têxtil e dos compostos filtrados depois da *strainer*. Os respetivos valores encontram-se no Anexo C e no Anexo E.2.

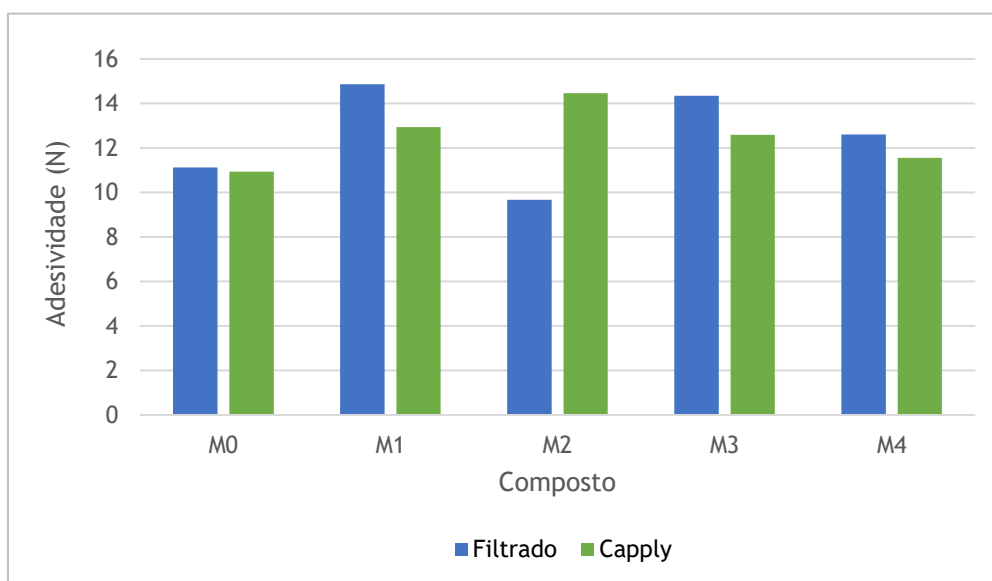


Figura 4.5. Comparação entre a adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil do material B.

De notar que a variação da adesividade entre o composto filtrado e a cinta têxtil não é muito significativa para todos os compostos, com exceção do M2. A adesividade da cinta têxtil com esse composto aumentou significativamente podendo-se justificar por variações nas condições processuais ou erros de medição.

Comparativamente às condições normais da *capstrip* nº4, referidas na Tabela 4.2, o valor da velocidade do parafuso da extrusora esteve entre os parâmetros normais e o valor pressão da extrusora diminui.

#### 4.1.2. Alteração de cera antiozonante e de ativadores de vulcanização

Com o intuito de avaliar o impacto de alguns produtos químicos nos resultados da adesividade da cinta têxtil, fez-se variar a quantidade de cera antiozonante, de ácido esteárico e de estearato de zinco. A restante receita é igual à de Inverno, ou seja, a proporção de borrachas é igual a 56 pphr CN2007, 24 pphr de IR e 20 pphr de BR.

Desta forma, formaram-se seis receitas denominadas por M5, M6, M7, M8, M9 e M10. A Tabela 4.3 apresenta as diferenças para cada um desses compostos.

Tabela 4.3. Componente de cera antiozonante, ácido esteárico e estearato de zinco nos diferentes compostos.

	Cera antiozonante (pphr)	Ácido esteárico (pphr)	Estearato de zinco (pphr)
M5	3,00	2,00	2,42
M6	-	2,00	2,42
M7	3,00	2,00	2,42
M8	3,00	-	2,42
M9	3,00	2,00	3,00
M10	3,00	2,00	1,00
Produção normal	3,00	2,00	2,42

À semelhança da situação anterior, é necessário proceder-se à avaliação das outras propriedades dos novos compostos. Assim, a Figura 4.6 apresenta os resultados da viscosidade e da adesividade dos compostos filtrados (valores no Anexo C).

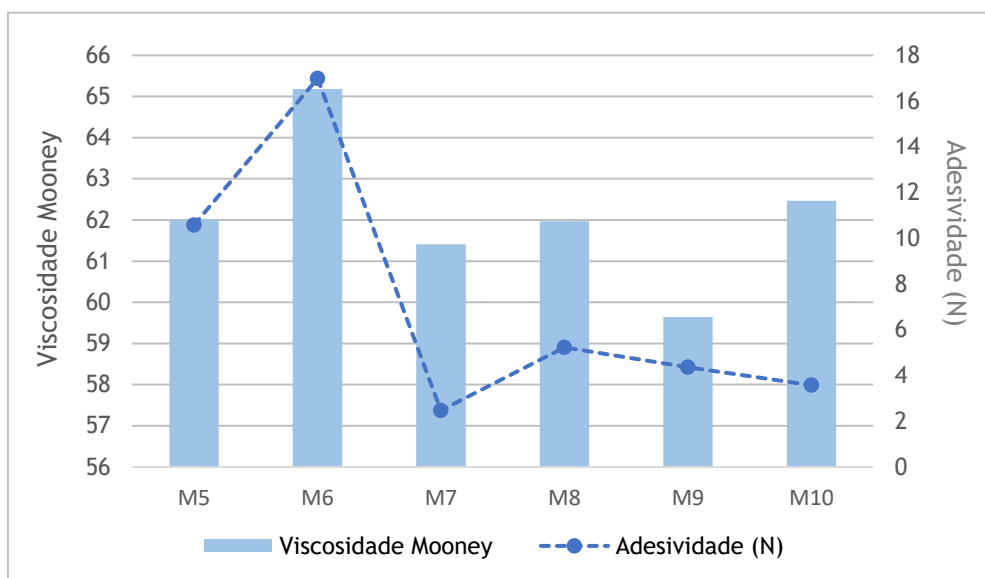


Figura 4.6. Variação da viscosidade e da adesividade dos diferentes compostos.

Os valores de adesividade dos compostos filtrados, apresentam-se inferiores aos resultados da adesividade dos compostos na situação onde se variou a proporção das borrachas, no subcapítulo 4.1.1.

Tal como na situação anterior, não é possível detetar uma relação entre a viscosidade e a adesividade dos compostos filtrados.

Como a diferença entre os resultados da adesividade entre o material A e o material B foi diminuta, apenas se avaliou o impacto da variação da quantidade da cera antiozonante e dos ativadores de vulcanização na cinta têxtil do material A, por ter sido até então mais problemático relativamente à geração de desperdício. Assim, produziu-se este material na *capstrip* nº3.

Na Figura 4.7 apresentam-se as médias de adesividade para os compostos filtrados e para a cinta têxtil do material A. Os respetivos valores e médias encontram-se no Anexo C e no Anexo E.1.

Perante os resultados obtidos, constata-se que o menor valor de adesividade da cinta têxtil do material A é relativamente ao composto M10, cuja alteração comparativamente ao composto normalmente utilizado em produção foi a diminuição de estearato de zinco de 2,42 pphr para 1 pphr.

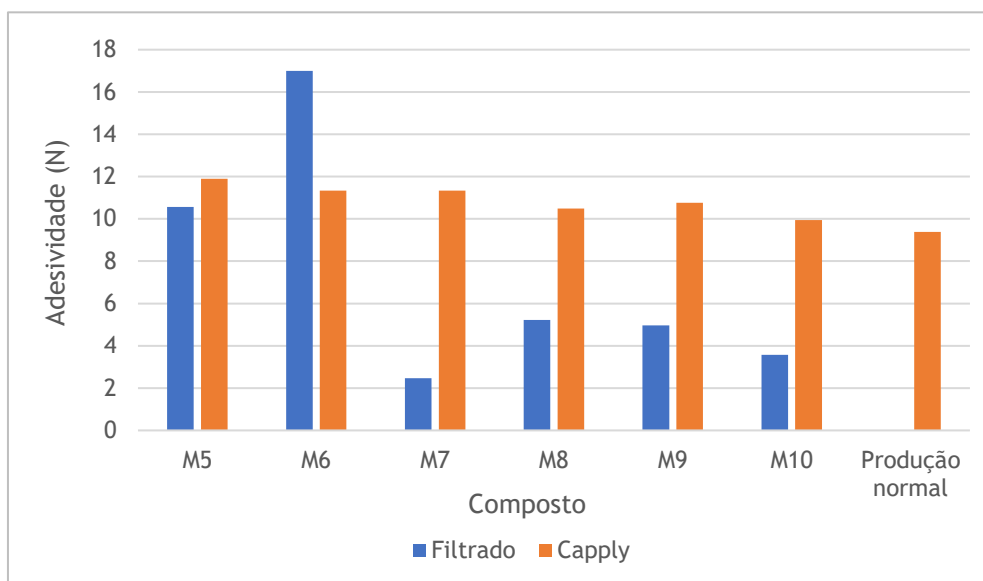


Figura 4.7. Comparação entre a adesividade do composto filtrado e da cinta têxtil, material A.

Relativamente ao estudo do impacto na adesividade exclusivamente por parte da cera antiozonante (compostos M5 e M6), o resultado da adesividade diminuiu 0,56 N. A quantidade máxima de ácido esteárico diminuiu o valor de adesividade em 0,85 N (compostos M7 e M8) e a diminuição da quantidade de estearato de zinco de 3 pphr para 1 pphr (compostos M9 e M10) resultou na diminuição de 0,81 N no valor da adesividade.

De acordo com o apresentado no segundo capítulo da presente dissertação, seria de esperar que consoante o aumento da quantidade destes materiais na receita, o resultado da adesividade diminuiria. No entanto, em nenhuma das situações foi esse o caso, pelo contrário. Dado a existência de tantas variáveis que podem afetar o resultado é difícil prever ou esperar o valor de adesividade. Todavia tendo em conta os valores obtidos, conclui-se que a variação nos resultados da adesividade na cinta têxtil foi quase insignificante. Sendo que a amplitude de valores de adesividade entre as seis receitas é de apenas 1,95 N.

Desta forma, independentemente das variações nas receitas efetuadas, o impacto não foi significativo e poderá ter tido origem em oscilações no processo ou durante a medição.

Tanto a velocidade de rotação da extrusora como a pressão da mesma, atingiram valores muito superiores aos que se verificam em condições de funcionamento normais apresentadas na Tabela 4.2.

### 4.1.3. Alterações processuais

São inúmeras as variáveis no processo da *capstrip* que podem ser relevantes na análise da adesividade da cinta têxtil. Deste modo, fizeram-se variar as seguintes: pressão da bomba de engrenagem (*gear pump*), temperatura de arrefecimento e velocidade de rotação do parafuso da extrusora. Para cada uma destas situações acompanhou-se o processo de forma a identificar variações significativas que pudessem comprometer os resultados. As amostras foram medidas no Laboratório de Matérias-primas, nas mesmas condições.

#### Pressão da bomba de engrenagem (*gear pump*)

É de conhecimento da produção que o funcionamento da máquina com a bomba de engrenagem a baixas pressões, causa instabilidades na impregnação da borracha nos tecidos têxteis. Este facto leva ao aumento de desperdício, dada a dificuldade de separação do material na fase de desbobinagem nos módulos de construção. Assim sendo, avaliou-se o material B produzido na *capstrip* nº1 (CS1) nessas condições.

Deste modo, acompanhou-se o processo de obtenção da cinta têxtil desse material e avaliou-se a adesividade em duas situações diferentes: a alta pressão e a baixa pressão. Para cada uma destas situações o comprimento de material produzido foi de 1000 m por bobine.

Em condições normais, a pressão da bomba de engrenagem é de 180 bar e a temperatura da linha nesta *capstrip* está compreendida entre 22,2°C e 22,6°C. A temperatura da bomba de engrenagem é de 101,5°C e a temperatura da extrusora igual a 95,0°C. No entanto, estes valores podem variar consoante o *setpoint* predefinido e as características do composto utilizado.

Procedeu-se à medição da adesividade de material produzido em três bobines diferentes, na 1ª posição, na 8ª posição e na 16ª posição. Esta avaliação justifica-se pelo facto de a tensão de enrolamento das tiras poder ser afetada pela pressão da bomba, daí a tensão de enrolamento na 1ª posição ser diferente da tensão de enrolamento na última posição, a 16ª. Também o arrefecimento do material é diferente, dado que, a distância percorrida da tira até chegar à 16ª posição é maior

comparativamente com a 1ª posição, o que pode ser um fator que influencie os resultados.

De seguida apresentam-se as condições de processamento para as duas simulações: altas e baixas pressões.

- Alta pressão

Para a simulação do funcionamento a alta pressão da bomba de engrenagem, o pretendido foi atingir o maior valor de pressão possível de forma a permitir avaliar se nestas condições o processo é ou não interrompido.

Numa primeira fase do teste, aumentou-se a pressão para os 270 bar. No entanto, a máquina parou pouco depois desta alteração, dado o excesso de borracha que saía para a zona de entrada do material têxtil, impossibilitando a correta impregnação da borracha no mesmo.

Na segunda fase do teste, diminui-se a pressão da bomba para os 220 bar. Nestas condições a máquina conseguiu produzir o material sem interrupções. A velocidade da linha foi de 45 m/min, a temperatura da bomba igual a 102,3°C e a temperatura da extrusora igual a 95,0°C.

- Baixa pressão

Na situação de baixa pressão da bomba, 150 bar, a velocidade da linha manteve-se no valor máximo, igual a 45 m/min. A temperatura da bomba foi de 102,6°C e a temperatura da extrusora foi de 95,4°C.

A Figura 4.8 apresenta os resultados da adesividade em cada posição com a variação da pressão da bomba de engrenagem, incluindo o valor médio de adesividade e a temperatura da bomba para a respetiva pressão. Os valores apresentam-se no Anexo F.1.

Para ambas as simulações de variação de pressão, o valor de adesividade aumenta para qualquer posição, comparativamente com a situação de produção normal (pressão igual a 180 bar).

A variação de adesividade para a 1ª bobine é praticamente insignificante na primeira posição, independentemente do aumento ou diminuição da pressão da *gear pump*. Entre todas as posições, o resultado foi mais oscilante para a 16ª bobine, onde o

resultado da adesividade chegou a aumentar 5,39 N, aquando do aumento de pressão da bomba de engrenagem

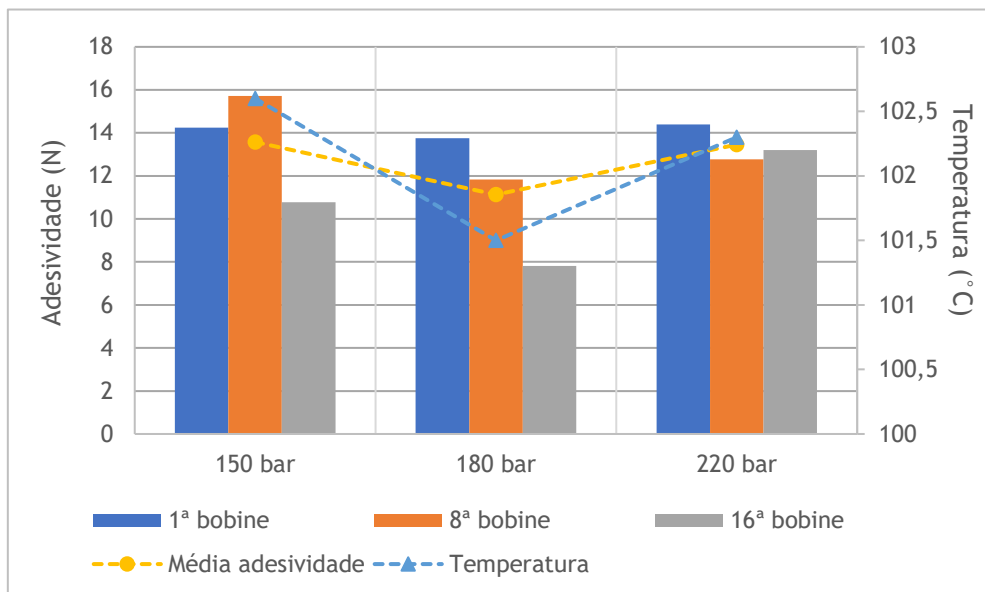


Figura 4.8. Adesividade da cinta têxtil vs pressão da bomba.

Esta variação de adesividade pode resultar da instabilidade de enrolamento em condições de variação de pressão, ou seja, é maior a distância percorrida pela cinta têxtil até à 16ª posição, sendo desta forma mais difícil controlar as condições de enrolamento (tensão e temperatura) o que influencia a adesividade do material produzido. A maior variação de adesividade para o mesmo valor de pressão é mais significativa para a situação normal, com 180 bar. Nesse caso, o valor de adesividade diminui 5,94 N entre os resultados da 1ª bobine e a 16ª bobine.

Constata-se que na situação de alta pressão, de 220 bar, o valor de adesividade é mais constante entre todas as posições. Desta forma, pode-se considerar como sendo a situação mais favorável de funcionamento da máquina. No entanto, quando se ultrapassa esse valor de pressão, o processo torna-se inexecutável, uma vez que a máquina deixa de funcionar por excesso de borracha na zona de entrada do fio têxtil. A baixas pressões, a 8ª posição é aquela cujo valor de adesividade foi maior entre todas as leituras efetuadas. Nestas condições, e tal como já se previa, verificaram-se instabilidades na impregnação da borracha nos tecidos têxteis.

Analisou-se também a geração de desperdício de material nestas condições quando utilizado nas máquinas de construção dos pneus. Constatou-se que para qualquer uma das situações não houve geração de desperdício, ou seja, independentemente

de baixa ou alta pressão na bomba de engrenagem e apesar do valor de adesividade ter oscilado, o material foi todo utilizado.

