



Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

INÊS ALONSO DA SILVA CAMPO GRANDE

Outubro de 2020



Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Outubro de 2020

AUTOR

Inês Alonso da Silva Campo Grande

ORIENTAÇÃO

Engenheiro Simão Dias – Continental Mabor

Dra. Paula Neto – ISEP

CO-ORIENTAÇÃO

Dra. Anabela Guedes – ISEP

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo opcional de Energia e Biorrefinaria.



AGRADECIMENTOS

O estágio curricular, correspondente à dissertação que entrego, põe término a uma das etapas mais importantes da minha existência, a vida académica. Todavia, nunca trilhei este caminho sozinha e a realização deste trabalho nunca seria possível sem o apoio de inúmeras pessoas e instituições. A todas elas agradeço.

Começo por agradecer à Continental Mabor por me dar a oportunidade de realizar este estágio, contribuindo para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Ao meu orientador Engenheiro Simão Dias, pelo acompanhamento, ensinamentos, tempo dedicado ao meu projeto e pela confiança depositada em mim. Ao DIP-M em especial à Mariana Carvalho, Ana Santos, Eduardo Vale e Eduardo Pires por todo o apoio, pela constante disponibilidade, pela partilha de conhecimentos e pela forma como tão bem me acolheram. Aos operadores fabris que sempre se dispuseram a ajudar na realização dos diferentes testes e recolha de amostras. À Maria Duro da direção de relações humanas por todo o acompanhamento ao longo do estágio. A todos, obrigada por darem sentido a um dos valores propostos pela continental: “Uns pelos outros”.

Agradeço ao ISEP, a casa que me acolheu durante os últimos cinco anos, e a todos os docentes que de alguma forma se cruzaram no meu caminho e me transmitiram os conhecimentos necessários para a realização deste trabalho e muito mais. Em particular à Dra. Paula Neto e à Dra. Anabela Guedes, enquanto minhas orientadoras académicas, obrigada por toda a disponibilidade, simpatia e apoio, não medindo esforços para que os objetivos fossem atingidos mesmo quando o tempo que dispunham era limitado.

Aos meus amigos principalmente o João, a Sara, o João, o Pedro e a Rita por comigo partilharem todas as inseguranças, pela capacidade de transformar momentos mais complicados em gargalhadas e por, ao longo destes anos, mostrarem ser o melhor desta vida académica.

O maior agradecimento é para a minha família por terem acreditado em mim todos os dias e me mostrarem sempre o lado bom quando tudo parece mais complicado. À minha mãe, pelo seu esforço e dedicação ao longo destes anos que, sem dúvida, tornou tudo isto possível e fizeram de mim a pessoa que sou hoje. Ao meu irmão, por ser o meu melhor amigo.

Esta dissertação surgiu no melhor momento da minha vida, mas com ela veio uma pandemia que tornou todo este processo mais complicado. No entanto, graças a todos vocês facilmente se ultrapassaram as maiores dificuldades, resultando dessa forma neste trabalho.

SUMÁRIO

A presente dissertação descreve o trabalho desenvolvido na Continental em parceria com o ISEP no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do curso de Mestrado em Engenharia Química. A dissertação apresentada teve como objetivo principal a identificação, no processo de mistura, de potenciais fontes de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha e a implementação de soluções que as permitam reduzir. Para o efeito estudou-se a influência de variáveis afetas a algumas matérias primas e ao processo. Relativamente às matérias primas estudou-se a tolerância de pesagem de enxofre e as propriedades viscoelásticas de resinas e borrachas; relativamente às variáveis afetas ao processo foram estudadas o tempo e temperatura do *plateau* de silanização e número de rpm e revoluções no *dry* e *wet mixing*.

Para cada uma das variáveis em estudo realizaram-se diferentes ensaios de acordo com o plano de experiências disponível. De seguida relacionaram-se as propriedades dos diferentes ensaios e avaliou-se individualmente a sua variação no intervalo de aceitação, que é considerado impactante quando é superior a 5%.

No estudo da influência de pesagem de enxofre usou-se um composto de tela têxtil e as propriedades onde se registou maior impacto foram as físicas e reométricas. Para avaliar a influência das propriedades viscoelásticas das resinas produziu-se o composto de piso de base e o composto de piso de sílica I dado que apresenta resinas de diferentes origens na sua produção, neste caso as propriedades mais impactantes foram as físicas, RPA e a adesividade. Para as propriedades viscoelásticas da borracha avaliou-se o comportamento do composto de camada estanque e o composto de piso de sílica II. Neste caso o impacto foi sentido em propriedades de todos os grupos: físicas, reológicas e RPA.

Relativamente ao processo foram analisadas as condições da reação de silanização e para isso usou-se o composto de piso de inverno onde todas as propriedades se mostraram impactantes. Por fim estudou-se o número de rpm e revoluções no *dry* e *wet mixing*. Para este estudo avaliou-se o comportamento do composto de parede para o qual na etapa de *dry mixing* todas as propriedades, à exceção da densidade, apresentaram um impacto considerável com ênfase nas propriedades físicas e de RPA. Na etapa de *wet mixing* as propriedades mais impactantes foram as físicas e de RPA.

Palavras-chave: indústria de pneus, propriedades viscoelásticas, processo de mistura, reação silanização.

ABSTRACT

The present dissertation describes the work developed in Continental, in partnership with ISEP, for the discipline of Dissertação/Estágio encapsuled in its Master's Degree in Chemical Engineering. It has as its main goal the identification, during the mixing process, of potential sources of variations of the viscoelastic properties of rubber compounds, and the implementation of solutions that can reduce them. For this goal, the influence of variables regarding the raw materials used and the process itself were studied. Regarding the raw materials, the sulfur weight tolerance and the viscoelastic properties of rubbers were studied, while for the process variables the focus was on the time, plateau silanization temperature and the number of r.p.m. and revolutions in the dry and wet mixing.

For each studied variable, several different trials were conducted according to the available experiences plan. Afterwards, relationships between the properties of the different trials were created and its variations in the acceptance interval evaluated, as it is considered impactful when is over 5%.

While studying the sulfur weight tolerance a compound made of textile screen was used and the most impactful properties were the physic and rheometric ones. In order to evaluate the influence of the viscoelastic properties of the resins a base tread compound was produced, along with a silica I tread compound, as they have different resins in its composition, and in this case the most impactful properties were the physic, RPA and cohesiveness. For the study of the viscoelastic properties of the rubbers, the behaviors of the watertight layer composite and the silica II base tread were evaluated, with the findings being the opposite in each category: physic, rheologic and RPA.

As for the process itself the silanization rection conditions were analyzed, using the winter base tread, where all properties were deemed impactful. Lastly, the number of r.p.m. and revolutions in the dry and wet mixing processes were studied. For this study the behavior of the wall compound was evaluated. During the dry mixing stage, all of its properties except for its density showed a considerable impact, more so in its physic and RPA properties. As for the wet mixing stage, the most impactful properties were the physic and RPA ones.

Key-words: tire industry, viscoelastic properties, mixing process, silanization reaction.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Enquadramento da dissertação.....	1
1.2. A empresa Continental Mabor	1
1.3. Organização da dissertação.....	4
Capítulo 2. Matérias primas e processo de fabrico de pneus.....	5
2.1. Materiais	6
2.1.1. Polímeros de borracha	6
2.1.2. Materiais de enchimento	10
2.1.3. Agentes de vulcanização	15
2.1.4. Materiais antienvelhecimento	17
2.1.5. Auxiliares de processamento	17
2.1.6. Materiais de reforço	20
2.2. Componentes de um pneu.....	21
2.3. Processo de fabrico.....	23
Capítulo 3. Processo de mistura e propriedades da borracha	27
3.1. Processo de mistura	27
3.2. Propriedades dos compostos de borracha	34
3.2.1. Propriedades reológicas	34
3.2.2. Propriedades físicas	39
3.3. Variáveis que afetam o processo de mistura	41
3.3.1. Variáveis afetas a matérias primas	42
3.3.2. Variáveis afetas ao processo	44
Capítulo 4. Otimização do processo de mistura.....	45
4.1. Influência das tolerâncias de pesagem de enxofre	46

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

4.2.	Influência das propriedades viscoelásticas de resinas e borrachas sintéticas	49
4.2.1.	Resinas	50
4.2.2.	Borrachas sintéticas	61
4.3.	Influência do tempo e temperatura na reação de silanização.....	68
4.4.	Influência do número de rpm e de revoluções no <i>dry</i> e <i>wet mixing</i>	78
4.4.1.	<i>Dry mixing</i>	81
4.4.2.	<i>Wet mixing</i>	86
Capítulo 5.	Conclusões e propostas de trabalho futuro	91
	Referências bibliograficas.....	97
	Anexos	101
Anexo A.	Propriedades do composto de tela têxtil.....	103
Anexo B.	Propriedades do composto de piso de base.....	105
Anexo C.	Especificações das matérias primas	109
Anexo D.	Propriedades do composto de piso de sílica I.....	117
Anexo E.	Propriedades do composto de camada estanque	119
Anexo F.	Propriedades do composto de piso de sílica II.....	121
Anexo G.	Propriedades do composto de piso de inverno.....	125
Anexo H.	Propriedades do composto de parede	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Grupo Continental no mundo.	2
Figura 1.2 – Grupo Continental em Portugal.	3
Figura 2.1 – Materiais utilizados num pneu.	6
Figura 2.2 – Principais tipos de polímeros usados na indústria dos pneus.	6
Figura 2.3 – Estrutura polimérica SBR.	8
Figura 2.4 – Principais materiais de enchimento usados na indústria dos pneus.	11
Figura 2.5 – Negro de fumo.	12
Figura 2.6 – Ligações entre o negro de carbono e agregados de cadeias de polímero. [9]	13
Figura 2.7 – Sílica.	13
Figura 2.8 – Reação de silanização. [10]	14
Figura 2.9 – Óxido de zinco.	15
Figura 2.10 – Reação de vulcanização com enxofre.	16
Figura 2.11 – Componentes de um pneu. [11]	21
Figura 2.12 – Etapas do processo produtivo do pneu.	23
Figura 3.1 – Efeito das ações dispersivas e distributivas numa matriz.	28
Figura 3.2 – Misturador. [14]	28
Figura 3.3 – Tipos de rotores. Tangencial à esquerda e intermeshing à direita. [15]	29
Figura 3.4 – Misturação OSM.	31
Figura 3.5 – Típico registo das variáveis do processo de misturação.	32
Figura 3.6 – Linha de mistura.	33
Figura 3.7 – Cavidade do viscosímetro de <i>mooney</i> . [17]	35
Figura 3.8 – Curva típica de um fluido viscoelástico num viscosímetro de <i>mooney</i> . [16]	35
Figura 3.9 – Módulo de RPA em função da deformação aplicada à amostra.	37
Figura 3.10 – Curva típica de uma análise reométrica. [19]	38

Figura 3.11 – Curva tensão em função da deformação elástica e viscoelástica. [23]	41
Figura 3.12 – Equipamento para determinação do ponto de amolecimento.....	43
Figura 4.1 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados, no composto de tela têxtil no estudo da influência das tolerâncias de pesagem de enxofre.	48
Figura 4.2 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de piso de base, no estudo da influência do ponto de amolecimento de R1.	52
Figura 4.3 – Monómero de repetição da cadeia de R1.	53
Figura 4.4 – Influência do ponto de amolecimento de R1 no G' 1% do composto de piso de base – valores médios por ensaio.	53
Figura 4.5 – Extrusora. [24].....	55
Figura 4.6 – Descrição do medidor de adesividade da Continental Mabor. [25]	56
Figura 4.7 – Comportamento da adesividade do composto de piso de base ao longo do tempo.	57
Figura 4.8 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de piso de sílica I, no estudo da influência do ponto de amolecimento de R2.	59
Figura 4.9 – Monómero de repetição da cadeia de R2. [26].....	60
Figura 4.10 – Influência do ponto de amolecimento de R2 no G' 1% do composto de piso de sílica I – valores médios por ensaio.....	60
Figura 4.11 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de camada estanque, no estudo da influência da viscosidade de B1.	63
Figura 4.12 – Monómero de repetição da cadeia de B1. [27].....	64
Figura 4.13 – Influência da viscosidade de B2 na viscosidade de <i>mooney</i> do <i>master</i> do composto de piso de sílica II – valores médios por ensaio.....	65

Figura 4.14 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de sílica II, no estudo da influência da viscosidade de B2. ...67

Figura 4.15 – Monómero de repetição da cadeia de B2.67

Figura 4.16 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de piso de inverno, no estudo da influência do tempo e temperatura na reação de silanização – agrupados por tempo.72

Figura 4.17 – Influência das condições do *plateau* no t_{90} do composto de piso de inverno final – valores médios por ensaio.73

Figura 4.18 – Influência das condições do *plateau* no $\tan \delta$ 10% do composto de piso de inverno final – valores médios por ensaio.74

Figura 4.19 – Influência das condições do *plateau* no *rebound* do composto de piso de inverno final – valores médios por ensaio.75

Figura 4.20 – Curvas do processo de mistura no tanque superior do OSM para o composto de parede.79

Figura 4.21 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de parede, no estudo da influência do número de revoluções no *dry mixing*.83

Figura 4.22 – Influência do número de revoluções no *dry mixing* no alongamento do composto de parede – valores médios por ensaio.84

Figura 4.23 – Influência do número de revoluções no *dry mixing* no G' 100% do composto de parede – valores médios por ensaio.85

Figura 4.24 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de parede, no estudo da influência do número de revoluções no *wet mixing*.88

Figura 4.25 – Influência do número de revoluções no *wet mixing* no G' 100% do composto de parede – valores médios por ensaio.88

Figura 4.26 – Influência do número de revoluções no *wet mixing* no *rebound* do composto de parede – valores médios por ensaio.89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação entre as propriedades das diferentes borrachas. [4] [6].....	10
Tabela 2.2 – Tipos, funções e exemplos de agentes de vulcanização. [4].....	16
Tabela 3.1 – Características dos dois tipos de rotores. [15] Legenda: + mais eficiente; –menos eficiente.....	30
Tabela 4.1 – Ensaio realizados para o estudo da influência do enxofre no composto de tela têxtil.....	46
Tabela 4.2 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de tela têxtil.	47
Tabela 4.3 – Ensaio realizados no estudo da influência do ponto de amolecimento de R1 no composto de piso de base.....	51
Tabela 4.4 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de piso de base.....	51
Tabela 4.5 – Ensaio realizados no estudo da influência do ponto de amolecimento de R2 no composto de piso de sílica I.....	57
Tabela 4.6 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de piso de sílica I.	58
Tabela 4.7 – Ensaio realizados no estudo da influência da viscosidade de <i>mooney</i> de B1 no composto de camada estanque.	61
Tabela 4.8 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de camada estanque.....	62
Tabela 4.9 – Ensaio realizados no estudo da influência da viscosidade de <i>mooney</i> de B2 no composto de piso de sílica II.....	64
Tabela 4.10 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de sílica II.	66
Tabela 4.11 – Ensaio realizados no estudo da influência do <i>plateau</i> no composto de piso de inverno – agrupados por tempo.....	69

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 4.12 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio com maior e menor valor para as propriedades do composto de piso de inverno.71

Tabela 4.13 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na reação de silanização e respetiva variável com maior impacto para o composto de piso de inverno.76

Tabela 4.14 – Ensaio realizados no estudo da influência do número de rpm e revoluções na etapa de *dry mixing* no composto de parede.81

Tabela 4.15 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio com maior e menor valor para as propriedades do composto de parede.82

Tabela 4.16 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na etapa de *dry mixing* para o composto de parede.85

Tabela 4.17 – Ensaio realizados no estudo da influência do número de rpm e revoluções na etapa de *wet mixing* no composto de parede.86

Tabela 4.18 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio W1 e o ensaio de referência para as propriedades do composto de parede.87

Tabela 4.19 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na etapa de *wet mixing* para o composto de parede.90

NOMENCLATURA

Lista de símbolos e abreviaturas

Along.	Alongamento	%
G'	Módulo elástico	kPa
G''	Módulo viscoso	kPa
Mu	Unidades de viscosidade de <i>mooney</i>	
t máx	Torque máximo	dNm
t min	Torque mínimo	dNm
t 10	Tempo em que o torque se encontra a 10% do máximo	min
t 40	Tempo em que o torque se encontra a 40% do máximo	min
t 90	Tempo em que o torque se encontra a 90% do máximo	min
tan δ	Razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico	
Visc.	Viscosidade	Mu
η	Viscosidade intrínseca	

Lista de siglas

BR	Borracha de Polibutadieno
CoA	<i>Certificate of Analysis</i> (Certificado de Análise)
DIP-M	Direção de Industrialização do Produto - Materiais
IIR	Borracha de Isobutileno e Isopreno

IR	Borracha de Isopreno
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
ML	Rotor grande utilizado para avaliar a viscosidade de <i>mooney</i>
MMS	<i>Mixing Management System</i>
MS	Rotor pequeno utilizado para avaliar a viscosidade de <i>mooney</i>
NR	Borracha Natural
OMS	<i>One Step Mixer</i>
PID	Proporcional Integral Derivativo
RPA	<i>Rubber Process Analyzer</i> (Analisador de Processamento de Borracha)
RPM	Rotações por minuto
SBR	Borracha de Estireno e Butadieno

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação teve por base um estágio curricular realizado na empresa Continental Mabor, mais concretamente no Departamento de Industrialização e Produto na área de materiais - DIP-M, na fábrica de Lousado.

O projeto teve como tema “Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha” e o objetivo principal passou por identificar, no processo de mistura, potenciais fontes de alterações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha e testar soluções que permitam reduzir essas variações.

1.2. A EMPRESA CONTINENTAL MABOR

A Continental foi fundada em 1871 em Hanover, na Alemanha. Inicialmente o foco da sua produção passava por produtos suaves de borracha e pneus maciços para carruagens e bicicletas, desde aí que o principal objetivo do grupo é trazer segurança às estradas sem comprometer o conforto e o prazer de conduzir. [1]

Em 1898, resultante do tamanho êxito inicial, produziram-se os primeiros pneus lisos para automóvel. Em 1904 a Continental desenvolveu e produziu os primeiros pneus para automóveis com desenho de piso e em 1905 deu início à produção de pneus antiderrapantes. A Continental esteve presente ainda na primeira travessia aérea do canal da Mancha, em 1909, sendo as asas do avião revestidas com material produzido pelo grupo. Em 1955 foi pioneira no desenvolvimento de molas para camiões e autocarros. Em 1997 apresentou a tecnologia-chave para sistemas ecológicos de arranque do motor e geradores convencionais de híbridos. [1]

Hoje, a Continental está entre os 5 maiores fornecedores mundiais da indústria automóvel, encontra-se em 430 localizações num total de mais de 55 países como mostra a Figura 1.1. Em 2018 registou um volume de negócios de 44,4 mil milhões de euros e emprega cerca de 245 mil pessoas por todo o mundo. [2] Contribui para uma maior segurança na condução e na proteção ambiental global enquanto fornecedor de sistemas de travagem,

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

sistemas e componentes para acionamentos e chassis, instrumentação, soluções de infotainment, eletrónica de veículos, pneus e elastómeros. [1]



Figura 1.1 – Grupo Continental no mundo.

O grupo Continental está dividido em “Sistemas automotivos” e “Componentes de borracha”, e consiste em cinco unidades de negócio:

- Chassis & segurança, onde se concentra em tecnologias modernas para a segurança ativa e passiva e de dinâmica do veículo.
- Transmissão, representa soluções de sistemas inovadores e eficientes para a transmissão do presente e do futuro, para os veículos de todas as categorias.
- Interior, combina todas as atividades relacionadas com a apresentação e gestão de informações do veículo.
- Pneus, onde oferece os pneus certos para cada aplicação, desde veículos de passageiros, camiões, autocarros, motos e bicicletas. Os pneus da Continental apresentam uma excelente transmissão de forças, um comportamento extremamente confiável em todas as condições meteorológicas e uma elevada eficácia.
- ContiTech, desenvolve e produz peças funcionais, componentes e sistemas para a indústria automóvel e para outras indústrias chave. [1]

A Continental Mabor surge em finais de 1989 e resulta da junção entre a Mabor - Manufatura Nacional de Borracha, S.A. e a Continental AG. de Hannover. A fábrica de

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

pneus de Lousado é a maior empresa do grupo Continental em Portugal e atualmente tem duas unidades de produção: pneus ligeiros e pneus agrícolas.

Desde que o grupo Continental se instalou em Portugal em 1990, já investiu 820 milhões de euros na unidade de Lousado, resultado de sucessivas ampliações o que resultou num aumento da produção. A título de exemplo: em 1990 a produção média era de 5000 pneus/dia, em 1996 a produção aumentou para 21000 pneus/dia, em apenas 6 anos a produção quadruplicou.

Em Portugal o grupo Continental engloba a Continental Mabor, Continental Pneus, Continental Indústria Têxtil do Ave, Continental Lemmerz, Continental Teves e a recente Continental Advanced Antenna tal como se pode verificar na Figura 1.2. [2]



Figura 1.2 – Grupo Continental em Portugal.

A Continental Mabor produz um portfólio de produtos que têm vindo a deslocar-se para gamas de elevada performance, veículos de elevada cilindrada e clientes cada vez mais exigentes e com expectativas elevadas no que conta ao desempenho dos pneus e à sua estabilidade.

As propriedades viscoelásticas dos compostos usados no fabrico do piso do pneu têm uma contribuição elevada na precisão de resposta do pneu durante a condução, por exemplo, um material mais duro e elástico responderá mais rapidamente às solicitações do condutor. De forma a elevar a perceção da qualidade dos produtos da empresa, pretende-se reduzir a gama de variações das propriedades viscoelásticas de compostos de borracha de forma a aumentar a estabilidade de desempenho dos pneus.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação divide-se em cinco capítulos.

Neste capítulo é feita uma descrição da empresa, o segundo capítulo aborda alguns fundamentos teóricos sobre o processo de fabrico de pneus, necessários para entender o trabalho desenvolvido ao longo deste estágio.

O terceiro capítulo descreve o processo de mistura em particular, uma vez que o presente trabalho foi desenvolvido neste setor do processo de fabrico. Neste capítulo apresentam-se as principais variáveis que afetam o processo de mistura, assim como, as principais propriedades dos compostos de borracha e os respetivos ensaios de avaliação. O estudo das propriedades dos compostos de borracha é relevante, uma vez que é objetivo desta dissertação a sua estabilização.

No quarto capítulo, através da apresentação da metodologia utilizada para a realização dos diferentes ensaios e da discussão dos principais resultados, faz-se uma otimização do processo de mistura.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e propostas de trabalho futuro.

CAPÍTULO 2. MATÉRIAS PRIMAS E PROCESSO DE FABRICO DE PNEUS

O pneu é algo sem o qual o ser humano não vive nos dias de hoje uma vez que seria impensável andar de carro, moto, bicicleta, autocarro ou avião sem a segurança e estabilidade que os pneus conferem aos diferentes meios de transporte.

O pneu tem quatro funções básicas:

1. Manter o volume de ar comprimido que suporte a carga do veículo;
2. Transmitir forças longitudinais (por exemplo tração, travagem e aceleração) do veículo à superfície da estrada;
3. Transmitir forças laterais. Proporcionando estabilidade direcional quando se muda ou mantém a direção em estrada;
4. Complementar a suspensão do veículo (absorver irregularidades da estrada).

São diversas as áreas que exigem diferentes requisitos aos pneus, tais como: a economia, o conforto na condução, a segurança na travagem, entre outras.

Economicamente pretende-se que os pneus sejam bastante resistentes ao desgaste e ao rolamento, apresentando um elevado tempo de vida útil e uma boa relação preço/qualidade.

Para que os pneus confirmem o máximo de conforto na condução estes devem ser capazes de absorver os impactos da estrada e diminuir o ruído no interior do carro. A segurança na travagem começa pelo condutor que deve assegurar a distância necessária, no entanto os pneus devem apresentar algumas características essenciais como a tração, a durabilidade, a robustez, a estabilidade direcional e a resistência ao envelhecimento. Entre todas as características enunciadas em cima também são várias aquelas que ainda não foram faladas e que são essenciais como a capacidade de travagem a seco, de travagem em piso molhado, de travagem no gelo, a tração na neve, o desgaste do piso, entre outros.

Um pneu de um automóvel de passageiros conta com cerca de 10 componentes, e conseqüentemente, um número ainda maior de matérias primas. Para a sua produção destacam-se cinco etapas: mistura, preparação, construção, vulcanização e inspeção final.

No presente capítulo serão abordados as diferentes matérias primas e constituintes do pneu, assim como o processo de produção.

2.1. MATERIAIS

Na constituição de um pneu estão presentes diversos materiais. Aqueles que se apresentam em maior quantidade são os polímeros de borracha. Na Figura 2.1 apresentam-se os materiais utilizados num pneu e a respetiva percentagem.

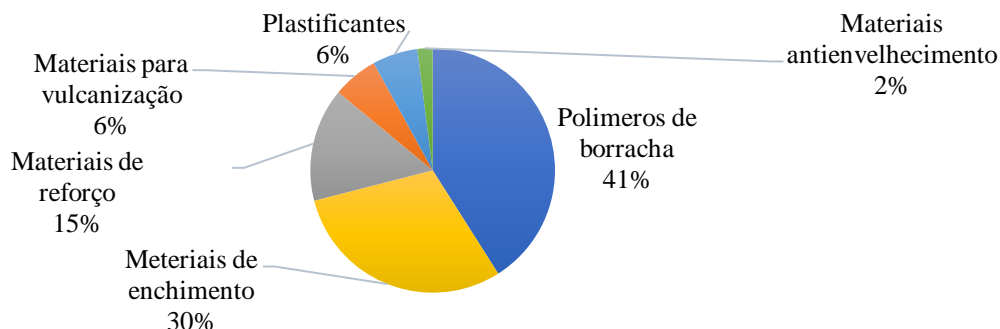


Figura 2.1 – Materiais utilizados num pneu.

2.1.1. Polímeros de borracha

Pode ser utilizada borracha natural ou borracha sintética, normalmente é selecionada uma mistura de polímeros naturais e sintéticos em quantidades definidas para melhorar a performance do pneu. Na Figura 2.2 apresentam-se os diferentes tipos de polímeros usados na indústria dos pneus.

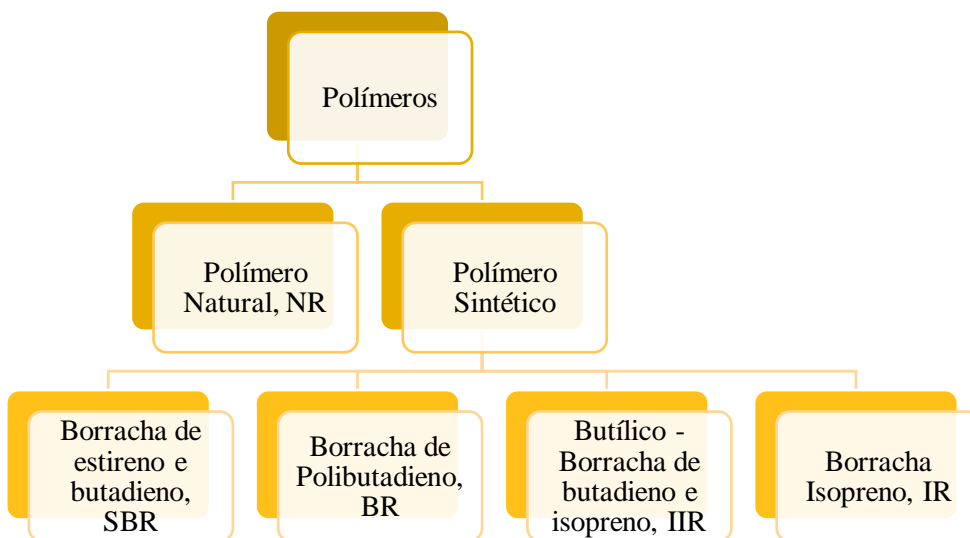


Figura 2.2 – Principais tipos de polímeros usados na indústria dos pneus.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Os compostos de borracha num pneu conferem-lhe propriedades viscoelásticas e fornecem-lhe estanquicidade. As propriedades viscoelásticas facilitam o amortecimento (absorção de energia) que reduz o efeito de vibrações na estrada, previne a fratura da borracha e alivia as forças de desgaste. Contribuem ainda para a elasticidade do pneu (devolução de energia) que assegura a transmissão da força do motor e de forças da direção melhorando a eficiência de consumo de combustível. As características dos polímeros de borracha apresentam grande importância na seleção do material, este deve apresentar elevado peso molecular, boa capacidade de vulcanizar e de ser misturado com outros materiais.

Borracha Natural, NR e Borracha Sintética de Isopreno, IR

O polímero natural é proveniente da seiva da árvore *Hevea Brasiliensis*, também conhecida por árvore da borracha. Esta árvore foi descoberta em 1875 no Brasil e a partir dessa data a sua plantação cresceu massivamente nas colónias inglesas na Ásia. Todavia, a borracha natural possui algumas propriedades que dificultam a sua utilização. Por exemplo, a temperaturas inferiores à temperatura ambiente, a borracha é dura e frágil, enquanto que a temperaturas superiores, nomeadamente à temperatura ambiente, fica mole e pegajosa. As características desta borracha podem ainda depender de região para região e da tecnologia de coagulação, secagem e tratamento usada. [3]

O aumento do consumo de borracha levou em 1960 ao início da produção da borracha de isopreno sintético que é produzido artificialmente e é a replicação direta da borracha natural.

A borracha sintética é produzida através do monómero de isopropeno na presença de um solvente e de um catalisador. Os tipos de catalisadores utilizados podem levar a diferentes tipos de borrachas sintéticas de isopreno. [4]

O monómero da borracha seja ela natural ou sintética é o isopreno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$), logo a estrutura polimérica será $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$. [4]

Borracha de Estireno e Butadieno, SBR

A borracha de estireno e butadieno, cuja estrutura química se encontra representada na Figura 2.3, é de origem sintética.

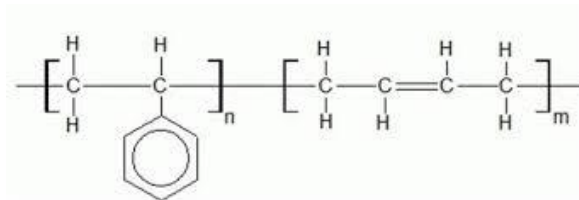


Figura 2.3 – Estrutura polimérica SBR.

O butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e o estireno ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) são os monómeros utilizados para a produção de SBR. A concentração de estireno por norma é cerca de 23,5%, aumentando este teor o SBR assume características mais próximas de um termoplástico.

A maior parte do SBR, 85 a 90%, é polimerizado por emulsão, sendo os restantes 10 a 15% polimerizados em solução. Os diferentes processos geram diferentes tipos de polímeros com uma quantidade e sequência de estireno e butadieno específicos. [4]

A borracha de estireno e butadieno vulcanizada, em relação à borracha natural, apresenta uma melhor resistência à abrasão, assim como uma melhor resistência a altas temperaturas e ao envelhecimento. A SBR quando sujeita a baixas temperaturas apresenta menor flexibilidade e elasticidade e a temperaturas elevadas o vulcanizado de SBR endurece e não amolece como a borracha natural, NR. [5]

Borracha de Polibutadieno, BR

A borracha de polibutadieno ou simplesmente borracha de butadieno é de origem sintética. O butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) é o monómero utilizado para a produção de BR que terá como estrutura polimérica $(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$. [4]

O polibutadieno é um homopolímero de butadieno produzido por polimerização por solução, a mais vulgar, contudo também pode ser polimerizado por emulsão. A escolha do agente catalítico condiciona o tipo de polibutadieno obtido. [5]

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Para facilitar o processamento, muitas vezes a borracha de polibutadieno é usada em misturas com NR ou SBR. As vantagens do uso de misturas ocorrem quer no processo de fabrico, quer na melhoria das propriedades dos vulcanizados. [5]

Vantagens no processo de fabrico: [5]

- Maior velocidade de extrusão;
- Maior estabilidade dimensional;
- Maior fluxo durante a moldagem;
- Maior resistência à reversão das ligações;
- Maior possibilidade de aumentar a quantidade de negro de carbono e óleo.

Melhoria das propriedades dos vulcanizados: [5]

- Maior resistência à abrasão;
- Melhores propriedades elásticas;
- Maior resistência à fadiga por flexão;
- Maior flexibilidade a baixas temperaturas;
- Maior resistência ao envelhecimento.