A variação da pressão é então um aspeto que pode impedir o bom funcionamento da *capstrip*, no sentido em que o alto valor de pressão pode provocar a paragem da máquina. Porém, conclui-se que não afeta a adesividade do material ao ponto de não ser utilizado em produção. Uma alternativa para as condições normais de funcionamento da *capstrip* pode vir a ser a utilização de 200 bar na bomba de engrenagem. O que resulta numa boa impregnação da borracha e em valores de adesividade não muito altos e constantes entre diferentes posições. A alteração do tipo de fieira utilizada nas extrusoras permitirá evitar a situação de arraste de borracha para a zona de entrada dos fios têxteis.

#### **Temperatura de arrefecimento**

A temperatura de arrefecimento das tiras de cinta têxtil durante o enrolamento varia de máquina para máquina. Fez-se variar este parâmetro na utilização do material A e B na *capstrip n°1*. Nesta máquina, a zona onde se procede o arrefecimento do material está fechada de forma a não ser influenciada pela temperatura ambiente da fábrica, que na estação de Verão pode vir a ter um impacto mais significativo. No entanto, procedeu-se à repetição deste estudo na CS3 com o material A. Sendo que nesta máquina a zona de arrefecimento não está fechada, permitindo assim perceber se o facto de estar exposta ao ar ambiente afeta ou não o valor da adesividade do material.

Assim, simularam-se duas situações diferentes: baixa temperatura (BT) e alta temperatura (AT) de arrefecimento do material. Este arrefecimento dá-se pelo circuito fechado de água entre um permutador de calor de placas e os tambores de arrefecimento. Consoante a necessidade de arrefecimento ou aquecimento da água, alteram-se os *setpoints* de temperatura e abertura das válvulas. A Figura 4.9 apresenta um esquema do circuito de água de arrefecimento.

Como se verifica pela Figura 4.9, é necessário um equipamento de ar condicionado de forma que a temperatura de arrefecimento definida permaneça constante durante a produção do material. A esse valor de temperatura está associado o

*setpoint* 3, sendo que se ajusta automaticamente consoante a temperatura lida pelo sensor de temperatura.

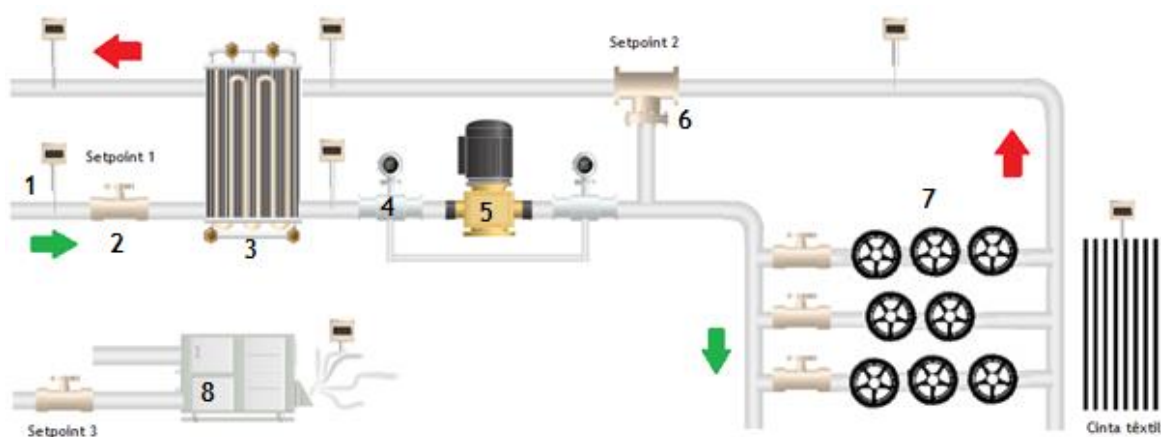


Figura 4.9. Esquema do circuito de água na *capstrip*.

- |                                    |                                |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 1 - Transmissor de temperatura;    | 5 - Bomba;                     |
| 2 - Válvula;                       | 6 - Válvula de três vias;      |
| 3 - Permutador de calor de placas; | 7 - Tambores de arrefecimento; |
| 4 - Caudalímetro;                  | 8 - Ar condicionado.           |

De forma a alterar as condições de arrefecimento foi necessário alterar os *setpoints* de temperatura da água circulante, bem como a abertura das válvulas do circuito. Em condições normais, o *setpoint* 1, correspondente à corrente de água de entrada no permutador de calor é igual 21°C e com a válvula 20% aberta. O *setpoint* 2, está também definido para os 21°C com a válvula 100% aberta. Resultando assim numa temperatura de arrefecimento nos tambores entre os 22°C e os 23°C.

À semelhança do estudo do impacto da pressão da bomba de engrenagem na adesividade, procedeu-se à medição da adesividade de material produzido em três bobines diferentes, na 1ª posição, na 8ª posição e na 16ª posição.

Seguidamente apresentam-se as condições e os resultados da adesividade para o material A e B, sendo que para cada uma das situações de baixa ou alta temperatura produziu-se 1 carro com 16 bobines cada uma com metragem entre 2000 e 3000 metros.

▪ **Material A - CS1**

A Tabela 4.4 apresenta as condições de refrigeração para cada uma das situações, ou seja, a temperatura do fluido, percentagem de abertura das válvulas e a temperatura das tiras de cinta têxtil correspondente.

**Tabela 4.4.** Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material A, CS1.

	<i>Setpoint 1</i>	<i>Setpoint 2</i>	Temperatura tiras (°C)
<b>1ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	18,6
	Válvula 100% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>2ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	18,8
	Válvula 100% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>1ª AT</b>	30,0°C	32,0°C	24,1
	Válvula fechada	Válvula 100% aberta	
<b>2ª AT</b>	30,0°C	45,0°C	25,2
	Válvula 10% aberta	Válvula 66% aberta	

A baixas temperaturas, em ambas as produções (1ª BT, 2ªBT) as condições foram as mesmas. Neste caso, a abertura total das válvulas inibe a recirculação de fluido aquecido nos tambores de arrefecimento resultando na diminuição dessa temperatura. Assim, convém que a válvula esteja aberta se o objetivo é diminuir a temperatura de arrefecimento do material.

Relativamente à situação de altas temperaturas (1ª AT e 2ªAT), o objetivo é atingir o valor mais alto de temperatura de arrefecimento, de forma a ser equivalente a situações em que há falhas no arrefecimento ou que a temperatura ambiente da fábrica é mais alta (como se verifica na estação do Verão).

A Figura 4.10 apresenta os resultados de adesividade para cada uma das produções a baixas e altas temperaturas de arrefecimento. Os respetivos valores encontram-se no Anexo F.2.

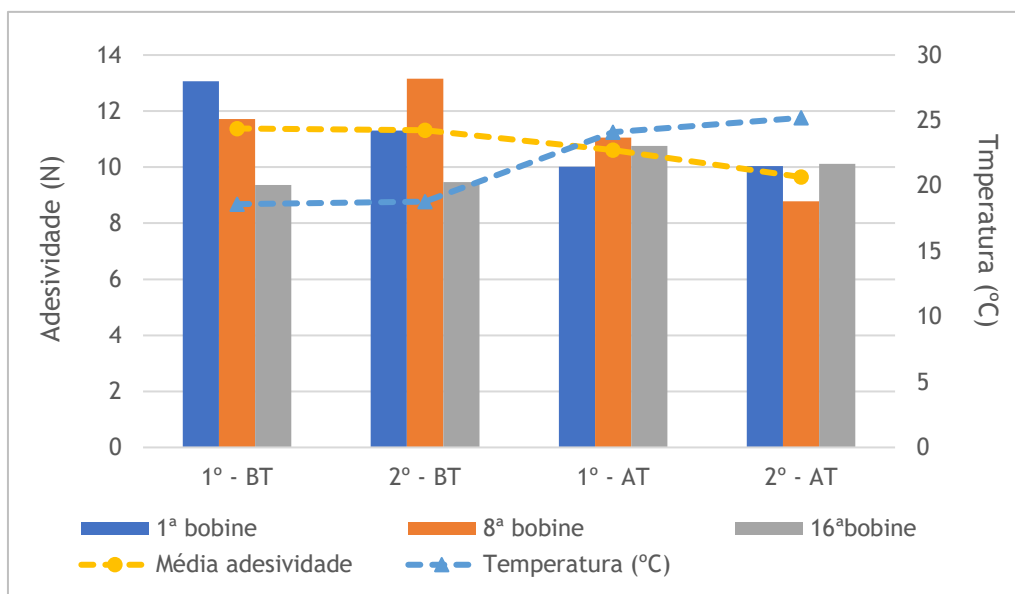


Figura 4.10. Variação da adesividade nas diferentes posições, material A, CS1.

Apesar de não ser muito evidente, é possível detetar uma diminuição na média dos valores de adesividade com o aumento da temperatura de arrefecimento.

A média da adesividade diminuiu 1,73 N entre a primeira produção a baixas temperaturas e a segunda produção a altas temperaturas, ou seja, com o aumento de 6,6°C.

Tendo em conta as diferentes posições, é de salientar que os resultados na 8ª posição são os mais variáveis. Enquanto os valores de adesividade na 16ª posição, independentemente da temperatura de arrefecimento, mantiveram-se praticamente constantes.

Paralelamente, realizou-se um levantamento da geração de desperdício por parte destes materiais. Verificou-se que, tanto a altas temperaturas como a baixas temperaturas não houve efeito na geração de desperdício.

Assim, a situação ideal é aquela em que a temperatura de produção é alta e a de enrolamento é mais baixa. Isto porque, e tal como se constata pelos resultados, enquanto o material está a altas temperaturas tem tendência a não aderir e a impregnação da borracha no têxtil é boa. Depois de produzido, o enrolamento mais prolongado e com maior área de contacto com o ar, ou seja, a baixas temperaturas, provoca a diminuição da adesividade do material.

O choque térmico também é extremamente relevante no impacto na adesividade do material. Como o material está muito quente à saída da extrusora, se for sujeito a um choque térmico repentino, as suas propriedades alteram-se. Sendo que, a adesividade aumenta quanto mais drástica for a diferença de temperaturas. Logo, se o objetivo for diminuir a adesividade, o choque térmico tem de ser evitado ou minimizado.

De forma a verificar os resultados obtidos e pela questão de a zona de arrefecimento não estar isolada, procedeu-se à repetição do mesmo teste na *capstrip* nº3.

▪ **Material A - CS3**

A Tabela 4.5 apresenta as condições de refrigeração (temperatura do fluido, percentagem de abertura das válvulas e temperatura das tiras de cinta têxtil) para cada uma das condições de arrefecimento em estudo.

Tabela 4.5. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material A, CS3.

	<i>Setpoint 1</i>	<i>Setpoint 2</i>	Temperatura tiras (°C)
<b>1ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	23,1
	Válvula 99% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>2ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	23,1
	Válvula 99% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>1ª AT</b>	35,0°C	42,0°C	30,2
	Válvula fechada	Válvula 88% aberta	

A Figura 4.11 apresenta os resultados de adesividade para cada uma das produções a baixas e altas temperaturas de arrefecimento. Os respetivos valores encontram-se no Anexo F.2.

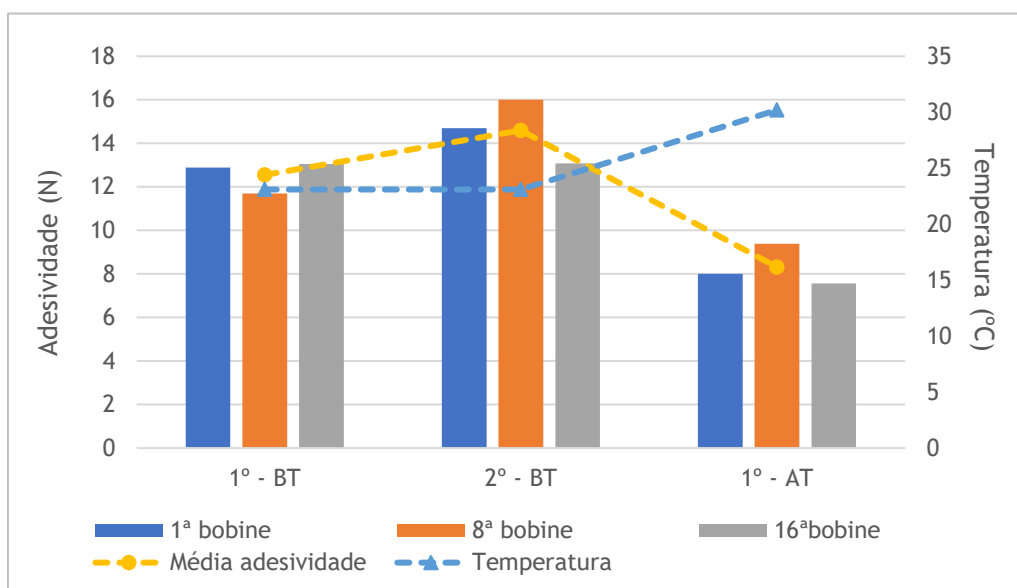


Figura 4.11. Variação da adesividade nas diferentes posições, material A, CS3.

Apesar das condições de refrigeração serem as mesmas para ambas as produções a baixas temperaturas, a diferença entre as médias é de 2,05 N. Comparando a segunda produção cuja temperatura das tiras é de 23,1°C com a produção a altas temperaturas, o valor da adesividade diminuiu 6,28 N. Deste modo, tal como na situação anterior, constata-se que há uma diminuição da adesividade do material com o aumento da temperatura da água de arrefecimento. Comparativamente com os resultados obtidos na *capstrip* nº1, com o aumento da temperatura de arrefecimento a adesividade do material produzido na CS3 diminuiu mais significativamente. Para além da temperatura da água circulante ser elevada, a temperatura ambiente também o é, e está em contacto direto com o material da cinta têxtil pelo facto da zona de refrigeração não ser isolada.

Após o processo de obtenção da cinta têxtil na situação de AT, ocorreu o rebentamento de uma tubagem, o que forçou à paragem da máquina. O facto da tubagem não ser recente pode ser um impeditivo de se utilizarem *setpoints* de temperatura mais elevados, uma vez que se corre o risco de cederem.

A nível de geração de desperdício, identificou-se a geração de maior quantidade para a 1ª BT e para a 1ª AT, no entanto, tratam-se de quantidades praticamente insignificantes.

De forma a verificar se efetivamente a adesividade diminuiu com o aumento da temperatura de arrefecimento, repetiu-se o teste com o mesmo material e na mesma máquina.

As condições do sistema de arrefecimento apresentam-se na Tabela 4.6. A Figura 4.12 apresenta os resultados de adesividade para cada uma das produções a baixas e altas temperaturas de arrefecimento. Os respetivos valores encontram-se no Anexo F.2. No decorrer do processamento deste material, ocorreu uma paragem na 2ª BT e duas paragens na 2ª AT, devido a quebra de fio têxtil e material estranho no composto de produção.

Tabela 4.6. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material A, CS3, repetição.

	<i>Setpoint 1</i>	<i>Setpoint 2</i>	Temperatura tiras (°C)
<b>1ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	22,0
	Válvula 99% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>2ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	22,3
	Válvula 99% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>1ª AT</b>	35,0°C	42,0°C	25,1
	Válvula 4% aberta	Válvula 30% aberta	
<b>2ª AT</b>	35,0°C	42,0°C	26,6
	Válvula fechada	Válvula 79% aberta	

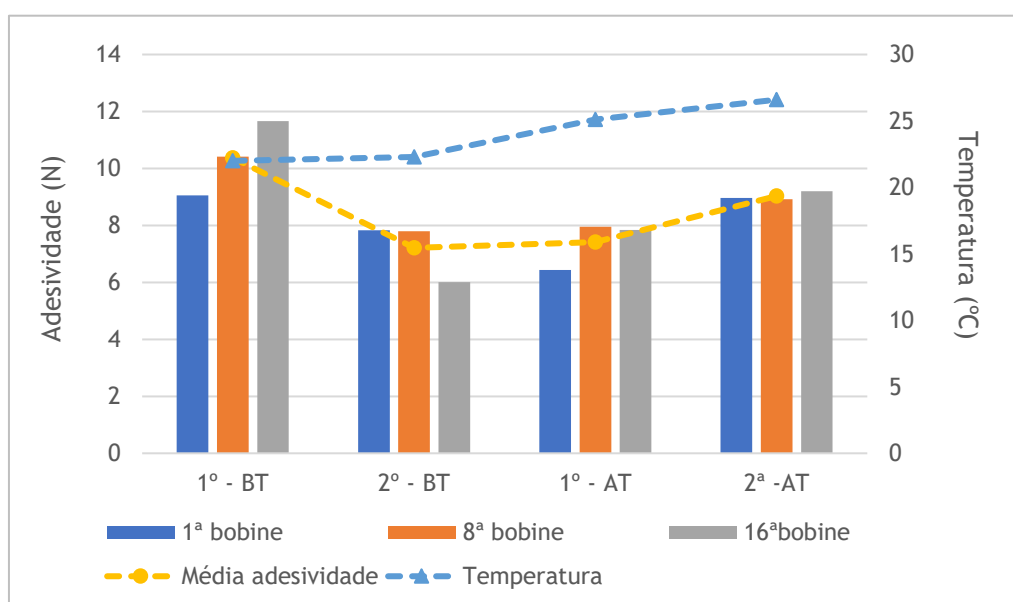


Figura 4.12. Variação da adesividade nas diferentes posições, material A, CS3, repetição.