Borracha de Isobutileno e Isopreno, IIR

A borracha de isobutileno e isopreno ou butílica é de origem sintética. O Isobutileno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) e o Isopreno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$), ainda que em menores quantidades que o Isobutileno, são os monómeros que constituem o IIR. A borracha butílica é produzida por polimerização em solução de Isobutileno com uma pequena percentagem de Isopreno catalisada por AlCl_3 . [4]

As IIR distinguem-se do ponto de vista químico pela viscosidade, estabilização e conteúdo de isopreno que varia de 0,6 a 3%. Um conteúdo elevado de isopreno aumenta a velocidade de vulcanização, mas diminui a resistência ao ozono e ao envelhecimento. O baixo grau de insaturação apresentado pela IIR em comparação com NR, SBR, BR aumenta a resistência desta ao oxigénio, ao ozono e ao calor. [5]

Na Tabela 2.1 apresenta-se a comparação de diferentes propriedades para as borrachas referidas anteriormente.

Tabela 2.1 – Comparação entre as propriedades das diferentes borrachas. [4] [6]

Propriedade	IR	SBR	BR	IIR
Resistência à abrasão	Alta	Alta	Alta	Média
Resistência química	Média / Baixa	Média / Baixa	Média	Média/Alta
Compressão a 100°C	Média	Média	Média	Média
Impermeabilidade aos gases	Média	Baixa	Baixa	Alta
Resistência a baixas temperaturas	Média	Média	Alta	Baixa
Resistência à fadiga	Alta	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Resistência à fratura	Alta	Alta	Sem dados	Alta
Resistência ao corte	Sem dados	Alta	Baixa	Baixa
Resistência ao rolamento	Sem dados	Baixa	Baixa	Sem dados
Resistência ao envelhecimento	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Alta
Tensão de rotura	Sem dados	Sem dados	Baixa	Sem dados
Elasticidade	Alta	Baixa	Alta	Baixa
Capacidade de travagem em molhado	Baixa	Alta	Baixa	Sem dados
Reversão das ligações a elevadas temperaturas	Alta	Sem dados	Sem dados	Sem dados

2.1.2. Materiais de enchimento

Estes materiais são usados para melhorar as propriedades químicas e físicas da borracha de forma a obter as propriedades desejadas.

Uma carga, segundo a Norma ISO 1382:1996 é um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado, em quantidades relativas grandes, às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou económicas”. [5]

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Na Figura 2.4 apresentam-se diferentes materiais de enchimento usados na indústria dos pneus.

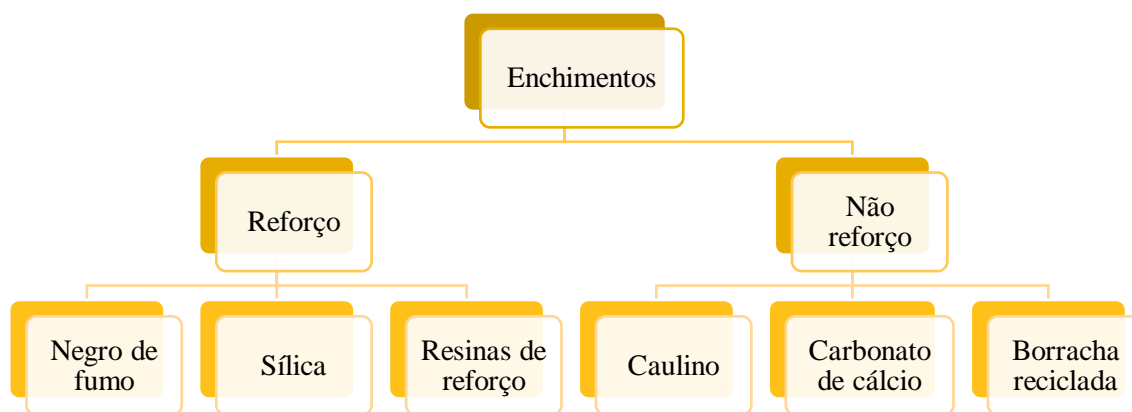


Figura 2.4 – Principais materiais de enchimento usados na indústria dos pneus.

Os enchedores de reforço têm efeito sobre o composto não vulcanizado e vulcanizado. No composto não vulcanizado ajudam a reduzir a viscosidade do polímero durante a mistura e melhoram a performance do composto na fase de preparação. No composto vulcanizado aumentam a resistência à fratura, à fadiga, ao desgaste, à abrasão e ao rasgo, fornecem rigidez ao pneu na transmissão de energia do veículo e restringem o deslocamento dos componentes do pneu. [4]

Os enchedores de não reforço têm como objetivo reduzir o custo do material, melhorar as propriedades de estanquicidade ao ar, melhorar aspetos visuais e melhorar as características de mistura. [4]

A escolha de uma carga e a sua proporção no composto dependem principalmente das propriedades exigidas ao vulcanizado. Os vários tipos de cargas podem ser combinados, no mesmo composto de borracha, em função das propriedades pretendidas e do preço desejado. A quantidade máxima de uma carga que é possível incorporar num composto de borracha depende do elastómero, do tipo e quantidade de plastificante utilizado e da natureza e do poder de reforço da carga. [5]

Negro de fumo

O negro de fumo, representado na Figura 2.5, é essencialmente constituído por carbono elementar sob forma de partículas aproximadamente esféricas aglutinadas em agregados que são produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogénio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. [7]



Figura 2.5 – Negro de fumo.

Diferente de outros pigmentos, o negro de fumo em plásticos não só colora como também modifica as propriedades elétricas, melhora a resistência ao calor e aos raios UV, e pode agir como carga modificadora de propriedades mecânicas. Este enchedor exige uma excelente dispersão, dado que a qualidade do tingimento e a uniformidade das propriedades mecânicas dependem disso mesmo. [8]

A atividade superficial do negro de carbono é um dos parâmetros mais importantes dado que se relaciona diretamente com a capacidade de reforço. Na superfície das partículas existem grupos ativos responsáveis pelas ligações na interface borracha/negro de carbono e são conseguidas devido às condições de produção do pigmento. Estudos sobre a reatividade química mostraram que a reatividade do negro de fumo com oxigénio ou enxofre é diretamente proporcional à sua área superficial específica e ao conteúdo em hidrogénio. [5]

Os mecanismos de reforço dão-se entre as partículas de negro de fumo e agregados de cadeias de polímeros, por norma não ocorrem ligações químicas, mas forças van-der-Waals, tal como se demonstra na Figura 2.6. [9]

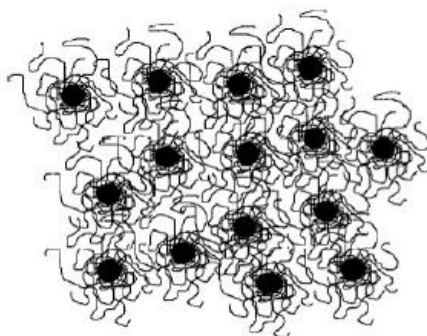


Figura 2.6 – Ligações entre o negro de carbono e agregados de cadeias de polímero. [9]

Sílica

O dióxido de silício (sílicas), representado na Figura 2.7, mais utilizado na indústria das borrachas é produzido por precipitação. Usam-se soluções de silicatos alcalinos que são acidificadas sob condições controladas, condições estas que influenciam a atividade da sílica, o precipitado é lavado e seco. [4]



Figura 2.7 – Sílica.

Para além do pequeno tamanho de partícula, as sílicas são caracterizadas pela sua elevada pureza (>99%) e fraco poder de absorção de água (<1%). As sílicas puras representam cargas muito ativas podendo-se obter com elas, usando áreas superficiais comparáveis com as dos negros de fumo, valores de tensão de rotura e resistência ao rasgamento semelhantes aos obtidos com o negro de fumo, sendo a resistência à abrasão 15 a 20% pior. [5]

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Devido à sua polaridade, semelhante à do polímero, a capacidade de ligação entre a borracha e a sílica é muito reduzida tornando o processo de mistura bastante difícil. Para auxiliar a ligação, é usado um material especial, o Silano, que funciona como agente ativador da ligação. Este agente permite duas importantes e diferentes funcionalidades. A primeira é estabelecer a reação com a superfície da sílica durante o processo de mistura, chamada de reação de silanização. A segunda é assegurar a reação do complexo formado na reação anterior com o polímero durante a vulcanização, tal como se demonstra na Figura 2.8. [5]

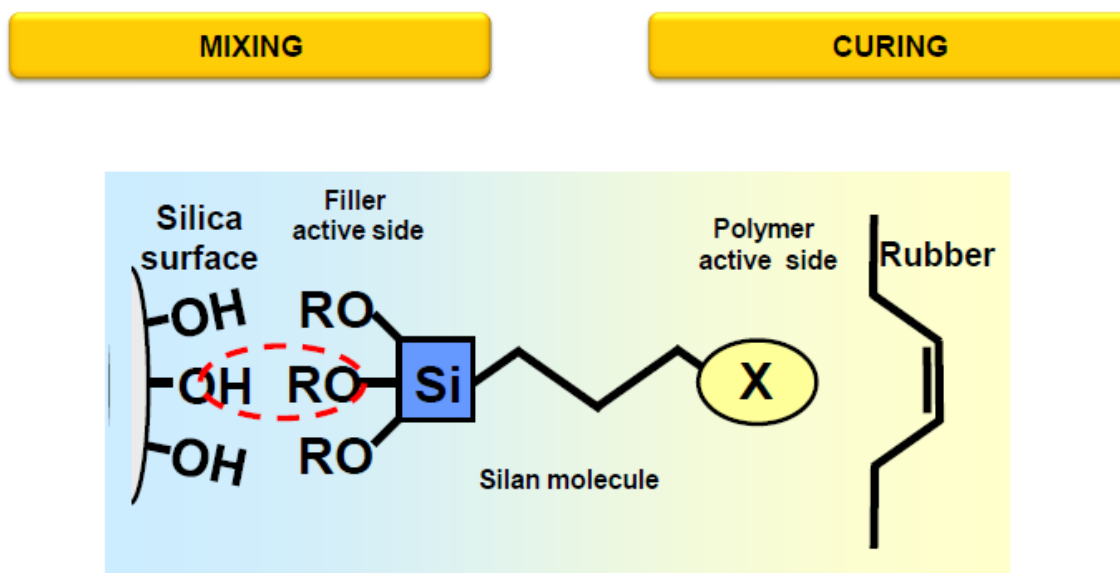


Figura 2.8 – Reação de silanização. [10]

Óxido de Zinco

Na indústria da borracha os óxidos de zinco, representado na Figura 2.9, utilizados apresentam uma elevada pureza pelo que são facilmente dispersos. Normalmente, estas cargas são usadas como ativadores de vulcanização e são adicionadas em proporções que variam de acordo com os tipos de óxidos de zinco utilizados. [5]

Em comparação com outras cargas, o óxido de zinco tem a vantagem de provocar uma menor perda de elasticidade do vulcanizado, pelo que são pontualmente utilizados quando se pretende obter vulcanizados com elevada dureza e elasticidade. [5]



Figura 2.9 – Óxido de zinco.

Se utilizado em elevada quantidade, o ZnO atua como carga semi-reforçante tendo os vulcanizados obtidos boas propriedades mecânicas como tensão de rotura e resistência ao rasgamento, para além do comportamento elástico já referido. Apresentam também elevada resiliência, condutividade térmica e resistência ao envelhecimento em comparação com outras cargas inorgânicas. [5]

2.1.3. Agentes de vulcanização

De forma a melhorar a qualidade da borracha, para que seja possível utilizá-la industrialmente para as mais diversas finalidades, esta passa por um processo denominado vulcanização. A vulcanização da borracha é a reação entre o enxofre e a borracha sob aquecimento e na presença de catalisadores. Durante esse processo, os átomos de enxofre quebram as ligações duplas do isopreno formando-se pontes de ligação entre as cadeias de polímero, passando o composto da sua fase plástica para a sua fase elástica. [3]

A borracha vulcanizada apresenta uma maior resistência, dureza e elasticidade dada a presença das pontes de enxofre que ligam as moléculas, no entanto estas características dependem da intensidade da vulcanização. [3][4]

Os agentes de vulcanização podem ser de diferentes tipos assumindo assim diferentes funções. Na Tabela 2.2 apresenta-se um resumo dos diferentes agentes de vulcanização.

Produtos vulcanizados com peróxidos orgânicos apresentam vantagens tais como: melhor estabilidade ao calor, maior resistência à reversão, menor deformação residual e não corrosão de metais. [5]

Tabela 2.2 – Tipos, funções e exemplos de agentes de vulcanização. [4]

Tipo	Função	Exemplos
Ativador	Combinados com os aceleradores favorecem a reação de vulcanização e contribuem para obtenção das propriedades desejadas	Óxido de zinco Ácido esteárico Estearato de zinco
Promotor da reação de vulcanização	Reage com ligações duplas de polímero durante a cura para criar reticulações entre cadeias	Enxofre
Acelerador	Controlam a taxa de vulcanização e melhoram as propriedades do composto vulcanizado	CBS, DCBS, MTBS, DPG
Retardador	Usado para retardar a velocidade de reação de reticulação	CTP, PVI

Na Figura 2.10 apresenta-se a reação de vulcanização com enxofre que é a matéria prima mais usada uma vez que: [5]

- Apresenta maior flexibilidade na composição;
- Possibilita a vulcanização por ar quente;
- Melhora propriedades mecânicas;
- É mais económico.

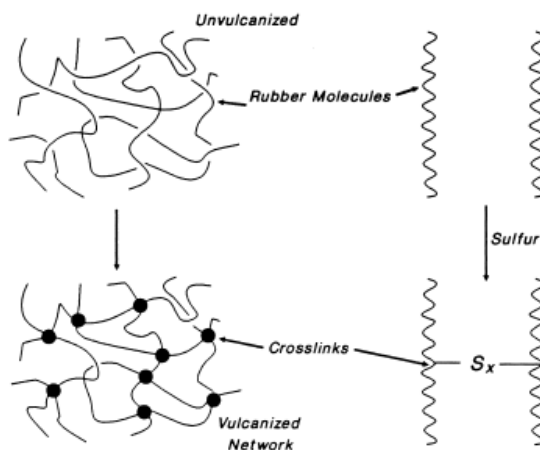


Figura 2.10 – Reação de vulcanização com enxofre.

2.1.4. Materiais antienvelhecimento

Os elastómeros vulcanizados, tal como a maioria dos materiais poliméricos, apresentam envelhecimento que se traduz por deterioração das características gerais e por alteração do aspeto dos materiais. As perdas das propriedades físicas associadas ao envelhecimento resultam normalmente da cisão da cadeia ou da alteração química das cadeias do polímero. [5]

Estes materiais fornecem à borracha proteção química ou criam uma barreira física contra os efeitos da luz solar, calor, ozono e oxigénio. Para o efeito usam-se materiais antioxidantes, antiozonantes ou ceras de proteção contra o ozono. [5]

Os antioxidantes protegem a borracha contra o envelhecimento por efeito da oxidação. O oxigénio é a causa principal do envelhecimento e o que produz maiores alterações nos produtos. A ação do oxigénio é tanto mais acentuada quanto maior for o tempo de exposição e a temperatura. Os antiozonantes protegem contra o ataque do ozono, que é muito mais rápida do que a do oxigénio. Formam-se fissuras superficiais que afetam apenas a parte externa do pneu em contacto com o ambiente. As ceras fornecem proteção estática, antes que o pneu seja vendido ao cliente, para esse efeito normalmente usam-se parafinas. [4]

A escolha de um antioxidante, antiozonante ou qualquer outro antidegradante é determinada pelo meio ambiente de serviço. Sempre que possível deve escolher-se antioxidantes de peso molecular elevado para reduzir a volatilização ou a migração para a superfície, às temperaturas atingidas na moldagem. O negro de fumo também promove resistência à degradação. [5]

2.1.5. Auxiliares de processamento

Por auxiliar de processamento entende-se “qualquer material que usado em pequenas dosagens melhora as características do processo, sem afetar significativamente as propriedades físicas”. No processo de mistura os auxiliares de processamento reduzem a viscosidade, reduzem o tempo de mistura e aumentam a dispersão. Nos processos de extrusão e calandragem reduzem a fricção diminuindo a possibilidade de pré-vulcanização. No processo de vulcanização melhoram o fluxo, facilitam a

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

desmoldagem e a limpeza do molde. Os auxiliares de processamento, permitem ainda implementar métodos de produção mais rápido, o que leva a uma diminuição do consumo de energia e a quantidade de desperdícios, aumentando o rendimento e a qualidade dos produtos. [5]

Óleos

Os óleos melhoram a dispersão da carga durante a mistura e evitam a acumulação excessiva de calor, pode utilizar-se o óleo aromático e o óleo parafínico baseados em derivados de petróleo. [4]

Ácidos gordos

Evitam a aderência da borracha quente às peças metálicas e reduzem a viscosidade do composto, permitindo um processamento melhorado. [4]

Promotores de adesividade

Controla o nível de aderência da borracha processada, como exemplos temos as resinas fenólicas e as resinas alifáticas. [4]

Plastificantes

Estes auxiliares levam à quebra química das cadeias de polímero para reduzir a viscosidade, melhoram o fluxo de extrusão, a estabilidade dimensional e a liberação do pneu do molde. Como exemplo disso temos lubrificantes internos, sabonetes de zinco e ceras de polietileno. [4]

Peptizantes

Os peptizantes podem ser divididos em peptizantes químicos e físicos. Os primeiros reduzem a viscosidade do polímero por quebra de ligações químicas da cadeia polimérica, os segundos reduzem a viscosidade do polímero por lubrificação interna. [5]

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Estes agentes devem ser adicionados no início do ciclo de mistura e são fornecidos como pastilhas que são rapidamente incorporadas e dispersas, não devendo reagir com outros aditivos nem continuar o processo degradativo após a mistura. [5]

Dispersantes

Na sua maioria são ácidos gordos e melhoram a dispersão dos constituintes sólidos na mistura, reduzem o tempo do processo de mistura e têm uma influência positiva nas restantes etapas do processo. [5]

Homogeneizantes

Estes agentes normalmente resultam da mistura de hidrocarbonetos aromáticos e melhoram a homogeneização dos compostos baseados em diferentes polímeros. Os homogeneizantes reduzem a energia/tempo para completar a mistura, melhorar a dispersão das cargas e melhorar o aspeto da borracha misturada, tornando-a mais lisa. [5]

O uso de vários plastificantes, cada um compatível com diferentes elastómeros, pode melhorar a homogeneidade da mistura, desde que tenham uma viscosidade suficientemente alta para manter um elevado cisalhamento durante a mistura. É frequente o uso de produtos de elevado peso molecular, como as resinas. [5]

Lubrificantes

Neste grupo inserem-se os ésteres de ácidos gordos, álcoois gordos, ceras de polietileno, sabões metálicos, amidas de ácidos gordos e organossilicones. [5]

O uso de lubrificantes traz vantagens tanto a nível da mistura como da vulcanização:

- Mistura – incorporação mais rápida das cargas, melhor dispersão, menor temperatura de descarga, menor viscosidade obtida e menor potência consumida.
- Vulcanização – mais rápido enchimento da cavidade a uma pressão de operação mais baixa e consequentemente redução da tensão no moldado, ciclos de vulcanização mais curtos, menor sujidade do molde e mais fácil desmoldagem.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Embora surjam muitas vezes os conceitos de lubrificantes internos e externos nem sempre é fácil fazer essa distinção. No entanto, podemos dizer que, os lubrificantes internos, são aqueles que modificam a viscosidade e melhoram a dispersão das cargas, enquanto que um lubrificante externo reduz a fricção entre o elastómero e as superfícies metálicas dos diferentes equipamentos usados. [5]

2.1.6. Materiais de reforço

Podem ser usados cordões de aço ou cordões têxteis. Os fios de aço do núcleo do talão mantêm o pneu firme na jante, os cordões de aço entrelaçados na cinta influenciam as características de condução e melhoram a quilometragem. Os cordões de tecido entrelaçado presentes na carcaça mantêm a forma do pneu e aqueles que estão presentes na cinta têxtil melhoram o desempenho a altas velocidades. [4]

Corda metálica e fio metálico

Tal como dito anteriormente, em todos os pneus são usados arames de metal como núcleo do talão para segurar firmemente o pneu à jante. Estes arames de metal são cobertos por bronze, os quais podem aderir ao composto de borracha rico em enxofre e especialmente preparado com os materiais que promovem esta ligação permanente durante o processo de vulcanização do pneu. Nos pneus de veículos de passageiros também são usadas cintas de metal, uma ou mais, cobertas por fina camada de borracha, os pneus para camião além das cintas metálicas também podem ter carcaça com corda metálica. Estas cintas melhoram a condução, a resistência do pneu e a quilometragem. O tipo de corda a aplicar no pneu depende da sua aplicação. [4]

Corda têxtil

As cordas têxteis da carcaça são feitas de rayon ou poliéster e têm a função de manter a forma do pneu, como já dito anteriormente. São feitas de vários materiais e são caracterizadas pelo número de filamentos, feixes e pelo seu grau de torção. As cordas têxteis são cobertas por resorcinolformaldeído para gerar a adesão necessária entre a corda e a borracha. [4]

2.2. COMPONENTES DE UM PNEU

Um pneu pode apresentar entre 8 e 14 componentes com 10 a 15 compostos de borracha. Cada composto pode conter 15 a 20 ingredientes diferentes e ainda 4 a 6 telas têxteis e metálicas.

Num pneu moderno existem normalmente de 10 componentes. Na Figura 2.11 apresenta-se a sua disposição.

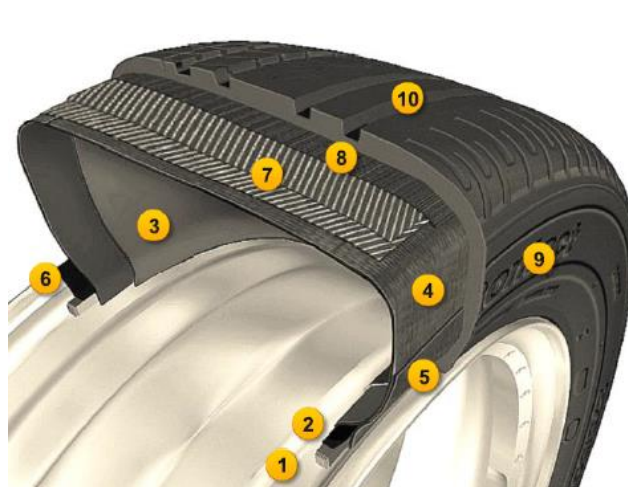


Figura 2.11 – Componentes de um pneu. [11]

1: Núcleo do talão

O núcleo do talão é um monofilamento feito de fios de aço cobertos de borracha. Permite efetuar a estanquicidade do pneu e manter o pneu firme na jante e transmite o binário do motor, como as forças longitudinais de aceleração e travagem. [11]

2: Cunha do talão

É feito de borracha sintética e influencia a precisão da direção, a estabilidade direcional e o conforto do rolamento. [11]

3: Camada estanque

Este componente veda o interior do pneu que está cheio de ar comprimido e é feito de borracha butílica. [11]

4: Tela têxtil

Tem como função suportar a carga e velocidade com o auxílio do ar sob pressão assim como transmitir as forças que atuam no pneu ao conjunto da roda. Na sua composição apresenta cordões multifilamento de rayon ou poliéster numa matriz de borracha. [11]

5: Reforço do talão

Feito de cordões de rayon, nylon ou poliéster incorporados numa matriz de borracha influencia a estabilidade direcional, a precisão da direção e capacidade de condução a velocidades elevadas. [11]

6: Rebordo

O seu objetivo é garantir a estanquicidade do ar e o assento do pneu na jante, assim como resistir à fricção do rebordo da jante. É feito de borracha sintética. [11]

7: Cinta metálica

Este componente confere rigidez circunferencial e transversal para estabilizar a forma do pneu e assegurar estabilidade direcional, confere ainda estabilidade vertical para o pneu se deformar sob a presença de um obstáculo. Na sua constituição apresenta cordões de aço de elevada resistência entrelaçados entre si, numa matriz de borracha. [11]

8: Cinta têxtil

É feita de cordões de nylon, ou uma combinação de nylon e aramida, incorporados numa tira de borracha. Melhora a manobrabilidade e mantém a estabilidade a velocidades elevadas. [11]

9: Parede lateral

Feita de borracha natural protege a carcaça contra danos e efeitos das condições climáticas assim como apresenta elevada resistência à flexão. [11]

10: Piso

O componente do pneu mais exterior, feito de borracha natural e/ou sintética. O composto de borracha fornece aderência, resistência ao desgaste e estabilidade direcional, reduz ainda a resistência ao rolamento. [11]

2.3. PROCESSO DE FABRICO

Na Figura 2.12 apresentam-se as etapas do processo produtivo de um pneu assim como os principais passos associados a cada um.

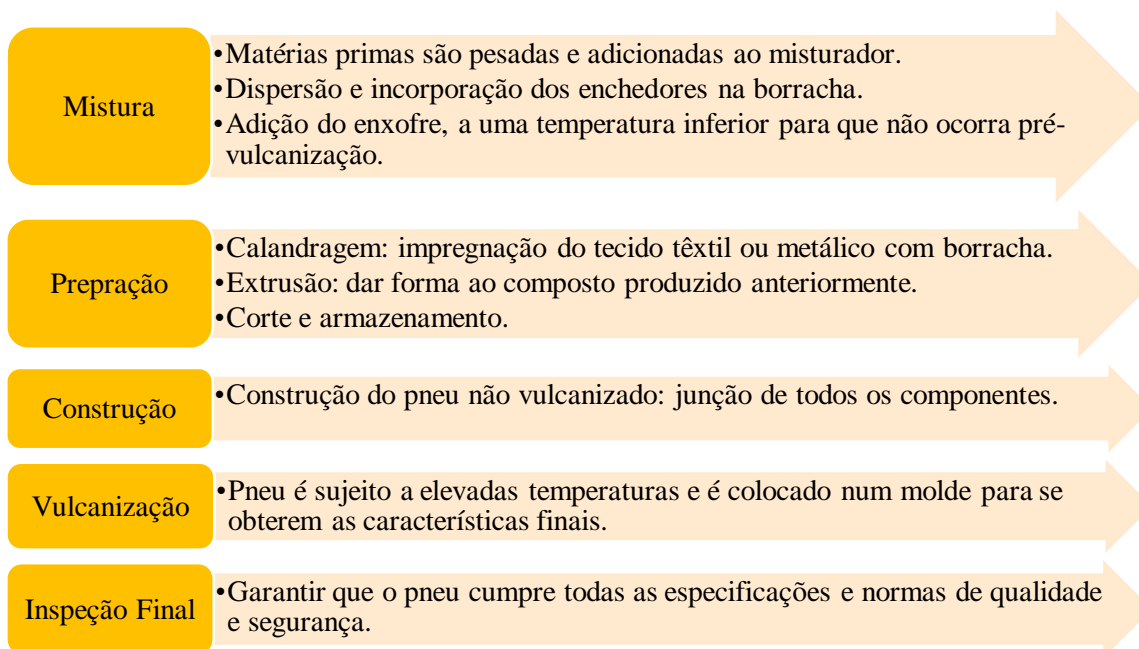


Figura 2.12 – Etapas do processo produtivo do pneu.

Mistura

É a primeira etapa do processo produtivo. Onde são produzidos os diversos compostos de borracha de acordo com a formulação estabelecida previamente. Um composto é uma mistura homogénea de um conjunto de ingredientes escolhidos de forma criteriosa a fim de lhe conferir características específicas de acordo com a função a que se destina. [12]

Os compostos são produzidos num misturador respeitando condições de tempo e temperatura. Quando a receita termina o composto é descarregado e segue para uma calandra e moinho onde adquire a forma de folhas de borracha.

Preparação

Nesta etapa são produzidos todos os componentes do pneu de forma separada. Os compostos finais são encaminhados para a preparação onde podem sofrer três processos diferentes: calandragem, extrusão e corte.

A calandragem tem como objetivo a produção da tela e cinta têxteis e da cinta metálica, pode ainda ser utilizada para conferir ao composto determinadas características, como largura e espessura especificadas.

A extrusão consiste em fazer passar o composto, de uma forma forçada, por uma fiação adquirindo a sua forma. À saída da extrusora o material é arrefecido e no final é cortado e armazenado antes de seguir para a construção. Neste processo produzem-se os pisos dos pneus.

Construção

Um operador é responsável por juntar todos os componentes, já mencionados, do pneu não vulcanizados.

Este processo realiza-se em duas etapas consecutivas. Numa primeira fase produz-se a carcaça pela aplicação consecutiva da camada estanque, tela têxtil, talão e paredes. Na segunda etapa é preparado o conjunto formado pela cinta metálica, cinta têxtil e piso. O pneu em cru é colocado num diafragma que lhe confere forma. [13]

Vulcanização

Esta é a etapa final, onde o pneu adquire a sua forma. Neste processo é fornecido calor ao pneu que lhe permite passar do estado plástico, deformável, ao estado elástico com desenho e forma definidos, e assim obter as propriedades físicas desejadas. A vulcanização realiza-se numa prensa, onde o pneu é sujeito a um ciclo de vulcanização apropriado no qual a temperatura, tempo, composição e desenho do molde possuem um papel importante. [13]

Inspeção Final do Pneu

Esta é a última fase do processo e é determinante para a aprovação do pneu. Existem diferentes combinações de testes (inspeção visual, teste de uniformidade e teste de balanceamento) que permitem avaliar previamente 100% dos pneus produzidos. [13]

CAPÍTULO 3. PROCESSO DE MISTURA E PROPRIEDADES DA BORRACHA

Sendo o principal objetivo desta dissertação a redução da variação das propriedades viscoelásticas dos compostos de borracha, o processo de mistura é a etapa que mais influência tem na estabilidade destas propriedades e conseqüentemente na gama da sua variação. É importante incidir especialmente sobre esta etapa do processo de mistura e as variáveis a si associadas, assim como a relação entre as principais propriedades das matérias primas e as propriedades dos compostos de borracha.

3.1. PROCESSO DE MISTURA

Na mistura são produzidos os vários compostos de acordo com a formulação estabelecida. As várias matérias primas necessárias ao pneu são pesadas e adicionadas ao misturador simultaneamente ou faseadamente. A mistura consiste na distribuição e dispersão de pelo menos um componente noutra, no entanto esses componentes devem ter diferentes características como por exemplo: a estrutura química, a viscosidade, e o tamanho de partícula, entre outras. [14]

A primeira fase é a incorporação e tem como objetivo agregar na massa de borracha todos as matérias primas, sejam elas sólidas ou líquidas. A mistura pode ser de dois tipos dispersiva ou distributiva. A dispersão envolve os aditivos na matriz polimérica ocorrendo por norma mudança do estado físico dos componentes devido a grandes tensões de cisalhamento. A distribuição homogeneiza toda a massa de composto, ou seja, todos os ingredientes são distribuídos uniformemente em toda a borracha mantendo-se o tamanho das partículas. Na Figura 3.1 esquematizam-se os efeitos resultantes devido aos diferentes tipos de mistura.

O misturador é o equipamento utilizado na etapa de mistura e representa-se esquematicamente na Figura 3.2.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

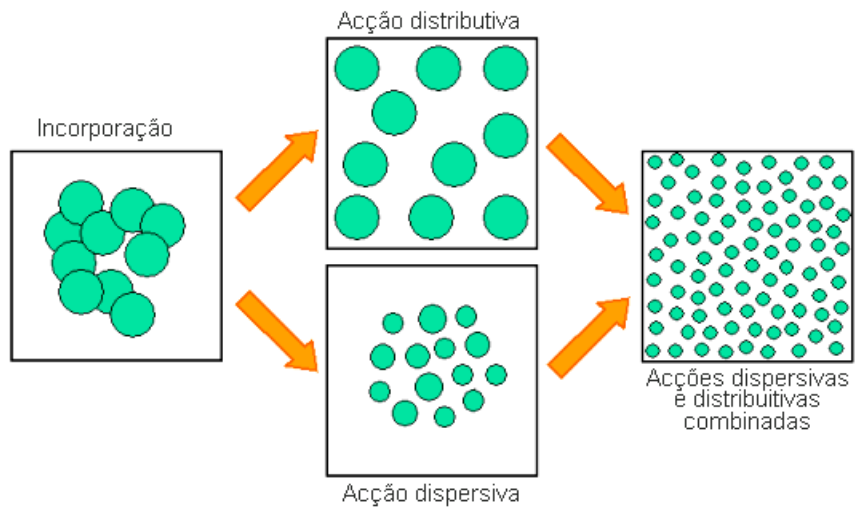


Figura 3.1 – Efeito das ações dispersivas e distributivas numa matriz.

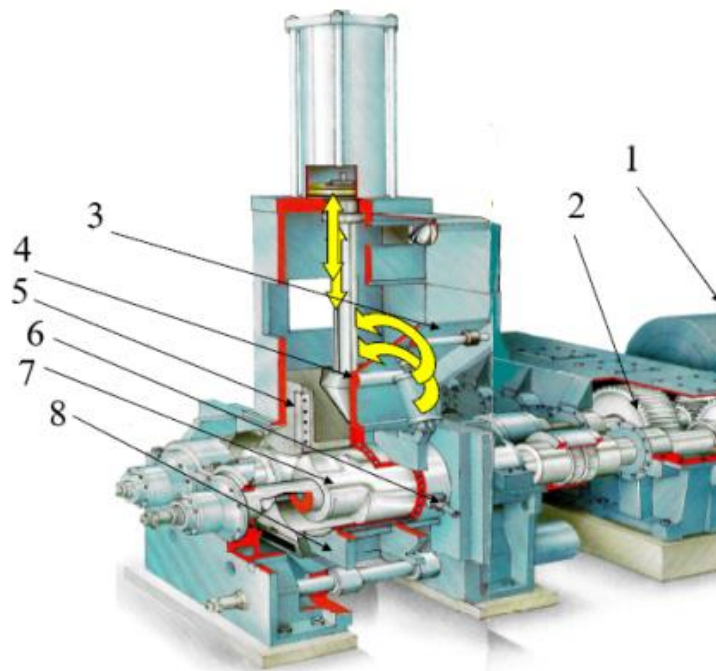


Figura 3.2 – Misturador. [14]

Em que,

1 – Motor.

2 – Engrenagem, localiza-se entre os rotores e o motor e utiliza-se para reduzir revoluções do motor.

- 3 – Admissão de matérias primas.
- 4 – Martelo pneumático, empurra as matérias primas para o misturador (pressão de aproximadamente 7 bar).
- 5 – Corpo do misturador, compartimento onde se dá a mistura.
- 6 – Arrefecedor, arrefece a mistura com água até temperaturas entre 25 e 60 °C.
- 7 – Rotores, parte do equipamento responsável pela mistura.
- 8 – Saída do produto final.

O material é alimentado e de seguida é pressurizado para o interior do corpo do misturador por ação de um martelo pneumático. No interior do corpo do misturador encontram-se os rotores que rodam em sentido horário e anti-horário de forma a promover a mistura. O tipo de rotor utilizado vai influenciar a eficiência da mistura. Existem dois tipos de rotores, os tangenciais e os *intermeshing* tal como se demonstra na Figura 3.3.

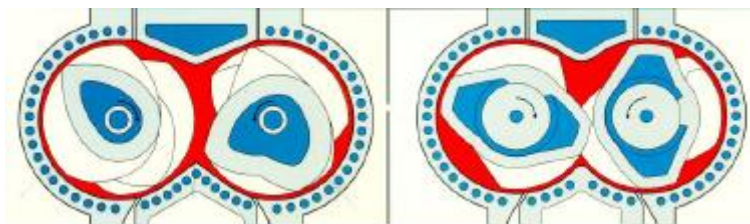


Figura 3.3 – Tipos de rotores. Tangencial à esquerda e intermeshing à direita. [15]

Os rotores tangenciais nunca se tocam, nem invadem o espaço de mistura um do outro, sendo que a mistura ocorre entre o rotor e as paredes do corpo do misturados. No caso dos rotores *intermeshing* os dois rotores já se aproximam mais um do outro chegando mesmo a ocupar o espaço contrário, a mistura ocorre entre os dois rotores e as paredes internas da câmara.

Pela análise da Tabela 3.1 é possível comparar o rotor tangencial com o *intermeshing*, o segundo apresenta clara vantagem no desempenho das suas funções. Isto permite afirmar que estes últimos são mais eficientes na realização da mistura, porém os custos associados à sua utilização são maiores uma vez que se consome mais energia. São estes os tipos de rotores mais utilizados pela empresa.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 3.1 – Características dos dois tipos de rotores. [15] Legenda: + mais eficiente; – menos eficiente.

Tipo de rotores	Tangencial	<i>Intermeshing</i>
Energia fornecida	–	+
Eficiência no arrefecimento	–	+
Eficiência na dispersão	–	+
Eficiência na carga e descarga	+	–

Cada composto é produzido de acordo com a formulação pré-definida, e pode ser submetido a 4 tipos de mistura:

- Mastigação: redução da viscosidade do polímero;
- *Master batch*: incorporação, dispersão e homogeneização dos enchedores, óleos e auxiliares de processamento nos polímeros diminuindo a sua viscosidade;
- *Remill*: redução da viscosidade do composto;
- Final: distribuição dos agentes de vulcanização no composto a temperaturas de aproximadamente 110 °C para que não ocorra vulcanização durante a mistura.

Estes passos podem ser realizados separadamente em diferentes misturadores iguais ao apresentado na Figura 3.2. Neste tipo de misturador para se produzir um composto final, o *master batch* do composto correspondente é alimentado juntamente com as matérias primas.

De forma a aumentar a capacidade produtiva a Continental implementou para além dos misturadores finais, apresentados anteriormente, misturadores *One Step Mixer*, OSM.

One Step Mixer, OSM

O processo OSM permite produzir compostos finais diretamente das matérias primas. Estes misturadores aplicam-se a uma linha de misturação *tandem*, composta por dois misturadores, representado na Figura 3.4, onde: [12]

- No misturador de cima carregam-se os polímeros, enchedores, óleos e químicos dando-se a produção do *master*.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

- No misturador de baixo juntam-se ao *master* o *rework*¹ e os restantes químicos como o enxofre e o óxido de zinco.
- O produto final é descarregado no conjunto extrusora/calandra.

O carregamento do *rework* e do enxofre realiza-se 30 segundos antes da descarga do *master* para o segundo misturador de forma a permitir o melhor arrefecimento da mistura. Este passo irá contribuir também para uma melhor dispersão, processamento do composto e aumento da produtividade. [12]

Este processo é principalmente indicado para compostos macios, compostos com menor viscosidade, e tem como principal objetivo a redução do tempo de mistura pela inserção do final no misturador de baixo. Pode ser usado para produzir compostos OSM, *master's* ou finais em maior quantidade. [12]

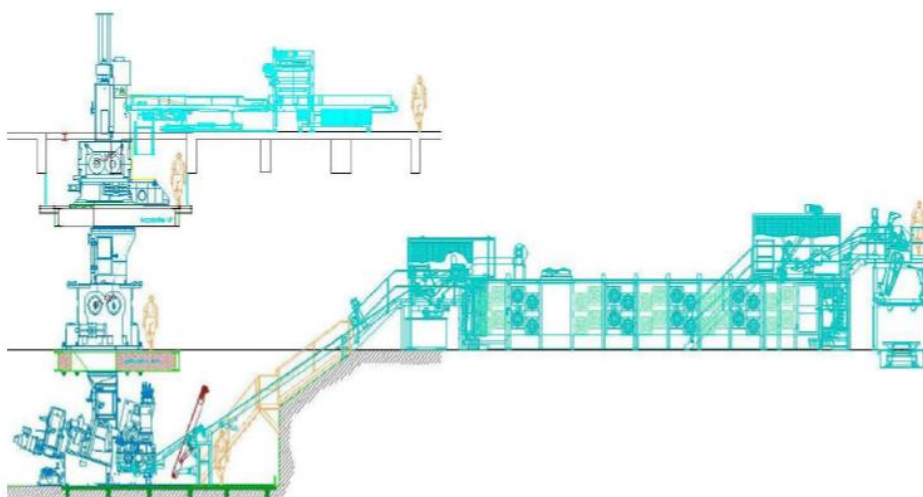


Figura 3.4 – Misturação OSM.

Este sistema de mistura apresenta inúmeras vantagens: [12]

- Diminui a probabilidade de vulcanização do composto.
- Não é necessária área de armazenamento de *master*.
- Otimização do fluxo de materiais.
- Aumento da produtividade.

¹ Reincorporação de composto rejeitado nos processos de extrusão e calandragem.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Os compostos de borracha podem dividir-se em dois grandes grupos. Compostos de sílica e compostos de negro de fumo, consoante o material de enchimento que se encontrar em maior quantidade na respetiva receita.

O processo de mistura, nomeadamente na produção do *Master Batch* de compostos de sílica, normalmente está dividido em várias etapas tal como se representa na Figura 3.5, sendo possível identificar 5 fases diferentes.

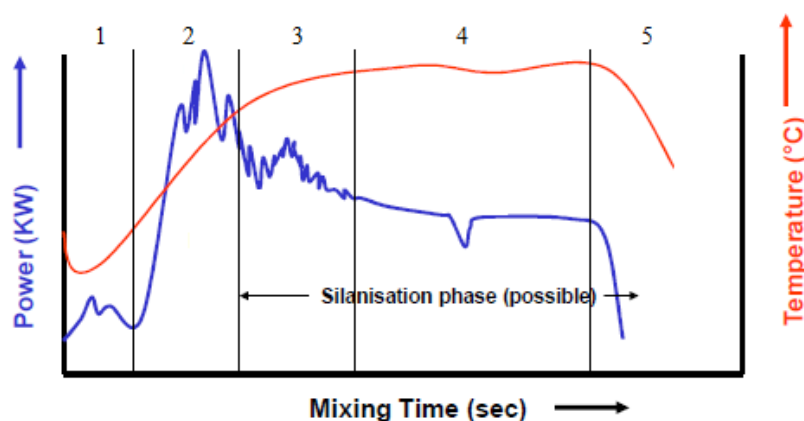


Figura 3.5 – Típico registo das variáveis do processo de misturação.

- Etapa 1: Início da mistura. Adicionam-se os polímeros e enchimentos ao misturador.
- Etapa 2: Início dos processos de incorporação, dispersão e distribuição. O aumento da energia resulta da descida do martelo pneumático o que vai levar ao aumento da força exercida pelo motor na carga sólida. A temperatura do composto vai aumentar resultante das elevadas forças de atrito e tensões de cisalhamento aplicadas sobre o composto. Nesta fase adicionam-se ainda enchedores e auxiliares de processamento.
- Etapa 3: Início do processo de silanização. Adição de óleos que vão facilitar o manuseamento do composto pela redução da sua viscosidade. A silanização é normalmente efetuada entre os 145 e 165°C.
- Etapa 4: Fim da fase de dispersão e de silanização. O final da fase de dispersão é visível pela diminuição da energia. Nesta etapa, designada por *plateau*, o objetivo

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

é manter o composto sujeito a forças e temperaturas constantes de modo a garantir a sua homogeneização e silanização.

- Etapa 5: Descarga do composto. O tempo de operação pode ir de cerca de 150 a 400 segundos.

Nos compostos de negro de fumo não existe a etapa 4, o que leva a ciclos de mistura consideravelmente mais curtos.

Após o misturador segue-se a linha de mistura que completa o processo de mistura. A linha de mistura é composta por um moinho, um banho de imersão, ventoinhas e um processo de corte e armazenamento conforme se apresenta na Figura 3.6.

- O moinho é composto por dois rolos que uniformizam, homogeneízam e produzem “folhas” do composto;
- O banho de imersão tem duas funções, para além de arrefecer contém um solvente antiaderente que impede que, no armazenamento, os compostos adiram uns aos outros;
- As ventoinhas arrefecem o composto com ar;
- O corte e armazenamento do composto.

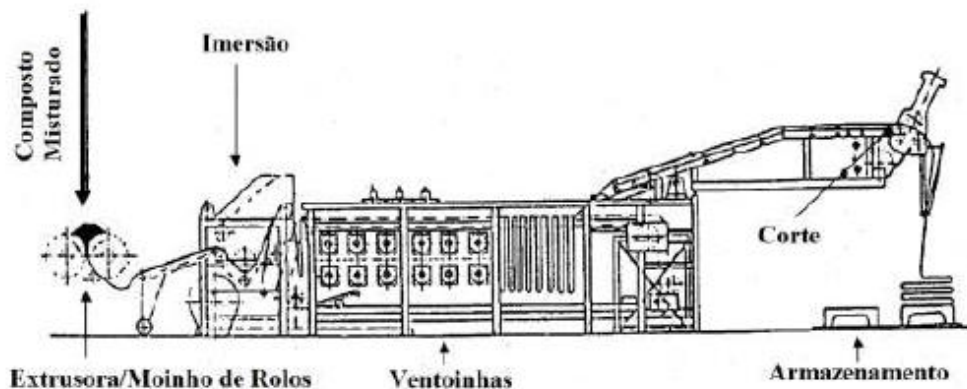


Figura 3.6 – Linha de mistura.

3.2. PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DE BORRACHA

As propriedades dos compostos de borracha podem agrupar-se em dois grupos: as propriedades reológicas e as propriedades físicas. Estas têm influência direta nas propriedades dos pneus, como por exemplo: o desgaste, a aderência, a resistência ao rolamento e até no consumo de combustível do veículo.

Propriedades reológicas:

- Viscosidade do composto;
- Comportamento viscoelástico dos compostos;
- Tempos de vulcanização e torques.

Propriedades físicas:

- Densidade;
- Dureza;
- Elasticidade por repercussão;
- Tensão, alongamento e módulos de alongamento.

De acordo com as características esperadas para cada composto é estabelecido um intervalo de aceitação para cada propriedade. Este intervalo é determinado aplicando uma tolerância máxima e mínima ao valor objetivo.

3.2.1. Propriedades reológicas

A reologia estuda as deformações e escoamentos de diferentes matérias. A borracha é considerada um material viscoelástico, o que significa que tem um comportamento intermédio entre um sólido elástico e um líquido viscoso, sendo ainda classificada como um fluido não-newtoniano.

Viscosidade do composto

Na indústria da borracha a viscosidade de *mooney* foi adotada como padrão. O viscosímetro de *mooney* determina a viscosidade do elastómero em função da resistência ao cisalhamento. De acordo com a Figura 3.7 a câmara cilíndrica e o rotor, que gira a 2

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

rpm, criam tensões de corte entre elas e a borracha e é medida a resistência oferecida pelo material. Existem dois rotores utilizados para o teste de viscosidade: o rotor grande (ML) – usado para polímeros e compostos de baixa viscosidade e o rotor pequeno (MS) – usado para polímeros e compostos de alta viscosidade. [16]

Um fluido viscoelástico geralmente não apresenta uma viscosidade constante em ensaios viscosimétricos. De facto, na sua maioria, estes aparentam ter uma viscosidade decrescente com o aumento da tensão de corte imposta – que aumenta ao longo do tempo – como se pode observar na Figura 3.8.

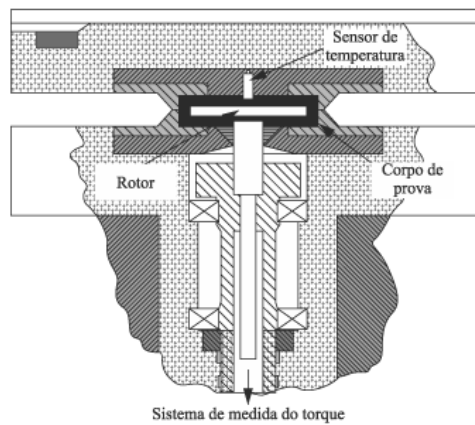


Figura 3.7 – Cavidade do viscosímetro de *mooney*. [17]

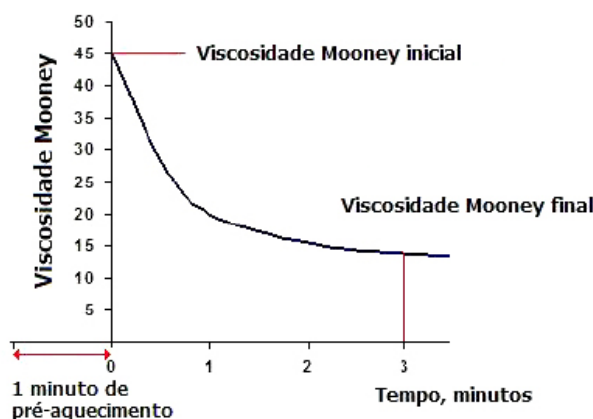


Figura 3.8 – Curva típica de um fluido viscoelástico num viscosímetro de *mooney*. [16]

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Após um minuto de pré-aquecimento até á temperatura estipulada o rotor é posto em movimento e obtém-se um valor máximo de viscosidade, a partir deste ponto, a viscosidade decresce a uma velocidade que irá depender do tipo de composto em estudo. Ao fim de três minutos o ensaio termina e é lido o valor da viscosidade nesse instante. [16]

Sendo a viscosidade avaliada no composto não vulcanizado, deve garantir-se que a temperatura não é superior à estipulada para o ensaio da propriedade. Caso a temperatura seja superior à estipulada para o ensaio, a amostra pode ser sujeita às condições de vulcanização e conseqüentemente passar do estado plástico para o estado elástico, se assim for a viscosidade vai aumentar ao longo do tempo uma vez que há formação de ligações mais fortes (pontes de enxofre).

O valor da viscosidade de *mooney*, η , é representada, exemplificativamente, da seguinte forma:

$$\eta = 50 ML1+3(100^{\circ}\text{C}) \quad (3.1)$$

Onde 50 indica a viscosidade em unidades Mu, M indica *mooney*, L indica o tipo de rotor usado, 1 indica o tempo de pré-aquecimento em minutos, 3 indica o tempo do ensaio em minutos e 100°C a temperatura do ensaio. [16]

Comportamento viscoelástico dos compostos

A deformação dinâmica é avaliada através do analisador de processamento de borracha, RPA. Este equipamento permite realizar testes reológicos para determinar as propriedades dinâmicas de materiais de borracha não vulcanizada e vulcanizada quando sujeitas a oscilação sinusoidal da tensão de corte e assim caracterizar reologicamente os compostos de borracha. [18]

Neste equipamento é possível realizar testes de varrimento em frequência, amplitude, temperatura ou tempo.

Inicialmente a amostra é sujeita a uma temperatura constante de 70°C. Seguidamente, é sujeita a um torque de determinada frequência, que vai aumentando ao longo do tempo, e uma baixa amplitude. À medida que é aplicada uma determinada força na amostra é lida

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

a reposta do material a essa força. Após esta etapa dos 70°C, aumenta-se a temperatura até 170°C, e mantém-se esta temperatura até que a amostra vulcanize. Depois mantendo a temperatura a 170°C o procedimento anterior repete-se. Este é um dos parâmetros mais importantes na indústria da borracha é a reposta do material à força aplicada após a vulcanização.

O torque complexo é medido por um sensor acoplado à cavidade do RPA. Este sinal complexo é dividido em G' , o módulo elástico e G'' , o módulo viscoso, essenciais para a caracterização de compostos de borracha. Obtém-se ainda o valor de $\tan \delta$ que representa a razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico.

O módulo elástico relaciona-se diretamente com a dureza do composto e pode ser apresentado de diferentes formas de acordo com a amplitude da força aplicada à amostra.

O módulo elástico do composto para uma amplitude de 1%, designa-se por $G' 1\%$ e representa a força da rede, sendo esta conferida pelos enchedores. Basicamente traduz a relação entre os vários enchedores e uma alteração neste valor, significa que pode ter havido problema com a interação entre estes. $G' 100\%$ é o módulo elástico do composto para uma amplitude de 100%. Como a amplitude é superior, a força exercida entre as cadeias é também superior, nessa fase já se quebraram as ligações entre enchedores sendo que estarão agora em causa as ligações entre as cadeias de polímero, avaliando-se assim a interação borracha/borracha.

Na Figura 3.9 representa-se esquematicamente o que foi explicado anteriormente.

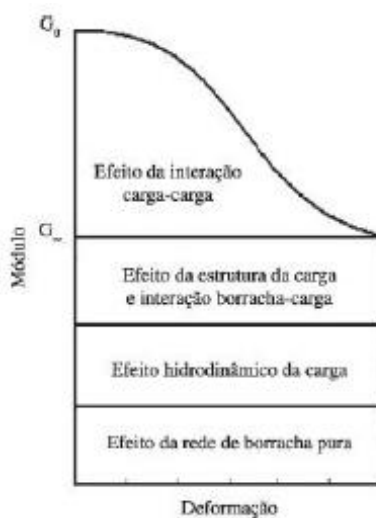


Figura 3.9 – Módulo de RPA em função da deformação aplicada à amostra.

Tempos de vulcanização e torques

A reometria é o estudo das propriedades reológicas de um material, que correspondem à relação entre a deformação do material relativamente à força ou torque que lhe é aplicada.

A análise reométrica permite averiguar a qualidade do composto, de forma a prever se este estará dentro das características finais quando vulcanizado e se poderá ser processado conforme planeado. [19] Nomeadamente, permite avaliar alterações na rigidez dos compostos provocadas pela reação de vulcanização.

No reómetro a amostra é colocada numa cavidade à temperatura de vulcanização escolhida e é avaliada a resistência oferecida (torque) pelo composto de borracha a uma oscilação de baixa amplitude em função do tempo. [19]

A análise reométrica pode ser dividida em três fases: indução, cura e pós-cura.

A curva da reometria permite obter o torque mínimo e máximo do composto, assim como o tempo em que o torque se encontra a 10, 40 e 90% do seu valor máximo, ou seja os valores de t_{10} , t_{40} e t_{90} , respetivamente tal como se representa na Figura 3.10. Estes parâmetros são de elevada importância para o processo de vulcanização.

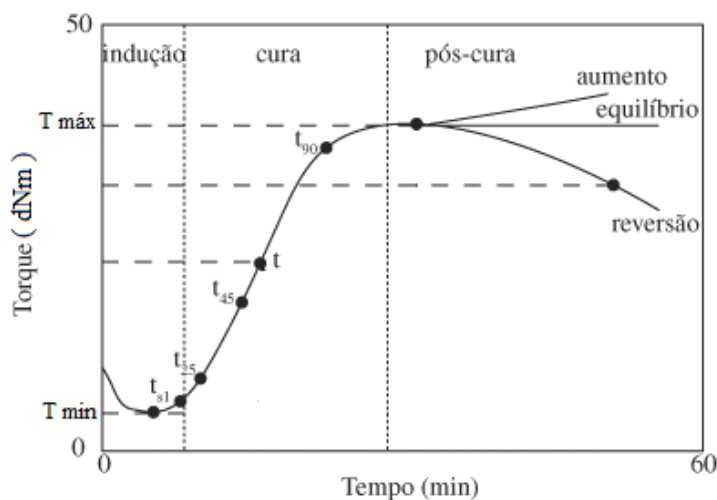


Figura 3.10 – Curva típica de uma análise reométrica. [19]

A etapa de indução corresponde à preparação do composto para a vulcanização, nesta fase ocorre a mudança de temperatura. No início a temperatura é a ambiente, com o passar

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

do tempo a temperatura da borracha aumenta até chegar à temperatura do teste, conseqüentemente a viscosidade diminui, até chegar ao torque mínimo. [19]

No período de pós cura podem observar-se três evoluções diferentes do torque em função do tempo. O torque pode: sofrer um aumento, estabilizar ou diminuir ao longo do tempo. Se a amostra for mantida durante mais tempo do que o ótimo, que corresponde ao tempo em que se regista o torque máximo, a uma temperatura superior à de vulcanização as ligações criadas podem sofrer reversão.

3.2.2. Propriedades físicas

As propriedades físicas são características dos materiais, sendo avaliadas pelo comportamento dos materiais na presença de determinados fenómenos físicos, ou seja, sem que haja alteração da estrutura química dos mesmos. Estas propriedades são avaliadas no material vulcanizado, por norma a 160 °C durante 20 minutos.

Massa volúmica

A massa volúmica é característica de cada substância e define-se como o quociente entre a massa e o volume do corpo.

Elasticidade por repercussão, *Rebound*

O teste de impacto avalia as propriedades dos materiais quando sujeitos a um impacto num curto espaço de tempo e a altas velocidades, avalia, portanto, a resiliência e resistência ao impacto do material. Para os polímeros é um ensaio de grande importância na determinação do seu desempenho mecânico e, conseqüentemente, das suas aplicações. [20]

Os testes de resistência ao impacto mais comuns são os testes pendulares. A amostra é atingida por um pendulo de determinada massa, que é levantado a uma determinada altura, ou seja, com uma determinada energia potencial, provocando deformação ou fratura no material. A energia absorvida pelo material é calculada pela diferença de altura alcançada pelo pêndulo antes e depois de atingir a amostra. O valor da elasticidade por

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

repercussão, denominada também por *rebound*, apresenta-se em percentagem e relaciona a energia absorvida pelo material com a energia dissipada no choque. [20]

Um *rebound* muito alto representa um material que não absorve quase nenhuma energia, dissipando-a.

Dureza

A dureza de um material traduz a resistência desse mesmo material à penetração ou à deformação permanente da sua superfície. Existem diferentes ensaios de dureza tais como: dureza de risco, dureza de choque ou ressalto e dureza de penetração. [21]

Na indústria da borracha utiliza-se a dureza Shore, sendo esta uma dureza de choque ou ressalto. O ensaio consiste em medir a altura de ressalto de um pêndulo com um penetrador na ponta, quando este se deixa cair de uma dada altura sobre a superfície plana do provete a ensaiar. A altura medida é posteriormente convertida na dureza do material. [20]

De acordo com o tipo de indentador utilizado a dureza pode ser classificada como Shore A quando o indentador é redondo, e, Shore D quando o indentador é mais pontiagudo, sendo esta última utilizada para compostos mais duros.

Tensão, alongamento e módulos de alongamento

Um material pode sofrer uma deformação unicamente elástica, unicamente plástica ou ambas.

A deformação elástica é reversível e desaparece quando a tensão é removida, voltando o material ao seu estado inicial, esta deformação é praticamente proporcional à tensão aplicada. A deformação plástica é provocada por tensões que ultrapassam o limite de elasticidade, sendo irreversível uma vez que ocorre o deslocamento permanente dos átomos e das moléculas. [22]

Por norma, os materiais combinam estes dois tipos de deformações, todavia no caso da borracha vulcanizada, tal como já foi dito anteriormente, esta tem um comportamento

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

viscoelástico pelos que a sua curva de tensão/deformação se aproxima mais do comportamento elástico apesar deste poder ser linear ou não linear – Figura 3.11.

Neste ensaio submete-se um provete, em forma de anel, a uma força de tração medindo-se a resistência à tração do material. Durante o ensaio promove-se uma deformação progressiva no provete alterando este a sua forma, podendo até partir.

O valor de tensão obtido é o correspondente à energia necessária à rotura do provete expressa em unidades de pressão, MPa. O alongamento, dado em %, corresponde à deformação suportada pela borracha desde o seu estado de repouso.

Desta forma pode ser determinada a energia necessária, em MPa, para que o provete sofra uma deformação a 100, 200 e 300% do alongamento na rotura, sendo estes valores conhecidos como módulos de alongamento.

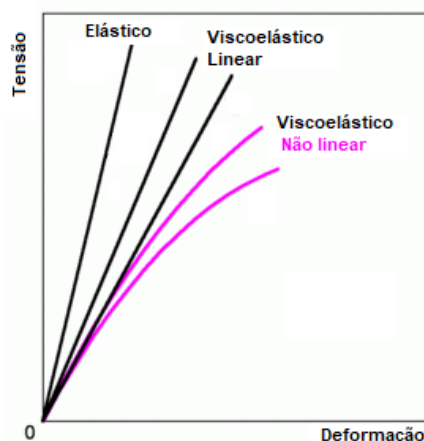


Figura 3.11 – Curva tensão em função da deformação elástica e viscoelástica. [23]

3.3. VARIÁVEIS QUE AFETAM O PROCESSO DE MISTURAÇÃO

O processo de mistura ocorre em *batch* e é extremamente complexo uma vez que são muitas as variáveis do processo que devem ser controladas com rigor de forma a reduzir as variações das propriedades viscoelásticas dos compostos de borracha. Apesar de serem inúmeras as variáveis que afetam o processo de mistura, nesta secção focar-se-ão apenas as variáveis que serão estudadas ao longo do trabalho.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

O controlo das variáveis é realizado por um programa *Mixing Management System, MMS*, onde os seguintes parâmetros são monitorizados:

- Fator de enchimento (%), volume do material a misturar/capacidade da misturadora;
- Velocidade dos rotores (rpm);
- Pressão do martelo (MPa), pressão para empurrar todo o material para a misturadora;
- Tempo total de mistura (s), tempo entre a carga das matérias primas e a descarga dos compostos;
- Potência (kW), energia fornecida ao composto;
- Torque (Nm), resposta do composto a uma determinada força;
- Temperatura do composto (°C).

Neste trabalho estudaram-se apenas algumas das variáveis que apresentam influência sobre as propriedades dos compostos podendo ser elas matérias primas ou variáveis do processo, sendo estas as apresentadas de seguida.

3.3.1. Variáveis afetas a matérias primas

No processo de mistura são alimentadas todas as matérias primas que constituem um pneu, à exceção dos materiais de reforço, entre elas:

- Polímeros de borracha;
- Materiais de enchimento;
- Agentes de vulcanização;
- Materiais antienvelhecimento;
- Auxiliares de processamento.

Todas estas matérias primas podem sofrer variações devido às mais diversas fontes, no entanto serão estudadas apenas algumas delas.

As variações testadas foram escolhidas por serem aquelas que podem ocorrer mais frequentemente no processo de mistura, pela facilidade na realização dos testes e porque serão as que irão refletir um maior impacto nas propriedades do composto.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

A primeira variável testada foi aquela que influencia o processo logo à partida: a pesagem das matérias primas. O processo de pesagem deve ser controlado rigorosamente para que se possam garantir condições de reprodutibilidade. Neste caso, entre todas as matérias primas presentes na composição do composto de borracha, escolheu-se o enxofre dado o seu papel crucial no desempenho das propriedades do composto, nomeadamente na reação de vulcanização. Será estudada a influência da pesagem de enxofre no desempenho dos compostos finais, uma vez que, a pesagem irregular destas matérias primas pode introduzir variações significativas nas propriedades dos compostos de borracha.

A segunda variável estudada foi a influência das propriedades das borrachas e das resinas nos compostos de borracha. De forma a tentar compreender qual as influências destas propriedades utilizaram-se os certificados de análise do fornecedor e os resultados do laboratório da Continental, para avaliar quais as características dos polímeros e resinas que apresentam maior peso no desempenho dos compostos finais. Dando-se especial atenção ao ponto de amolecimento, nas resinas, e à viscosidade de *mooney*, nas borrachas sintéticas.

O ensaio que determina o ponto de amolecimento consiste basicamente em colocar a amostra de resina num anel de latão, sendo esse anel mantido num banho a uma temperatura controlada, sobre este é ainda colocada uma esfera de aço, tal como se ilustra na Figura 3.12. Todo este conjunto é aquecido a uma velocidade constante, o aumento da temperatura irá fazer com que a amostra amoleça dentro do anel e ceda ao peso da esfera que irá acabar por cair. É lida a temperatura no instante em que a resina cede ao peso da esfera sendo esta conhecida como o ponto de amolecimento.

O ponto de amolecimento é principalmente utilizado na caracterização de resinas e irá influenciar o processamento do material.



Figura 3.12 – Equipamento para determinação do ponto de amolecimento.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

A viscosidade dos polímeros sintéticos é determinada em função da resistência à deformação oferecida pelo polímero de borracha conforme se apresentou no Capítulo 3.2.

3.3.2. Variáveis afetas ao processo

As principais variáveis afetas ao processo de mistura foram apresentadas no início do subcapítulo 3.3, contudo será dado ênfase apenas a algumas delas, como é o caso:

- Condições de tempo e temperatura do *plateau* da reação de silanização;
- Número de revoluções no *dry* e *wet mixing*.

Estas foram as variáveis afetas ao processo escolhidas dada a sua fácil implementação no ambiente fabril.

Na Figura 3.5, anteriormente referida, o passo 4 diz respeito ao *plateau*, onde ocorre a reação de silanização. Esta reação promove a ligação entre a sílica e o polímero através do silano. Assim sendo, é responsável pelas ligações entre a sílica e o polímero e após a vulcanização entre o polímero e o enxofre, ou seja, reflete-se diretamente nas propriedades físicas e mecânicas do composto.

As condições do plateau (temperatura e/ou tempo) são essenciais nos compostos de sílica uma vez que, devem ser exatas para que as condições ótimas sejam alcançadas. Se as condições forem inferiores às ótimas o rendimento da reação vai ser baixo se forem superiores as ligações podem começar a quebrar.