Analisando os resultados acima apresentados, identifica-se um decréscimo mais drástico quando se passa de uma temperatura de tira igual a 22,0°C para 22,3°C, com um decréscimo de 3,16 N entre as médias de adesividade. Entre as situações de 2ª BT e a 1ª AT, a média de adesividade das três posições aumentou 0,20 N, mesmo com o aumento de 2,8°C na temperatura da cinta têxtil.

Quando atinge os 26,6°C, a média da adesividade toma um valor igual a 9,03 N, voltando a aumentar comparativamente às leituras anteriores. Nesta última situação, a *capstrip* parou duas vezes por quebra de fio têxtil. O facto de a máquina parar pode afetar as propriedades do composto, dado que este aquece e arrefece num curto período de tempo. Sendo então uma possível justificação para o aumento da adesividade aquando de uma maior temperatura de arrefecimento do material.

Comparativamente com a primeira fase de teste do material A na CS3, o maior valor de temperatura de tira foi 30,2°C resultando num valor de adesividade de 8,31 N, enquanto nesta repetição, a temperatura máxima foi 26,6°C e a respetiva média igual a 9,03 N. No entanto, pode-se justificar o maior valor de adesividade da tira a 26,6°C pelas paragens da máquina. Assim, para ambas as repetições, há efetivamente uma diminuição da adesividade com o aumento da temperatura.

- **Material B - CS1**

Face ao material B produzido na *capstrip n°1*, a Tabela 4.7 apresenta as condições de refrigeração (temperatura do fluido, percentagem de abertura das válvulas e temperatura das tiras de cinta têxtil correspondentes) para cada uma das situações.

Tabela 4.7. Condições de arrefecimento e temperatura do material para todas as produções, material B, CS1.

	<i>Setpoint 1</i>	<i>Setpoint 2</i>	Temperatura tiras (°C)
<b>1ª BT</b>	7,0°C	12,0°C	18,5
	Válvula 96% aberta	Válvula 100% aberta	
<b>2ª BT</b>	35,0°C	40,0°C	20,4
	Válvula fechada	Válvula fechada	
<b>1ª AT</b>	35,0°C	40,0°C	25,5
	Válvula fechada	Válvula 90% aberta	
<b>2ª AT</b>	30,0°C	45,0°C	25,8
	Válvula fechada	Válvula 66% aberta	

A Figura 4.13 apresenta os resultados de adesividade para cada uma das produções a baixas e altas temperaturas de arrefecimento. Os respectivos valores encontram-se no Anexo F.2.

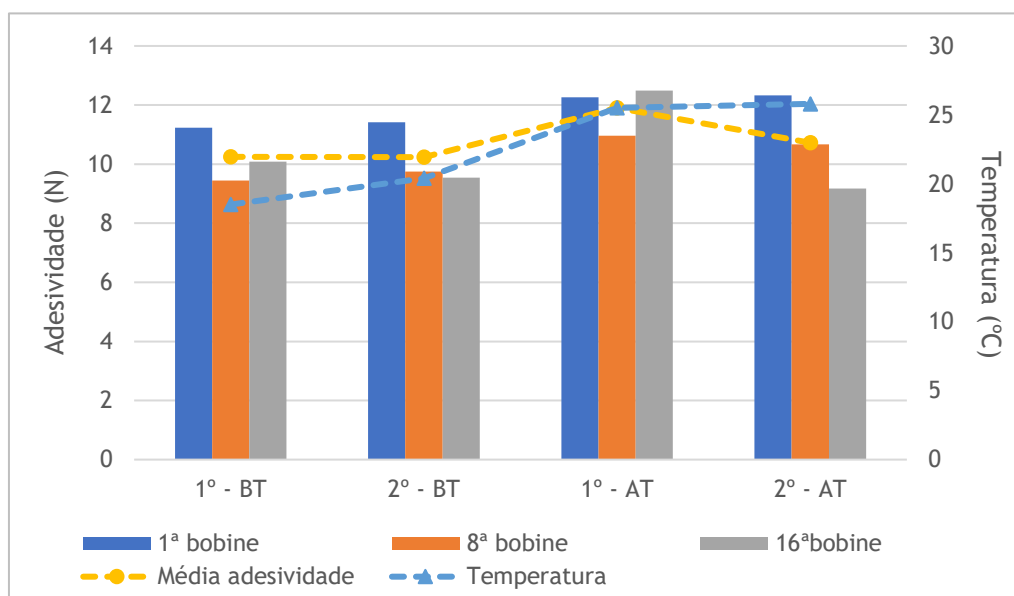


Figura 4.13. Variação da adesividade nas diferentes posições, material B.

Para o caso do material B, a identificação de uma tendência de valores não é tão evidente, isto é, os valores apresentam-se praticamente constantes, com exceção

da primeira produção a altas temperaturas que aumenta ligeiramente. Deste modo, os resultados sugerem que no material B, a temperatura de arrefecimento pode não ser o fator que provoque a alteração da adesividade do material (a maior diferença de resultados tomou um valor de 1,67 N entre a segunda produção a baixas temperaturas e a primeira a altas temperaturas).

O facto do material B ter mais cordas e ser mais espesso que o material A, pode ser uma justificação para o facto de a adesividade num caso permanecer praticamente constante e no caso do material A, diminuir.

Desta forma, a temperatura de arrefecimento não tem um impacto notório na adesividade do material B produzido nesta máquina.

Quanto à análise de geração de desperdício de cada um destes carros, verificou-se que aquele que causou desperdício fora o primeiro carro, a baixas temperaturas.

#### Velocidade do parafuso da extrusora

Para o estudo do impacto da velocidade do parafuso da extrusora, avaliou-se a adesividade do composto B00163 filtrado e do material A produzido na CS3, a diferentes condições de velocidade, 5 rpm, 18 rpm e 30 rpm.

Foi necessário a implementação de uma fieira à saída da extrusora, de modo que o material obtido permitisse o ensaio de adesividade no Laboratório de Matérias-primas. As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam o modelo da fieira antes e durante a sua utilização.



Figura 4.15. Modelo da fieira.



Figura 4.14. Extrusão do composto.

### ▪ Composto B00163

Ao longo da execução destes ensaios registaram-se algumas variáveis de processo (temperatura e pressão da extrusora, pressão e velocidade da *gear pump*) de forma a identificar alguma associação aos resultados de adesividade. O aspeto e a rugosidade das amostras também se mostraram diferentes para cada uma das situações, como é possível verificar na Figura 4.16. As amostras numeradas com o número 3 são correspondentes à situação em que a velocidade da extrusora funcionou a 30 rpm, as numeradas com o número 2 são correspondentes a velocidade de extrusora igual a 18 rpm, e as amostras com o número 1 são relativas à situação de 5 rpm, equivalente a uma paragem de máquina (por motivos de quebra de fio têxtil ou material estranho no composto).



Figura 4.16. Rugosidade das amostras a diferentes condições de velocidade da extrusora.

Verifica-se que a rugosidade/brilho do composto depois de extrudido é dependente das condições de funcionamento da extrusora. As amostras (3) são mais brilhantes e mais lisas que as amostras (1) e (2). Para se alterar as condições de velocidade do parafuso fez-se alterar a pressão da extrusora, sendo que, para a situação de 5 rpm e 18 rpm permaneceu igual a 51 e 50 bar, respetivamente. Para a situação dos 30 rpm, a pressão da extrusora foi de 110 bar.

Os resultados médios de adesividade para o composto filtrado depois da fieira, para as três diferentes situações de velocidade da extrusora acima mencionadas, apresentam-se na Figura 4.17 (valores no Anexo F.3).

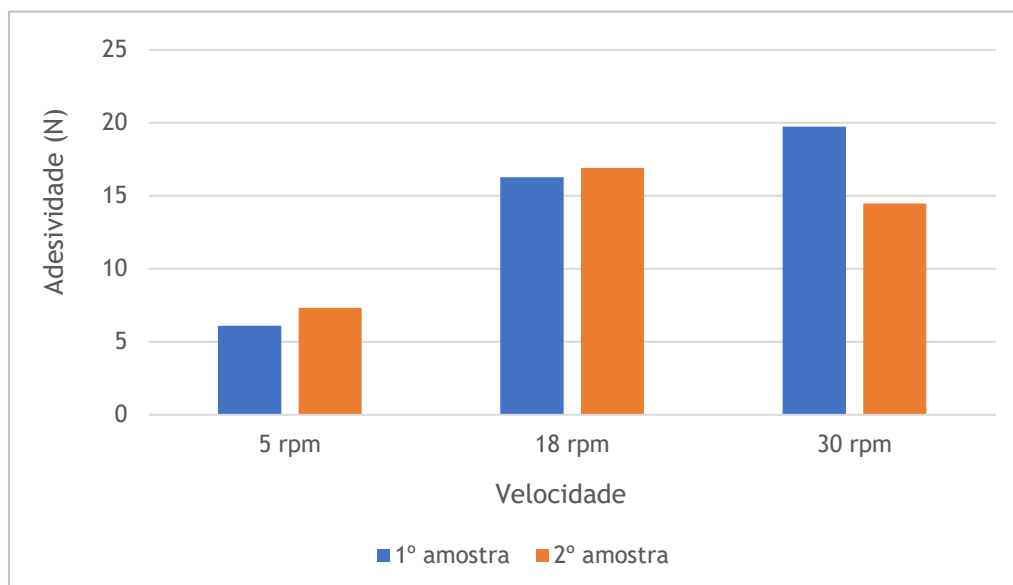


Figura 4.17. Resultados de adesividade para as diferentes situações e para as duas amostras.

Constata-se que com o aumento da velocidade da extrusora, os valores médios de adesividade também aumentam. Entre as duas amostras para cada velocidade da extrusora, os valores médios são relativamente próximos, com exceção da situação dos 30 rpm, com uma diferença de 5,26 N entre leituras. Posto isto, surge a dúvida se os valores de adesividade da cinta têxtil produzida nas mesmas condições de velocidade do parafuso na extrusora, resulta nos mesmos resultados de adesividade do composto. Assim, avaliou-se a adesividade do material A produzido na CS3.

#### ▪ Material A, CS3

De forma a avaliar a adesividade da cinta têxtil, alterou-se a velocidade de linha de forma a atingir as mesmas condições de velocidade do parafuso da extrusora que a situação anterior, nos últimos 100 metros produzidos. Assim, os resultados médios de adesividade para as diferentes situações e posições, apresentam-se na Figura 4.18.

Verifica-se que o valor médio da adesividade do material A aumenta com o aumento das rotações do parafuso da extrusora, tal como se verificou para o composto na situação anterior. O fator que se fez alterar foi a velocidade de linha, que permite o ajuste da velocidade de rotação da extrusora.

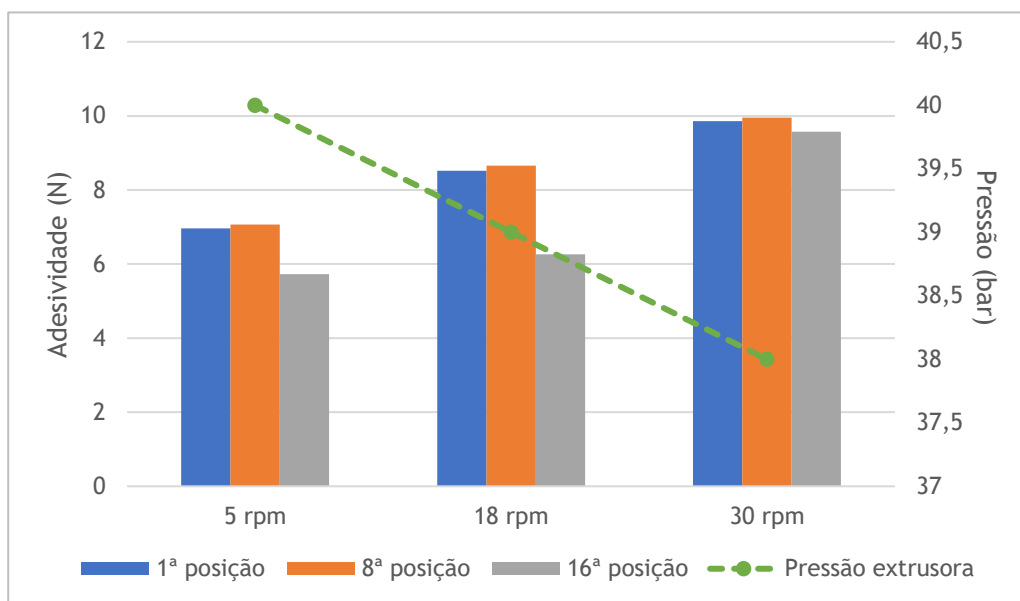


Figura 4.18. Resultados de adesividade para as diferentes situações e para o material A, CS3.

Para a situação onde a velocidade do parafuso da extrusora foi de 5 rpm, a velocidade da linha foi de 8 m/min, a pressão da bomba de engrenagem de 94 bar e 40 bar a pressão da extrusora. Para a de 18 rpm, a velocidade da linha foi de 29 m/min, a pressão da bomba de engrenagem de 112 bar e 39 bar a pressão da extrusora. Por fim, para 30 rpm, a velocidade da linha foi de 49 m/min, a pressão da bomba de engrenagem de 147 bar e 38 bar a pressão da extrusora. A diferença entre as médias das três posições a 5 rpm e 30 rpm, é de 3,2 N. Contudo, os valores de adesividade do composto para a situação de 18 rpm e 30 rpm, apresentam-se muito superiores aos obtidos para a mesma velocidade, mas para o material A. Ou seja, as variáveis do processo têm influência na variação da adesividade do material, dado que a diferença entre as médias do composto e do material na situação de 18 rpm e 30 rpm, é de 8,8 N e 7,3 N respectivamente.

#### 4.1.4. Fator tempo

A diferença de tempo entre a produção da amostra e a medição da adesividade é também um aspecto relevante na análise da adesividade da cinta têxtil do pneu. Assim, procedeu-se à leitura da adesividade do composto B00163 utilizado em produção depois de filtrado e também dos materiais A e B, produzidos em diferentes *capstrips*. Realizou-se a análise tanto para a situação de utilização da receita de Inverno como de Verão.

### Composto B00163 filtrado

Relativamente à adesividade do composto filtrado, procedeu-se à medição da adesividade 2 horas, 8 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 8 dias após produção. Repetiu-se essa análise quatro vezes com a receita de Inverno e duas vezes com a receita de Verão, na tentativa de identificar uma tendência nos resultados (Anexo G.1).

Tal como previamente mencionado, uma das limitações da medição é a rugosidade da superfície das amostras. A Figura 4.19 apresenta diferentes amostras de composto B00163 retiradas na mesma altura, cuja rugosidade é bastante diferente. Este facto refletiu-se em resultados de adesividade muito oscilantes entre si impossibilitando uma conclusão relativamente ao impacto do tempo na adesividade do composto. O facto da *strainer* ser uma máquina com pouco controlo de temperaturas torna difícil restringir possíveis variáveis que afetem o resultado.



Figura 4.19. Diferentes rugosidades nas amostras de composto B00163.

### Material A e Material B

Relativamente aos materiais de cinta têxtil obtidos, procedeu-se à leitura da adesividade 2 horas, 8 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 8 dias e 15 dias após produção. O composto utilizado na obtenção destes materiais foi o de produção normal, o B00163.

Analisou-se o material A produzido na CS1 e CS3 e o material B produzido na CS4. O âmbito deste estudo é identificar uma tendência da adesividade destes materiais com o passar do tempo. Estas amostras foram colocadas no Laboratório de Matérias-Primas e permaneceram nessas condições até ao momento da sua medição. A mesma análise foi realizada para a receita de Inverno e de Verão uma vez que a sua fórmula é diferente, o que se pode refletir nos resultados.

▪ Receita de Inverno - Composto M2

No período de Inverno é utilizada uma fórmula que contém 56 pphr de borracha natural CN2007, 24 pphr de borracha IR e 20 pphr de BR. Os resultados de adesividade para ambos os materiais produzidos em diferentes *capstrips* apresentam-se na Figura 4.20 (Anexo G.2).

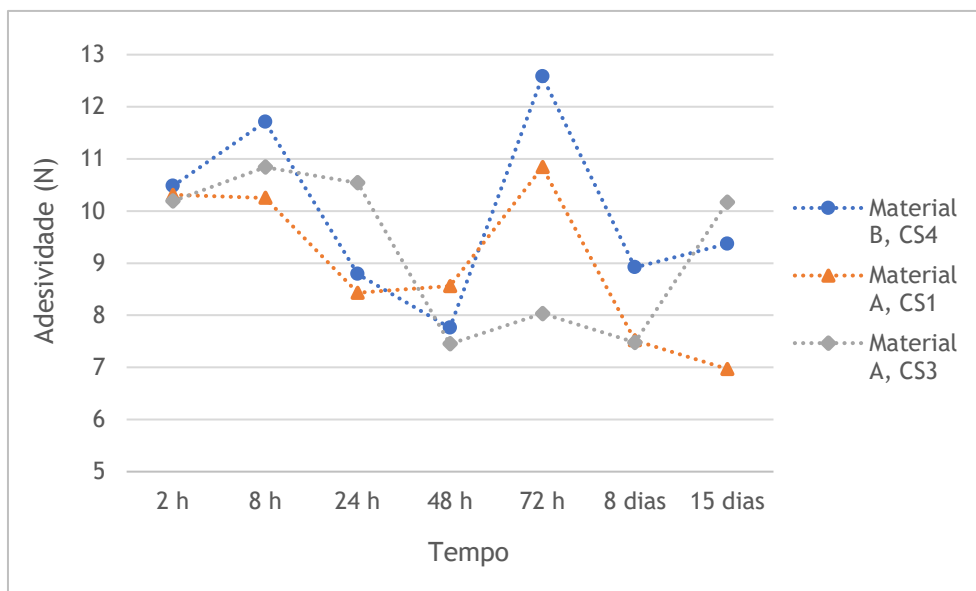


Figura 4.20. Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Inverno.

Com base no apresentado, constata-se que para qualquer um dos materiais em estudo, o valor da adesividade no decorrer de 72 horas após amostragem aumentou comparativamente com a leitura anterior.

Para o material B produzido na *capstrip* n<sup>o</sup>4, o valor da adesividade diminuiu 3,95 N entre a amostra das 8 horas e das 48 horas. A partir dessa leitura, o valor da adesividade aumenta novamente.

Em relação ao material A produzido na *capstrip* n<sup>o</sup>1, os valores de adesividade mostram uma tendência decrescente ao longo do tempo. Se se considerar o ponto referente a 72 horas após amostragem como *outlier*, o valor da adesividade diminuiu 3,34 N entre a amostra das 2 horas e a dos 15 dias, como de acordo com a Figura 4.21. Revelando assim o impacto do tempo na diminuição da adesividade.

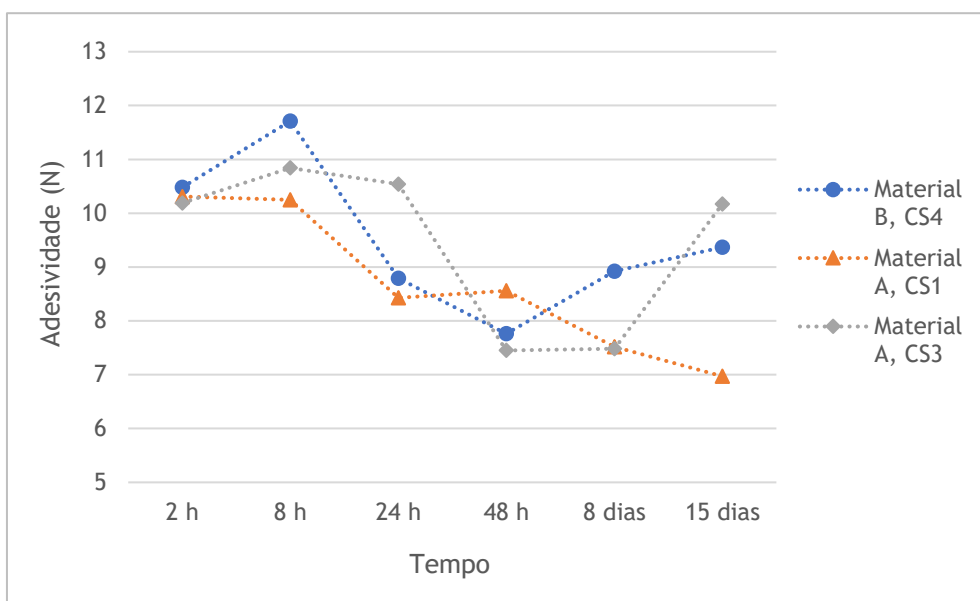


Figura 4.21. Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Inverno sem leitura das 72 horas.

O mesmo se aplica ao material A produzido na *capstrip* nº3, onde a adesividade diminuiu 3,39 N entre a leitura das 8 horas e das 48 horas. Entre essa última medição e os 8 dias, não se deteta muita oscilação entre resultados.

Os valores de adesividade do material A produzido na *capstrip* nº3 até a leitura das 24 horas após a amostragem, permaneceram praticamente constantes. Após essa medição, o valor da adesividade diminuiu 3,06 N até à medição referente aos 8 dias. Apesar dessa diminuição, o valor da adesividade volta a aumentar na leitura dos 15 dias após amostragem. Esse resultado contradiz as situações anteriores, dado que até então, a adesividade diminuiu com o passar do tempo.

#### ▪ Receita de Verão - Composto M1

No período de Verão, com o objetivo de reduzir a adesividade, altera-se a receita passando a conter 80 pphr de borracha natural *CN2007* e 20 pphr de borracha BR.

Neste estudo as amostragens tanto do material B produzido na CS4 como para o material A produzido na CS3, realizaram-se no dia 26 de abril de 2021. No entanto, nesse mesmo dia, o material A não estava a ser produzido na CS1. Dessa forma, apenas foi possível proceder-se à amostragem desse material no dia 4 de junho de 2021. A data de amostragem é extremamente relevante dado que as condições da fábrica variam e podem afetar o resultado da adesividade, com ênfase no valor da temperatura ambiente.

Os resultados de adesividade para ambos os materiais produzidos em diferentes *capstrips* apresentam-se na Figura 4.22 (Anexo G.2).

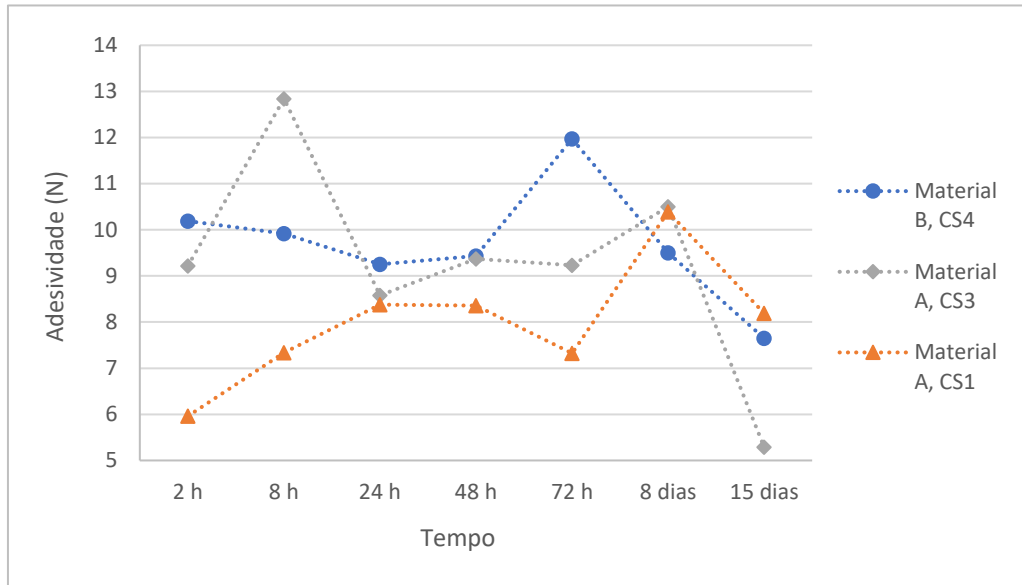


Figura 4.22. Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Verão.

Para o material B produzido na *capstrip* n<sup>o</sup>4, o valor permanece praticamente constante, à exceção da leitura referente a 72 horas após amostragem. O que é um aspeto coincidente com os resultados obtidos na situação em que se utilizou a receita de Inverno. No entanto, se se considerar novamente as 72 horas como um *outlier*, a maior diferença entre resultados é de 2,54 N entre a primeira e a última leitura, 2 horas e 15 dias.

O material A produzido na CS1 apresenta um aumento de 2,42 N entre a primeira leitura e a referente às 24 horas. No entanto, a média da adesividade após 2 horas foi igual a 5,96 N, um valor inferior às médias de valores mensais desse material naquela máquina (Anexo A). O facto de a receita ser de Verão, ou seja, a remoção de borracha IR já indicia que a adesividade diminuirá, por acréscimo, a temperatura ambiente mais alta pode também contribuir para essa diminuição. Como as amostras são colocadas em atmosfera controlada, a 23°C, o fator temperatura a partir da primeira medição deixa de ser um fator que afete os resultados. Este facto pode justificar o aumento da adesividade desse material, por permanecer a uma temperatura mais baixa durante mais tempo. Ao contrário da situação com receita de Inverno, a adesividade não aumenta aquando da leitura das 72 horas após

amostragem. Dessa forma, se não se considerar esse ponto, é possível detetar uma tendência crescente de valores, ao contrário do que fora constatado até então.

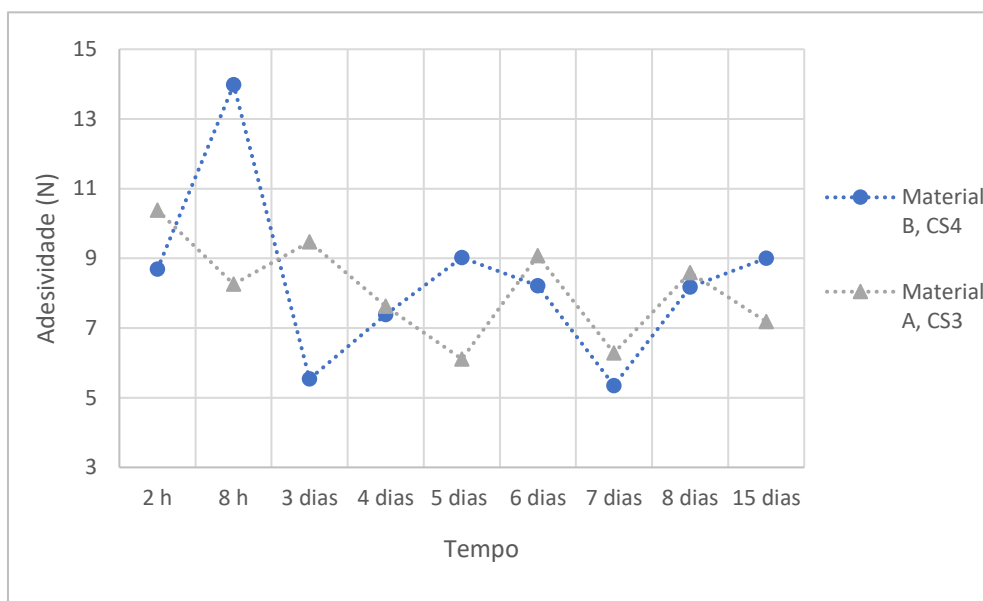
Quanto ao material A produzido na CS3, durante todas as leituras exceto após 15 dias depois da amostragem apresenta valores acima dos resultados do material A produzido na CS1. A adesividade deste material, à exceção da leitura das 8 horas e dos 8 dias, revela uma tendência decrescente, à semelhança do que fora evidenciado na situação com receita de Inverno. A leitura dos 15 dias apresenta o valor mais baixo entre todas as leituras de 5,29 N, refletindo-se assim numa diminuição de 3,93 N desde a leitura inicial.

Na grande maioria das leituras, tanto com receita de Inverno como de Verão, e apesar de tendências diferentes, o material A produzido na CS3 apresenta valores de adesividade superiores ao mesmo material produzido na CS1. Este facto é reflexo de variáveis no processo que podem afetar os resultados, com ênfase para o arrefecimento do material nas *capstrips*. Isto é, a zona de arrefecimento do material na CS3 não é fechada, não se cria um ambiente controlado com poucas perdas de calor, enquanto na CS1 a zona dos tambores de arrefecimento está fechada. A temperatura de extrusão do material, de arrefecimento nos tambores e de enrolamento em bobines tem então uma nítida influência nos resultados.

Com base nos resultados é possível afirmar que a tendência dos materiais nas diferentes *capstrips* é de diminuir a adesividade com o passar do tempo. Com exceção do material A na CS1, onde o aumento inicial pode ter resultado do choque térmico do material.

Tendo em conta os resultados previamente apresentados, procedeu-se à repetição da análise avaliando a evolução diária, como se apresenta na Figura 4.23. A amostragem deu-se dia 21 de maio de 2021. Por falha na medição pelo Laboratório de Matérias-primas, as leituras correspondentes às 24 horas e 48 horas foram descartadas.

Não é possível identificar nenhuma tendência, dado que, a variação de valores para qualquer um dos materiais é muito significativa, tendo sido o desvio padrão igual a 2,4 N para o material B produzido na CS4 e de 1,4 N para o material A produzido na CS3. Os respetivos valores encontram-se no Anexo G.2.



**Figura 4.23.** Variação da adesividade ao longo do tempo do material A e B, receita de Verão, 2ª repetição.

O aumento da adesividade entre a leitura inicial e das 8 horas para o material B é de 5,29 N. No entanto, na leitura referente aos três dias volta a diminuir significativamente, 8,44 N. Mesmo que não se considere esse ponto, as restantes leituras são muito oscilantes. Contudo a leitura inicial e a de 15 dias é bastante próxima, só diferenciado 0,31 N entre si.

Em relação ao material A, se não se considerar a leitura dos 3 dias, há uma diminuição de 4,27 N entre a primeira leitura e a referente aos 5 dias. Após essa medição, os valores apresentam-se sempre superiores. O valor de adesividade da amostra dos 4 dias é bastante próximo à dos 15 dias, o que leva a concluir que durante esse intervalo de tempo, as variações nos resultados não são preponderantes.

Em suma, com base na repetição deste estudo ao longo do tempo, o material B apresenta valores muito próximos de adesividade no início e após 15 dias, apesar de todas as divergências entre essas leituras. Para o material A, a adesividade diminui 3,2 N entre a primeira e a última leitura.

Assim, considerando todos os resultados e independentemente de se verificarem situações onde o valor da adesividade varia, verifica-se que a tendência na generalidade é a diminuição ao longo do tempo. Todavia, não é possível prever um

valor correspondente a uma determinada leitura com o passar do tempo dado a ambiguidade de resultados.

#### 4.1.5. Fator localização

Considerando os resultados de temperatura de arrefecimento e do fator tempo previamente analisados, procedeu-se ao estudo do impacto da temperatura e do tempo de armazenamento entre a sua produção e a sua utilização na etapa de construção do pneu.

Deste modo, avaliou-se a adesividade do material A produzido na CS3 dentro e fora da zona de refrigeração durante 2 horas, 2 dias e 5 dias. Para isso, produziu-se um carro de 16 bobines de material, cada uma com um comprimento entre 2500 a 3000 metros. A média da temperatura ambiente da fábrica no dia da produção do material foi igual a 26,0°C. O *setpoint* da temperatura na zona de refrigeração é igual a 25±5°C, sendo que permaneceu igual a 23°C durante todo o estudo.

#### 2 horas

A Figura 4.24 apresenta a variação da média da adesividade para três posições diferentes (1ª bobine, 8ª bobine e 16ª bobine) duas horas depois da sua produção na situação em que permaneceu dentro ou fora da zona refrigerada. Os respectivos valores apresentam-se no Anexo H.

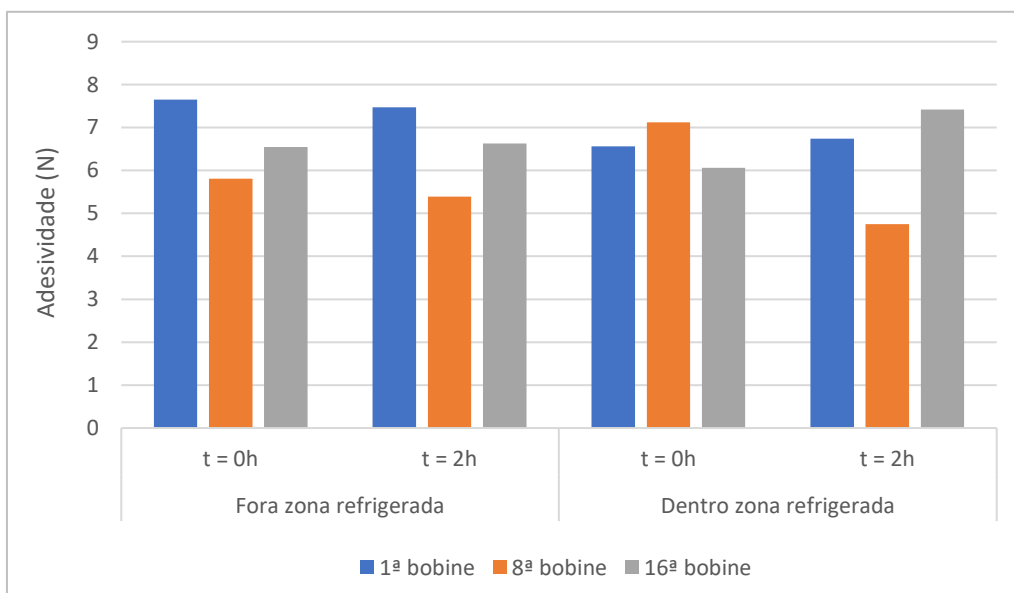


Figura 4.24. Variação de adesividade dentro e fora da zona refrigerada para a 1ª, 8ª e 16ª bobine, 2 horas.

Tendo em conta o apresentado conclui-se que a diferença entre as leituras relativamente à situação em que o material permaneceu fora da zona refrigerada é praticamente insignificante. No entanto, para a situação em que o material permanece 2 horas dentro na zona refrigerada o valor da adesividade diminuiu consideravelmente na 8ª bobine e aumentou na 1ª e 16ª bobine. Esta discrepância de resultados pode ser efetivamente devido ao impacto do arrefecimento na adesividade do material, devido a erros de medição ou outras variáveis de processamento da *capstrip*. O intervalo de tempo de 2 horas entre a produção e utilização em construção não se revela então um intervalo crítico, dado que não afetou significativamente os resultados de adesividade. É notório que manter o material a uma temperatura controlada, constante e não muito elevada, é suficiente para não afetar muito as propriedades dos materiais, incluindo na adesividade.