Avaliar-se-á a influência da velocidade de rotação dos rotores e o número de revoluções no *dry* e *wet mixing*. Na etapa de *dry mixing* apenas se misturam componentes “secos” como os polímeros e cargas, na etapa de *wet mixing* misturam-se os componentes “húmidos” como as resinas, óleos, etc. A velocidade dos rotores apresenta uma grande influência no que toca à energia fornecida ao composto, à temperatura que este atinge no processo de mistura e ao tempo de duração do *dry mixing*. [15] Se o processo de mistura não for o mais adequado pode correr-se o risco de que os constituintes do composto fiquem mal dispersos apresentado aglomerados visíveis.

CAPÍTULO 4. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE MISTURA

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos neste projeto de forma a entender qual a influência das principais variáveis associadas às matérias primas utilizadas, e ao processo de mistura nas propriedades viscoelásticas dos compostos de borracha.

Para cada uma das fases de produção do composto é gerada uma receita, receita essa que corresponde a uma carga de material, e onde se indica:

- Quais as matérias primas e respetivas quantidades a utilizar, atribuindo-lhes uma tolerância de pesagem.
- As condições operatórias do misturador, tendo em conta todas as variáveis anteriormente descritas.
- As matérias primas que devem ser alimentadas, assim como as condições operatórias em cada etapa, sendo que o número de etapas pode variar de composto para composto.

De forma a otimizar o processo de mistura estudou-se a influência de diferentes variáveis afetas a matérias primas e ao processo.

Variáveis afetas a matérias primas:

- Tolerância de pesagem de enxofre;
- Propriedades viscoelásticas de resinas e borrachas sintéticas.

Variáveis afetas ao processo:

- Tempo e temperatura da reação de silanização;
- Número de rpm e revoluções no *dry* e *wet mixing*.

Para cada uma das variáveis em estudo realizaram-se diferentes ensaios de acordo com o plano de experiências disponível para cada composto. Para cada ensaio realizaram-se quatro cargas retirando duas amostras por carga, um total de oito amostras por ensaio, e avaliaram-se as suas propriedades viscoelásticas no laboratório da Continental Mabor por técnicos especializados. De seguida relacionaram-se as propriedades viscoelásticas dos compostos produzidos pelos diferentes ensaios e avaliou-se a sua variação no intervalo de aceitação de cada propriedade. O comportamento das propriedades é considerado

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

impactante quando a variação no seu intervalo de aceitação é superior a 5%. Esta variação é calculada através da diferença entre os valores médios dos ensaios para cada propriedade e dividindo esse valor pela gama de aceitação.

4.1. INFLUÊNCIA DAS TOLERÂNCIAS DE PESAGEM DE ENXOFRE

O enxofre é o químico utilizado com agente da reação de vulcanização, desta forma terá influência direta no desempenho dos compostos finais vulcanizados. Assim sendo, espera-se que uma ligeira alteração na pesagem do enxofre introduza variações nas propriedades do composto, nomeadamente naquelas mais relevantes para o processo de vulcanização, tal como torques e tempos, e também nas propriedades físicas.

Para estudar a influência da pesagem do enxofre foi escolhido um composto de tela têxtil por ser um composto estável, por isso menos influenciado por outras variáveis, e representativo da produção dado que é produzido em grande volume.

Testou-se a influência da quantidade de enxofre na produção do composto final. Para isso, tendo como base a receita implementada em produção, realizaram-se dois ensaios. Na Tabela 4.1 apresentam-se os ensaios realizados: o ensaio A onde a pesagem do enxofre foi levada ao mínimo da tolerância e o ensaio B onde o enxofre foi levado ao máximo da tolerância.

Tabela 4.1 – Ensaios realizados para o estudo da influência do enxofre no composto de tela têxtil.

Matéria prima	Peso (kg)	Tolerância (± kg)	Ensaio A (kg)	Ensaio B (kg)
Enxofre 1	1,62	0,05	1,57	1,67
Enxofre 2	2,28	0,05	2,23	2,33

A pesagem do enxofre e restantes químicos foi acompanhada por forma a garantir que a massa de enxofre adicionada era a pretendida em cada ensaio. Fazem parte da receita dois

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

tipos de enxofres distintos pelo que ambos foram levados simultaneamente ao limite da tolerância.

O enxofre surge apenas na fase final pelo que o *master* utilizado foi o de produção normal. Ao longo dos dois ensaios foram alimentadas as mesmas duas folhas de composto *master* em simultâneo para reduzir eventuais variações associadas ao passo anterior.

Os resultados obtidos apresentam-se no Anexo A.

A Tabela 4.2 apresenta as gamas de aceitação de cada propriedade e respetivas diferenças entre o ensaio A e B.

Tabela 4.2 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de tela têxtil.

Propriedade	Gama de aceitação	Varição
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,002
Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	8,00	0,45
t 10 (min)	1,000	0,119
t 90 (min)	4,200	0,109
Tensão (MPa)	4,00	0,23
Alongamento (%)	80	20
Módulo de alongamento a 300% (MPa)	3,60	0,37
Dureza (Shore A)	6,0	0,9

Na Figura 4.1 apresenta-se uma representação gráfica onde é possível avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação. Pode concluir-se que todas as propriedades, à exceção do t 90, introduzem variações consideráveis nas propriedades viscoelásticas do composto de tela têxtil.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

O alongamento é a propriedade com maior variação na gama de aceitação, 24,8%. Entre o ensaio A e o ensaio B regista-se uma diferença média de 20% o que se torna bastante significativo num intervalo possível de 80%. Traduzindo-se desta forma o impacto da pesagem do enxofre no alongamento do composto.

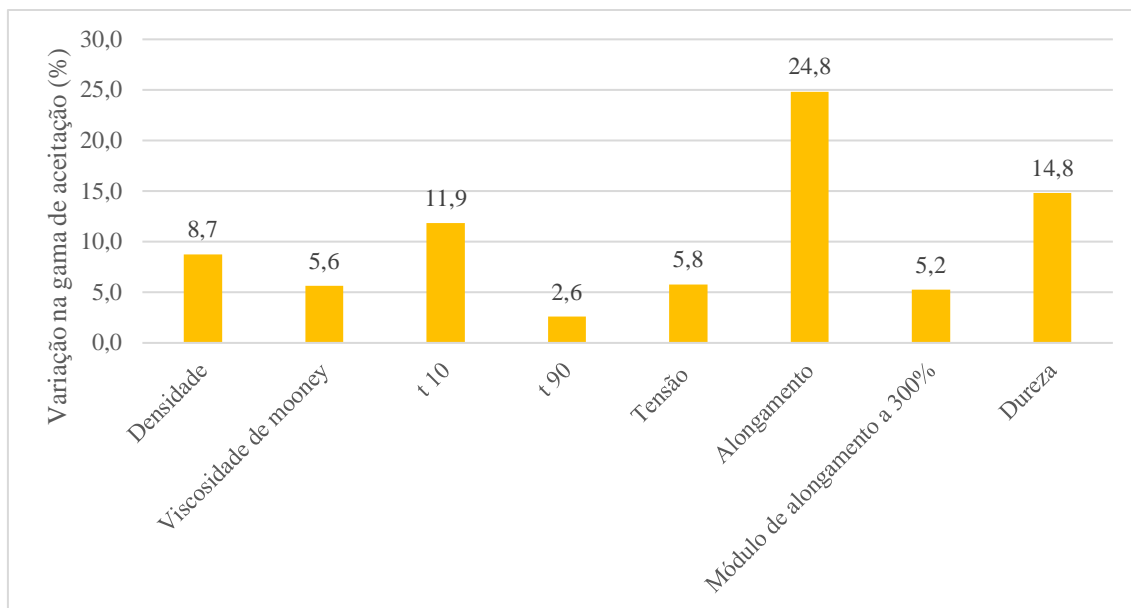


Figura 4.1 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados, no composto de tela têxtil no estudo da influência das tolerâncias de pesagem de enxofre.

O enxofre enquanto agente de vulcanização influencia grande parte das propriedades viscoelásticas. A dureza é a propriedade que, seguido do alongamento, apresenta a maior variação, uma vez que a maior quantidade de enxofre irá potenciar a criação de mais pontes entre as cadeias de polímero aumentando assim a resistência do composto à penetração ou à deformação permanente da sua superfície. Um composto com maior dureza torna-se mais frágil, justificando assim o menor alongamento no ensaio B em relação ao ensaio A e a respetiva percentagem de variação.

Tal como esperado o parametro t 10, tempo a que se atinge 10% do torque máximo, sofre uma grande variação. A variação entre o ensaio A e B é de 7 segundos, valor que numa gama de 1 minuto se torna considerável, e resulta de uma diminuição do tempo necessário

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

para atingir 10% do torque máximo no ensaio B em relação ao ensaio A, dado que com maior quantidade de enxofre a reação de vulcanização se torna mais acelerada. Relativamente às outras propriedades as conclusões são idênticas às obtidas para os casos apresentados.

Concluindo, para as propriedades com maior influência, uma aproximação da pesagem do enxofre aos extremos da tolerância pode introduzir variações até 24,8 %, no caso do alongamento, o que se revela bastante impactante.

De forma a otimizar o comportamento deste composto, reduzindo as variações, propõe-se que a gama de tolerância na pesagem seja mais apertada. Assumindo que a percentagem de variação varia linearmente com a gama de tolerância da pesagem, a redução para um quinto desta gama poderá ser a solução para a redução das variações sentidas para valores inferiores a 5%. No entanto, uma gama de tolerância tão reduzida poderá introduzir dificuldades na pesagem, diminuindo a produtividade. A implementação de limites de ação, mais apertados do que a gama de pesagem, poderá ser uma solução para que as pesagens apresentem uma maior reprodutibilidade e consistência, diminuindo a ocorrência de variações.

4.2. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE RESINAS E BORRACHAS SINTÉTICAS

Este teste realiza-se com o objetivo de tentar compreender a influência das propriedades viscoelásticas das resinas e borrachas sintéticas nos compostos produzidos.

O ponto de amolecimento é a principal propriedade das resinas considerada pela Continental para avaliar o desempenho desta matéria prima. Para as borrachas poderão ser consideradas várias propriedades, todavia, para este estudo optou-se pela viscosidade de *mooney* por se esperar um maior impacto no composto final.

Para o efeito, analisaram-se todas as matérias primas, entre resinas e borrachas sintéticas, atualmente utilizadas na fábrica e para cada uma delas avaliou-se, pelo certificado de análise do fornecedor, quais as que apresentavam maior variação entre lotes para as propriedades em questão. Dessa forma selecionaram-se duas resinas, R1 e R2, duas borrachas, B1 e B2, e consequentemente compostos em que estas eram utilizadas.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Finalmente, considerando o certificado de análise, CoA, das diferentes matérias primas selecionadas escolheram-se dois lotes com comportamentos bastante distintos para estas propriedades, realizaram-se dois ensaios e avaliou-se a variação entre eles.

4.2.1. Resinas

Na prática o ponto de amolecimento corresponde à temperatura no instante em que a resina cede ao peso da esfera colocada no suporte utilizado no ensaio de determinação desta propriedade – ver secção 3.1.2.

Para testar R1 utilizou-se o composto de piso de base e para testar R2 utilizou-se o composto de piso de sílica I. A pesagem dos sacos dos químicos foi acompanhada de forma a garantir que eram utilizados os lotes de resinas com as propriedades pretendidas. De seguida, realizou-se a produção do composto, no entanto, garantiu-se que os sacos correspondentes aos diferentes ensaios eram alimentados corretamente.

Apesar dos compostos produzidos apresentarem mais do que um passo de misturação, as propriedades viscoelásticas são avaliadas apenas no composto final, por ser aquele em que se espera um maior impacto.

R1: Composto de piso de base

Para avaliar a influência do ponto de amolecimento de R1 no composto de piso de base selecionaram-se dois lotes com diferentes pontos de amolecimento, conforme se apresenta na Tabela 4.3. Tal como se verifica, segundo o CoA, a diferença entre os dois lotes é de 3 °C o que justifica a sua seleção.

Os resultados obtidos apresentam-se no Anexo B.

Na Tabela 4.4 apresenta-se a variação, resultante da diferença entre o ensaio A e B, e a gama de aceitação para as diversas propriedades.

Na Figura 4.2 apresenta-se uma representação gráfica onde se pode avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 4.3 – Ensaio realizados no estudo da influência do ponto de amolecimento de R1 no composto de piso de base.

Ensaio	Comportamento do lote	Ponto de amolecimento (°C)
A	Lote mínimo	138,7
B	Lote máximo	141,7

Tabela 4.4 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de piso de base.

Propriedade	Gama de aceitação	Varição
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,000
Viscosidade (Mu)	8,00	0,10
t10 (min)	1,000	0,030
t90 (min)	3,000	0,053
Tensão (MPa)	2,40	0,63
Alongamento (%)	40	9
Módulo de alongamento a 300% (MPa)	3,60	0,09
Dureza (Shore A)	6,0	0,5
Rebound (%)	6,0	0,9
G' 1% (kPa)	732,000	169,074
G' 100% (kPa)	264,000	60,860
tanδ 10%	0,036	0,006

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

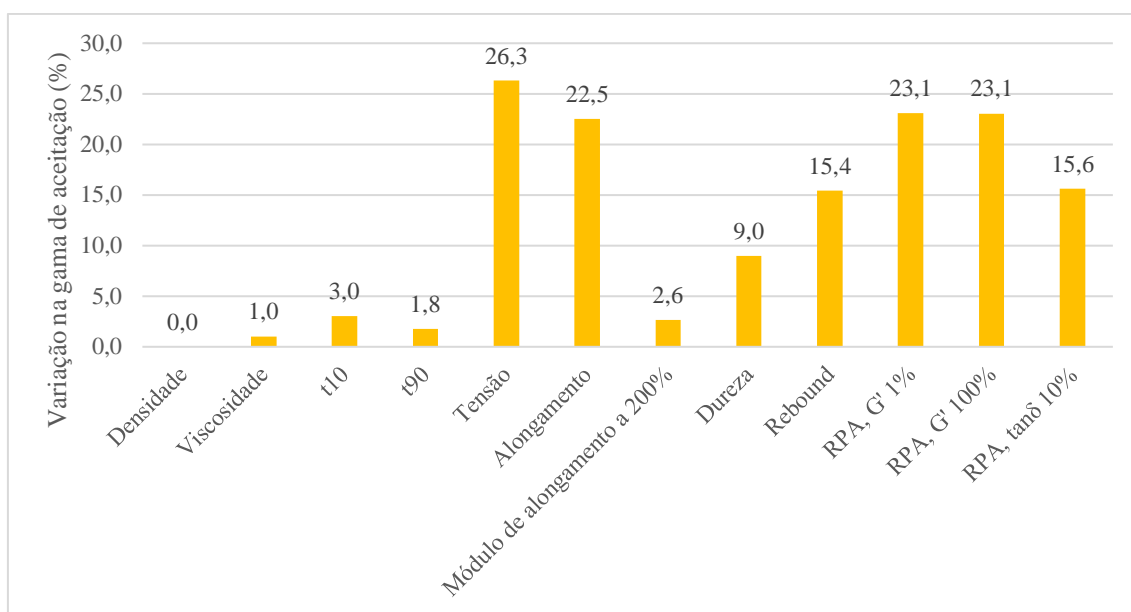


Figura 4.2 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de piso de base, no estudo da influência do ponto de amolecimento de R1.

Para a tensão a qual corresponde uma percentagem de 26,3 a variação corresponde a 0,63 MPa numa gama de aceitação de 2,40 MPa, justificando assim a percentagem de variação. Relativamente às outras propriedades as conclusões são idênticas às obtidas para o caso da tensão.

Analisando a Figura 4.2 pode-se verificar que o grupo das propriedades físicas a par das propriedades de RPA são aquelas que apresentam maior impacto. Não era esperada uma variação acentuada nas propriedades avaliadas, uma vez que a resina não atua diretamente sobre estas, mas sim sobre a capacidade de adesão do composto, característica que não é avaliada nesta fase do processo.

A especificação de R1 apresenta-se no Anexo C. Este material consiste numa resina fenólica cujo monómero de repetição está representado na Figura 4.3.

A presença do anel benzénico ao longo da cadeia de polímero confere uma grande rigidez à molécula, e justifica assim o seu elevado ponto de amolecimento. Esta propriedade pode estar relacionada, entre outros fatores, com o tamanho das cadeias.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

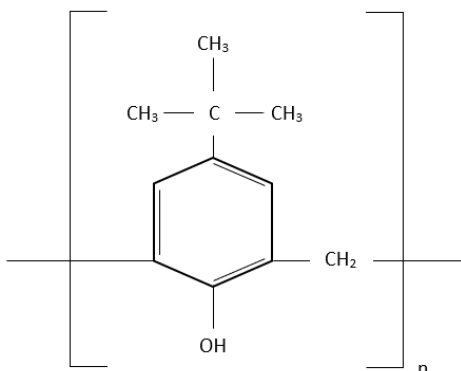


Figura 4.3 – Monómero de repetição da cadeia de R1.

Na Figura 4.4 estão representados, para os ensaios A e B, os valores médios da propriedade $G'_{1\%}$ do composto de piso de base, onde se pode verificar uma diferença significativa entre os dois ensaios.

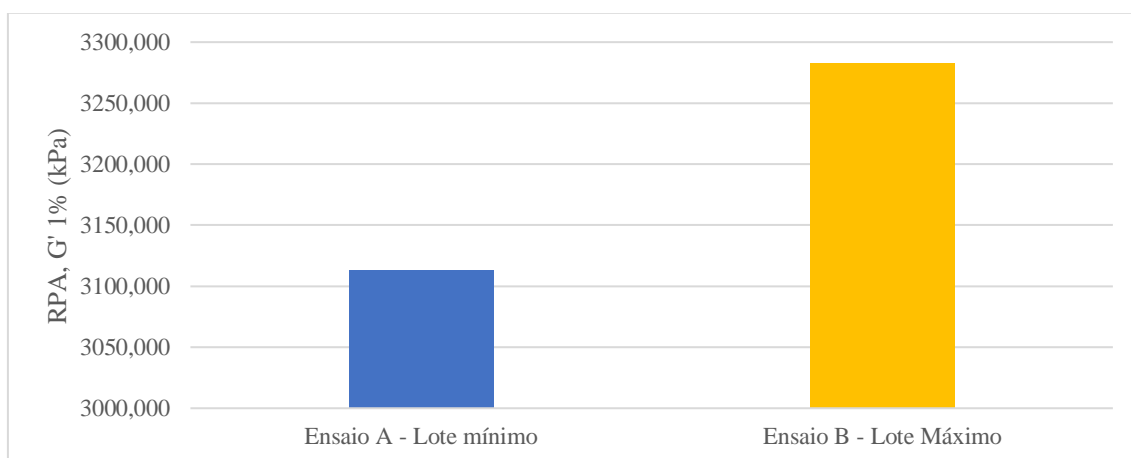


Figura 4.4 – Influência do ponto de amolecimento de R1 no $G'_{1\%}$ do composto de piso de base – valores médios por ensaio.

O módulo elástico do composto produzido com a resina com menor ponto de amolecimento é inferior ao do produzido com a resina com maior ponto de amolecimento. Se o ponto de amolecimento é inferior então possivelmente a cadeia de polímero poderá ser mais curta apresentando um menor número de grupos benzénicos o que lhe confere menos rigidez. Assim sendo, a resposta do composto produzido com o lote mínimo será

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

de menor intensidade do que aquele que foi produzido com o lote máximo, uma vez que quanto maior o tamanho das cadeias mais energia é necessária para a quebra de todas as ligações.

As restantes propriedades de RPA, $G' 100\%$ e $\tan\delta 10\%$, onde se sentiu um maior impacto comportam-se de forma semelhante ao $G' 1\%$ tal como se pode verificar pelo Anexo B. O impacto foi sentido de igual forma na amplitude de 1% como de 100% pelo que se pode afirmar que o polímero da resina apresenta impacto tanto na rede de enchedores como na de borracha. Caso se verifiquem variações no valor de G' as mesmas podem ser reduzidas alterando o lote de resina a utilizar, sabendo que quanto maior o ponto de amolecimento maior o valor do módulo elástico.

Desta forma pode justificar-se o maior impacto nas propriedades do RPA em relação às propriedades físicas.

A resina é a matéria prima que confere adesividade ao composto. Dependendo do componente do piso a que o composto se destina a adesividade poderá ter um papel mais ou menos relevante. No caso do composto de piso de base, tal como o nome indica, é utilizado como base do piso sendo necessário garantir uma boa adesividade para que o piso adira corretamente aos restantes componentes do pneu.

Para avaliar a adesividade do composto é necessário que este sofra extrusão uma vez que este processo apresenta características que terão um impacto direto na adesividade, nomeadamente a temperatura atingida e o tempo de residência no interior da extrusora. Estes fatores conjugados com as curvas de aquecimento e arrefecimento que se fazem sentir no composto serão promotores da adesividade. Por este motivo justifica-se a extrusão antes da realização dos testes da adesividade.

A extrusão faz parte da etapa de preparação, que segue a etapa de mistura, e consiste em fazer passar o composto, de uma forma forçada, por uma fieira adquirindo a sua forma. Durante o processo de extrusão a temperatura do material aumenta, sendo arrefecido à saída da extrusora, no final é cortado e armazenado antes de seguir para a construção. É nesta etapa que são produzidos os pisos dos pneus. Na Figura 4.5 representa-se uma extrusora.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

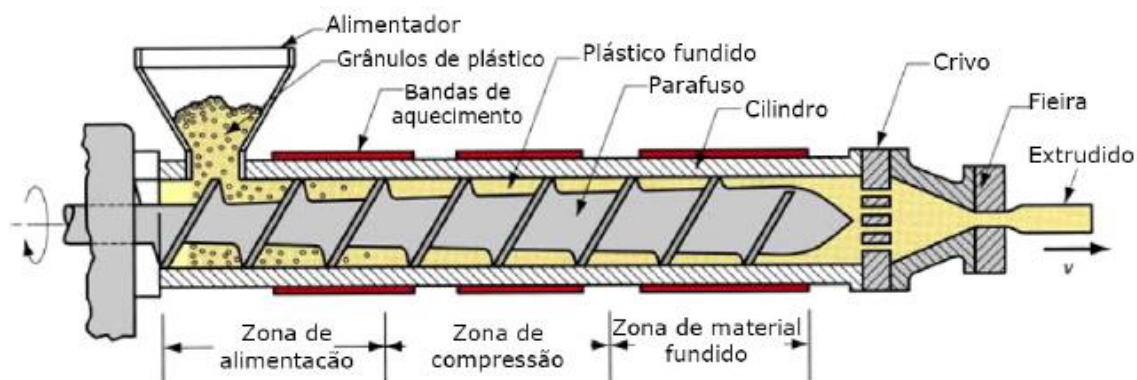


Figura 4.5 – Extrusora. [24]

Um piso é constituído por três compostos que são alimentados em diferentes proporções:

- Composto de capa, zona do piso que entre em contacto com o solo;
- Composto de base, zona do piso que vai aderir aos restantes constituintes do pneu na etapa de construção;
- Composto *Wing tip*, composto lateral que é responsável por unir o piso à parede do pneu.

Os três compostos devem ter uma composição química semelhante para garantir a sua junção.

Cada um dos componentes é adicionado a diferentes alimentadores que conseqüentemente são extrudidos por diferentes parafusos. Os três parafusos coincidem na cabeça de extrusão onde se define a posição dos diferentes compostos, por fim os três compostos passam pela feira adquirindo a forma do piso. Existem diferentes tamanhos de feiras e estas irão definir a dimensão do piso. Para a mesma conjugação de três componentes podem existir pisos de diferentes dimensões de acordo com o artigo a aplicar.

A adesividade traduz a capacidade de adesão de um determinado material. Esta propriedade é medida com um equipamento destinado ao efeito. Consiste em fazer cair um pêndulo sobre a amostra e medir, com o auxílio de um dinamómetro, a força necessária para separar a superfície do pêndulo da amostra de borracha. A descrição do equipamento utilizado para medir a adesividade apresenta-se na Figura 4.6. Para avaliar

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

a adesividade são preparadas amostras circulares onde se avalia a adesividade seis vezes em seis sítios diferentes.

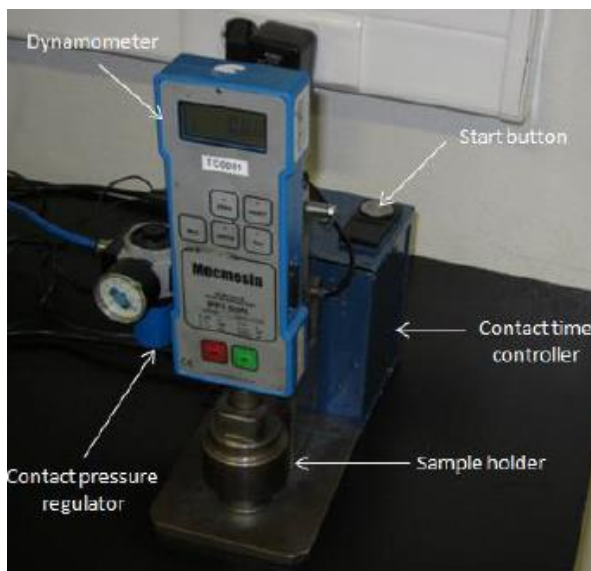


Figura 4.6 – Descrição do medidor de adesividade da Continental Mabor. [25]

No caso do estudo da adesividade do composto de piso de base, para cada um dos ensaios retiraram-se duas amostras de artigos diferentes. Isto porque uma das fontes de erro dos ensaios da adesividade pode ser a espessura da amostra, daí ser mais correto fazer o teste a dois produtos com diferentes espessuras para atenuar este efeito. A cada uma das amostras mediu-se a adesividade ao longo do tempo, ou seja, no momento 0, ao final do primeiro dia, ao final do segundo dia, e assim sucessivamente até ao final do quarto dia.

No Anexo B na Tabela B.2 apresentam-se os valores numéricos da adesividade, expressa em Newton.

Na Figura 4.7 apresenta-se o comportamento da adesividade do composto de piso de base ao longo do tempo para os ensaios A e B e respetivas medidas. Pode concluir-se que a o ponto de amolecimento da resina utilizada pode introduzir variações no comportamento da adesividade do composto uma vez que, atentando ao dia 4, a diferença entre o valor máximo e mínimo é igual a 12,3 N. Contudo, não se verifica uma relação linear entre o comportamento do ponto de amolecimento e a adesividade do composto.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

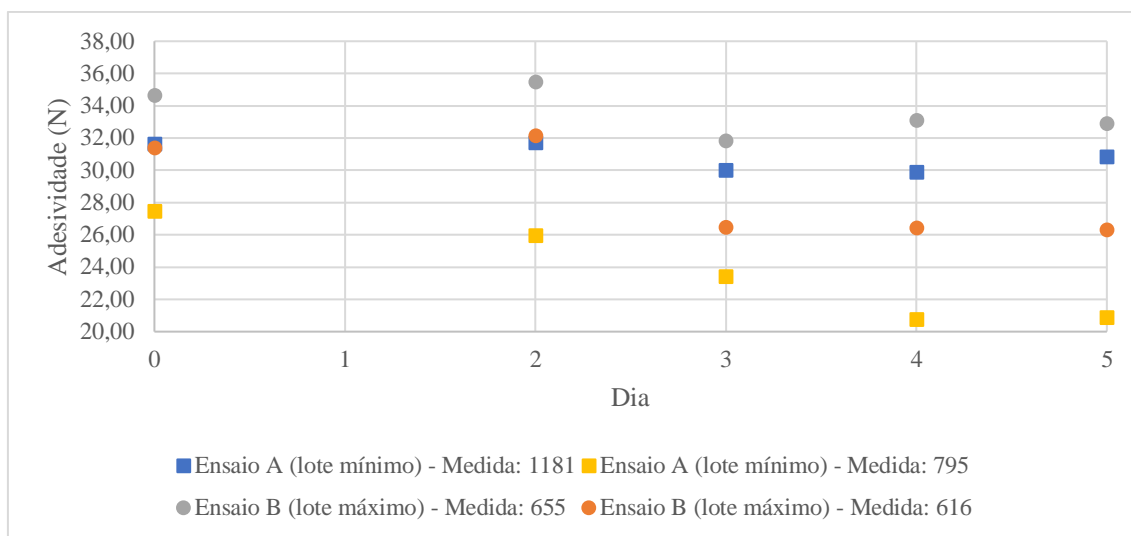


Figura 4.7 – Comportamento da adesividade do composto de piso de base ao longo do tempo.

R2: Composto de piso de sílica I

Para avaliar a influência do ponto de amolecimento de R2 no composto de piso de sílica I selecionaram-se dois lotes com diferentes pontos de amolecimento, conforme está representado na Tabela 4.5.

Da mesma forma que em R1 a diferença entre os dois lotes é de 3 °C o que justifica a sua seleção.

Tabela 4.5 – Ensaio realizados no estudo da influência do ponto de amolecimento de R2 no composto de piso de sílica I.

Ensaio	Comportamento do lote	Ponto de amolecimento (°C)
A	Lote mínimo	89,0
B	Lote máximo	92,0

Os resultados obtidos apresentam-se no Anexo D.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Na Tabela 4.6 apresenta-se a variação, resultante da diferença entre o ensaio A e B, e as gamas de aceitação para as diversas propriedades.

Tabela 4.6 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de piso de sílica I.

Propriedade	Gama de aceitação	Variação
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,000
Viscosidade (Mu)	10,00	0,90
t10 (min)	1,000	0,002
t90 (min)	3,000	0,041
Tensão (MPa)	2,40	0,06
Alongamento (%)	60	2
Módulo de alongamento a 300% (MPa)	4,80	0,10
Dureza (Shore A)	6,0	0,5
Rebound (%)	6,0	0,1
G' 1% (kPa)	389,000	101,659
G' 100% (kPa)	173,000	4,322
tanδ 10%	0,036	0,008

Na Figura 4.8 apresenta-se uma representação gráfica onde é possível avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação. Verifica-se que o grupo das propriedades de RPA são aquelas que apresentam maior impacto, tal como se verificou no estudo de R1. A viscosidade de *mooney* e a dureza apresentam impacto, contudo esse impacto não é tão relevante como o G'1% e o tanδ 10%. Uma vez que a resina não atua

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

diretamente sobre as propriedades físicas, não seria de esperar uma variação acentuada nestas.

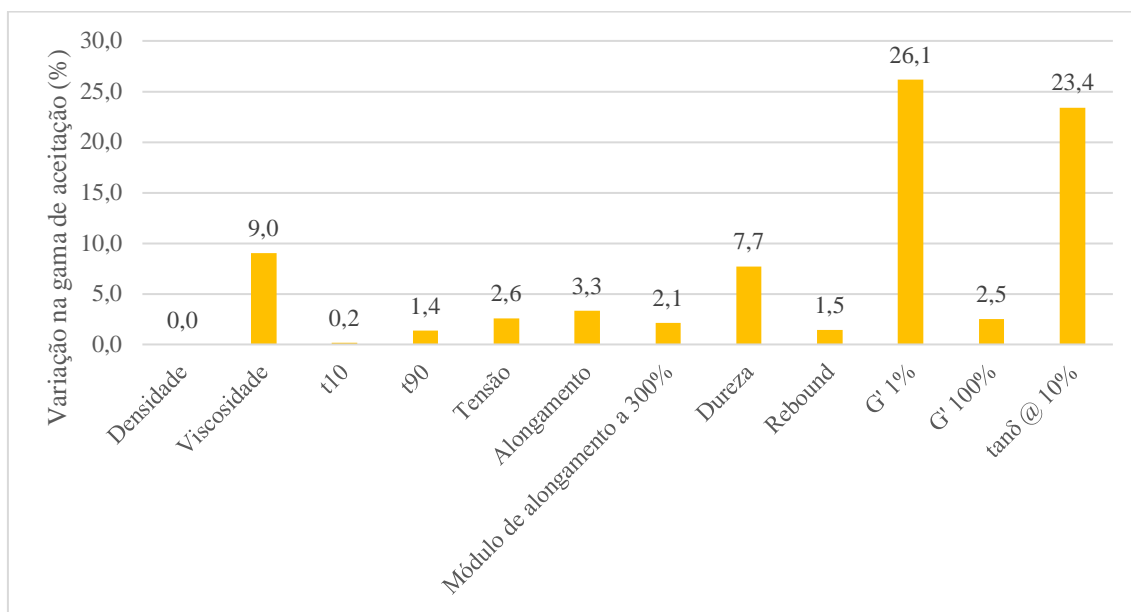


Figura 4.8 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de piso de sílica I, no estudo da influência do ponto de amolecimento de R2.