#### 2 dias

Relativamente ao estudo da adesividade para três posições diferentes (1ª bobine, 8ª bobine e 16ª bobine) dois dias após a sua produção na situação em que permaneceu dentro ou fora da zona refrigerada apresenta-se na Figura 4.25. Os respetivos valores encontram-se no Anexo H.

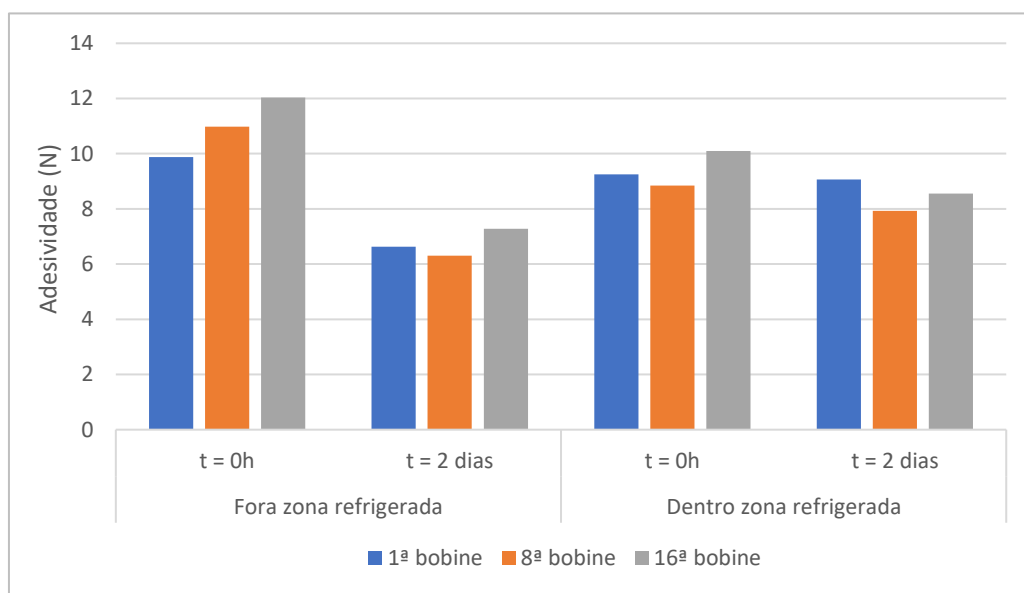


Figura 4.25. Variação de adesividade dentro e fora da zona refrigerada para a 1ª, 8ª e 16ª bobine, 2 dias.

Analisando os resultados, constata-se que tanto para a situação em que o material permaneceu dentro ou fora da zona refrigerada os valores de adesividade diminuíram. No entanto, comparando uma situação com a outra, o decréscimo é mais

significativo quando o material fica fora da zona refrigerada, ou seja, exposto a variações de temperatura maiores ao longo de um dia. A média de temperatura ambiente da fábrica desde o dia da sua produção até amostragem foi de 25,8°C.

A maior diferença entre resultados de adesividade é relativa à 16ª bobine, cujo valor de adesividade diminuiu 4,75 N para o caso de o material estar fora da zona refrigerada e 1,55 N para o caso de permanecer dentro da zona refrigerada.

#### 5 dias

As médias da adesividade da cinta têxtil para as diferentes posições (1ª bobine, 8ª bobine e 16ª bobine) cinco dias após a sua produção armazenada dentro e fora da zona refrigerada, apresentam-se na Figura 4.26. Os respectivos valores apresentam-se no Anexo H. Neste caso, a média da temperatura ambiente nesse intervalo de dias foi de 25,4 °C.

Tal como para a situação em que o material permaneceu dois dias fora da zona de refrigeração, os resultados de adesividade para o caso de cinco dias revelam-se muito idênticos. Isto porque, para qualquer posição o valor da adesividade diminuiu. A diminuição mais significativa é referente à 1ª posição com uma diferença de 4,57 N entre a leitura inicial e a final. Por outro lado, na situação em que o material permaneceu dentro da zona refrigerada os valores de adesividade não variam muito. Sendo que a maior diferença foi correspondente à 8ª bobine com uma diferença igual a 1,72 N.

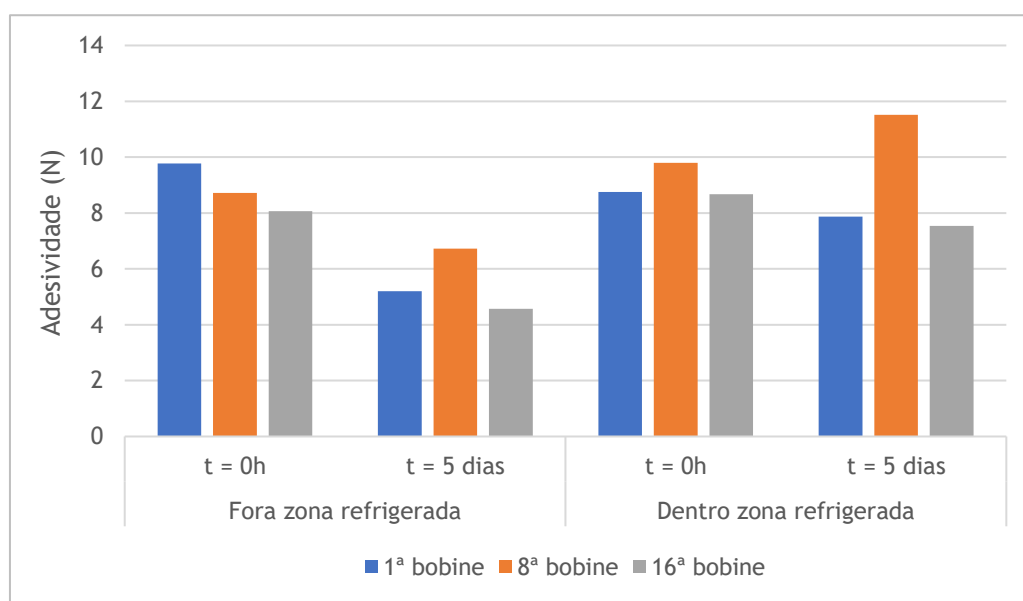


Figura 4.26. Variação de adesividade dentro e fora da zona refrigerada para a 1ª, 8ª e 16ª bobine, 5 dias.

Assim, no caso de o material permanecer fora da zona refrigerada, o comportamento do composto varia consoante a temperatura ambiente da fábrica e é igualmente afetado pelo fator tempo, que provoca o desgaste do material. Neste caso, para os resultados dos 2 dias e 5 dias, os valores da adesividade diminuíram, o que não significa inquestionavelmente que o que levou a esse facto tenha sido a temperatura.

Se eventualmente se procedesse à repetição deste estudo, o material que permanece vários dias fora de uma atmosfera controlada, podia causar o aumento do valor da adesividade e não a diminuição como se verificou neste estudo. Não é possível afirmar se as oscilações de temperatura ou o tempo têm um maior efeito na adesividade dos materiais.

O facto de o material ficar armazenado a uma temperatura constante de 23°C e não ser sujeito a variações de temperatura fora da zona refrigerada reflete-se nas propriedades dos materiais, incluindo na adesividade. Nesse caso, e tal como se verifica, os resultados da adesividade dentro da zona refrigerada não se afastam da leitura inicial nem variam com o passar do tempo.

No quotidiano de produção, o material normalmente não permanece mais de dois dias sem ser utilizado nas máquinas de construção, no entanto, comprova-se que o valor de adesividade do material tem tendência a variar devido às variações de temperatura a que está sujeito ao longo de um ou vários dias.

Por experiências prévias, quando se procede à medição da adesividade de algum dos materiais que permaneceu a altas temperaturas na zona de construção vários dias, a adesividade aumenta, dado que permanece algum tempo a altas temperaturas. Caso contrário, como na zona refrigerada, as propriedades do material permanecem praticamente constantes com o passar do tempo.

#### **4.2. Estudo da adesividade dos materiais na parede do pneu**

O outro material em estudo foi a parede do pneu. A parede é constituída por dois compostos diferentes que se ligam num processo de extrusão. Isto deve-se ao facto de um dos compostos ser utilizado para se unir ao talão do pneu e o outro ser utilizado na parte externa do pneu, com o intuito de protegê-lo contra o choque.

Existem vários compostos que se utilizam na geração da parede do pneu, sendo que o que se avaliou foi o R00218. Este composto, a nível de polímeros, é constituído por borracha natural CN2049 e borracha BR. É também um composto que pode conter vários tipos de resina como auxiliares de processamento, que visam aumentar o valor de adesividade.

Deste modo, realizaram-se seis receitas diferentes (R0, R1, R2, R3, R4 e R5) onde se simulou para as primeiras cinco receitas a quantidade máxima de cada uma das resinas utilizadas (resina alifática C5, plastificante, resina aromática C9, resina fenólica e resina fenólica com elevado poder de adesividade). Na última receita, R5, não se adicionou qualquer tipo de resina. A distinção de cada uma destas resinas encontra-se no Anexo B.

A Tabela 4.7 apresenta as diferenças entre os compostos.

Tabela 4.7. Quantidade de resinas nos diferentes compostos.

	Pphr				
	Resina alifática C5	Plastificante	Resina aromática C9	Resina fenólica	Resina fenólica c/alta adesividade
<b>R0</b>	2,5	-	-	-	-
<b>R1</b>	-	3,0	-	-	-
<b>R2</b>	-	-	2,5	-	-
<b>R3</b>	-	-	-	2,5	-
<b>R4</b>	-	-	-	-	5,0
<b>R5</b>	-	-	-	-	-
<b>Produção normal</b>	2,5	-	-	2,5	-

Para cada uma das receitas mediu-se a adesividade em cinco momentos diferentes: no dia em que se realizou a extrusão do material, 24 horas, 72 horas, 144 horas e 240 horas depois desse dia. As amostras permaneceram no Laboratório de Qualidade em condições controladas. A Figura 4.27 apresenta a variação dos resultados de

adesividade para cada um dos compostos referenciados anteriormente. Os resultados destas medições encontram-se no Anexo I.

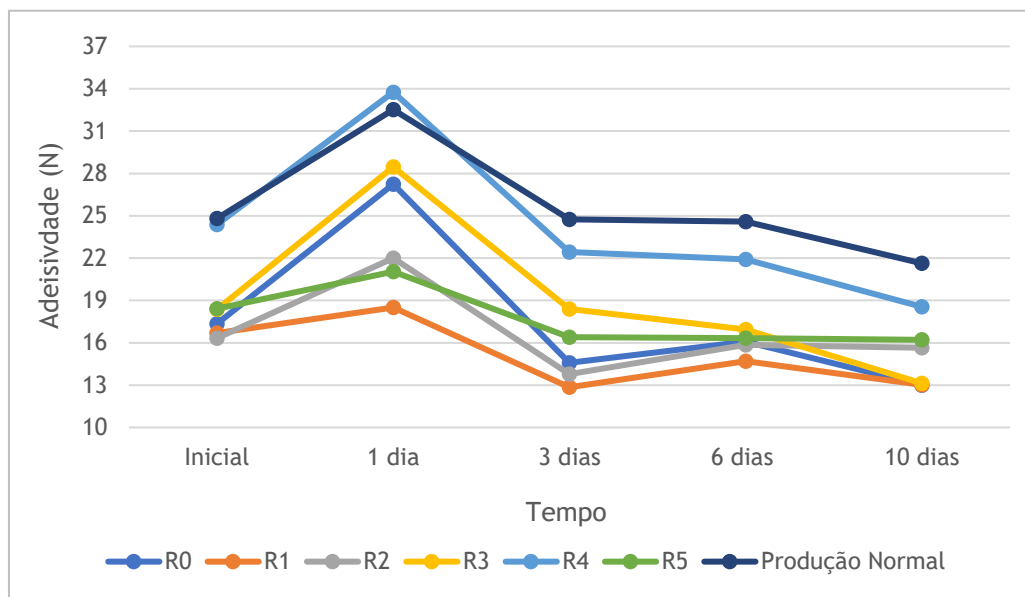


Figura 4.27. Variação da adesividade para os diferentes compostos com e sem resinas.

Ao contrário do que seria de esperar, o composto com menor valor de adesividade não foi o composto sem resina na receita. No momento inicial, o composto R2 que contém 2,5 pphr de resina aromática C9, foi o que apresentou menor valor de adesividade, no entanto, nas três leituras seguintes foi o composto R1 com 3 pphr de plastificante que apresenta o menor valor de adesividade.

Relativamente aos compostos com maior adesividade, são referentes àqueles cuja quantidade de resina é de 5 pphr. O composto de produção normal foi o que apresentou maior valor entre todas as leituras com exceção do primeiro dia após amostragem. Nessa situação, o composto R4, com 5 pphr de resina fenólica super adesiva é que teve o maior resultado. Como o composto R5, sem resinas, nunca foi aquele com menor valor de adesividade pode-se dizer que a tanto a utilização de CR3101 (plastificante) como de CR1103 (resina aromática C9), nos compostos R1 e R2 respectivamente não surte o efeito pretendido, que seria permitir o aumento da adesividade do composto.

No momento inicial, após três dias e seis dias também o composto R0 (resina alifática C5) tem um menor valor de adesividade comparativamente com o composto R5. Ou seja, também não foi eficaz no sentido em que não permitiu o aumento da adesividade do composto.

De todos os compostos com menos de 5 pphr de resina, aquele com maior valor de adesividade foi o composto R3, com 2,5 pphr de resina fenólica, sendo correspondente ao terceiro maior valor na maioria das leituras. Sendo então aquela resina que quando adicionada em menor quantidade causa um efeito mais rápido e eficiente.

Assim, apesar do composto de produção normal ter sido aquele cujo valor de adesividade foi maioritariamente superior aos restantes compostos, a combinação de resinas pode ser otimizada. Isto porque, pelos resultados acima apresentados, a resina CR1001 apresenta menor adesividade que a CR1201. Uma possível alternativa à de produção normal é apenas a utilização de resina fenólica ou a fenólica com elevado poder de adesividade.

## 5. Conclusões e propostas de trabalho futuro

O principal objetivo da presente dissertação foi a otimização da adesividade dos materiais no processo produtivo de pneus. Os materiais em estudo foram a cinta têxtil e a parede.

Relativamente à cinta têxtil, avaliou-se a adesividade do composto filtrado em dois materiais diferentes, A e B. Antes de se proceder à impregnação do composto no tecido têxtil, os valores da adesividade do composto filtrado mostram-se significativamente oscilantes, o que pode estar relacionado com variáveis de processo, tanto de filtração como de extrusão, na *capstrip*. Após essa análise, avaliou-se o impacto das matérias-primas utilizadas nos compostos, e de que forma estas podem afetar a adesividade dos materiais obtidos:

- A variação da quantidade e/ou tipo de borrachas não tem impacto na diminuição da adesividade. Uma eventual repetição desses testes pode resultar em diferentes resultados devido à imprecisão do método de medição.
- A relação que o tecido têxtil estabelece com o polímero bem como as suas características causam variações nos resultados de adesividade. Como seria de esperar, para ambos os materiais, o composto com maior valor de adesividade contém borracha do tipo IR. Desta forma, o composto de Verão não contém esse tipo de borracha, na tentativa de contradizer a tendência que essa borracha tem no aumento da adesividade.
- A variação da quantidade de produtos químicos no composto B00163 não causa grandes variações na adesividade.

Após esse estudo, avaliou-se o impacto de algumas variáveis processuais na *capstrip*:

- Pressão da bomba de engrenagem (material B, CS1) - concluiu-se que tanto a baixas como a altas pressões, o valor médio da adesividade aumenta. Ainda, é maior a estabilidade de valores entre as diferentes posições na situação a 220 bar. A pressões superiores a 220 bar, a máquina não funciona. Assim, sugere-se que a pressão de funcionamento seja a uma pressão entre 180 e 220 bar;
- Temperatura de arrefecimento - para o material A produzido na CS1, a adesividade diminui com o aumento da temperatura; no caso do material B na mesma máquina os valores permanecem praticamente constantes, podendo-se

justificar as variações por erros de medição. Por fim, quando se produziu o material A na CS3, nas duas repetições, foi notório a diminuição da adesividade com o aumento da temperatura de arrefecimento. Assim, pode-se concluir que a elevada temperatura durante a produção do material até à zona de enrolamento causa a diminuição da adesividade.

- Velocidade do parafuso da extrusora - avaliaram-se três situações, com velocidade de 5 rpm, 18 rpm e 30 rpm para o composto B00163 e para o material A produzido na CS3. Concluiu-se que com o aumento da velocidade, há um aumento da adesividade, resultando também no facto do material estar mais liso e brilhante.