Para o G' 1%, a qual corresponde uma percentagem de 26,1 a variação corresponde a 101,659 kPa numa gama de aceitação de 389,000 kPa, justificando assim a percentagem de variação. Relativamente às outras propriedades as conclusões são idênticas. Desta forma, pode-se concluir que, uma variação no ponto de amolecimento da resina não reflete um impacto considerável sobre as propriedades do composto.

A especificação da resina R2 encontra-se no Anexo C. Este material trata-se de uma resina de hidrocarbonetos cujo monómero de repetição está representado na Figura 4.9.

A presença do anel benzénico enquanto ramificação ao longo da cadeia de polímero torna o composto mais amorfo, propiciando a desorganização molecular e assim será espectável que, em comparação com R1, o ponto de amolecimento desta resina seja inferior.

Analisando a influência da propriedade G'1%, que revelou maior impacto, pode-se verificar um comportamento idêntico ao registado para R1 (Figura 4.10).

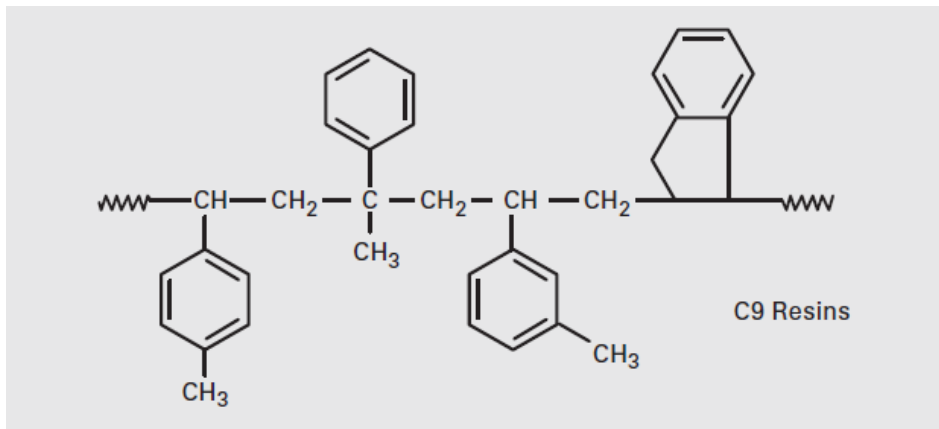


Figura 4.9 – Monómero de repetição da cadeia de R2. [26]

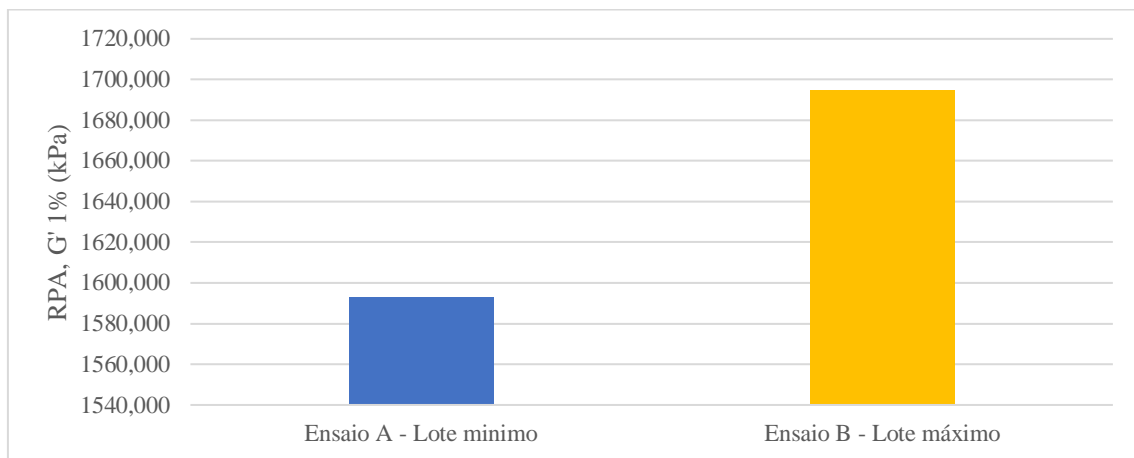


Figura 4.10 – Influência do ponto de amolecimento de R2 no G' 1% do composto de piso de sílica I – valores médios por ensaio.

No caso do composto de piso de sílica I o ponto de amolecimento da resina R2 mostrou ter mais impacto no G'1% do que no G'100%. Dada a desorganização da cadeia de polímero pela presença de anéis benzénicos nas suas ramificações, uma pequena amplitude no rotor foi suficiente para quebrar as ligações do polímero da resina, pelo que na amplitude de 100% já não se registou uma diferença tão acentuada.

4.2.2. Borrachas sintéticas

Para as borrachas considerou-se a viscosidade de *mooney*, por ser a propriedade que terá um maior impacto no composto final e é também aquela que regista mais variações entre lotes.

Para testar B1 utilizou-se o composto de camada estanque e para testar B2 utilizou-se o composto de piso de sílica II. A produção dos compostos de borracha realizou-se de acordo com o normal garantindo que os blocos de borracha eram alimentados ao misturador, consoante os ensaios a realizar e de acordo com os lotes seleccionados.

O composto de camada estanque trata-se de um composto OSM, pelo que as amostras foram retiradas no final da produção. Para o composto de piso de sílica II avaliou-se o comportamento do composto *master* para além do final.

B1: Composto de camada estanque

Para avaliar a influência de viscosidade de B1 no composto de camada estanque seleccionaram-se dois lotes com diferentes propriedades (Tabela 4.7). Para além da viscosidade apresenta-se os valores de t_{50} e t_{90} dos lotes de borracha utilizados, uma vez que se regista uma diferença relevante entre eles. Dessa forma, apesar do foco deste estudo ser a viscosidade, poderá registar-se a influência por parte de outras variáveis no comportamento reométrico do composto.

Tabela 4.7 – Ensaios realizados no estudo da influência da viscosidade de *mooney* de B1 no composto de camada estanque.

Ensaio	Comportamento do lote	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu) UML 1+8 (125 °C)	t_{50} (min)	t_{90} (min)
A	Lote mínimo	37	2,60	8,70
B	Lote máximo	40	3,80	10,70

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

O composto de camada estanque trata-se de um composto OSM, assim sendo, espera-se que o impacto de todas as variações impostas seja diretamente avaliado sem a necessidade da produção de um composto intermédio reduzindo assim possíveis interferências de fatores externos ao processo.

Os resultados obtidos na realização deste teste apresentam-se no Anexo E.

Na Tabela 4.8 apresenta-se a variação, resultante da diferença entre o ensaio A e B, e a gama de aceitação para as diversas propriedades e na Figura 4.11 essa informação é complementada através da uma representação gráfica onde se pode avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação.

Tabela 4.8 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de camada estanque.

Propriedade	Gama de Variação	Variação
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,000
Viscosidade (Mu)	8,00	0,10
t10 (min)	1,000	0,179
t40 (min)	1,600	0,129
Tensão (MPa)	1,80	0,02
Alongamento (%)	60	19
Módulo de alongamento a 300% (MPa)	2,40	0,05
Dureza (Shore A)	6,0	0,3
Rebound (%)	6,0	0,8
G' 1% (kPa)	222,000	14,993
G' 100% (kPa)	66,000	8,184
tanδ 10%	0,040	0,005

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

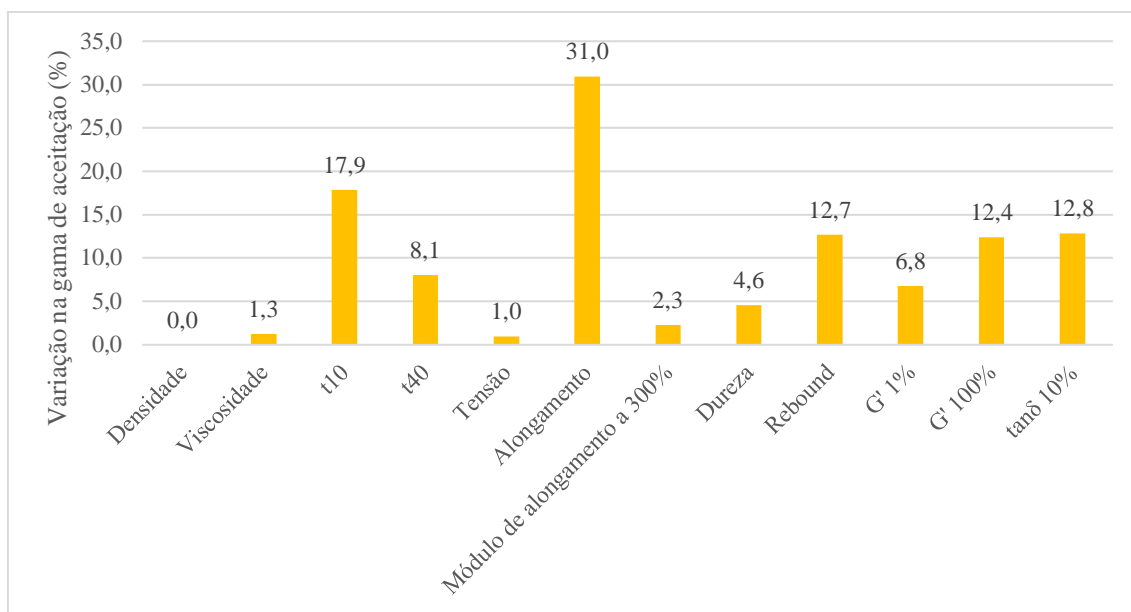


Figura 4.11 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de camada estanque, no estudo da influência da viscosidade de B1.

Tendo em conta a diferença dos valores da viscosidade entre lotes dos ensaios, seria de esperar uma maior variação na gama de aceitação para a viscosidade do composto, no entanto o mesmo não se verifica. Verificou-se que a propriedade com maior impacto é o alongamento. O impacto é ainda sentido em propriedades como o t10, t40, o rebound, o módulo de elasticidade a 1% e 100% e o tanδ 10%. Podendo assumir-se que a utilização de lotes de borracha com propriedades viscoelásticas distintas introduz variações nas propriedades do composto de borracha produzido.

O alongamento do composto é a propriedade em que se nota mais impacto. Para o alongamento, a qual corresponde uma percentagem de 31,0 a variação corresponde a 19% os numa gama de aceitação de 60%, justificando assim a percentagem de variação. Relativamente às restantes propriedades conclusões idênticas podem ser retiradas.

A especificação de B1 apresenta-se no Anexo C. Este material trata-se de uma borracha sintética de clorobutil cujo monómero de repetição se encontra apresentada na Figura 4.12.

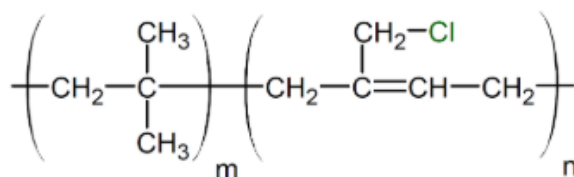


Figura 4.12 – Monómero de repetição da cadeia de B1. [27]

A presença do cloro poderá contribuir para um aumento da rigidez do polímero e consequente diminuição da sua viscosidade. A distribuição aleatória dos grupos funcionais poderá justificar a diferença entre as viscosidades dos dois lotes. O lote com maior viscosidade apresenta menor quantidade do grupo com a presença de cloro.

B2: Composto de piso de sílica II

Para avaliar a influência da viscosidade de B2 no composto de piso de sílica II realizaram-se dois ensaios, conforme se apresenta na Tabela 4.9.

Retirou-se uma amostra de cada um dos lotes de borracha utilizados de forma a avaliar a viscosidade no laboratório da continental e assim confirmar os resultados. Para além da viscosidade é visível no CoA de B2 que outras propriedades registam valores bastante distintos para os lotes em estudo, nomeadamente o alongamento. Apesar do foco deste estudo ser a viscosidade a influência por parte de outras variáveis é clara esperando-se um impacto direto no comportamento do composto.

Tabela 4.9 – Ensaios realizados no estudo da influência da viscosidade de *mooney* de B2 no composto de piso de sílica II.

Ensaio	Comportamento do lote	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu) UML 1+4 (100 °C)		Alongamento (%)
		Fornecedor	Laboratório	
A	Lote mínimo	62	70	325
B	Lote máximo	66	79,4	312

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Após a análise da viscosidade por parte do laboratório o lote mínimo confirma o seu comportamento, assim como o lote máximo, tal como se verifica pela Tabela 4.9. No entanto, a diferença entre estes é de 9,4 Mu, o que sustenta mais uma vez a escolha dos lotes em questão. Desta forma espera-se que a variação entre os dois ensaios seja maior do que o esperado. Este aumento da viscosidade prende-se à antiguidade do polímero, com o passar do tempo a viscosidade tem tendência a aumentar. Verificando os registos do armazém conclui-se que o lote máximo é mais antigo que o lote mínimo, justificando assim o aumento mais acentuado verificado.

Os resultados obtidos na realização deste teste apresentam-se no Anexo F.

Na Figura 4.13 apresenta-se a influencia da viscosidade de B2 na viscosidade de *mooney* do *master*. Tal como seria de esperar, dado que a borracha sintética é a principal matéria prima presente no composto *master*, a viscosidade do ensaio A, lote mínimo, é inferior ao do ensaio B, sendo clara a influência da viscosidade de B2 no composto. Todavia, o foco do estudo da influência das propriedades viscoelásticas das borrachas não é o composto *master*, mas o composto final, pelo que o último será abordado com maior ênfase.

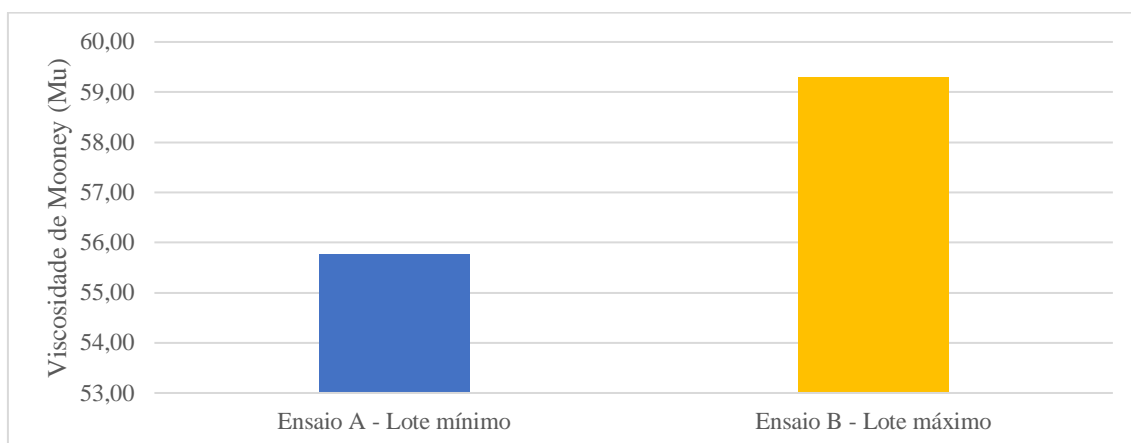


Figura 4.13 – Influência da viscosidade de B2 na viscosidade de *mooney* do *master* do composto de piso de sílica II – valores médios por ensaio.

Na Tabela 4.10 apresenta-se a variação, resultante da diferença entre o ensaio A e B, e a gama de aceitação para as diversas propriedades.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 4.10 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio A e B para as propriedades do composto de sílica II.

Propriedade	Gama de Variação	Variação
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,0004
Viscosidade (Mu)	10,00	0,37
Tensão (MPa)	2,40	0,19
Alongamento (%)	60	17
Módulo de alongamento a 300% (MPa)	3,60	0,35
Dureza (Shore A)	6,0	0,5
Rebound (%)	6,0	0,7
G' 1% (kPa)	265,000	61,331
G' 100% (kPa)	154,000	2,756
tanδ 10%	0,040	0,010

Na Figura 4.14 apresenta-se uma representação gráfica onde se pode avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação para o composto final.

Tendo em conta a diferença da viscosidade entre lotes dos ensaios seria de esperar uma maior variação na gama de aceitação para a viscosidade do composto, porém o mesmo não se verifica. Sendo a propriedade mais impactante o tanδ 10%. O impacto é ainda sentido em propriedades como a tensão, o alongamento, o módulo de alongamento a 300%, a dureza, o *rebound* e o módulo de elasticidade a 1%. O impacto sentido no alongamento do composto pode estar relacionado com a diferença do alongamento reportado no CoA dos lotes de borracha. Podendo assumir-se que a utilização de lotes de borracha com propriedades viscoelásticas distintas introduz variações nas propriedades do composto de borracha produzido.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

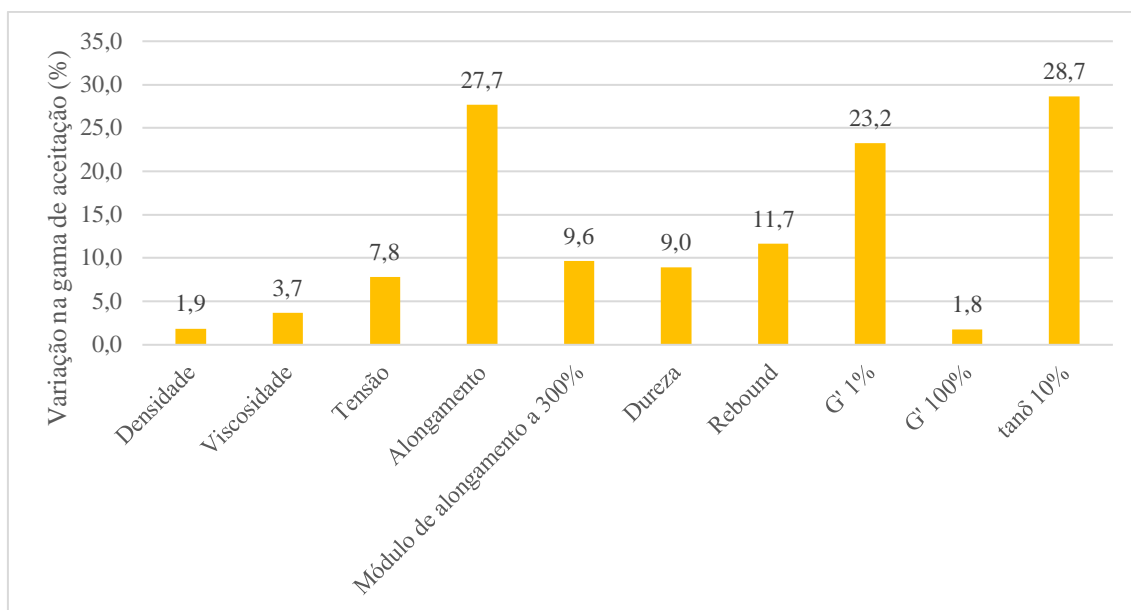


Figura 4.14 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de sílica II, no estudo da influência da viscosidade de B2.

O parâmetro $\tan\delta$ 10% . é aquele em que se nota maior impacto. Para esta propriedade, a qual corresponde uma percentagem de 28,7 a variação corresponde a 0,010 numa gama de aceitação de 0,040, justificando assim a percentagem de variação. Conclusões idênticas podem ser retiradas para as diferentes propriedades apresentadas.

A especificação de B2 apresenta-se no Anexo C. Este material trata-se de uma borracha sintética de estireno e butadieno cujo monómero de repetição se encontra apresentada na Figura 4.15.

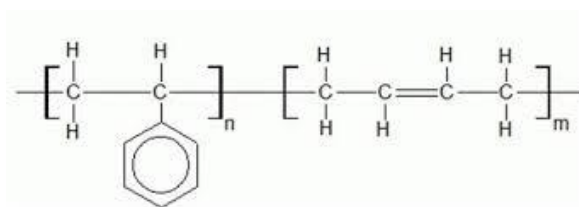


Figura 4.15 – Monómero de repetição da cadeia de B2.

Tendo em conta a estrutura química dos monómeros de B1 e B2 será de prever que o comportamento das duas borrachas seja semelhante. Contudo, a viscosidade é avaliada

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

para cada uma das borrachas em condições diferentes pelo que não é possível retirar conclusões quanto a isso.

Em B2 a presença do grupo aromático irá contribuir para um aumento da rigidez do polímero, assim como o cloro em B1. O aumento da rigidez pode estar diretamente relacionado com a diminuição da viscosidade. A distribuição aleatória dos grupos funcionais poderá justificar a diferença entre as viscosidades dos dois lotes. O lote com maior viscosidade apresenta menor quantidade do grupo com a presença do anel benzénico.

Por forma a reduzir as variações sentidas derivadas da alteração das propriedades viscoelásticas das resinas ou borrachas sintéticas propõe-se um melhor controlo na inspeção aquando da receção das matérias primas para que assim o uso dos lotes que apresentam maiores desvios seja mais controlado. Deve ainda considerar-se como critério de seleção de novos fornecedores a estabilidade das propriedades.

4.3. INFLUÊNCIA DO TEMPO E TEMPERATURA NA REACÇÃO DE SILANIZAÇÃO

A capacidade de ligação entre a borracha e a sílica é muito reduzida tornando o processo de mistura bastante difícil. Assim sendo, para auxiliar a ligação é utilizado o silano, um agente ativador. Este agente apresenta duas importantes e diferentes funcionalidades. A primeira, que será estudada de seguida, é a capacidade de estabelecer a reacção com a superfície da sílica durante o processo de mistura, chamada de reacção de silanização. A segunda, é assegurar a ligação do complexo formado na reacção de silanização com o polímero durante a reacção de vulcanização. A reacção de silanização requer determinadas condições de tempo e temperatura de acordo com o tipo de composto a produzir. Na Figura 3.5 esta reacção acontece durante o passo 4, onde a temperatura é constante.

Para o estudo da influência do tempo e da temperatura de silanização foi utilizado um composto de piso de inverno com grande quantidade de sílica e silano, pela necessidade interna da realização do teste em questão sobre o composto.

Optou-se por testar a influência das condições do *plateau* (tempo e temperatura) nas propriedades do composto final, uma vez que são os parâmetros possíveis de controlar e

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

alterar com os equipamentos presentes na fábrica. A reação de silanização dá-se a temperaturas na ordem dos 160°C, pelo que esta etapa ocorre apenas na produção do *master*, uma vez que se estas temperaturas fossem atingidas no passo final, na presença de enxofre, ocorreria a vulcanização no interior do misturador o que impossibilitaria o seu manuseamento após a descarga.

Tendo como base as especificações, apresentadas na Tabela 4.11, para as condições do *plateau* impostas pela Continental para o composto de piso de inverno, estabeleceram-se um conjunto de ensaios a realizar. O plano de experiências foi projetado de forma a realizar os ensaios nos extremos das tolerâncias de temperatura e tempo para que o impacto destas variações fosse mais notado.

Tabela 4.11 – Ensaios realizados no estudo da influência do *plateau* no composto de piso de inverno – agrupados por tempo.

Ensaio	Tempo (s)			Temperatura (°C)
Especificação	Mínimo	Ideal	Máximo	165 ± 3
	80	90	140	
A1	80			162
A2	80			168
B1	90			165
B2	90			168
B3	100			163
C1	140			162
C2	140			168

A temperatura de silanização é monitorizada por um controlados tipo PID, variando o número de rotações por minuto dos rotores para obter o set point de temperatura. O passo

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

de silanização, é iniciado à temperatura do set point menos 3 °C, para uma desaceleração das rotações, e melhor controlo da temperatura no início da reação de silanização.

É de notar que o ensaio identificado com B2 corresponde às condições do *plateau* atualmente implementadas na produção do composto de piso de inverno. Os parâmetros do ensaio B3 são diferentes dos ensaios B1 e B2, no entanto, foi testado por serem as condições implementadas noutra fábrica do grupo Continental.

No interior da câmara do misturador existem três medidores de temperatura, dois nas paredes do misturador e um terceiro na porta de descarga. A temperatura que é apresentada ao utilizador da máquina é a temperatura máxima lida entre estes três medidores, uma vez que será essa a temperatura crítica. Evidentemente é impossível manter uma temperatura constante no interior da câmara durante os intervalos de tempos estabelecidos, logo estas oscilações podem introduzir variações no próprio ensaio.

Para este composto avaliaram-se as propriedades do *master* e da final, contudo, o objetivo do estudo da influência das condições da reação de silanização não passa por avaliar o desempenho do composto intermédio, pelo que as suas propriedades serão abordadas superficialmente, dado que o foco é o composto final.

A produção do *master* realizou-se de acordo com a receita, todavia, de quatro em quatro cargas alterava-se na máquina as condições do *plateau* conforme os ensaios apresentados na Tabela 4.11. Apenas se avaliaram propriedades reológicas como a viscosidade e o RPA (não vulcanizado), uma vez que a ausência do enxofre não permite realizar a vulcanização de forma a avaliar as restantes propriedades.

Seguiu-se a produção do final do composto de piso de inverno, onde se garantiu que os *masters* produzidos foram alimentados separadamente e sequencialmente de acordo com os ensaios realizados.

Os resultados obtidos na realização deste teste apresentam-se no Anexo G.

Na Tabela 4.12 são apresentadas as gamas de aceitação de cada propriedade e as respetivas variações entre o ensaio com maior e menor valor para o composto de piso de inverno.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 4.12 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio com maior e menor valor para as propriedades do composto de piso de inverno.

Propriedade	Gama de aceitação	Variação
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,004
Viscosidade (Mu)	10,00	1,52
t10 (min)	1,000	0,133
t90 (min)	3,000	1,317
Tensão (MPa)	4,00	0,81
Alongamento (%)	80	8
Modulo alongamento 300% (MPa)	3,60	0,47
Dureza (Shore A)	6,0	1,2
Rebound (%)	6,0	1,9
G' 1% (kPa)	374,000	109,083
G' 100% (kPa)	156,000	23,271
tanδ 10%	0,036	0,012

Na Figura 4.16 apresenta-se uma representação gráfica onde se pode avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação. As barras referentes a “todos os ensaios” representam a diferença entre o ensaio com maior e menor valor, independentemente do grupo de ensaios a que pertencem. Para as restantes barras o pensamento é idêntico, porém restringindo os ensaios ao respetivo grupo.

A análise da Figura 4.16 permite concluir que todas as propriedades apresentam uma variação superior a 5% para pelo menos uma das barras, ou seja, o impacto a alteração das condições do *plateau* reflete-se diretamente no desempenho das propriedades dos compostos.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

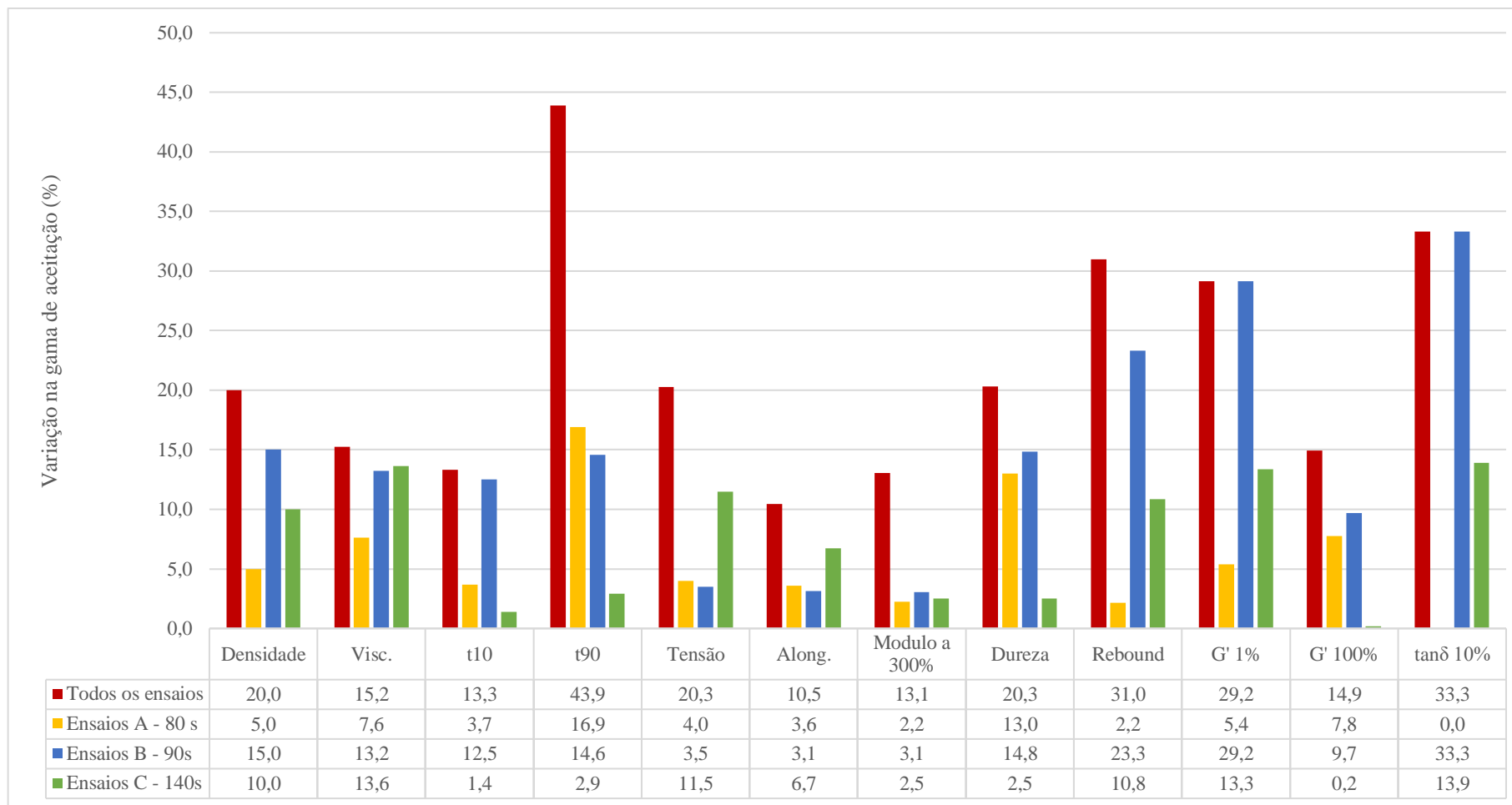


Figura 4.16 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de piso de inverno, no estudo da influência do tempo e temperatura na reação de silanização – agrupados por tempo.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Atentando ao t_{90} , a propriedade com maior variação na gama de aceitação, a percentagem de 43,9 que lhe corresponde traduz uma variação de 1 minuto e 19 segundos numa gama de 3 minutos. Essa diferença corresponde aos ensaios B3 (100s e 163°C) e A1 (80s e 162°C). Tendo em conta as condições dos ensaios B3 e A1 pode concluir-se que o t_{90} é mais influenciado pela alteração do tempo do que da temperatura, uma vez que a temperatura entre os dois ensaios difere apenas em 1°C e o tempo em 20s.

Pela análise da Figura 4.16 verifica-se que o parâmetro t_{90} é a propriedade com maior impacto. Na Figura 4.17 são apresentados os valores médios deste parâmetro para os diferentes ensaios realizados. Atentando ao grupo de ensaios A pode concluir-se que para um mesmo tempo, de 80 segundos, da etapa de silanização, quanto maior a temperatura do *plateau* menor o t_{90} . No entanto, o mesmo não se pode concluir para o grupo de ensaios C que registam comportamentos muito semelhantes, isto porque prolongando o tempo da reação pode ocorrer rotura das ligações formadas diminuindo o t_{90} , desta forma reflete-se a influência do tempo da reação nas propriedades do composto. Isto permite concluir que uma diminuição da propriedade t_{90} pode ser conseguida de duas formas distintas: pelo aumento da temperatura conjugada com um menor intervalo de tempo ou um aumento do intervalo de tempo do *plateau* independentemente da temperatura.

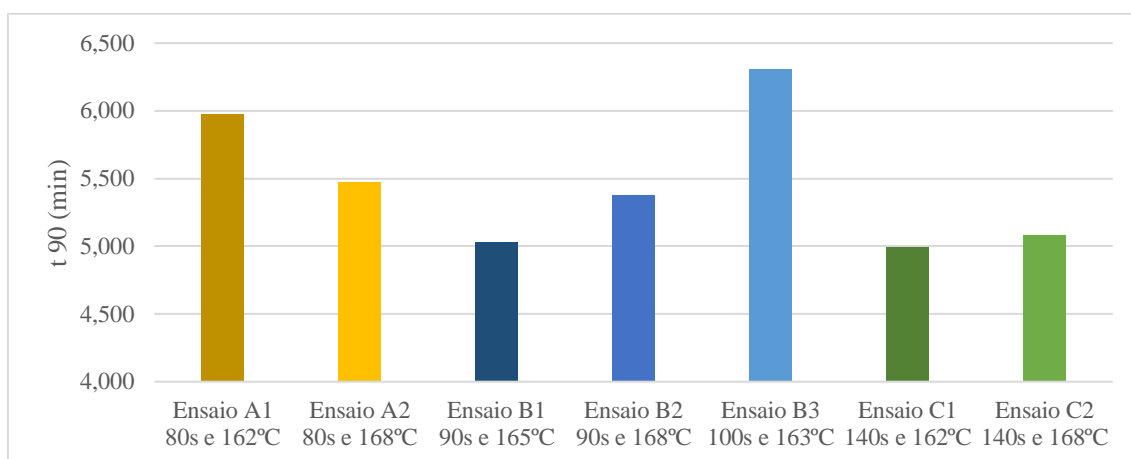


Figura 4.17 – Influência das condições do *plateau* no t_{90} do composto de piso de inverno final – valores médios por ensaio.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Analisando o parâmetro $\tan\delta$ 10% uma vez que é a segunda propriedade com mais impacto, a percentagem de 33,3 % que lhe corresponde traduz uma variação de 0,012 numa gama de 0,036. Essa diferença corresponde aos ensaios B3 (100s e 163°C) e B2 (90s e 168°C). Contrariamente ao que se verifica para o t 90, no caso do $\tan\delta$ 10% a temperatura é a variável que mais afeta esta propriedade. Tendo em conta as condições dos ensaios B3 e B2 pode concluir-se isso mesmo, uma vez que a temperatura entre os dois ensaios difere em 5°C e o tempo apenas em 10s. Sendo estes os ensaios que refletem uma maior variação esta propriedade pode admitir-se assim que esta é mais afetada por uma alteração na temperatura.

Tendo em conta a Figura 4.18 o comportamento do $\tan\delta$ 10% é espelho do t 90. O grupo de ensaios A apresenta valores constantes independentemente das condições, no entanto o mesmo não acontece para o grupo de ensaios C, onde quanto maior a temperatura menor o $\tan\delta$ 10%, para um mesmo tempo de 140s. Para o grupo de ensaios B: a relação tempo/temperatura é idêntica ao grupo de ensaios C para os ensaios B1 e B2, todavia para o ensaio B3 o aumento do tempo da reação compensa a diminuição da temperatura, igualando assim o ensaio B1. Desta forma pode concluir-se que para uma diminuição do $\tan\delta$ 10% deve aumentar-se a temperatura da reação de silanização.

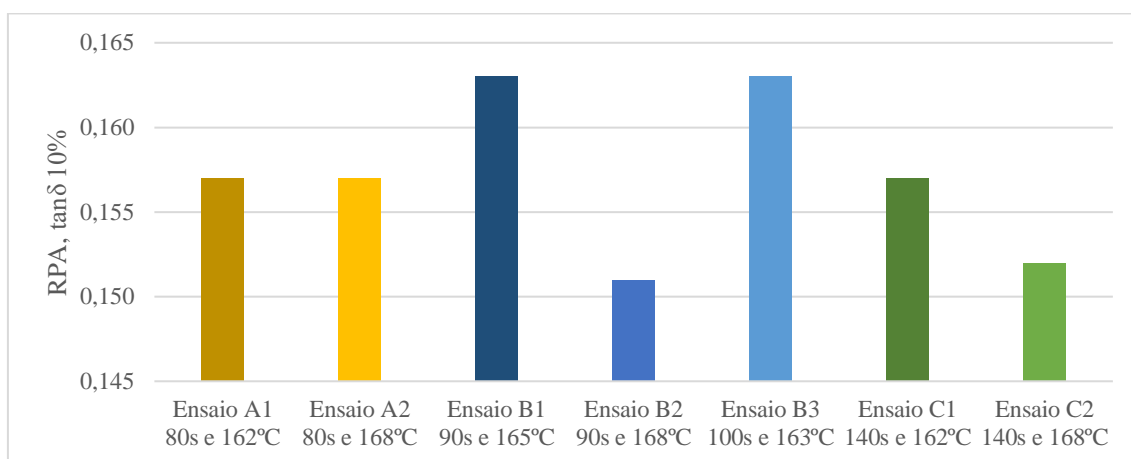


Figura 4.18 – Influência das condições do *plateau* no $\tan\delta$ 10% do composto de piso de inverno final – valores médios por ensaio.

Por forma a avaliar-se o comportamento de pelo menos uma propriedade de cada grupo atente-se agora ao *rebound*. A elasticidade por repercussão apresenta uma variação de

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

31,0% que corresponde a uma diferença de 1,9% em 6,0%. Essa diferença corresponde aos ensaios A1 (80s e 162°C) e B3 (100s e 163°C). Assim sendo, esta propriedade é mais afetada pelo tempo, tendo em conta que a temperatura dos dois ensaios é bastante próxima, por isso a variação deve-se à diferença de tempo do patamar de silanização.

A Figura 4.19 representa a influencia das condições da reação de silanização sobre o *rebound* do composto. No grupo de ensaios A o comportamento entre A1 e A2 é bastante semelhante, não refletindo a alteração das condições. Para os ensaios B1 e B2 e C1 e C2 a diferença já é notória, para estes quanto menor a temperatura menor a elasticidade por repercussão do composto de borracha. Para o ensaio B3 a diminuição da temperatura conjugada com o aumento do tempo, em relação aos restantes ensaios do grupo, refletiu-se numa diminuição do *rebound*. Concluindo, para diminuir o *rebound* de um composto de sílica deve diminuir-se a temperatura da reação, e caso seja necessário deve-se aumentar também o tempo do *plateau*.

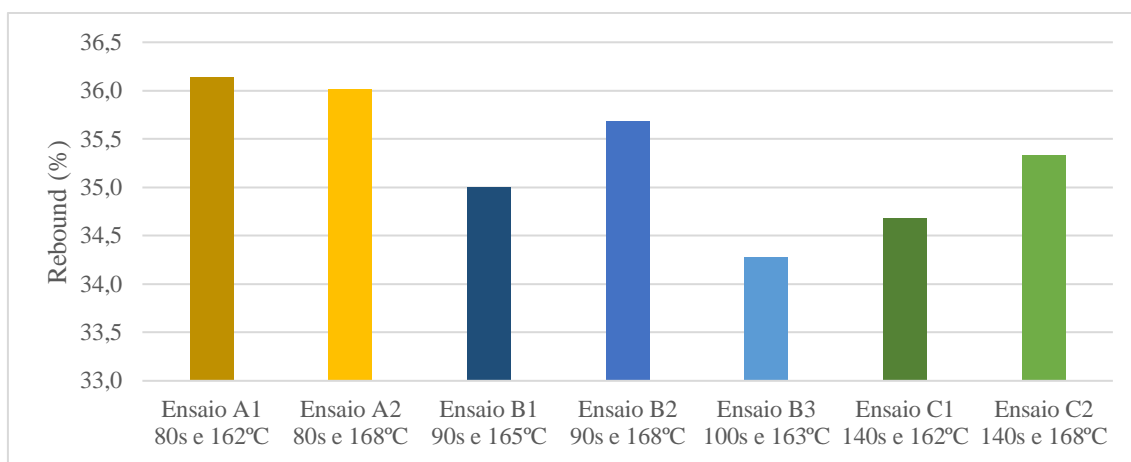


Figura 4.19 – Influência das condições do *plateau* no *rebound* do composto de piso de inverno final – valores médios por ensaio.

Na Tabela 4.13 apresenta-se a resposta obtida nas várias propriedades do composto em função dos estímulos provocados na reação de silanização e ainda a variável com maior impacto na propriedade em questão. Este resumo foi construído com base na análise gráfica, idêntica à realizada para o t 90, tanδ 10% e *rebound*.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

É possível avaliar qual das variáveis apresentam maior impacto sobre cada uma das propriedades agrupando os ensaios por tempos (80s, 90s e 140s) e para cada um dos grupos de ensaios avaliou-se a variância dos resultados. De seguida agrupou-se os ensaios por temperatura (162°C e 168°C) e avaliam-se novamente as variâncias dos resultados. A variável cuja soma das respetivas variâncias corresponder a uma maior percentagem da variância total será a que tem maior impacto. [28] O ensaio B3 não se inclui neste estudo uma vez que as suas condições de tempo e temperatura não se inserem em nenhum dos grupos dos outros ensaios. O mesmo raciocínio foi aplicado quer para o composto *master* quer para o composto final.

Tabela 4.13 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na reação de silanização e respetiva variável com maior impacto para o composto de piso de inverno.

Propriedades	Estímulo	Resposta	Variável com maior impacto
Viscosidade	Diminuir temperatura	Diminui	<i>Master</i> : tempo Final: temperatura
	Diminuir tempo (menor impacto)		
t min	Diminuir temperatura	Diminui	Final: temperatura
t max	Aumentar temperatura (maior impacto para tempos superiores)	Diminui	Final: temperatura
t 10	Aumentar temperatura	Diminui	Final: temperatura
	Diminuir tempo		
t 40	Aumentar temperatura	Diminui	Final: temperatura
	Aumentar tempo		
t 90	Aumentar temperatura (maior impacto para tempos menores)	Diminui	Final: tempo
	Aumentar tempo		

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 4.13 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na reação de silanização e respetiva variável com maior impacto para o composto de piso de inverno. (Continuação)

Propriedades	Estímulo	Resposta	Variável com maior impacto
Tensão	Diminuir temperatura	Diminui	Final: temperatura
	Tempos intermédios		
Alongamento	Inconclusivo		Final: tempo
Módulo de alongamento a 300%	Diminuir temperatura	Diminui	Final: tempo
	Diminuir tempo		
Dureza	Aumentar temperatura	Diminui	Final: temperatura
	Diminuir tempo (menor impacto)		
<i>Rebound</i>	Diminuir temperatura (impacto maior para tempos superiores)	Diminui	Final: tempo
	Aumentar tempo		
G' 1%	Inconclusivo		<i>Master:</i> tempo Final: temperatura
G' 100%	Aumentar temperatura (maior impacto para tempos menores)	Diminui	<i>Master:</i> tempo Final: tempo
	Diminuir tempo		
tanδ 10%	Aumentar temperatura (maior impacto para tempos maiores)	Diminui	<i>Master:</i> temperatura Final: temperatura

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

De acordo com a Tabela 4.13, 75% das propriedades do *master* apresentam uma maior variação quando se varia o tempo do *plateau* podendo afirmar-se que esta variável é a mais impactante neste composto. Ou seja, uma alteração no tempo do *plateau* irá introduzir mais variações do que alterando a temperatura do mesmo.

Para o composto final 57% das propriedades apresentam uma maior variação quando se altera a temperatura do *plateau* podendo afirmar-se que esta variável é a mais impactante neste caso. Ou seja, uma alteração na temperatura irá introduzir mais variações do que alterando o tempo. Apenas o $G'1\%$ e o $\tan\delta 10\%$ mantém o comportamento que no passo *master*.

Concluindo, variações nas condições de tempo e temperatura do *plateau* podem introduzir inúmeras variações nas propriedades dos compostos, na medida em que, para praticamente todas as propriedades se notou uma grande diferença entre ensaios. Para otimização de propriedades viscoelásticas de compostos de sílica, deverão ser consideradas as respostas de cada propriedade em função do tempo ou temperatura de reação. O processo de otimização será mais vantajoso avaliando individualmente o comportamento de uma determinada propriedade que necessite de um ajuste mais vigoroso em relação às outras, tal como foi feito.

4.4. INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE RPM E DE REVOLUÇÕES NO *DRYE WET MIXING*

Pretende-se avaliar a influência do número de rpm e de revoluções (voltas completas do rotor) no *dry* e *wet mixing*. Como visto anteriormente o processo de mistura de um composto de borracha pode dividir-se em diferentes etapas. Na etapa de *dry mixing* apenas se misturam componentes “secos” como os polímeros e cargas, na etapa de *wet mixing* juntam-se aos componentes “secos” os componentes “húmidos” como as resinas, óleos, entre outros, misturando-os. A velocidade dos rotores apresenta uma grande influência no que toca à energia fornecida ao composto, à temperatura que este atinge no processo de mistura e ao tempo de duração da mistura. [15] Se o processo de mistura não for o mais adequado pode correr-se o risco de que os constituintes do composto fiquem mal dispersos apresentado aglomerados visíveis.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Para o estudo da influência do número de rpm e de revoluções no *dry* e *wet mixing* selecionou-se um composto de parede. Optou-se por este composto por ser produzido numa máquina OSM, assim sendo, o impacto de todas as variações impostas pode ser diretamente obtido sem a necessidade da produção de um composto intermédio reduzindo assim possíveis interferências de fatores externos ao processo.

Apesar da máquina OSM apresentar dois tanques misturadores os processos de *dry* e *wet mixing* realizam-se apenas no misturador superior. Assim sendo, será sobre as condições do processo neste mesmo tanque que se irá debruçar este estudo.

De forma a melhor entender os ensaios realizados apresenta-se a Figura 4.20 onde estão representadas as curvas do processo de mistura no tanque superior do OSM.

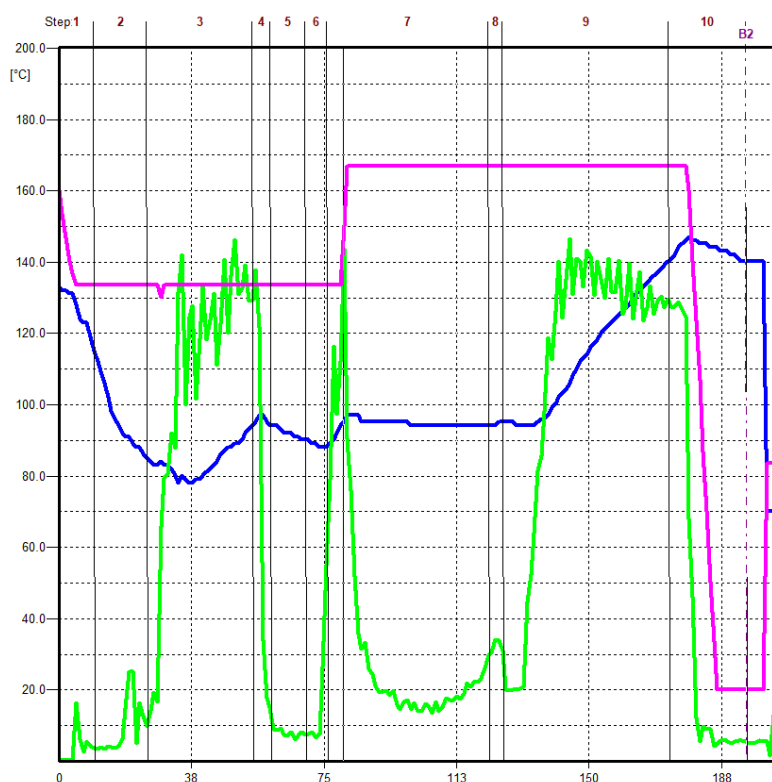


Figura 4.20 – Curvas do processo de mistura no tanque superior do OSM para o composto de parede.

Nesta figura, no eixo das abcissas está representado o tempo em segundos; a linha a azul representa a progressão da temperatura - no eixo das ordenadas em °C; a linha a verde o

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

comportamento da energia fornecida ao composto pelos rotores e o martelo; a linha a rosa o número de rotações por minuto dos rotores, não se encontra representado numericamente, no entanto o seu valor máximo é de 50 rpm.

No eixo superior do gráfico apresentam-se, de 1 a 10, os diferentes passos da mistura cujo final está representado por uma linha vertical a cheio que atravessa as curvas até ao eixo do tempo. O passo apresentado como B2 diz respeito ao momento em que o composto abandona o misturador superior passando para o tanque inferior.

O passo 3 corresponde ao *dry mixing*. No intervalo de tempo que lhe diz respeito as rotações por minuto dos rotores são constantes, tal como se pode observar, e iguais a 40 rpm. O processo de mistura é caracterizado por um elevado pico de energia fornecida ao composto tal como se verifica neste caso e, como será de esperar, com o aumento da energia fornecida a temperatura do composto irá aumentar. O término do passo de *dry mixing* é determinado em função do tempo, assim sendo quando é alcançado o tempo estipulado na receita para o passo em causa este termina dando início o seguinte. Na Figura 4.20 representam-se as condições de fabrico atualmente implementadas na fábrica para o composto de parede, que para o passo 3 são de 30 segundos e 40 rpm o que corresponde a 20 revoluções completas de cada um dos rotores.

A etapa de *wet mixing* corresponde ao passo 9. Neste caso as rotações por minuto também são constantes, mas iguais a 50 rpm, o valor máximo. Tal como no passo 3 a curva correspondente à energia apresenta picos sucessivos, como será de esperar num processo de mistura, conseqüentemente a temperatura aumenta linearmente com o tempo. Ao contrário da etapa 3 a etapa 9 não termina no final do tempo estipulado para o passo, mas sim quando se atinge uma determinada temperatura, 140°C na Figura 4.20.

De acordo com o plano de experiências possível para o teste de *dry* e *wet mixing*, atribuiu-se a cada um dos ensaios uma receita diferente, onde em cada uma delas apenas se altera os parâmetros correspondentes. Para o estudo do *dry mixing* as condições da etapa de *wet mixing* mantiveram-se constantes e iguais à referência e vice-versa.

Os resultados obtidos apresentam-se no Anexo H.

4.4.1. *Dry mixing*

Os ensaios realizados na etapa de *dry mixing* apresentam-se na Tabela 4.14. O objetivo destes ensaios foi aumentar e diminuir o número de revoluções dos rotores de duas formas distintas: variando o tempo da etapa ou a velocidade de rotação dos rotores por minuto, alterando assim o número de revoluções.

Tabela 4.14 – Ensaios realizados no estudo da influência do número de rpm e revoluções na etapa de *dry mixing* no composto de parede.

Ensaio	Tempo (s)	rpm	Revoluções
Referência	30	40	20
D1	40	40	27
D2	20	40	13
D3	33	50	27
D4	26	30	13

O ensaio de referência corresponde às condições de *dry mixing* que estão atualmente implementadas para o composto de parede. Variando o tempo da etapa obteve-se os ensaios D1 e D2 onde, relativamente ao ensaio de referência, o tempo variou no intervalo de 30 ± 10 segundos mantendo o número de rpm. O que leva a um ensaio D1 com 27 revoluções e outro D2 com 13 revoluções. Para os ensaios D3 e D4 variou-se o número de rpm e também o tempo uma vez que se pretendeu que o número de revoluções seja de 20 ± 7 tal como nos ensaios D1 e D2.

Em relação à referência, será de esperar que a temperatura atingida no final deste passo seja maior para os ensaios com 27 revoluções e menor para os ensaios com 13 revoluções, o que pode também influenciar as propriedades do composto. No caso dos ensaios correspondentes às 13 revoluções a homogeneização das matérias primas, nomeadamente da borracha natural, pode não ser tão eficaz, pelo que terá de ser um fator a ter em conta

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

quando o composto é descarregado sendo possível averiguar a boa ou má dispersão visualmente.

A Tabela 4.15 apresenta as gamas de aceitação de cada propriedade e respetivas variações entre o ensaio com maior e menor valor para o composto de parede. Na Figura 4.21 apresenta-se uma representação gráfica onde se pode avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação. As barras referentes a “todos os ensaios” representam a variação entre o ensaio com maior e menor valor. Para as restantes colunas a variação calcula-se com a diferença entre o ensaio de referência e o ensaio que a mesma representa.

Tabela 4.15 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio com maior e menor valor para as propriedades do composto de parede.

Propriedade	Gama de aceitação	Variação
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,000
Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	8,00	0,59
t10 (min)	1,000	0,160
t90 (min)	3,000	0,280
Tensão (MPa)	1,8	0,95
Alongamento (%)	60	33
Modulo alongamento 300% (MPa)	2,40	0,18
Dureza (Shore A)	6,0	1,9
<i>Rebound</i> (%)	6,0	1,9
G' 1% (kPa)	220,000	103,109
G' 100% (kPa)	140,000	69,041
tanδ 10%	0,036	0,007

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

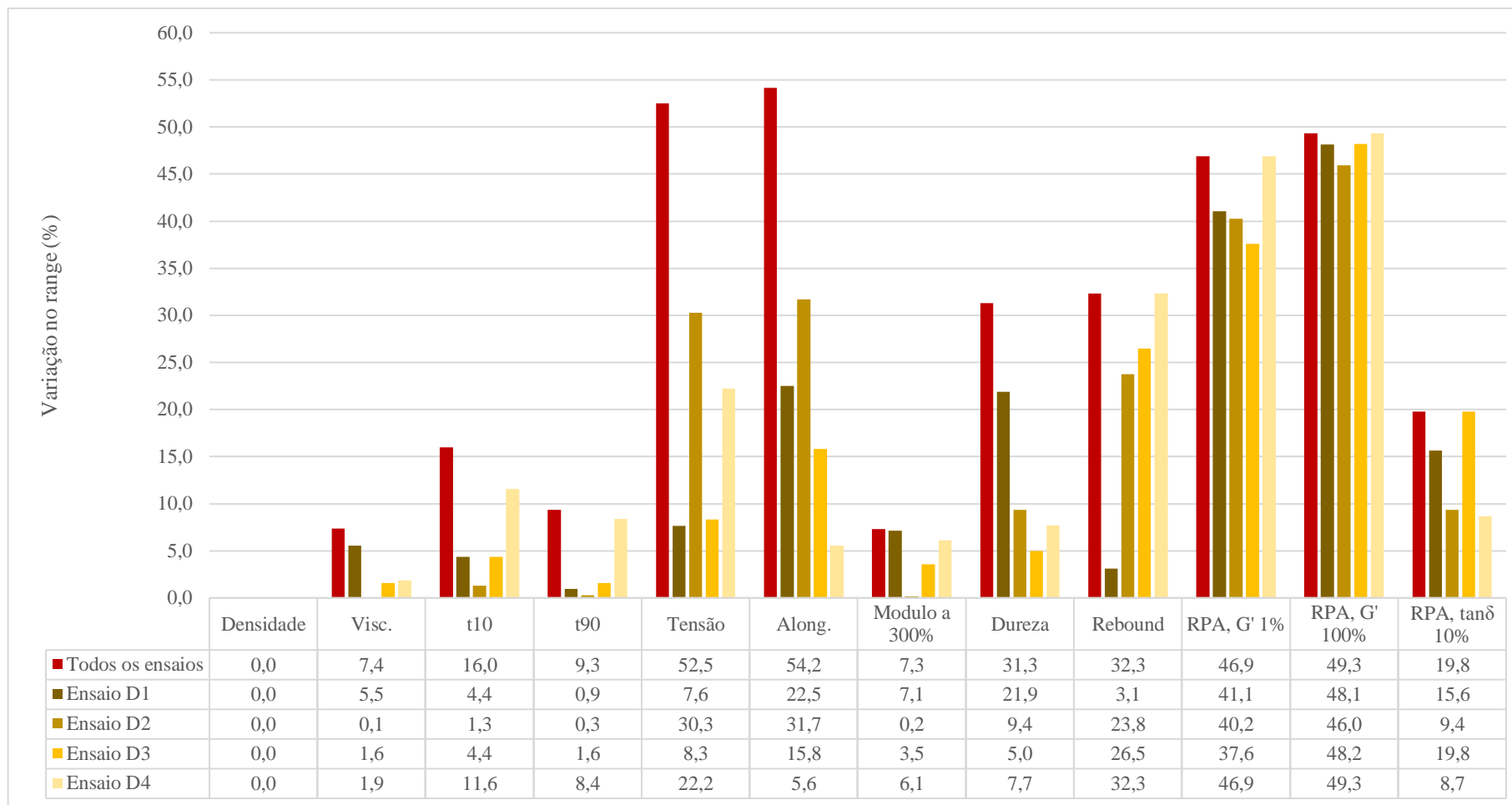


Figura 4.21 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de parede, no estudo da influência do número de revoluções no *dry mixing*.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

A análise da Figura 4.21 permite concluir que todas as propriedades, à exceção da densidade, apresentam uma variação igual ou superior a 5% para pelo menos um dos ensaios, o que permite concluir que o impacto das condições de *dry mixing* se reflete diretamente no desempenho das propriedades dos compostos. O grupo das propriedades físicas e de RPA são aqueles que apresenta mais variações quando comparado com as propriedades reométricas.

Atentando ao alongamento, a propriedade com maior variação na gama de aceitação, a percentagem de 54,2 que lhe corresponde traduz uma variação de 33% numa gama de 60%. A análise da Figura 4.22, onde se apresenta o comportamento do alongamento para os diferentes ensaios, permite afirmar que uma redução do número de revoluções reflete uma redução no alongamento do composto, sendo esta diminuição mais acentuada com a variação do tempo do que com a variação do número de rpm.

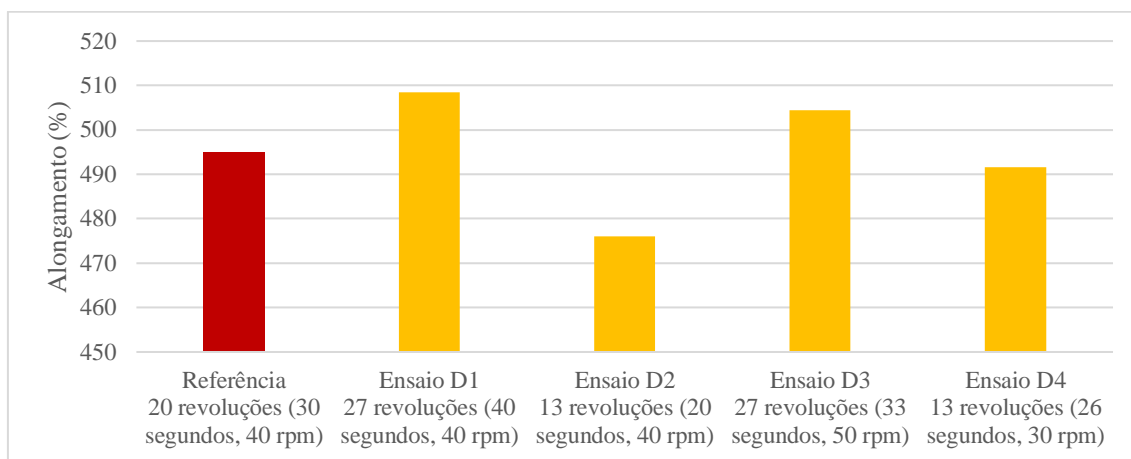


Figura 4.22 – Influência do número de revoluções no *dry mixing* no alongamento do composto de parede – valores médios por ensaio.

O $G'_{100\%}$ apresenta-se como uma das variáveis mais impactantes com uma variação de 49,3%, que corresponde a uma diferença de 69,041 kPa em 140,000 kPa. A Figura 4.23 apresenta o comportamento do módulo elástico para os diferentes ensaios, no entanto, apesar de a variação ser elevada não se regista qualquer relação entre a propriedade e as variáveis do processo.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

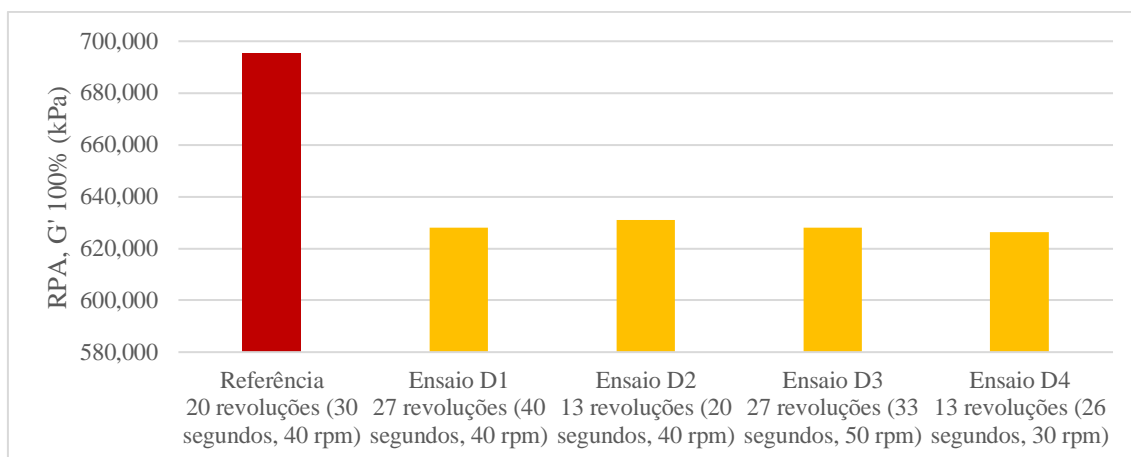


Figura 4.23 – Influência do número de revoluções no *dry mixing* no $G' 100\%$ do composto de parede – valores médios por ensaio.

Na Tabela 4.16 apresenta o resumo do conjunto de ações necessárias para reduzir o comportamento das diferentes propriedades do composto de parede. Este resumo foi construído com base na análise gráfica, idêntica à realizada para o alongamento e o $G' 100\%$, de todas as propriedades. As propriedades que não se apresentam na Tabela 4.16 apresentaram um comportamento inconclusivo.

Tabela 4.16 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na etapa de *dry mixing* para o composto de parede.

Propriedades	Estímulo	Resposta
Viscosidade	Diminuir as revoluções (maior impacto pela alteração da velocidade do que do tempo)	Diminui
Alongamento	Diminuir revoluções (maior impacto pela alteração do tempo do que da velocidade)	Diminui
tanδ 10%	Diminuir revoluções	Diminui

Concluindo, variações no tempo e velocidade dos rotores na etapa de *dry mixing* podem introduzir inúmeras variações nas propriedades dos compostos, na medida em que, para praticamente todas as propriedades se notou uma grande diferença entre ensaios.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Contrariamente ao que era esperado para os ensaios com apenas 13 revoluções não se registaram quaisquer problemas de homogeneização e incorporação da borracha ou outras matérias primas no composto.

4.4.2. *Wet mixing*

Os ensaios realizados na etapa de *wet mixing* apresentam-se na Tabela 4.17. O objetivo deste ensaio foi alterar apenas o número de rotações por minuto. Como visto anteriormente neste caso não é possível alterar o tempo da etapa, uma vez que o que determina o seu término é a temperatura atingida.

Tabela 4.17 – Ensaio realizados no estudo da influência do número de rpm e revoluções na etapa de *wet mixing* no composto de parede.

Ensaio	rpm
Referência	50
W1	40

Assim sendo, a única variável que foi possível alterar foi o número de rotações por minuto, e como o tempo não é conhecido também não foi possível concluir acerca do número de revoluções. O ensaio de referência diz respeito às condições atualmente implementadas para o composto de parede, neste caso as rotações impostas à etapa são as máximas, ou seja, a única opção passa por reduzir o número de rpm para 40. No ensaio W1, uma vez que se reduziram as rpm para 40 a temperatura final de 140°C demorará mais tempo a ser atingida.

Na Tabela 4.18 apresenta-se as gamas de aceitação de cada propriedade e respetivas variações entre o ensaio de referência e W1 para o composto de parede.

Tabela 4.18 – Gamas de aceitação e respetivas variações entre o ensaio W1 e o ensaio de referência para as propriedades do composto de parede.

Propriedade	Gama de aceitação	Variação
Densidade (g/cm ³)	0,020	0,000
Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	8,00	0,74
t10 (min)	1,000	0,038
t90 (min)	3,000	0,021
Tensão (MPa)	1,80	0,29
Alongamento (%)	6	2
Modulo alongamento 300% (MPa)	2,40	0,17
Dureza (Shore A)	6,0	0,3
<i>Rebound</i> (%)	6,0	2,6
G' 1% (kPa)	220,000	90,325
G' 100% (kPa)	140,000	67,388
tanδ 10%	0,036	0,006

Na Figura 4.24 apresenta-se uma representação gráfica onde se pode avaliar a variação de cada propriedade na respetiva gama de aceitação.

Conclui-se que várias propriedades apresentam uma variação igual ou superior a 5%, contudo, à semelhança do teste do *dry mixing*, o grupo das propriedades físicas e de RPA é aquele onde se regista mais impacto quando comparado com as propriedades reológicas.