Para além das variáveis de processo, avaliaram-se o impacto do intervalo de tempo entre a amostragem e a medição, e o fator localização, ou seja, a influência do armazenamento, dentro ou fora da zona refrigerada:

- O fator tempo na cinta têxtil - com a receita de Inverno, o valor da adesividade diminui ao longo do tempo, com exceção da leitura das 72h. Aquando do uso da receita de Verão, o comportamento do material A e B produzidos na CS3 e CS4 respetivamente é idêntico, no sentido em que, apesar de existirem leituras discrepantes, há uma tendência de diminuição da adesividade. O material A, produzido na CS1, apresenta um comportamento contrário aos restantes materiais. Este material foi produzido no início do mês de junho onde as condições ambientais da fábrica eram diferentes, podendo este facto ter sido preponderante para estes resultados.
- Localização de armazenamento e duração - no âmbito de se conhecer a influência da temperatura de armazenamento na adesividade do material, avaliou-se esse parâmetro 2 horas, 2 dias e 5 dias dentro e fora da zona refrigerada. Quando o material fica fora do parque mais do que 2 horas, a adesividade do material diminui, ao contrário da situação em que permanece no parque, a 23°C, onde os valores de adesividade não diminuem tão significativamente e são mais constantes entre as diferentes posições. Concluiu-se que, quando o material é exposto a diferentes temperaturas ao longo de um ou de vários dias, as suas propriedades são afetadas e a sua adesividade diminui.

Em suma, entre as alterações na receita do composto ou de processo, as últimas foram as que causaram mais impacto na adesividade. Sendo a temperatura de arrefecimento e a velocidade do parafuso da extrusora as variáveis de processo mais significativas. Os resultados relativamente ao fator tempo no composto B00163 foram inconclusivos e para os materiais A e B, apesar da tendência a diminuir, apresentaram valores muito dispersos.

Relativamente à parede do pneu, avaliou-se o composto R00218 onde se fez variar o teor de resinas. Formaram-se seis receitas diferentes (R0, R1, R2, R3, R4 e R5), sendo que do composto R0 ao R4, cada um deles contém a quantidade máxima de cada uma das resinas possíveis de se utilizar, e o composto R5 não contém nenhuma. O composto com menor adesividade foi o R1, que contém 3 pphr de plastificante e o com maior quantidade foi o composto de produção normal (2,5 pphr de resina alifática C5 e 2,5 pphr de resina fenólica) seguido pelo R4, com 5 pphr de resina fenólica com elevado poder de adesividade. Ou seja, os compostos que contêm maior quantidade de resina são aqueles com maior adesividade, no entanto, entre os compostos que contêm menor quantidade, a resina mais eficaz é a resina fenólica. Uma possível alternativa à receita de produção normal, é a utilização de 5 pphr de resina fenólica com elevado poder de adesividade.

A realização deste trabalho permitiu concluir que a adesividade é um parâmetro dependente de muitas variáveis de processo e das condições de medição. Permitiu também estudar a influência de algumas variáveis, no entanto existem outras condições que podem vir a ser avaliadas de forma a otimizar a adesividade de materiais no processo produtivo de pneus. Deste modo, como trabalho futuro sugerem-se as seguintes opções:

- Otimização do método de medição da adesividade, incluindo amostragem, ou implementação de métodos alternativos com melhor reprodutibilidade nos resultados;
- Avaliação da receita de inverno do composto B00163 em condições de Verão, de forma a confirmar se a borracha do tipo IR aumenta o valor da adesividade dos materiais de cinta têxtil, e se é influenciada pelas altas temperaturas;

- Medição da adesividade dos materiais de cinta têxtil quando armazenados na zona de construção dos pneus (a temperaturas mais elevadas), durante diferentes períodos;
- Avaliação da adesão em verde de diferentes compostos com diferentes materiais têxteis, de forma a identificar o impacto da relação têxtil-polímero na adesividade;
- Estudo do tipo e dimensão das interligações entre camadas do mesmo material quando sujeito a diferentes temperaturas, pressão e em vários intervalos de tempo.

## Bibliografia

- [1] «History of Tires». <https://burtbrothers.com/blog/history-of-tires/> (acedido Mar. 06, 2021).
- [2] P. Cognard, *Handbook of Adhesives and Sealants: Volume 1*, vol. 1. 2005.
- [3] «Continental Mabor comemora o seu 30º aniversário». <https://www.continental.com/pt-pt/imprensa/comunicados-de-imprensa/continental-mabor-lousado-226318> (acedido Mar. 06, 2021).
- [4] G. S. Whitby e H. E. Simmons, «Vulcanization Accelerators-I», *Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, n. 9, pp. 931-935, 1925.
- [5] Continental DIP, «Noções Básicas: Materiais que constituem os pneus», n. December, pp. 1-30, 2018.
- [6] S. A. E. International e F. M. Co, *Tires . Suspension*. 2016.
- [7] D. O. T. Hs, «The Pneumatic Tire», *Sci. Am.*, vol. 45, n. 1152supp, pp. 18408-18409, 1898, doi: 10.1038/scientificamerican01291898-18408bsupp.
- [8] M. Morton, *Rubber Technology*, vol. 19, n. 9. 1942.
- [9] K Kumar, «Influence of Tackifiers and Nanoclays on Autohesive Tack of Brominated Isobutylene-co-p-Methylstyrene Elastomer -», n. Chapter 1, pp. 1-28, 2010.
- [10] F. Grunert, *Analytical Method Development To Predict the in-Rubber Dispersibility of Silica*. 2018.
- [11] A. A. and M. S. Saees Ostad Movahed, «Effect of silanized silica nanofiller on tack and green strength of selected filled rubbers», *Wiley Interisci.*, pp. 424-429, 2009.
- [12] S. Khamani, G. Mir Mohamad Sadeghi, e S. Talebi, «Butyl Rubber-Aluminum Adhesion: The Effect of Acidic and Alkaline Environments on Adhesion Strength», *J. Polym. Environ.*, vol. 26, n. 3, pp. 989-998, 2018, doi: 10.1007/s10924-017-1007-4.
- [13] Maria Cristina Vasconcelos, «Caulino. Das origens às aplicações. Perspetivas

- para o século XXI.», Universidade de Aveiro, 2008.
- [14] «Cargas Brancas | Rubberpedia - portal da industria da borracha». <http://www.rubberpedia.com/cargas-brancas.php> (acedido Mar. 08, 2021).
- [15] W. Wu e L. Tian, «Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites», *Appl. Clay Sci.*, vol. 80-81, pp. 93-97, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.06.025.
- [16] «Talco | Ciência e Tecnologia da BorrachaCiência e Tecnologia da Borracha». <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/cargas/cargas-nao-negras/talco/> (acedido Mar. 08, 2021).
- [17] A. Černá, Z. Cibulková, P. Šimon, J. Uhlár, e P. Lehocký, «DSC study of selected antioxidants and their binary mixtures in styrene-butadiene rubber», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n. 9, pp. 1724-1729, 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.012.
- [18] T. M. Knowlm, J. Michael, W. Street, e T. M. Knowles, . «THE ROLE OF WAX BLENDS IN RUBBER •», n. 11, 1989.
- [19] «Microcrystalline wax specification». <http://iranparaffinwax.com/wiki-microcrystalline+wax+specification-325.html> (acedido Mar. 09, 2021).
- [20] I. Williams, «The Effect of Softeners in Rubber», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 26, n. 1. pp. 152-155, 1953, doi: 10.5254/1.3539790.
- [21] A. Pizzi, *Handbook of Adhesive Technology*. 2017.
- [22] D. Satas, «Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology-Satas & Associates». p. 517, 1999.
- [23] G. S. Gyung Soo Jeon, Min Hyeon Han, «The Adhesion Properties of Stearic Acid-Loaded Rubber Compounds to Brass-Plated Steel Cords», *Korean J. Chem. Eng*, pp. 434-440, 1999.
- [24] G. Heideman, «Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds», pp. 1-192, 2004.
- [25] «Accelerator dcbs», p. 44304, 1991.

- [26] O. K. F. Bussemaker, «Tack in rubber». pp. 1178-1189.
- [27] F. Awaja, «Autohesion of polymers», *Polymer (Guildf)*., vol. 97, n. January, pp. 387-407, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.05.043.
- [28] G. Rabilloud, *Adhesives and Sealants - General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques*, vol. 2. 2006.
- [29] V. V. S. Voyutskii, M. M. Johns, e K. M. Kost, «Effects of Self-Diffusion and Inter-Diffusion in Polymer Systems», pp. 1153-1176.
- [30] C. K. Rhee ; J. C. Andries, «Factors Which Influence Autohesion of Elastomers», *Rubber Chem. Technol.*, pp. 101-114, 1981.
- [31] J. S. Dick, *Compounding and Processing.pdf*. 1984.
- [32] G.R.Hamed, «Tack and green strength of elastomers materials», *Univ. Akron, Ohio*, vol. 4, n. 3, pp. 57-71, 1981, [Em linha]. Disponível em: <http://marefateadyan.nashriyat.ir/node/150>.
- [33] «Continental Mabor - Projetos RACE». <https://race.com.pt/pt/projetos/avac/continental-mabor> (acedido Mar. 06, 2021).
- [34] Continental, «Tyre Basics: Passenger Car Tyres», *Tdc 06/2008*, pp. 1-30, 2013.
- [35] «Borracha de estireno butadieno». <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/06/SBR.svg/1200px-SBR.svg.png> (acedido Mar. 20, 2021).
- [36] «Borracha de isobutileno isopreno». [https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSqgC1t5q\\_KbxJPzQBJ6fqEBsZB0MSIY3\\_CbmU-161Nz90fUuvEOZMOAXqMTBhjn0E9jM&usqp=CAU](https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSqgC1t5q_KbxJPzQBJ6fqEBsZB0MSIY3_CbmU-161Nz90fUuvEOZMOAXqMTBhjn0E9jM&usqp=CAU) (acedido Abr. 17, 2021).



## Anexos

### Anexo A - Registo diário da adesividade dos materiais A e B

No presente anexo apresenta-se o registo diário de adesividade dos materiais de cinta têxtil em estudo no mês de março, abril e maio.

Até ao dia 17 de março de 2021 não se utilizava o sistema de escovagem nas *capstrips*. Nesse sentido, avaliou-se a variação da adesividade desde o início desse mês de forma a verificar o impacto da escovagem nos resultados. Este estudo realizou-se para os materiais A e B produzidos na *capstrip* nº3 e na *capstrip* nº4, respetivamente.

#### Material A - *Capstrip* nº3

Tabela A.1. Variação de adesividade no mês de março, material A na CS3.

Data	Adesividade (N)	Data	Adesividade (N)
01/03/2021	12,51	17/03/2021	12,87
02/03/2021	13,42	18/03/2021	9,86
03/03/2021	12,39	19/03/2021	11,41
04/03/2021	8,88	20/03/2021	12,17
05/03/2021	14,45	21/03/2021	12,71
06/03/2021	14,82	22/03/2021	12,01
07/03/2021	14,19	23/03/2021	11,69
08/03/2021	12,98	24/03/2021	12,83
09/03/2021	11,82	25/03/2021	11,25
10/03/2021	9,03	26/03/2021	11,34
11/03/2021	12,93	27/03/2021	11,15
12/03/2021	15,41	28/03/2021	11,57
13/03/2021	14,00	29/03/2021	11,74
14/03/2021	12,69	30/03/2021	10,94
15/03/2021	12,48	31/03/2021	13,60
16/03/2021	12,13		

De acordo com a Tabela A.1 é possível calcular a média de valores sem escovagem e com escovagem (introduzida no dia 17 de março). Deste modo, a média dos resultados sem escovagem é de 12,76 N e com escovagem é de 11,81 N.

Para facilitar a interpretação, a Figura A.1 apresenta os resultados acima, sendo que a partir do dia 17 de março (linha cor de laranja) denota-se uma menor amplitude de variação de resultados de adesividade do material.

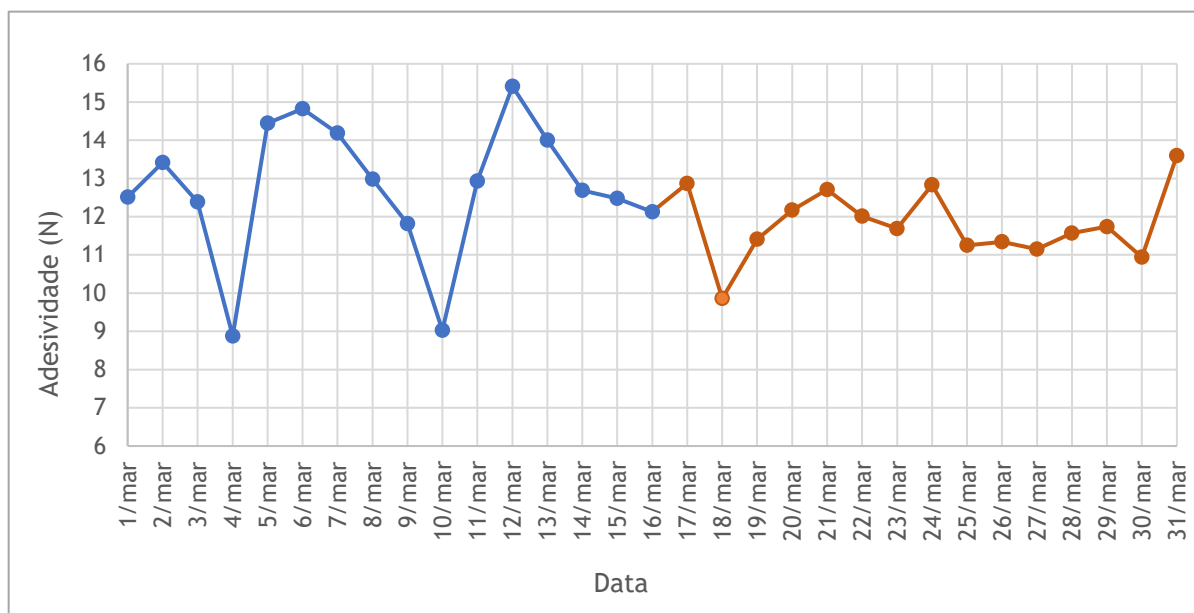


Figura A.1. Variação da adesividade do material A produzido na *capstrip* nº3, mês de março.

A Tabela A.2. e a Figura A.2. apresentam os resultados de adesividade durante o mês de abril. Sendo que, a partir do dia 21 de abril deu-se início à utilização da receita de Verão (linha verde).

Tabela A.2. Variação de adesividade no mês de abril, material A na CS3.

Data	Adesividade (N)	Data	Adesividade (N)
01/04/2021	9,13	18/04/2021	11,41
05/04/2021	11,27	19/04/2021	11,51
07/04/2021	15,47	20/04/2021	13,28
08/04/2021	9,15	21/04/2021	13,39
09/04/2021	10,38	22/04/2021	11,32
10/04/2021	13,02	25/04/2021	10,30
11/04/2021	12,87	26/04/2021	11,54
12/04/2021	13,51	27/04/2021	12,08
13/04/2021	14,08	28/04/2021	10,22
15/04/2021	11,13	29/04/2021	11,36
16/04/2021	10,46	30/04/2021	11,96
17/04/2021	10,80		

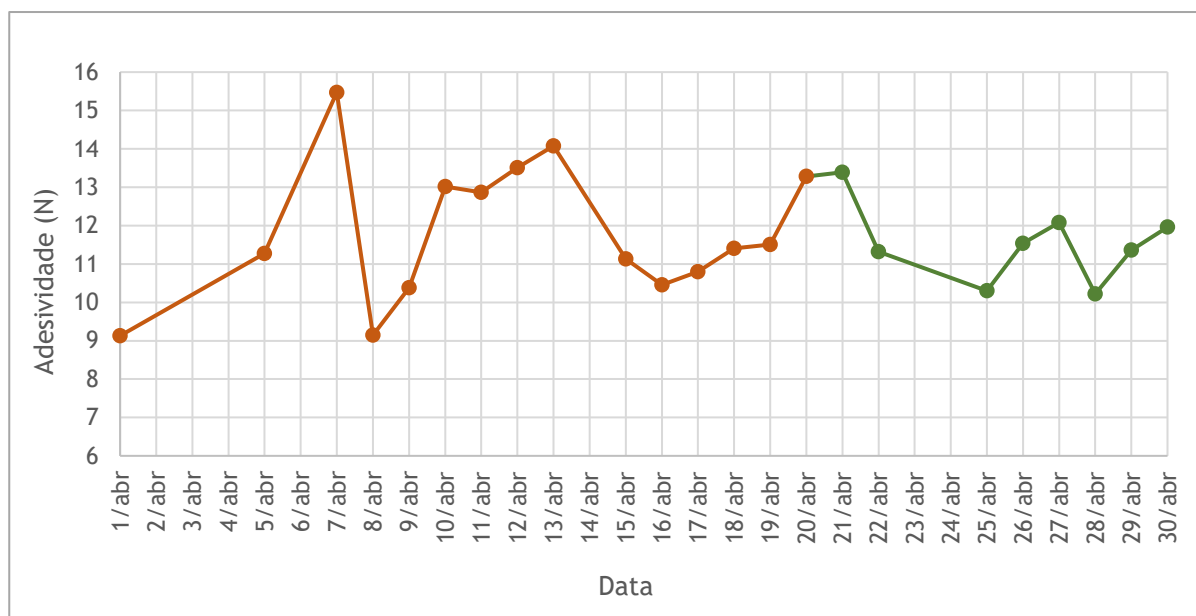


Figura A.2. Variação da adesividade do material A produzido na *capstrip* nº3, mês de abril.

A média de valores no mês de abril foi de 11,72 N.

Comparando este valor com o do mês de março já com a utilização das escovas, houve uma diminuição apenas de 0,09 N.

A Tabela A.3 e a Figura A.3 apresentam os resultados para o mês de maio.

Tabela A.3. Variação da adesividade no mês de maio, material A na CS3.