Atentando ao G' 100%, a propriedade com maior variação na gama de aceitação, a percentagem de 48,1 que lhe corresponde traduz uma variação de 67,388 kPa numa gama de 140,000 kPa. Este comportamento assemelha-se ao dos ensaios do teste de *dry mixing*.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

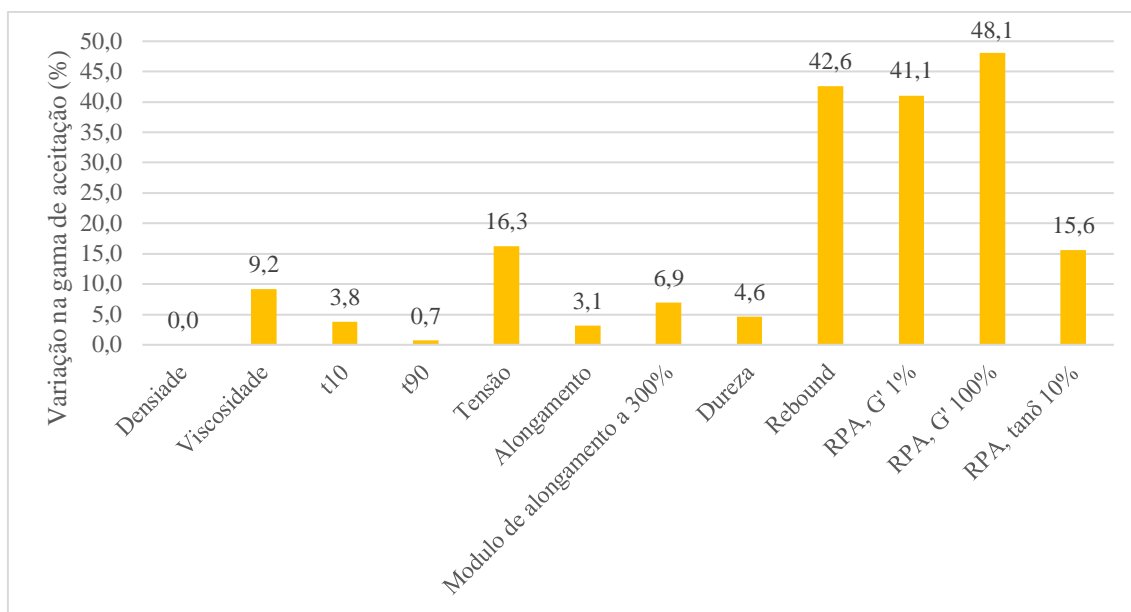


Figura 4.24 – Variação na gama de aceitação das diferentes propriedades viscoelásticas para os ensaios realizados no composto de parede, no estudo da influência do número de revoluções no *wet mixing*.

Na Figura 4.25 representa-se o comportamento do módulo elástico a 100% para os dois ensaios realizados, visivelmente a diminuição do número de rotações tem um impacto direto sobre esta propriedade diminuindo consideravelmente o seu valor.

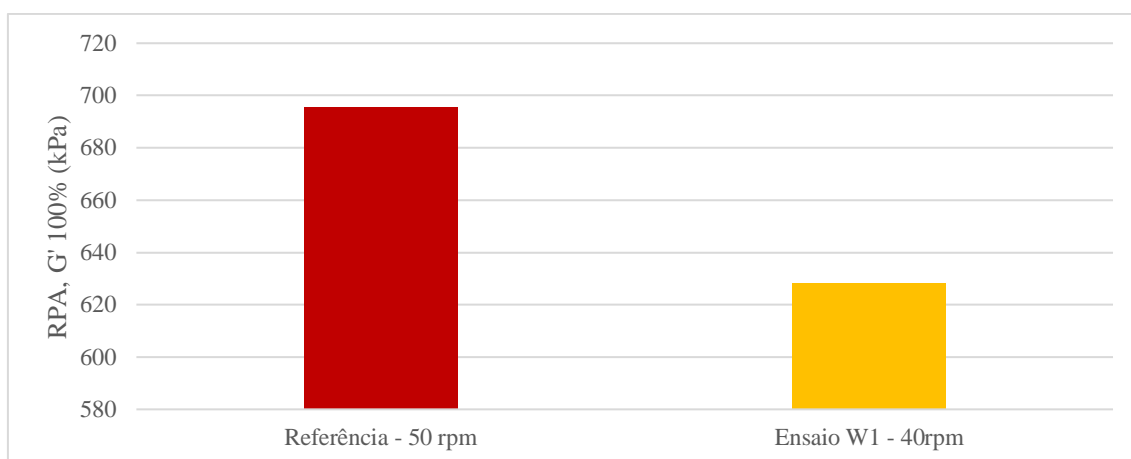


Figura 4.25 – Influência do número de revoluções no *wet mixing* no G' 100% do composto de parede – valores médios por ensaio.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

A avaliar pelo *rebound*, a segunda propriedade com maior variação, 42,6%, a que corresponde uma diferença de 2,6 % numa gama de 6,0 %. Refletindo desta forma o impacto sentido nesta propriedade. Pela análise da Figura 4.26 conclui-se que quanto menor o número de revoluções no *wet mixing*, menor é o *rebound* do composto de parede.

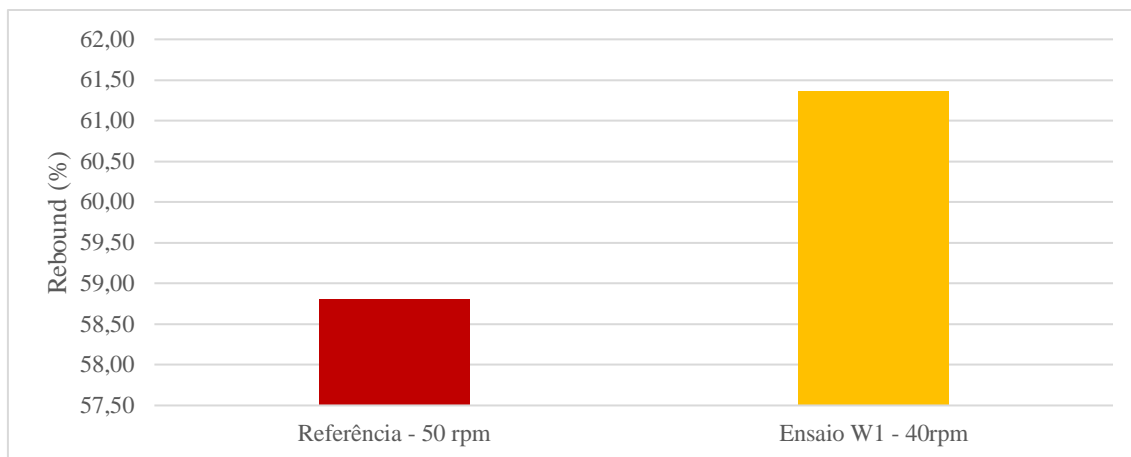


Figura 4.26 – Influência do número de revoluções no *wet mixing* no *rebound* do composto de parede – valores médios por ensaio.

Na Tabela 4.19 é apresentado o resumo do conjunto de ações necessárias para reduzir o comportamento das diferentes propriedades do composto de parede variando a velocidade de rotação dos rotores no *wet mixing*. Este resumo foi construído com base na análise gráfica, idêntica à realizada para o $G'100\%$ e *rebound*, de todas as propriedades.

Em comparação com o estudo das condições do *dry mixing*, as propriedades mais impactantes, são as mesmas, à exceção do alongamento e da dureza. Desta forma pode-se concluir que estas alterações do processo refletem respostas semelhantes por parte do composto.

Concluindo, variações na velocidade dos rotores na etapa de *wet mixing* podem introduzir inúmeras variações nas propriedades dos compostos, na medida em que, para praticamente todas as propriedades se notou uma diferença entre ensaios em particular no RPA.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela 4.19 – Resposta das propriedades a um determinado estímulo na etapa de *wet mixing* para o composto de parede.

Propriedade	Estímulo	Resposta
Viscosidade	Diminuir a velocidade de rotação	Diminui
t min	Diminuir a velocidade de rotação	Diminui
t max	Diminuir a velocidade de rotação	Diminui
t 10	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
t 40	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
t 90	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
Tensão	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
Alongamento	Diminuir a velocidade de rotação	Diminui
Módulo de alongamento a 300%	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
Dureza	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
<i>Rebound</i>	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui
G' 1%	Diminuir a velocidade de rotação	Diminui
G' 100%	Diminuir a velocidade de rotação	Diminui
tanδ 10%	Aumentar a velocidade de rotação	Diminui

O processo de otimização será mais vantajoso avaliando individualmente o comportamento de uma determinada propriedade que necessite de um ajuste mais vigoroso em relação às outras, tal como foi feito.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

A dissertação apresentada teve como objetivo principal a identificação, no processo de mistura, de potenciais fontes de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha e a implementação de soluções que as permitam reduzir. Para o efeito estudou-se a influência de variáveis afetas a algumas matérias primas e ao processo. Relativamente às matérias primas estudou-se a tolerância de pesagem de enxofre e as propriedades viscoelásticas de resinas e borrachas sintéticas; enquanto que as variáveis afetas ao processo foram o tempo e temperatura do *plateau* de silanização e número de rpm e revoluções no *dry* e *wet mixing*.

Para cada uma das variáveis em estudo realizaram-se diferentes ensaios de acordo com o plano de experiências disponível. De seguida relacionaram-se as propriedades dos diferentes ensaios e avaliou-se a sua variação no intervalo de aceitação de cada propriedade, que é considerada impactante quando a variação no intervalo de aceitação é superior a 5%.

O primeiro composto estudado foi um composto de tela têxtil onde foi testado a influência das tolerâncias da pesagem de enxofre. Realizaram-se dois ensaios onde a pesagem do enxofre foi levada ao limite superior e inferior da tolerância de forma a que o impacto sentido fosse o máximo entre os ensaios. Assim sendo, para o composto de tela têxtil, o impacto da alteração da pesagem foi notório em todas as propriedades avaliadas, à exceção da propriedade t_{90} . Desta forma foi possível concluir que uma variação na pesagem do enxofre reflete um impacto significativo no comportamento das propriedades do composto. De forma a otimizar o comportamento deste composto, reduzindo as variações, propõe-se que a gama de tolerância na pesagem seja mais apertada. Todavia, uma gama de tolerância muito reduzida poderá introduzir dificuldades na pesagem, diminuindo a produtividade. A implementação de limites de ação, mais apertados do que a gama de pesagem, poderá ser uma solução para que as pesagens apresentem uma maior reprodutibilidade e consistência, diminuindo a ocorrência de variações.

A segunda variável estudada, afeta a matérias primas, foi a influência das propriedades viscoelásticas de borrachas sintéticas e resinas. A avaliação das resinas foi efetuada pelo ponto de amolecimento, e a avaliação das borrachas sintéticas foi feita pela viscosidade

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

por serem as principais propriedades considerada pela Continental, e bastante representativas de potenciais diferenças físico-químicas que possa haver entre diferentes lotes ou diferentes fornecedores. Para o efeito, selecionaram-se duas resinas, R1 e R2, duas borrachas, B1 e B2, e conseqüentemente compostos em que estas eram utilizadas. Para cada uma das resinas selecionadas, R1 e R2, realizaram-se dois ensaios um com o lote com o ponto de amolecimento máximo e outro com o lote com o ponto de amolecimento mínimo. O mesmo aconteceu para B1 e B2 considerando a viscosidade.

A resina R1 trata-se de uma resina fenólica e para avaliar a influencia da variação sentida no ponto de amolecimento selecionou-se o composto de piso de base. Para este composto as propriedades impactantes foram a tensão, o alongamento, a dureza, o *rebound*, o módulo de elasticidade a 1% e 100% e o $\tan \delta$ a 10%. A diferença sentida nas propriedades do RPA pode estar relacionada com o tamanho das cadeias da resina fenólica, dado que quanto menor o comprimento menor será o ponto de amolecimento e conseqüentemente menor será a energia necessária para quebrar as ligações. Sendo a principal função da resina conferir adesividade ao composto, o impacto sobre as propriedades viscoelásticas não é tão notado. Avaliando a adesividade do composto após um processo de extrusão conclui-se que, de facto, o ponto de amolecimento da resina utilizada pode introduzir variações na adesividade do composto de borracha produzido, no entanto, não se verifica uma relação linear entre o ponto de amolecimento e a adesividade.

A resina R2 é uma resina de hidrocarbonetos C9 que apresenta uma maior desorganização molecular em comparação com R1 dado os anéis benzénicos pendurados na cadeia, assim sendo, tal como seria de esperar o ponto de amolecimento de R2 é menor que R1. Para avaliar a influencia do ponto de amolecimento de R2 estudou-se o composto de piso de sílica I. As propriedades com maior impacto registado foram a viscosidade, dureza, módulo de elasticidade a 1% e $\tan \delta$ a 10%. Novamente o grupo de propriedades de RPA encontra-se em destaque. Tanto para R1 como para R2 a influência do ponto de amolecimento no módulo elástico do composto é claro, na medida em que para o lote com maior ponto de amolecimento o G' apresenta um comportamento mais elevado.

A borracha B1 é uma borracha sintética de clorobutil e para esta matéria prima escolheu-se o composto de camada estanque. As propriedades com maior impacto registado foram

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

o t_{10} , o t_{40} , o alongamento, o *rebound*, o módulo de elasticidade a 1% e 100% e o $\tan\delta$ 10%.

A borracha B2 trata-se de uma borracha de estireno e butadieno e para esta borracha escolheu-se o composto de piso de sílica II. No final da etapa *master* a diferença sentida entre a viscosidade do ensaio A e do ensaio B sustentou a diferença entre lotes, no entanto, o mesmo não se verifica no composto final. As propriedades com maior impacto registado foram o alongamento, o módulo de alongamento a 300%, a dureza, o *rebound*, o módulo de elasticidade a 1% e o $\tan\delta$ 10%,

Por forma a reduzir as variações sentidas derivadas da alteração das propriedades viscoelásticas das resinas ou borrachas sintéticas propõe-se um melhor controlo na inspeção aquando da receção das matérias primas, para que assim o uso dos lotes que apresentam maiores desvios seja mais controlado. Deve ainda considerar-se como critério de seleção de novos fornecedores a estabilidade das propriedades.

Terminado o estudo da influência das variáveis afetas a matérias primas avaliou-se por fim a influência das variáveis afetas ao processo. Analisou-se a influência do tempo e temperatura do *plateau* da reação de silanização nas propriedades de um composto de piso de inverno. Para isso realizaram-se 7 ensaios onde a temperatura e o tempo da etapa de silanização foram levados aos extremos das tolerâncias para que o impacto fosse maior. O objetivo deste estudo passou por avaliar as propriedades do composto final, no entanto apresentaram-se também as propriedades do composto intermédio. Foi possível concluir que, para o composto intermédio, 75% das propriedades apresentam uma maior variação quando se altera o tempo ao invés da temperatura. Dessa forma, para o composto de piso de inverno final, o impacto da alteração das condições do *plateau* foi notório em todas as propriedades avaliadas. Pelo que é possível concluir que uma variação nas condições de tempo e temperatura do *plateau* de silanização refletem um impacto significativo no comportamento de todas as propriedades do composto. Esta conclusão foi retirada com base na variação no intervalo de aceitação para o conjunto de todos os ensaios. No caso do composto final 57% das propriedades apresentam uma maior variação quando se altera a temperatura do *plateau*.

Para avaliar a influência do número de rotações por minuto e de revoluções no *dry* e *wet mixing*, a segunda variável afeta ao processo, usou-se um composto de parede. Para

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

avaliar esta variável no *dry mixing* realizaram-se ensaios cujo objetivo foi aumentar e diminuir o número de revoluções dos rotores de duas formas distintas: variando o tempo da etapa ou a velocidade, alterando o número de rotações por minuto. Assim sendo realizaram-se cinco ensaios sendo que um é o ensaio de referência. No *wet mixing* a alteração do número de revoluções só foi conseguida variando a velocidade dos rotores. No que diz respeito ao *dry mixing*, o impacto da alteração do número de revoluções foi notório em todas as propriedades à exceção da densidade. Para os ensaios referentes ao *wet mixing*, o impacto da alteração do número de revoluções foi notório nas seguintes propriedades: viscosidade de *mooney*, tensão, módulo de alongamento a 300%, *rebound*, módulo de elasticidade a 1% e 100% e $\tan \delta$ a 10%. Pelo que é possível concluir que uma variação no número de revoluções quer no *dry mixing* que no *wet mixing* refletem um impacto significativo no comportamento da maioria das propriedades do composto final com particular incidência nas propriedades do grupo do RPA e físicas.

O processo de otimização para os compostos relacionados com as variáveis de processo torna-se mais vantajoso avaliando individualmente o comportamento de cada propriedade e compreendendo qual o ajuste necessário para que esta tome uma determinada tendência. Ou seja, qual a ação necessária em variáveis como a temperatura, o tempo ou a velocidade para que uma determinada propriedade varie o seu valor.

Como trabalho futuro propõe-se a testagem das propostas de otimização apresentadas neste relatório assim como a realização de mais testes avaliando o impacto de mais e diferentes variáveis, para além das já estudadas, nomeadamente as que se enumeram de seguida.

O silano promove a reação de silanização, reação entre a superfície da borracha e a sílica, esta substância apresenta uma elevada reatividade superficial. Assim sendo, poderá estudar-se a influência da quantidade e tempo após abertura da embalagem de silano.

O óxido de zinco é usado como ativador da reação de vulcanização refletindo uma elevada importância no desempenho mecânico do composto. De forma semelhante ao estudo da influência da pesagem de enxofre propõe-se a realização de testes para entender a influência de variações na pesagem do óxido de zinco.

A maior dificuldade encontrada na realização deste trabalho resultou da pandemia Covid-19, uma vez que não foi possível a presença na empresa logo após o início deste trabalho.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Essa ausência associada à falta de conhecimento e bases da indústria da borracha não permitiu realizar o trabalho de uma forma tão autónoma como seria de esperar, no entanto esta dificuldade foi ultrapassada com dedicação e empenho que foi posto por mim e pela própria empresa no trabalho proposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] «Continental - Pneus Continental em Portugal». <https://www.continental-pneus.pt/ligeiros> (acedido Out. 26, 2019).
- [2] R. Neves, «Continental Mabor vai investir 100 milhões e criar mais de 100 empregos em Famalicão», *Jornal de Negócios*, 2019. <https://www.jornaldenegocios.pt/empresas/industria/detalhe/continental-mabor-vai-investir-100-milhoes-e-criar-mais-de-100-empregos-em-famalicao> (acedido Dez. 10, 2019).
- [3] J. R. V. Fogaça, «Vulcanização da borracha». <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/vulcanizacao-borracha.htm> (acedido Nov. 08, 2019).
- [4] Continental DIP, «Noções Básicas: Materiais que constituem os pneus», Lousado, 2018.
- [5] «Rubberpedia - portal da indústria da borracha». <http://www.rubberpedia.com/> (acedido Nov. 09, 2019).
- [6] «MatWeb - Material property data». <http://www.matweb.com/index.aspx> (acedido Nov. 09, 2019).
- [7] «Global Material Supply Management - Negros de Fumo para Borracha». <http://www.gmsm.com.br/negrosdefumo> (acedido Nov. 12, 2019).
- [8] «Tudo sobre Plásticos - Negro de fumo». <https://www.tudosobreplasticos.com/pigmentos/negrodefumo.asp> (acedido Nov. 16, 2019).
- [9] C. Recker, «Mixing Process». 2011.
- [10] Continental AG, «Training Mixing», 2014.
- [11] Continental DIP, «Noções básicas de pneus para veículos de passageiros», Lousado, 2018.
- [12] A. Santos e J. Silva, «Ciclo Produtivo - Misturação», Lousado, 2018.

- [13] PI Materiais - Continental do Brasil Produtos Automotivos, «Produção de Pneus», Camaçari, 2005.
- [14] R. Feierabend, «Basics of mixing», Hannover, 2003.
- [15] T. Rennmann, «Process guide lines for compound mixing», Hannover, 2011.
- [16] «Ciência e Tecnologia da Borracha - Determinações de Plasticidade e de Viscosidade». <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-da-borracha/determinacoes-de-plasticidade-e-de-viscosidade/> (acedido Mar. 11, 2020).
- [17] B. B. Guerra, C. R. G. Furtado, e F. M. B. Coutinho, «Avaliação reológica de elastômeros e suas composições», *Polímeros*, vol. 14, n. 4, pp. 289–294, 2004, doi: 10.1590/s0104-14282004000400017.
- [18] M. S. P. A. Carvalho, «Caracterização reológica de compostos de borracha no processo de extrusão por DMA (Dynamic Mechanical Analysis)», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2017.
- [19] T. dos S. Bueno, «Estudo do processo de mistura do composto de borracha nitrílica (NBR)», Universidade de São Paulo, 2014.
- [20] «AFINKO - Resistência ao impacto: Como determinar?», 2018. <https://afinkopolimeros.com.br/resistencia-ao-impacto-como-determinar/> (acedido Mar. 13, 2020).
- [21] J. S. Coutinho, «Materiais de Construção 1 - Metais e ligas metálicas», Porto, 2005.
- [22] P. Silva, «Materiais e Corrosão - Propriedades Mecânicas», Porto, 2018.
- [23] «Viscoelasticidad». <https://dokumen.tips/documents/viscoelasticidad.html> (acedido Abr. 15, 2020).
- [24] P. Silva, «Materiais e Aplicações - Processamento de Polímeros», Porto, 2019.
- [25] E. M. L. Fernandes, «Evaluation of rubber tackiness of semi-products for tires», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
- [26] Novares, «Tailormade Hydrocarbon Resins».
- [27] «Clorbutilo». http://polymerdatabase.com/Polymer_Brands/Chlorobutyl.html

(acedido Ago. 06, 2020).

- [28] R. H. Kewley, M. J. Embrechts, e C. Breneman, «Data strip mining for the virtual design of pharmaceuticals with neural networks», *IEEE Trans. Neural Networks*, vol. 11, n. 3, pp. 668–679, Mai. 2000.

ANEXOS

Nos anexos desta dissertação apresentam-se os resultados numéricos para todos os ensaios realizados e todas as propriedades analisadas, assim como os respetivos intervalos de aceitação pré-estabelecidos pela empresa. Para cada ensaio determinou-se o valor médio e o desvio padrão entre as diferentes amostras.

No anexo C encontram-se as especificações das matérias primas utilizadas no estudo da influência das propriedades viscoelásticas das resinas e borrachas sintéticas.

ANEXO A. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE TELA TÊXTIL

Tabela A.1 – Propriedades do composto de tela têxtil.

	Intervalo de aceitação	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de mooney (Mn)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas			RPA				
				T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	C' 1% (kPa)	C' 100% (kPa)	tan δ 10%
Ensaio A Tolerância mínimo 03/03/2020	Amostra # 1	1,159	51,28	1,840	13,210	2,959	3,991	7,908	13,15	450	8,95	55,9	47,9	1306,974	674,509	0,125
	Amostra # 2	1,159	50,62	1,790	12,940	2,959	3,986	7,947	13,10	455	8,79	55,3	48,3	1295,779	664,264	0,127
	Amostra # 3	1,159	51,31	1,820	12,950	2,870	3,899	7,959	11,90	417	8,84	56,0	47,4	1282,883	654,313	0,130
	Amostra # 4	1,159	51,21	1,810	13,290	2,839	3,851	7,819	14,25	491	8,80	55,7	49,2	1278,279	655,207	0,128
	Amostra # 5	1,159	51,30	1,810	12,700	2,856	3,930	8,156	13,50	474	8,63	55,8	48,8	1267,192	648,373	0,129
	Amostra # 6	1,159	51,45	1,840	13,120	2,849	3,867	7,807	13,05	452	8,81	56,4	48,6	1285,612	665,702	0,126
	Amostra # 7	1,159	52,24	1,870	13,230	2,881	3,861	7,717	12,45	422	9,22	56,5	49,0	1307,348	669,667	0,128
	Amostra # 8	1,159	52,59	1,880	12,990	2,922	3,985	8,139	11,10	387	9,04	56,1	48,9	1280,950	658,530	0,129
Desvio Padrão	0,000	0,62	0,031	0,196	0,048	0,060	0,155	0,98	33	0,18	0,4	0,6	14,161	8,729	0,002	
Média	1,159	51,50	1,833	13,054	2,892	3,921	7,932	12,81	444	8,89	56,0	48,5	1288,127	661,321	0,128	
Ensaio B Tolerância Máximo 03/03/2020	Amostra # 1	1,161	51,01	1,856	14,099	2,832	3,859	7,939	12,65	420	9,38	56,8	47,1	1334,039	684,166	0,126
	Amostra # 2	1,161	51,64	1,854	14,084	2,777	3,780	7,696	13,35	447	9,23	57,2	47,4	1319,478	681,880	0,126
	Amostra # 3	1,161	51,68	1,872	13,902	2,753	3,787	7,789	13,60	454	9,27	56,6	48,6	1326,015	682,029	0,126
	Amostra # 4	1,161	51,85	1,864	13,891	2,737	3,767	7,781	13,45	449	9,29	56,8	47,4	1339,733	682,679	0,129
	Amostra # 5	1,161	53,55	1,919	13,995	2,730	3,778	7,817	11,30	389	9,13	57,0	46,7	1346,998	687,388	0,128
	Amostra # 6	1,161	52,54	1,884	13,917	2,749	3,807	7,834	13,45	448	9,29	56,9	49,0	1341,341	678,938	0,129
	Amostra # 7	1,160	50,79	1,846	13,826	2,792	3,841	7,866	11,45	393	9,18	57,1	48,6	1325,410	674,037	0,128
	Amostra # 8	1,160	52,54	1,827	13,796	2,816	3,868	7,861	11,40	389	9,29	56,4	48,9	1329,685	684,424	0,126
Desvio Padrão	0,000	0,90	0,028	0,112	0,037	0,040	0,072	1,03	29	0,08	0,3	0,9	9,350	4,015	0,001	
Média	1,161	51,95	1,865	13,939	2,773	3,811	7,823	12,58	424	9,26	56,9	48,0	1332,837	681,943	0,127	

ANEXO B. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE PISO DE BASE

Tabela B.1 – Propriedades do composto de piso de base.

	Intervalo de aceitação	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de mooney (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas				RPA			
				T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	C' 1% (kPa)	C' 100% (kPa)	tan δ 10%
Ensaio A R1: Lote mínimo 22/07/2020	Amostra # 1	1,150	66,50	2,597	23,770	2,395	3,093	4,756	16,70	328	9,87	69,8	43,4	3076,747	1131,374	0,173
	Amostra # 2	1,150	66,86	2,593	23,547	2,413	3,110	4,778	16,70	328	9,88	70,1	43,9	3083,483	1148,210	0,174
	Amostra # 3	1,150	67,22	2,594	24,006	2,355	3,049	4,696	16,60	320	10,25	70,2	44,6	3120,983	1170,036	0,174
	Amostra # 4	1,150	66,88	2,573	24,286	2,344	3,056	4,676	16,40	316	10,20	69,7	44,5	3106,447	1175,311	0,174
	Amostra # 5	1,150	66,75	2,540	24,207	2,297	2,998	4,609	16,10	291	10,15	71,4	43,2	3120,708	1068,808	0,180
	Amostra # 6	1,150	66,27	2,582	24,535	2,330	3,029	4,688	16,65	317	10,35	70,4	44,4	3116,955	1092,656	0,178
	Amostra # 7	1,150	67,31	2,645	24,858	2,294	2,985	4,604	16,30	317	10,15	70,8	43,0	-	-	-
	Amostra # 8	1,150	67,06	2,594	24,214	2,262	2,954	4,532	16,05	310	10,20	70,5	43,9	3166,897	1006,978	-
Desvio Padrão	0,000	0,35	0,029	0,414	0,052	0,054	0,082	0,27	12	0,17	0,6	0,6	29,642	60,992	0,003	
Média	1,150	66,86	2,590	24,178	2,336	3,034	4,667	16,44	316	10,13	70,4	43,9	3113,174	1113,339	0,176	
Ensaio B R1: Lote Máximo 22/07/2020	Amostra # 1	1,150	66,83	2,710	25,070	2,366	3,006	4,704	15,50	282	10,40	71,0	42,4	3334,698	1193,095	0,183
	Amostra # 2	1,150	67,36	2,720	25,090	2,398	3,046	4,598	14,70	294	10,40	69,3	43,6	3329,374	1195,804	0,182
	Amostra # 3	1,150	66,67	2,720	24,120	2,408	3,081	4,804	15,40	302	10,06	69,5	43,5	3275,004	1187,700	0,180
	Amostra # 4	1,150	66,93	2,760	24,480	2,384	3,063	4,811	15,85	321	10,15	69,2	42,8	3278,717	1192,852	0,182
	Amostra # 5	1,150	66,10	2,640	24,690	2,366	3,007	4,705	15,80	303	10,35	69,3	44,0	3259,397	1168,032	0,181
	Amostra # 6	1,150	65,85	2,700	25,070	2,309	2,949	4,652	16,50	320	10,10	70,0	42,7	3234,999	1151,063	0,178
	Amostra # 7	1,150	67,74	2,840	25,400	2,374	3,041	4,764	17,05	328	10,20	70,2	42,4	3289,245	1159,778	0,181
	Amostra # 8	1,150	66,56	2,730	24,560	2,328	2,985	4,722	15,65	305	10,15	70,1	42,1	3256,549	1145,268	0,182
Desvio Padrão	0,000	0,62	0,057	0,418	0,034	0,044	0,073	0,71	15	0,14	0,6	0,7	34,848	20,606	0,002	
Média	1,150	66,76	2,728	24,810	2,367	3,022	4,720	15,81	307	10,23	69,8	42,9	3282,248	1174,199	0,181	

Tabela B.2 – Adesividade do composto de piso de base.