Data	Adesividade (N)	Data	Adesividade (N)
01/05/2021	12,41	18/05/2021	11,53
03/05/2021	11,83	19/05/2021	12,21
04/05/2021	8,64	20/05/2021	11,01
05/05/2021	12,21	21/05/2021	10,34
06/05/2021	14,68	22/05/2021	9,35
07/05/2021	8,00	23/05/2021	11,23
08/05/2021	10,5	24/05/2021	11,59
09/05/2021	11,21	25/05/2021	9,45
10/05/2021	9,55	26/05/2021	10,85
11/05/2021	11,36	27/05/2021	10,70
12/05/2021	9,37	28/05/2021	10,41
13/05/2021	10,31	29/05/2021	10,53
14/05/2021	10,74	30/05/2021	10,31
15/05/2021	9,03	31/05/2021	10,73
17/05/2021	9,88		

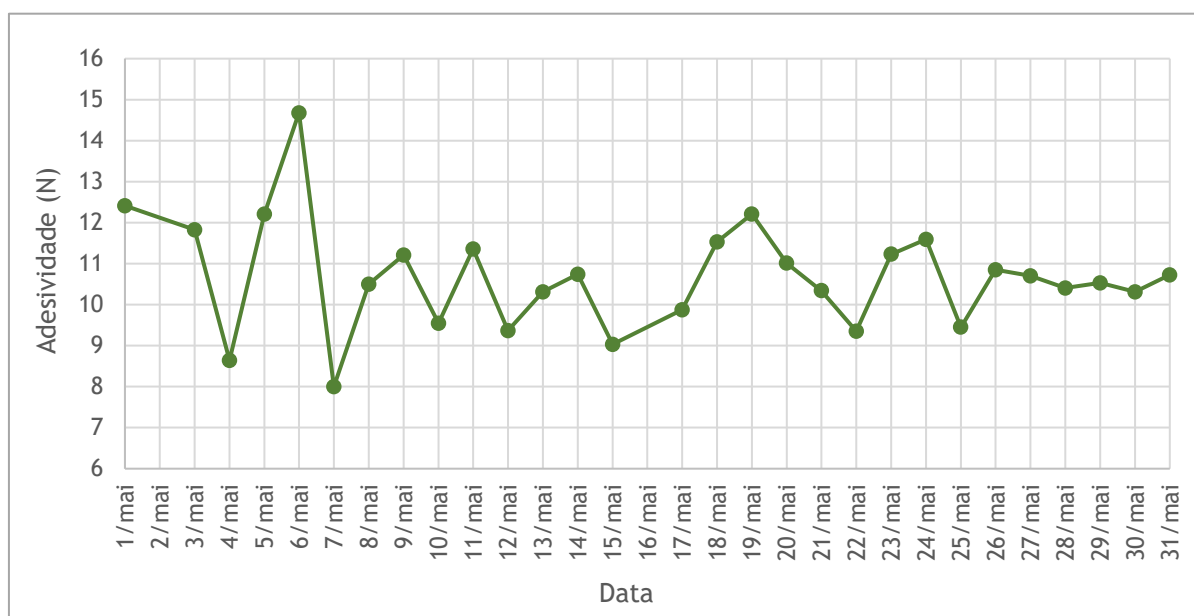


Figura A.3. Variação da adesividade do material A produzido na capstrip nº3, mês de maio.

A média de valores no mês de maio foi de 10,69 N. Desde março até maio, a média mensal diminuiu 1,61 N, sendo que nos últimos meses a receita a uso era correspondente à de verão.

#### Material B - *Capstrip* nº4

Relativamente ao material B produzido na *capstrip* nº4, a Tabela A.4 apresenta os resultados obtidos de adesividade no mês de março com início no dia 5.

Tabela A.4. Variação de adesividade no mês de março, material B CS4.

Data	Adesividade (N)	Data	Adesividade (N)
05/03/2021	14,25	19/03/2021	10,66
06/03/2021	12,84	20/03/2021	11,08
07/03/2021	13,84	21/03/2021	10,18
08/03/2021	12,27	22/03/2021	8,46
09/03/2021	15,19	23/03/2021	12,41
10/03/2021	10,54	24/03/2021	12,6
11/03/2021	14,47	25/03/2021	12,01
12/03/2021	12,39	26/03/2021	12,06
14/03/2021	12,12	27/03/2021	13,18
15/03/2021	12,92	28/03/2021	11,62
16/03/2021	13,09	29/03/2021	12,44
17/03/2021	11,54	30/03/2021	11,24
18/03/2021	8,51	31/03/2021	13,65

A Figura A.4 apresenta os valores de adesividade para o material B produzido na *capstrip* nº4.

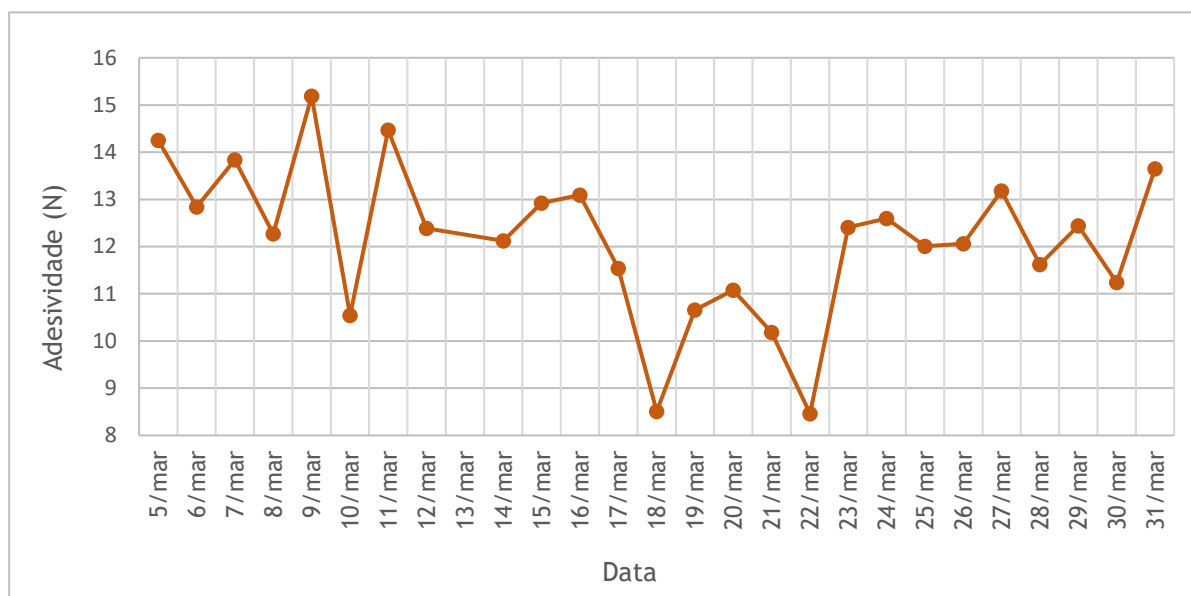


Figura A.4. Variação da adesividade do material B produzido na *capstrip* nº4, mês de março.

Na *capstrip* nº4, o sistema de escovagem esteve sempre operacional. Avaliando os resultados de adesividade, conclui-se que são bastante variáveis e que apesar da escovagem, a gama de valores é bastante oscilante. A média de valores é de 12,14 N.

A Tabela A.5. e a Figura A.5. apresentam os resultados de adesividade durante o mês de abril. Sendo que, a partir do dia 21 de abril deu-se início à utilização da receita de Verão (linha verde).

Tabela A.5. Variação de adesividade no mês de abril, material B CS4.

Data	Adesividade (N)	Data	Adesividade (N)
01/04/2021	12,68	17/04/2021	8,85
05/04/2021	11,55	19/04/2021	11,24
06/04/2021	12,11	20/04/2021	11,41
07/04/2021	12,2	21/04/2021	9,58
08/04/2021	9,97	22/04/2021	9,21
09/04/2021	7,94	23/04/2021	10,36
10/04/2021	10,9	24/04/2021	9,55
11/04/2021	11,67	25/04/2021	8,35
12/04/2021	12,12	26/04/2021	10,8
13/04/2021	10,91	27/04/2021	11,47
14/04/2021	12,28	28/04/2021	8,2
15/04/2021	10,26	29/04/2021	12,1
16/04/2021	11,63	30/04/2021	12,04

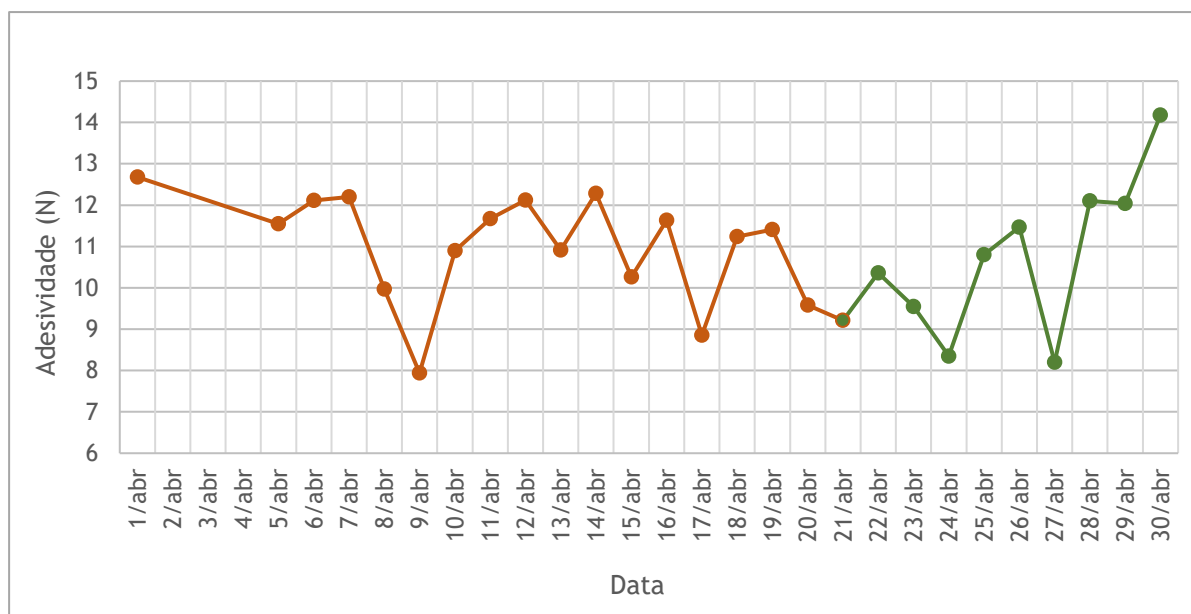


Figura A.5. Variação da adesividade do material B produzido na capstrip nº4, mês de abril.

A média de resultados da adesividade do material B no mês de abril foi de 10,87 N. O valor de desvio padrão foi igual a 1,49 N.

A Tabela A.6 apresenta os resultados para o mês de maio.

Tabela A.6. Variação da adesividade no mês de maio, material B CS4.

Data	Adesividade (N)	Data	Adesividade (N)
01/05/2021	9,80	18/05/2021	7,01
04/05/2021	10,13	19/05/2021	8,76
05/05/2021	11,23	20/05/2021	10,9
06/05/2021	9,99	21/05/2021	9,22
07/05/2021	10,36	22/05/2021	6,60
08/05/2021	11,29	23/05/2021	9,34
09/05/2021	10,89	24/05/2021	10,08
10/05/2021	10,71	25/05/2021	12,08
11/05/2021	9,21	26/05/2021	9,23
12/05/2021	12,15	27/05/2021	9,20
13/05/2021	10,53	28/05/2021	6,85
14/05/2021	9,72	29/05/2021	7,74
15/05/2021	7,72	30/05/2021	10,12
17/05/2021	7,19	31/05/2021	10,02

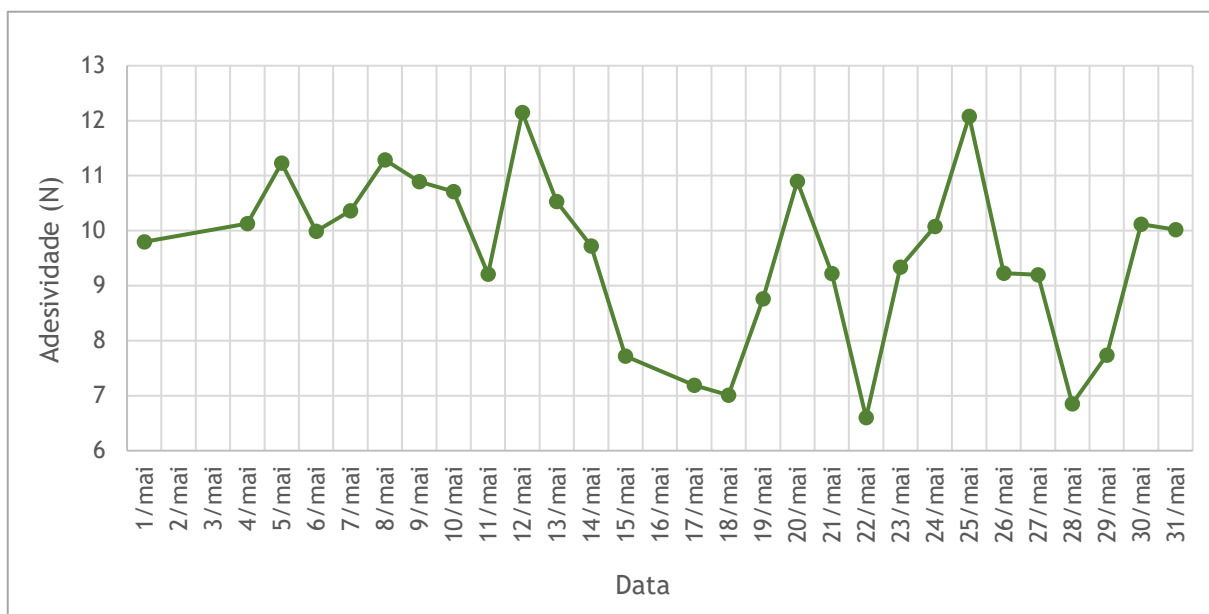


Figura A.6. Variação da adesividade do material B produzido na capstrip nº4, mês de maio.

A média de resultados da adesividade do material B no mês de maio foi de 9,57 N. O valor de desvio padrão foi de 1,50 N.

Assim, desde o mês de março até ao mês de maio o valor médio de adesividade diminuiu 2,56 N.



## Anexo B - Ficha técnica das matérias-primas

- CN2049: Esta borracha não sofre nenhum pré-tratamento relativo a viscosidade e a sua amplitude de resultados pode variar entre *77-97 mooney*.

Densidade: 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 20°C.

- CN2007: O intervalo de variação de valores de viscosidade é inferior e mais apertado (*58-74 mooney*) comparativamente com a borracha CN2049.

Densidade: 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 20°C.

- CR1001: Resina alifática (C5);
- CR3101: Plastificante;
- CR1103: Resina ligeiramente aromática (C9);
- CR1201: Resina fenólica;
- CR1202: Resina fenólica com elevado poder de adesividade;
- Cera antiozonante: mistura de cera n-parafina e isoparafina com 2% de polietileno.

Densidade: 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 20°C.

- Ácido esteárico: mistura predominantemente de ácidos gordos saturados.

Densidade: 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 20°C.

- Estearato de zinco.

Densidade: 1,07 g/cm<sup>3</sup> a 20°C.



**Anexo C - Valores de viscosidade e adesividade dos compostos**

No presente anexo apresentam-se os valores de viscosidade dos compostos e a adesividade dos mesmos depois de filtrados, na *strainer*.

Tabela C.1. Valores de viscosidade *mooney* e adesividade dos compostos.

<b>Composto</b>	<b>Viscosidade <i>Mooney</i></b>	<b>Adesividade (N)</b>
<b>M0</b>	61,16	11,13
<b>M1</b>	56,36	14,87
<b>M2</b>	56,90	9,67
<b>M3</b>	60,66	14,34
<b>M4</b>	57,79	12,62
<b>M5</b>	62,01	10,57
<b>M6</b>	65,18	16,99
<b>M7</b>	61,41	2,47
<b>M8</b>	61,97	5,23
<b>M9</b>	59,64	4,36
<b>M10</b>	62,47	3,57



## Anexo D - Estrutura dos materiais em estudo

- Para obtenção do material A

Material: *Nylon 6.6*

Peso/comprimento *standard* = 20,00 g/100m

Espessura = 0,53 mm

- Para obtenção do material B

Material: *Nylon 6.6*

Peso/comprimento *standard* = 29,80 g/100m

Espessura = 0,64 mm



## Anexo E - Leituras de adesividade dos materiais A e B

Neste anexo apresentam-se as leituras de adesividade dos compostos formados nos dois materiais em estudo e o respetivo valor médio. Sendo este, calculado sem se considerar o valor mais alto e mais baixo entre todas as leituras.

### E.1. Material A

- **Alteração na receita - tipos e quantidade de borracha**

A Tabela E.1 apresenta os valores das cinco leituras para cada um dos compostos para a situação em que se procedeu à alteração de borrachas, no material A.

Tabela E.1. Cinco leituras de adesividade e respetiva média para cada composto, de M0 a M4, material A.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>M0</b>	12,56	12,37	13,19	12,23	12,96	12,63	0,36
<b>M1</b>	12,24	12,68	10,05	17,73	13,34	12,75	2,52
<b>M2</b>	9,77	9,52	10,14	11,45	10,37	10,09	0,67
<b>M3</b>	11,37	10,42	11,49	12,43	12,54	11,76	0,78
<b>M4</b>	13,37	13,00	17,45	17,33	13,27	14,62	2,05
<b>Produção normal</b>	11,61	13,14	18,13	19,17	11,98	14,42	3,20

- **Alteração na receita - cera antiozonante e ativadores de vulcanização**

A Tabela E.2 apresenta os valores das cinco leituras para cada um dos compostos para a situação em que se procedeu à alteração da quantidade de cera antiozonante e de ativadores de vulcanização no material A. O valor de adesividade desse material com o composto em produção normal é igual a 9,38 N, correspondente à leitura efetuada no dia 9 de abril.

Tabela E.2. Cinco leituras de adesividade e respetiva média para cada composto, de M5 a M10, material A.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>M5</b>	12,90	10,89	11,35	12,65	11,71	11,90	0,76
<b>M6</b>	11,15	11,17	11,19	11,65	12,47	11,34	0,51
<b>M7</b>	11,38	11,49	11,72	11,04	11,14	11,34	0,24
<b>M8</b>	11,09	10,70	10,74	10,03	9,77	10,49	0,49
<b>M9</b>	10,79	10,82	11,18	10,68	9,83	10,76	0,45
<b>M10</b>	9,62	9,70	10,43	10,60	9,72	9,95	0,41

## E.2. Material B

Para o caso do material B apenas se utilizaram os compostos onde se alterou a quantidade e tipo de borracha. A Tabela E.3. apresenta esses valores e respetivo valor médio.

- Alteração na receita - borrachas

Tabela E.3. Cinco leituras de adesividade e respetiva média para cada composto de M0 a M4, material B.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>M0</b>	11,75	10,46	10,91	10,14	11,41	10,93	0,59
<b>M1</b>	8,85	13,60	13,05	12,62	13,12	12,93	1,73
<b>M2</b>	13,37	16,57	15,74	12,49	14,26	14,46	1,50
<b>M3</b>	13,60	13,19	11,34	12,21	12,63	12,59	0,79
<b>M4</b>	11,73	12,05	12,61	10,90	9,85	11,56	0,96
<b>Produção normal</b>	10,61	11,02	11,77	10,51	10,49	10,71	0,48

## Anexo F - Valores de adesividade dos materiais com variações processuais

No presente anexo apresentam-se os valores médios de adesividade dos diferentes materiais, obtidos nos testes em que se procederam a alterações processuais na *capstrip*: variação de pressão do *gear pump*, variação da temperatura de arrefecimento e variação da velocidade de rotação na extrusora.

### F.1. Variação de pressão

A Tabela F.1 apresenta os valores médios de adesividade para três posições diferentes (1<sup>a</sup>, 8<sup>a</sup> e 16<sup>a</sup>) do material B produzido na CS1, para três situações diferentes (baixa pressão, igual a 150 bar; pressão normal, igual a 180 bar; alta pressão, igual a 220 bar).

Tabela F.1. Valores de adesividade para as diferentes posições por pressão e respetiva média.

Pressão (bar)	Adesividade (N)				
	1 <sup>a</sup> posição	8 <sup>a</sup> posição	16 <sup>a</sup> posição	Média	Desvio padrão
150	14,24	15,72	10,77	13,58	2,07
180	13,75	11,83	7,81	11,13	2,40
220	14,39	12,77	13,20	13,45	0,69

### F.2. Temperatura de arrefecimento

Relativamente à temperatura de arrefecimento dos materiais, procedeu-se à medição da adesividade do material A e B produzidos na *capstrip* n<sup>o</sup>1 e do material A na *capstrip* n<sup>o</sup>3 em diferentes situações (baixa temperatura e alta temperatura).

#### ▪ Material A, CS1

A Tabela F.2 apresenta a média de leituras de adesividade do material A em três posições diferentes (1<sup>a</sup>, 8<sup>a</sup> e 16<sup>a</sup>) para cada uma das simulações de temperatura de processamento (1<sup>o</sup>BT, 2<sup>o</sup>BT, 1<sup>o</sup>AT, 2<sup>o</sup>AT).

**Tabela F.2.** Valores de adesividade em diferentes posições e para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material A, CS1.

	Adesividade (N)				
	1ª Posição	8ª Posição	16ª Posição	Média	Desvio padrão
1º - BT	13,06	11,72	9,36	11,38	1,53
2º - BT	11,31	13,16	9,47	11,31	1,51
1º - AT	10,01	11,05	10,76	10,61	0,44
2º - AT	10,04	8,78	10,12	9,65	0,61

- **Material A, CS3**

A Tabela F.3 e F.4. apresentam a média de leituras de adesividade do material A em três posições diferentes (1ª, 8ª e 16ª) para cada situação e a respetiva média, para as duas repetições.

- 1ª repetição

**Tabela F.3.** Valores de adesividade em diferentes posições, para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material A, CS, 1ª repetição.

	Adesividade (N)				
	1ª Posição	8ª Posição	16ª Posição	Média	Desvio padrão
1º - BT	12,88	11,70	13,05	12,54	0,60
2º - BT	14,69	16,01	13,08	14,59	1,20
1º - AT	8,00	9,38	7,56	8,31	0,78

- 2ª repetição

**Tabela F.4.** Valores de adesividade em diferentes posições, para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material A, CS, 2ª repetição.

	Adesividade (N)				
	1ª Posição	8ª Posição	16ª Posição	Média	Desvio padrão
1º - BT	9,05	10,41	11,66	10,37	1,07
2º - BT	7,83	7,80	6,01	7,21	0,85
1º - AT	6,44	7,95	7,84	7,41	0,69
2º - AT	8,96	8,92	9,20	9,03	0,12

▪ **Material B, CS1**

A Tabela F.5 apresenta a média de leituras de adesividade do material B, em três posições diferentes (1ª, 8ª e 16ª) para cada situação e a respetiva média.

**Tabela F.5.** Valores de adesividade em diferentes posições e para baixas e altas temperaturas de arrefecimento, material B, CS1.

	Adesividade (N)				
	1ª Posição	8ª Posição	16ª Posição	Média	Desvio padrão
1º - BT	11,23	9,44	10,08	10,25	0,74
2º - BT	11,42	9,75	9,54	10,24	0,84
1º - AT	12,26	10,96	12,49	11,90	0,67
2º - AT	12,33	10,67	9,17	10,72	1,29

### F.3. Velocidade do parafuso da extrusora

No presente anexo apresentam-se os valores médios de adesividade para o estudo do impacto da velocidade dos parafusos da extrusora. Primeiramente referente à adesividade do composto B00163 e de seguida para o material A produzido na *capstrip* 3.

#### ▪ Composto B00163

Tabela F.6. Valores médios de adesividade do composto B00163 para cada uma das situações de velocidade do parafuso da extrusora.

	Adesividade (N)			
	1ª amostra	2ª amostra	Média (N)	Desvio padrão
5 rpm	6,10	7,33	6,70	0,62
18 rpm	16,27	16,90	16,60	0,32
30 rpm	19,73	14,47	17,10	2,63

#### ✚ Material A, CS3

Tabela F. 7. Valores médios de adesividade do material A para cada uma das situações de velocidade do parafuso da extrusora.

	Adesividade (N)				
	1ª Posição	8ª Posição	16ª Posição	Média	Desvio padrão
5 rpm	6,96	7,07	5,73	6,60	0,61
18 rpm	8,52	8,66	6,26	7,80	1,10
30 rpm	9,86	9,95	9,57	9,80	0,16

## Anexo G - Valores de adesividade ao longo do tempo

### G.1. Composto B00163

No presente anexo apresentam-se os resultados médios de adesividade do composto B00163 filtrado na *strainer* com o passar do tempo. Este estudo foi realizado aquando do uso da receita de Inverno e de Verão.

- Receita de Inverno

Tabela G.1. Registo das leituras da adesividade ao longo do tempo, receita de Inverno.

$\Delta t$	Adesividade (N)			
	1ª Repetição	2ª Repetição	3ª Repetição	4ª Repetição
2h	6,41	3,07	6,02	15,07
8h	6,61	5,09	12,47	3,45
24h	6,70	1,07	10,65	4,95
48h	13,12	0,77	19,35	1,52
72h	4,38	0,60	14,03	16,44
8 dias	-	0,71	3,98	12,05
Desvio padrão	2,96	1,66	5,09	5,84

- Receita de Verão

Tabela G.2. Registo das leituras da adesividade ao longo do tempo, receita de Verão.

$\Delta t$	Adesividade (N)	
	1ª Repetição	2ª Repetição
2h	12,52	8,27
8h	15,69	7,18
24h	13,74	9,48
48h	13,16	1,13
72h	10,01	0,43
8 dias	9,68	0,36
Desvio padrão	2,09	3,90

### G.2. Materiais A e B

No presente anexo apresentam-se os resultados médios de adesividade dos materiais A e B produzidos em diferentes *capstrips*, com o passar do tempo. Este estudo foi realizado aquando do uso da receita de Inverno e de Verão.

- Receita de Inverno

Tabela G.3. Registo da média da adesividade ao longo do tempo do material A e B com receita de Inverno.

$\Delta t$	Adesividade (N)		
	Material B, CS4	Material A, CS1	Material A, CS3
2 h	10,48	10,31	10,19
8 h	11,71	10,25	10,84
24 h	8,79	8,43	10,54
48 h	7,76	8,56	7,45
72 h	12,58	10,84	8,03
8 dias	8,92	7,52	7,48
15 dias	9,37	6,97	10,17
Desvio padrão	1,60	1,39	1,40

▪ Receita de Verão

Tabela G.4. Registo da média da adesividade ao longo do tempo do material A e B com receita de Verão.

$\Delta t$	Adesividade (N)		
	Material B, CS4	Material A, CS1	Material A, CS3
2 h	10,19	5,96	9,22
8 h	9,92	7,34	12,84
24 h	9,25	8,38	8,58
48 h	9,43	8,36	9,37
72 h	11,97	7,32	9,23
8 dias	9,50	10,39	10,5
15 dias	7,65	8,19	5,29
Desvio padrão	1,19	2,09	1,26

Tal como mencionado no capítulo 4 da presente dissertação, procedeu-se à repetição do mesmo teste ao longo do tempo com maior frequência na medição da adesividade. A Tabela G.5 apresenta esses resultados.

Tabela G.5. Registo das médias da adesividade ao longo do tempo do material A e B com receita de Verão.

$\Delta t$	Adesividade (N)	
	Material B, CS4	Material A, CS3
2h	8,69	10,38
8h	13,98	8,26
3 dias	5,54	9,47
4 dias	7,39	7,62
5 dias	9,02	6,11
6 dias	8,21	9,08
7 dias	5,35	6,28
8 dias	8,18	8,59
15 dias	9,00	7,18
Desvio padrão	2,46	1,41

## Anexo H - Valores de adesividade da cinta têxtil em zonas diferentes de armazenamento

No presente anexo apresentam-se os valores médios de adesividade quando o material A produzido na CS3 é armazenado em diferentes locais. Avaliou-se a adesividade quando o material permaneceu dentro e fora da zona refrigerada durante 2 horas, 2 dias e 5 dias. A Tabela H.1 apresenta esses valores.

**Tabela H.1.** Resultados médios da adesividade para a 1<sup>a</sup>, 8<sup>a</sup> e 16<sup>a</sup> posição leitura inicial e final, 2 horas, 2 dias e 5 dias dentro e fora do parque refrigerado.

Situação	Posição	Adesividade (N)	
		Medição inicial	Medição Final
2 horas Fora parque refrigerado	1 <sup>a</sup>	7,65	7,47
	8 <sup>a</sup>	5,81	5,39
	16 <sup>a</sup>	6,55	6,63
2 horas Dentro parque refrigerado	1 <sup>a</sup>	6,56	6,74
	8 <sup>a</sup>	7,12	4,75
	16 <sup>a</sup>	6,06	7,42
2 dias Fora parque refrigerado	1 <sup>a</sup>	9,88	6,63
	8 <sup>a</sup>	10,98	6,31
	16 <sup>a</sup>	12,03	7,28
2 dias Dentro parque refrigerado	1 <sup>a</sup>	9,25	9,07
	8 <sup>a</sup>	8,84	7,93
	16 <sup>a</sup>	10,10	8,55
5 dias Fora parque refrigerado	1 <sup>a</sup>	9,77	5,20
	8 <sup>a</sup>	8,72	6,73
	16 <sup>a</sup>	8,07	4,57
5 dias Dentro parque refrigerado	1 <sup>a</sup>	8,75	7,87
	8 <sup>a</sup>	9,80	11,52
	16 <sup>a</sup>	8,67	7,54



## Anexo I - Valores de adesividade da parede do pneu

De seguida apresentam-se os valores médios de adesividade para os diferentes compostos de parede, ou seja, com os diferentes tipos de resina, ao longo do tempo. A Tabela I.1 apresenta esses resultados.

**Tabela I.1.** Resultados médios de adesividade para os diferentes compostos ao longo do tempo, leitura inicial, 1 dia, 3 dias, 6 dias e 10 dias após amostragem.

	Adesividade (N)					
	Inicial	1 dia	3 dias	6 dias	10 dias	Desvio padrão
<b>R0</b>	17,35	27,24	14,59	16,09	13,00	5,01
<b>R1</b>	16,70	18,50	12,85	14,69	13,01	2,18
<b>R2</b>	16,32	22,00	13,78	15,86	15,66	2,78
<b>R3</b>	18,38	28,46	18,39	16,95	13,13	5,08
<b>R4</b>	24,38	33,76	22,44	21,92	18,55	5,13
<b>R5</b>	18,41	21,04	16,39	16,32	16,21	1,87
<b>Produção Normal</b>	24,82	32,52	24,75	24,58	21,63	3,63

À semelhança da situação em que se alterou a receita do composto B00163, as tabelas seguintes apresentam as cinco leituras para cada todos os compostos, ao longo do tempo.

 **Inicial**

Tabela I.2. Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, leitura inicial.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>R0</b>	17,63	15,12	17,64	17,89	16,78	17,35	1,02
<b>R1</b>	17,87	16,50	17,08	16,52	16,11	16,70	0,61
<b>R2</b>	17,24	16,25	16,05	16,17	16,53	16,32	0,43
<b>R3</b>	18,79	19,34	17,21	19,15	17,02	18,38	0,99
<b>R4</b>	25,57	25,15	22,70	24,00	23,98	24,38	1,01
<b>R5</b>	17,89	18,74	19,13	18,60	17,19	18,41	0,69
<b>Produção normal</b>	22,63	19,92	25,62	27,37	26,21	24,82	2,71

 **1 dia**

Tabela I.3. Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 1 dia após amostragem.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>R0</b>	22,93	29,93	29,16	28,22	24,34	27,24	2,77
<b>R1</b>	17,04	15,29	18,40	20,60	20,07	18,50	1,95
<b>R2</b>	25,01	23,37	19,46	19,26	23,16	22,00	2,29
<b>R3</b>	29,49	25,87	28,86	27,91	28,53	28,43	1,24
<b>R4</b>	23,48	30,12	34,46	39,20	36,70	33,76	5,53
<b>R5</b>	26,97	21,29	18,89	16,51	22,95	21,04	3,57
<b>Produção normal</b>	23,51	30,57	34,14	34,41	32,86	32,52	3,99


 **3 dias**

Tabela I.4. Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 3 dias após amostragem.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>R0</b>	15,12	14,44	14,86	14,47	13,94	14,59	0,40
<b>R1</b>	12,94	13,81	14,11	11,81	11,71	12,85	0,99
<b>R2</b>	15,21	12,11	13,05	13,61	14,68	13,78	1,11
<b>R3</b>	18,49	18,56	18,75	18,13	16,42	18,31	0,85
<b>R4</b>	21,73	23,00	24,06	22,59	20,50	22,44	1,20
<b>R5</b>	16,63	16,63	16,29	15,96	16,24	16,39	0,25
<b>Produção normal</b>	24,47	24,36	23,20	28,25	25,41	24,75	1,71


 **6 dias**

Tabela I.5. Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 6 dias após amostragem.

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>R0</b>	17,05	17,10	16,03	15,15	14,05	16,09	1,16
<b>R1</b>	14,64	14,62	11,16	14,82	15,16	14,69	1,47
<b>R2</b>	14,86	16,62	15,96	16,09	15,53	15,86	0,59
<b>R3</b>	19,48	16,43	16,81	16,33	17,61	16,95	1,16
<b>R4</b>	20,91	23,55	23,81	20,51	21,30	21,92	1,38
<b>R5</b>	17,78	17,56	16,05	14,46	15,36	16,32	1,27
<b>Produção normal</b>	24,03	23,72	20,44	26,00	26,47	24,58	2,13

 **10 dias**

Tabela I.6. Registo de leituras de adesividade para todos os compostos e média, 10 dias após amostragem

	Adesividade (N)						
	1 <sup>a</sup> Leitura	2 <sup>a</sup> Leitura	3 <sup>a</sup> Leitura	4 <sup>a</sup> Leitura	5 <sup>a</sup> Leitura	Média	Desvio padrão
<b>R0</b>	11,18	10,52	17,81	13,68	14,14	13,00	2,58
<b>R1</b>	13,86	12,05	12,29	13,65	13,10	13,01	1,90
<b>R2</b>	13,86	16,57	14,20	17,37	16,22	15,66	1,37
<b>R3</b>	13,26	13,23	12,89	11,78	13,75	13,13	0,66
<b>R4</b>	13,77	19,18	21,01	18,24	18,22	18,55	1,29
<b>R5</b>	16,36	15,62	18,57	16,66	11,22	18,21	2,44
<b>Produção normal</b>	22,19	19,25	22,88	22,83	19,87	21,63	1,54