		Adesividade (N)					
Tempo		0 h	2º dia	3º dia	4º dia	5º dia	
Ensaio A	Medida: 1181	31,33	31,69	30,18	30,19	31,04	
		27,28	29,11	29,61	28,56	32,61	
		30,70	30,38	29,23	29,33	29,91	
		32,72	32,27	31,17	30,54	30,44	
		31,23	32,43	29,76	30,69	30,06	
		32,06	37,86	34,14	33,12	33,74	
	Média	30,89	32,29	30,68	30,41	31,30	
	Lote mínimo	Medida: 795	27,23	25,67	23,13	20,85	21,33
			28,36	23,78	19,26	20,31	20,19
			27,40	27,02	21,98	20,55	22,07
			27,08	25,39	23,72	20,98	21,12
			27,21	26,37	24,55	22,41	23,31
			25,78	25,25	23,68	21,01	20,81
Média	27,18	25,58	22,72	21,02	21,47		
Ensaio B	Medida: 655	34,62	35,48	31,86	32,97	32,61	
		38,26	38,08	33,09	33,01	34,06	
		35,26	33,80	31,75	32,85	33,17	
		34,96	40,92	31,15	33,04	33,03	
		33,64	34,57	32,69	33,63	31,64	
		32,43	31,26	30,41	30,21	30,88	
	Média	34,86	35,69	31,83	32,62	32,57	
	Lote máximo	Medida :616	31,53	31,54	26,45	26,56	26,32
			33,74	31,81	26,60	25,52	25,50
			31,40	32,23	25,11	25,10	26,66
			30,88	33,01	28,09	26,89	27,00
			32,20	29,82	24,10	27,26	25,46
			30,98	30,57	27,64	27,33	26,79
Média	31,79	31,50	26,33	26,44	26,29		

ANEXO C. ESPECIFICAÇÕES DAS MATÉRIAS PRIMAS

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

Master Name :		Manufacturer-Name : KOLON CHEMICAL CO. LTD					
Material Number :		Manufacturer-Location : KIMCHEON, S. KOREA , South Korea					
Material Name : R1							
Chemical Composition : Alkyl phenol (4-(1,1-dimethylethylphenol) formaldehyde copolymer							
Density (typical) : 1.02 g/cm(3) at 20.0 degr.C							
Appearance : Pastilles							
Shelf Life (Days) : 720							
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO	
CBS1							
RAW MATERIAL DATA							
IDENTIFICATION							
identification IR					1.3-035	S	
softening point	degr. C		135	145	1.3-034	C	
HEATING							
residue on ignition at 950 degr C	%			1.0	1.3-007/2		
CONTENTS							
zinc content	%		0.45	0.60	1.3-026		
INSOLUBLE							
insol. in cyclohexane (sample 500g)	%		0	0.1	1.3-008		
MISCELLANEOUS							
shelf life at rt after production	d		720			D	
FOOTNOTES (FNO)							
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment							
D) Date of production per lot has to be given in the delivery documents (or in the CoA)							
S) Identical to supplied standard							
REMARKS							
In addition to the fulfillment of all parameters in this specification, the supplier guarantees, that the delivered material is identical to the original samples submitted during the approval process of the material.							
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.							
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.							
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manual.html							
Issued by : Tarantola, Gesa Printed by : uia40768							
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries							
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.							
Date : 25-Feb-2015		Issue: 003			MAT-SPEC page 1 of 1		

Figura C.1 – Especificação de R1.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

Master Name :		Manufacturer-Name : RUETGERS GERMANY GmbH				
Material Number :		Manufacturer-Location : DUISBURG , Germany				
Material Name : R2						
Chemical Composition : Hydrocarbon Resin; polymerisation product from unsaturated aromatic C9- /C10-hydrocarbons						
Density (typical) : 1.08 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
Appearance : Pastilles						
Shelf Life (Days) : 720						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
CBS1						
RAW MATERIAL DATA						
IDENTIFICATION						
identification IR					1.3-035/1	S
softening point	degr. C		87	95	1.3-034	C,K
HEATING						
residue on ignition at 950 degr C	%			0.1	1.3-007/2	
MISCELLANEOUS						
acid number	mg KOH/g			0.1	1.3-015	C,K
COLOURS						
colour (Gardner)				9		C,K,P,1
FOOTNOTES (FNO)						
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
K) For this property a long term process capability, with regard to the closest specification limit, of greater 1 is expected (cpk > 1). Supporting statistical data has to be provided to Continental (sqm@conti.de) at least once per year for review.						
P) Property tested by the producer using his test method.						
S) Identical to supplied standard						
1) 50% in Toluene						

REMARKS		
In addition to the fulfillment of all parameters in this specification, the supplier guarantees, that the delivered material is identical to the original samples submitted during the approval process of the material.		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manuel.html		
Issued by : Lepadatu, Ana-Maria		Printed by : lepadatua
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system.GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 07-Jul-2020	Issue: 003	MAT-SPEC page 1 of 1

Figura C.2 – Especificação de R2.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

STANDARD SPECIFICATION						
MATERIAL SPECIFICATION						
Master Name :		Manufacturer-Name : NIZHNEKAMSKNEFTEKHIM INC.				
Material Number :		Manufacturer-Location : NIZHNEKAMSK, RUSSIA , Russian Federation				
Material Name :PI						
Chemical Composition : Partially chlorinated isobutylene - isoprene copolymer, stabilized with non staining stabilizer content between 0.05 and 0.15 % mass. Unsaturation before chlorination between 1.5 and 2.0 mol %.						
Density (typical) : 0.92 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
Appearance : Bales						
Shelf Life (Days) : 730						
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
CBS1						
RAW MATERIAL DATA						
MOONEY						
UML 1+8 / 125 degr C (no preparation)	MU	38	33	43	1.3-056/1	C
IDENTIFICATION						
identification IR					1.3-035	S
HEATING						
loss on heating 1h at 105 degr C	%			0.5	1.3-038/1	C
residue on ignition at 950 degr C	%			0.5	1.3-007/2	
CONTENTS						
chlorine content	%		1.1	1.4	1.3-082/2	C
MISCELLANEOUS						
shelf life at rt after production	d		730			D
COMPOUND DATA						
RHEOMETER DATA						
- t50	min		2.2	4.4	ASTM 5289	C,P
- t90	min		7	11	ASTM 5289	C,P
- ts1	min		0.8	2	ASTM 5289	C,P
- M(L)	dNm		2	3.5	ASTM 5289	C,P
- M(H)	dNm		7	10	ASTM 5289	C,P
VULCANIZATE PROPERTIES						
TEST RECIPES						
ASTM-D 3958 - NZHNEKAMSK						
ASTM-D 3958 - NZHNEKAMSK IRB8						
PACKAGING						
PE-, EVA- OR EMA-FOIL						
melting point	degr. C			110	1.3-3/3	
thickness	mm		0.03	0.06	1.3-228	
FOOTNOTES (FNO)						
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
D) Date of production per lot has to be given in the delivery documents (or in the CoA)						
P) Property tested by the producer using his test method.						
S) Identical to supplied standard						
REMARKS						
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.						
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.						
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manuel.html						
Issued by : Plevak, Zdeno					Printed by : ifexportuser	
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries						
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.						
Date : 30-Sep-2015		Issue: 005			MAT-SPEC page 1 of 3	

Figura C.3 – Especificação de B1.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

STANDARD SPECIFICATION		
MATERIAL SPECIFICATION		
Master Name :	Manufacturer-Name :	NIZHNEKAMSKNEFTEKHIM INC.
Material Number :	Manufacturer-Location :	NIZHNEKAMSK, RUSSIA , Russian Federation
Material Name :	P1	
Chemical Composition :	Partially chlorinated isobutylene - isoprene copolymer, stabilized with non staining stabilizer content between 0.05 and 0.15 % mass. Unsaturation before chlorination between 1.5 and 2.0 mol %.	
Density (typical) :	0.92 g/cm(3) at 20.0 degr.C	
Appearance :	Bales	
Shelf Life (Days) :	730	
REMARKS COMPOUND DATA		
ASTM-D 3958 - NZHNEKAMSK Mixing method MILL CIIR 100.00 phr IRB 7 40.00 phr Zinc oxide 5.00 phr Stearic acid 1.00 phr ----- total 146.00 phr		
Batch Factors: Mill 2.0		
ASTM-D 3958 - NZHNEKAMSK		
FOOTNOTES (FNO)		
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment		
D) Date of production per lot has to be given in the delivery documents (or in the CoA)		
P) Property tested by the producer using his test method.		
S) Identical to supplied standard		
REMARKS		
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.		
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.		
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manuel.html		
Issued by : Plevak, Zdeno		Printed by : ifexportuser
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries		
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.		
Date : 30-Sep-2015	Issue: 005	MAT-SPEC page 2 of 3

Figura C.3 – Especificação de B1. (continuação)

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

STANDARD SPECIFICATION	
MATERIAL SPECIFICATION	
Master Name :	Manufacturer-Name : NIZHNEKAMSKNEFTEKHIM INC.
Material Number :	Manufacturer-Location : NIZHNEKAMSK, RUSSIA , Russian Federation
Material Name : PI	
Chemical Composition :	Partially chlorinated isobutylene - isoprene copolymer, stabilized with non staining stabilizer content between 0.05 and 0.15 % mass. Unsaturation before chlorination between 1.5 and 2.0 mol %.
Density (typical) :	0.92 g/cm(3) at 20.0 degr.C
Appearance :	Bales
Shelf Life (Days) :	730
Mixing method MILL	
CIIR 100.00 phr	
IRB 8 40.00 phr	
Zinc oxide 5.00 phr	
Stearic acid 1.00 phr	

total 146.00 phr	
Batch Factors: Mill 2.0	
FOOTNOTES (FNO)	
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment	
D) Date of production per lot has to be given in the delivery documents (or in the CoA)	
F) Property tested by the producer using his test method.	
S) Identical to supplied standard	
REMARKS	
Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.	
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.	
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manuel.html	
Issued by : Plevak, Zdeno	Printed by : ifexportuser
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries	
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.	
Date : 30-Sep-2015	Issue: 005
MAT-SPEC page 3 of 3	

Figura C.3 – Especificação de B1. (continuação)

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

Master Name :	Manufacturer-Name : Trinseo Deutschland GmbH					
Material Number :	Manufacturer-Location : Schkopau , Germany					
Material Name : P2						
Chemical Composition :	Solution polymerized styrene butadiene rubber with 15.0% bound styrene, 30.0% vinyl as % BR with GEN2 functionalization. Uncoupled polymer is chain end functionalized for interaction with carbon black and silica. During production of SPRINTAN SLR 3402-Schkopau the target functionalization of the uncoupled polymer is 85 +/- 10 %, target coupling is 36 +/- 4%. The coupling with SnCl4 is designed to break down during mixing. Polymer is stabilized with non staining antioxidant.					
Density (typical) :	0.92 g/cm(3) at 20.0 degr.C					
Appearance :	Bales					
Shelf Life (Days) :	365					
Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
CBS1						
RAW MATERIAL DATA						
MOONEY						
UML 1+4 / 100 degr C (no preparation)	MU	64	60	85	1.3-056/1	A
UML 1+4 / 100 degr C at Production (no preparation)	MU	64	60	68	Producer	C,P
IDENTIFICATION						
glass transition temp of raw polymers	degr. C	-61	-64	-58	Producer	P
HEATING						
loss on heating 1h at 105 degr C	%			0.75	1.3-038/1	
residue on ignition at 950 degr C	%			0.2	1.3-007/2	C
CONTENTS						
bound styrene content (zhc)	%	15.0	14.0	16.0	1.3-604/2	C,K
C=C Microstructure VINYL (PH BR)	%	30.0	28.0	32.0	1.3-604/2	C,K
stabilizer content	%		0.1		102137-E07B	C,P
MISCELLANEOUS						
shelf life at rt after production	d		365			D
shelf life at rt after delivery	d		90			D
SUBSTANCE PROPERTIES						
tensile strength	MPa		17.0		ASTM D412	C,P
elongation at break	%		260		ASTM D412	C,P
300% MODULUS	MPa		16.5	20.0	ASTM D412	C,P
COMPOUND DATA						
FOOTNOTES (FNO)						
A) Additional Continental internal testmethod (This measurement is not required for the supplier and is not relevant for complaints)						
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment						
D) Date of production per lot has to be given in the delivery documents (or in the CoA)						
K) For this property a long term process capability, with regard to the closest specification limit, of greater 1 is expected (cpk > 1). Supporting statistical data has to be provided to Continental (sqm@conti.de) at least once per year for review.						
P) Property tested by the producer using his test method.						
REMARKS						
In addition to the fulfillment of all parameters in this specification, the supplier guarantees, that the delivered material is identical to the original samples submitted during the approval process of the material. Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.						
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.						
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manual.html						
Issued by : Radke, Michael						Printed by : uia40768
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries						
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.						
Date : 03-Mar-2015		Issue: 006			MAT-SPEC page 1 of 2	

Figura C.4 – Especificação de B2.

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

STANDARD SPECIFICATION

MATERIAL SPECIFICATION

Master Name :	Manufacturer-Name :	Trinseo Deutschland GmbH					
Material Number :	Manufacturer-Location :	Schkopau , Germany					
Material Name :	P2						
Chemical Composition :	Solution polymerized styrene butadiene rubber with 15.0% bound styrene, 30.0% vinyl as % BR with GEN2 functionalization. Uncoupled polymer is chain end functionalized for interaction with carbon black and silica. During production of SPRINTAN SLR 3402-Schkopau the target functionalization of the uncoupled polymer is 85 +/- 10 %, target coupling is 36 +/- 4%. The coupling with SnCl4 is designed to break down during mixing. Polymer is stabilized with non staining antioxidant.						
Density (typical) :	0.92 g/cm(3) at 20.0 degr.C						
Appearance :	Bales						
Shelf Life (Days) :	365						
	Properties	UNITS	Target	LSL	USL	Method	FNO
RHEOMETER DATA							
	rheometer test MDR 2000	degr. C	160				
	- t10	min		5.5	8.0	ASTM D5289	C,P
	- t50	min		8.0	12.0	ASTM D5289	C,P
	- t90	min		11.5	16.5	ASTM D5289	C,P
	- ts1	min		3.5	5.5	ASTM D5289	C,P
	- ts2	min		5.5	8.0	ASTM D5289	C,P
	- M(L)	dNm		2.5	4.5	ASTM D5289	C,P
	- M(H)	dNm		23.0	28.0	ASTM D5289	C,P
VULCANIZATE PROPERTIES							
TEST RECIPES							
	ASTM 3185 method C / formula 6B					producer	
PACKAGING							
PE-, EVA- OR EMA-FOIL							
	melting point	degr. C			110	1.3-003	
	thickness	mm		0.03	0.06	1.3-228	
REMARKS COMPOUND DATA							
100 phr rubber 52,5 phr IRB8 1,0 phr stearic acid 3,0 phr ZnO 5,0 phr TDAE oil 1,75 phr sulfur 1,05 phr TBBS							
FOOTNOTES (FNO)							
A) Additional Continental internal testmethod (This measurement is not required for the supplier and is not relevant for complaints)							
C) Property to be reported in the certif. of analysis (in ac. with DIN EN 10204 3.1, variations are arranged separately) provided with every shipment							
D) Date of production per lot has to be given in the delivery documents (or in the CoA)							
K) For this property a long term process capability, with regard to the closest specification limit, of greater 1 is expected (cpk > 1). Supporting statistical data has to be provided to Continental (sqm@conti.de) at least once per year for review.							
P) Property tested by the producer using his test method.							
REMARKS							
In addition to the fulfillment of all parameters in this specification, the supplier guarantees, that the delivered material is identical to the original samples submitted during the approval process of the material. Measurement of the above mentioned test criteria carried out using the producer method rather than the specified 1.3 method is accepted because the producer and Continental procedures are so well in agreement that the values determined by Continental and producer are applicable to the above specification limits. The above statement is approved by mutual agreement.							
The Supplier must notify the Customer in advance about any fundamental changes which may influence the properties of the product. This concerns the manufacturing process, the relocation of production to other factories, the switching of production to other machinery, any change in the raw material basis, etc, as far as nothing has been agreed on by contract.							
The production date has to be reported in the Advanced Shipment Notice and on the delivery papers or the Certificate of Analysis. The supplier acknowledges the receipt of Continental's general supplier requirements documented in the Supplier Requirements Manual (SRM) available on the Continental Homepage http://www.continental-corporation.com/www/portal_com_en/themes/global_sourcing/supplier_requirements_manuel.html							
Issued by : Radke, Michael						Printed by : uia40768	
Proprietary and confidential. Distribution only by express authority of Continental AG or its subsidiaries							
The control specification is online in the Continental AG Comp.Basic system,GUTS.Any printout is an uncontrolled copy.							
Date : 03-Mar-2015		Issue: 006			MAT-SPEC page 2 of 2		

Figura C.4 – Especificação de B2. (continuação)

ANEXO D. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE PISO DE SÍLICA I

Tabela D.1 – Propriedades do composto de piso de sílica I.

	Intervalo de aceitação	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de mooney (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas				RPA			
				T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	C' 1% (kPa)	C' 100% (kPa)	tanδ 10%
Ensaio A R2: Lote mínimo 22/07/2020	Amostra # 1	1,240	61,00	2,000	14,720	2,869	3,645	6,720	15,30	491	8,92	63,8	19,9	1442,514	725,994	0,138
	Amostra # 2	1,240	61,17	1,928	14,423	2,857	3,623	6,522	15,25	491	8,92	63,4	19,9	1664,535	748,637	0,153
	Amostra # 3	1,240	60,25	1,904	14,461	2,817	3,583	6,523	15,20	483	9,07	63,6	20,0	1431,412	754,473	0,129
	Amostra # 4	1,240	60,51	1,909	14,318	2,825	3,589	6,437	15,35	489	9,00	63,8	20,2	1676,503	755,666	0,153
	Amostra # 5	1,240	58,90	1,836	14,360	2,656	3,362	6,119	14,75	469	9,10	63,2	20,5	1547,332	751,635	0,142
	Amostra # 6	1,240	59,50	1,868	14,356	2,749	3,489	6,282	15,75	499	9,11	63,3	20,1	-	-	-
	Amostra # 7	1,240	59,17	1,832	14,133	2,604	3,309	6,005	15,75	495	9,22	62,5	20,1	1706,453	744,886	0,161
	Amostra # 8	1,240	58,56	1,821	14,327	2,615	3,331	6,169	15,65	494	9,18	64,0	20,7	1680,879	746,020	0,157
Desvio Padrão	0,000	0,99	0,060	0,166	0,110	0,139	0,243	0,34	9,3	0,11	0,5	0,3	117,988	10,012	0,012	
Média	1,240	59,88	1,887	14,387	2,749	3,491	6,347	15,38	488,88	9,07	63,5	20,2	1592,804	746,759	0,148	
Ensaio B R2: Lote Máximo 22/07/2020	Amostra # 1	1,240	59,14	1,851	14,786	2,768	3,502	6,542	15,50	483	9,27	63,8	19,8	1689,418	747,027	0,158
	Amostra # 2	1,240	59,11	1,851	14,546	2,751	3,474	6,226	15,80	495	9,21	62,6	20,3	1674,579	747,224	0,153
	Amostra # 3	1,240	58,99	1,840	14,671	2,769	3,499	6,333	15,45	487	9,19	64,3	20,3	1713,850	-	-
	Amostra # 4	1,240	59,47	1,836	14,439	2,757	3,484	6,203	15,20	480	9,16	64,1	20,0	-	-	-
	Amostra # 5	1,240	58,97	1,866	14,783	2,745	3,473	6,343	14,85	471	9,16	64,4	20,0	1688,474	744,997	0,154
	Amostra # 6	1,240	59,17	1,840	14,475	2,736	3,467	6,243	15,00	475	9,14	64,5	20,0	1727,914	741,856	0,160
	Amostra # 7	1,240	58,24	1,846	14,591	2,744	3,477	6,279	15,95	506	9,06	63,9	20,2	1686,147	736,097	0,156
	Amostra # 8	1,240	58,75	1,830	14,616	2,736	3,468	6,280	15,75	498	9,15	63,7	20,1	1680,859	737,418	0,155
Desvio Padrão	0,000	0,38	0,011	0,129	0,013	0,013	0,107	0,39	12,0	0,06	0,6	0,2	19,174	4,822	0,003	
Média	1,240	58,98	1,845	14,613	2,751	3,481	6,306	15,44	486,88	9,17	63,9	20,1	1694,463	742,437	0,156	

ANEXO E. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE CAMADA ESTANQUE

Tabela E.1 – Propriedades do composto de camada estanque.

	Intervalo de aceitação	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de mooney (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas				RPA			
				T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	C' 1% (kPa)	C' 100% (kPa)	tan δ 10%
Ensaio A B1: Lote mínimo 23/07/2020	Amostra # 1	1,300	57,91	1,771	5,897	2,978	7,661	22,484	5,44	766	2,56	52,9	13,0	977,598	277,402	0,317
	Amostra # 2	1,300	58,00	1,805	5,943	3,009	7,628	22,422	5,42	760	2,56	52,5	13,5	981,513	277,355	0,319
	Amostra # 3	1,290	58,18	1,775	5,923	2,924	7,631	22,515	5,36	758	2,54	52,3	-	985,609	278,662	0,319
	Amostra # 4	1,300	58,16	1,792	5,963	2,980	7,633	22,532	5,23	759	-	53,3	13,3	976,556	277,423	0,318
	Amostra # 5	1,300	58,50	-	5,880	2,884	7,633	22,727	5,20	-	2,54	53,0	13,6	977,669	276,509	0,320
	Amostra # 6	1,300	58,03	1,773	5,917	2,921	7,615	22,540	5,44	766	2,56	52,9	13,8	976,018	276,071	0,320
	Amostra # 7	1,300	58,78	1,780	5,924	-	-	22,735	5,54	775	2,59	53,4	13,6	966,534	274,188	0,323
	Amostra # 8	1,300	58,05	-	5,870	-	7,643	22,974	5,33	744	2,59	53,0	-	965,001	273,752	0,324
Desvio Padrão	0,000	0,29	0,013	0,031	0,047	0,014	0,182	0,11	10	0,02	0,4	0,3	6,956	1,695	0,002	
Média	1,300	58,12	1,783	5,915	2,949	7,635	22,616	5,37	761	2,56	52,9	13,5	975,812	276,420	0,320	
Ensaio B B1: Lote Máximo 23/07/2020	Amostra # 1	1,300	57,81	1,800	5,490	2,746	7,773	23,061	5,33	744	2,62	53,3	14,6	958,446	266,018	0,326
	Amostra # 2	1,300	58,19	1,820	5,610	2,787	7,818	23,063	5,35	746	2,61	53,0	14,4	971,599	268,015	0,327
	Amostra # 3	1,300	57,99	1,800	5,640	2,792	7,576	22,841	5,34	738	2,60	53,5	14,4	964,356	269,098	0,325
	Amostra # 4	1,300	58,40	1,826	5,779	2,694	-	23,060	5,21	-	2,62	52,4	13,9	961,577	268,916	0,324
	Amostra # 5	1,300	57,94	1,782	5,687	2,684	-	22,864	5,34	730	-	52,9	14,2	960,284	268,771	0,324
	Amostra # 6	1,300	58,27	1,827	5,761	2,814	7,624	23,040	5,33	738	2,62	53,2	13,6	951,231	264,900	0,326
	Amostra # 7	1,300	57,89	1,804	5,817	2,878	7,823	22,781	5,48	750	2,63	53,8	-	955,865	269,193	0,322
	Amostra # 8	1,300	57,65	1,820	5,690	-	7,968	22,935	5,44	752	2,62	53,4	14,5	963,194	270,982	0,323
Desvio Padrão	0,000	0,25	0,016	0,105	0,068	0,144	0,115	0,08	8	0,01	0,4	0,4	6,063	1,929	0,002	
Média	1,300	58,02	1,810	5,684	2,771	7,764	22,956	5,35	743	2,62	53,2	14,2	960,819	268,237	0,325	

ANEXO F. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE PISO DE SÍLICA II

Tabela F.1 – Propriedades do master do composto de piso de sílica II.

	Viscosidade de money (Mu)	RPA (não vulcanizado)			
		G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%	
Ensaio A B2: Lote mínimo 20/07/2020	Amostra # 1	57,23	593,680	149,903	0,373
	Amostra # 2	54,71	603,980	149,930	0,371
	Amostra # 3	56,16	649,720	156,257	0,366
	Amostra # 4	54,93	633,230	157,617	0,362
	Desvio Padrão	1,17	25,869	4,091	0,005
	Média	55,76	620,153	153,427	0,368
Ensaio B B2: Lote máximo 20/07/2020	Amostra # 1	58,82		157,238	0,362
	Amostra # 2	60,52	633,380	159,793	0,359
	Amostra # 3	58,43	633,980	152,521	0,366
	Amostra # 4	59,40	633,920	158,052	0,360
	Desvio Padrão	0,91	0,330	3,108	0,003
	Média	59,29	633,760	156,901	0,362

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela F.2 – Propriedades do composto de piso de sílica II final.

	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas					RPA			
			T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%	
Intervalo de aceitação	0,020	10,00			1,000		3,000	2,40	60	3,60	6,0	6,0	264,000	154,000	0,040	
Ensaio A B2: Lote mínimo 23/07/2020	Amostra # 1	1,192	74,11	-	-	-	-	-	16,40	524	8,62	58,1	32,5	1164,511	681,545	0,102
	Amostra # 2	1,193	73,19	-	-	-	-	-	15,75	484	8,77	59,0	32,5	1149,620	689,873	0,098
	Amostra # 3	1,190	73,08	-	-	-	-	-	15,15	497	7,53	57,3	32,8	1078,993	644,846	0,100
	Amostra # 4	1,190	73,26	-	-	-	-	-	16,75	564	7,54	57,6	32,8	1104,592	645,013	0,104
	Amostra # 5	1,189	71,45	-	-	-	-	-	16,25	506	7,90	57,5	34,3	1054,466	682,307	0,083
	Amostra # 6	1,189	70,71	-	-	-	-	-	14,90	488	8,32	59,0	33,3	1067,516	691,211	0,081
	Amostra # 7	1,191	70,05	-	-	-	-	-	16,05	505	8,66	59,5	34,0	1125,055	686,064	0,093
	Amostra # 8	1,194	68,97	-	-	-	-	-	16,25	494	8,59	58,9	32,6	1049,156	-	-
	Desvio Padrão	0,002	1,83	-	-	-	-	-	0,63	26	0,51	0,8	0,7	43,790	20,448	0,009
	Média	1,190	71,85	-	-	-	-	-	15,94	508	8,24	58,4	33,1	1099,239	674,408	0,094
Ensaio B B2: Lote Máximo 23/07/2020	Amostra # 1	1,193	70,00	-	-	-	-	-	15,15	480	8,64	59,1	31,9	1140,143	665,647	0,106
	Amostra # 2	1,190	72,66	-	-	-	-	-	-	-	-	59,0	31,9	1150,480	667,955	0,106
	Amostra # 3	1,190	72,31	-	-	-	-	-	15,75	500	8,59	58,8	33,1	1155,166	672,085	0,105
	Amostra # 4	1,191	72,68	-	-	-	-	-	16,55	525	8,45	59,5	31,5	1144,159	668,470	0,105
	Amostra # 5	1,192	72,13	-	-	-	-	-	15,15	472	8,66	58,8	31,8	1171,719	683,674	0,105
	Amostra # 6	1,191	71,71	-	-	-	-	-	16,35	516	8,55	58,9	33,9	1169,348	680,090	0,103
	Amostra # 7	1,192	73,37	-	-	-	-	-	15,50	473	8,62	59,0	32,5	1177,539	687,760	0,105
	Amostra # 8	1,192	72,90	-	-	-	-	-	15,80	472	8,61	58,1	32,6	1176,005	691,635	0,103
	Desvio Padrão	0,001	1,03	-	-	-	-	-	0,55	22	0,07	0,4	0,8	14,857	9,939	0,001
	Média	1,190	72,22	-	-	-	-	-	15,75	491	8,59	58,9	32,4	1160,570	677,165	0,105

ANEXO G. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE PISO DE INVERNO

Tabela G.1 – Propriedades do *master* do composto de piso de inverno.

		Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	RPA (não vulcanizado)		
			G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%
Ensaio A1 02/03/2020	Amostra # 1	92,13	687,54	136,814	0,410
	Amostra # 2	89,87	659,389	136,067	0,411
	Amostra # 3	91,73	701,801	138,294	0,410
	Amostra # 4	93,03	629,839	131,785	0,413
	Desvio Padrão	1,33	31,854	2,794	0,001
	Média	91,69	669,642	135,740	0,413
Ensaio A2 02/03/2020	Amostra # 1	92,31	621,484	131,490	0,417
	Amostra # 2	90,40	677,195	135,927	0,418
	Amostra # 3	95,04	692,616	138,610	0,413
	Amostra # 4	92,30	668,257	135,215	0,418
	Desvio Padrão	1,91	30,635	2,937	0,002
	Média	92,51	664,888	135,311	0,422
Ensaio B1 02/03/2020	Amostra # 1	92,49	657,583	133,097	0,414
	Amostra # 2	90,97	615,774	129,075	0,421
	Amostra # 3	88,49	614,032	133,747	0,412
	Amostra # 4	92,00	655,320	134,914	0,415
	Desvio Padrão	1,78	24,016	2,536	0,004
	Média	90,99	635,677	132,708	0,417
Ensaio B2 02/03/2020	Amostra # 1	92,03	575,154	127,372	0,417
	Amostra # 2	92,71	675,218	136,297	0,411
	Amostra # 3	96,77	613,498	132,536	0,413
	Amostra # 4	95,54	646,836	132,488	0,414
	Desvio Padrão	2,26	43,154	3,665	0,003
	Média	94,27	627,677	132,173	0,414
Ensaio B3 02/03/2020	Amostra # 1	80,63	535,927	125,271	0,415
	Amostra # 2	88,36	628,778	133,718	0,412
	Amostra # 3	88,29	625,300	133,970	0,412
	Amostra # 4	95,52	675,473	136,220	0,412
	Desvio Padrão	6,08	58,304	4,819	0,002
	Média	88,20	616,370	132,295	0,413
Ensaio C1 02/03/2020	Amostra # 1	90,59	603,489	130,972	0,413
	Amostra # 2	84,36	517,234	122,536	0,419
	Amostra # 3	84,95	525,611	126,548	0,416
	Amostra # 4	89,03	600,623	133,102	0,411
	Desvio Padrão	3,05	46,694	4,708	0,004
	Média	87,23	561,739	128,29	0,415
Ensaio C2 02/03/2020	Amostra # 1	88,55	576,65	127,626	0,422
	Amostra # 2	90,73	609,39	134,041	0,418
	Amostra # 3	92,54	607,80	133,827	0,419
	Amostra # 4	89,72	613,83	131,856	0,421
	Desvio Padrão	1,69	17,04	2,975	0,002
	Média	90,39	601,92	131,838	0,420

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela G.2 – Propriedades do composto de piso de inverno final.

	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas					RPA			
			T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%	
Intervalo de aceitação	0,020	10,00			1,000		3,000	4,00	80	3,60	6,0	6,0	374,000	156,000	0,036	
Ensaio A1 04/03/2020	Amostra # 1	1,211	59,75	2,394	14,974	2,304	2,938	6,015	13,65	476	8,02	60,4	36,4	1592,736	680,561	0,160
	Amostra # 2	1,208	60,02	2,357	14,781	2,352	3,011	6,113	12,80	458	7,91	61,0	35,9	1600,026	679,919	0,159
	Amostra # 3	1,209	59,25	2,353	14,618	2,310	2,954	6,000	13,75	481	7,94	60,2	36,2	1589,140	683,668	0,158
	Amostra # 4	1,209	59,67	2,317	14,644	2,309	2,968	6,093	13,20	471	7,83	60,4	36,7	1592,589	689,693	0,156
	Amostra # 5	1,209	60,02	2,258	14,555	2,287	2,930	5,946	13,80	485	7,94	61,2	36,2	1599,595	689,904	0,157
	Amostra # 6	1,209	59,90	2,425	14,681	2,281	2,885	5,733	13,40	469	8,06	60,6	36,0	1594,345	700,173	0,157
	Amostra # 7	1,210	59,21	2,311	14,637	2,285	2,919	5,901	13,75	480	8,01	60,5	35,7	1591,942	695,458	0,157
	Amostra # 8	1,210	58,79	2,249	14,562	2,307	2,952	6,012	13,45	472	7,95	61,0	36,0	1588,596	697,798	0,155
	Desvio Padrão	0,001	0,45	0,062	0,138	0,023	0,037	0,120	0,34	8	0,07	0,4	0,3	4,263	7,783	0,002
	Média	1,209	59,58	2,333	14,682	2,304	2,945	5,977	13,48	474	7,96	60,7	36,1	1593,621	689,647	0,157
Ensaio A2 04/03/2020	Amostra # 1	1,210	60,15	2,383	15,129	2,286	2,896	5,606	14,10	485	8,00	59,6	36,2	1644,217	709,247	0,159
	Amostra # 2	1,209	60,13	2,420	14,863	2,293	2,901	5,483	13,40	465	8,04	59,9	36,0	1629,367	701,808	0,160
	Amostra # 3	1,209	60,21	2,388	14,835	2,279	2,899	5,554	13,90	484	7,89	59,5	36,0	1623,322	701,920	0,159
	Amostra # 4	1,209	60,31	2,381	14,840	2,255	2,889	5,572	13,50	470	7,99	59,8	36,1	1626,858	708,655	0,154
	Amostra # 5	1,208	60,01	2,352	14,592	2,276	2,922	5,669	13,80	477	8,00	60,3	36,4	1595,026	688,593	0,158
	Amostra # 6	1,208	60,04	2,485	14,550	2,284	2,888	5,403	13,55	479	7,76	59,4	36,4	1612,068	705,366	0,156
	Amostra # 7	1,212	60,34	2,401	14,495	2,215	2,810	5,243	13,20	449	8,30	60,0	35,3	1604,445	703,966	0,154
	Amostra # 8	1,212	61,53	2,516	14,269	2,249	2,833	5,233	13,65	460	8,32	60,5	35,7	1575,128	694,674	0,158
	Desvio Padrão	0,002	0,49	0,056	0,270	0,026	0,038	0,164	0,29	13	0,19	0,4	0,4	21,932	7,021	0,002
	Média	1,210	60,34	2,416	14,697	2,267	2,880	5,470	13,64	471	8,04	59,9	36,0	1613,804	701,779	0,157
Ensaio B1 04/03/2020	Amostra # 1	1,207	59,72	2,424	15,597	2,512	3,075	5,118	14,00	495	7,86	61,8	34,5	1717,953	706,655	0,165
	Amostra # 2	1,208	59,79	2,395	15,262	2,482	3,045	4,825	13,35	476	7,85	61,4	34,5	1699,620	705,545	0,165
	Amostra # 3	1,208	60,75	2,488	15,398	2,409	2,948	4,671	12,75	456	7,92	61,8	34,6	1720,638	707,281	0,167
	Amostra # 4	1,207	60,54	2,449	15,378	2,385	2,929	4,666	13,60	477	8,02	61,5	35,0	1714,299	717,845	0,163
	Amostra # 5	1,207	59,49	2,336	15,136	2,351	2,886	4,690	13,85	487	7,92	60,6	34,9	1674,913	709,666	0,163

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela G.2 – Propriedades do composto de piso de inverno final. (continuação)

	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas					RPA			
			T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%	
Ensaio B1 04/03/2020	Amostra # 6	1,208	59,32	2,397	15,062	2,353	2,876	4,682	13,65	479	7,95	60,7	35,1	1675,021	712,280	0,161
	Amostra # 7	1,208	61,13	2,505	14,939	2,333	2,985	5,866	12,75	458	7,83	60,7	35,6	1636,109	707,104	0,160
	Amostra # 8	1,209	60,99	2,468	14,772	2,374	3,012	5,749	12,20	443	7,82	60,3	35,8	1634,920	709,528	0,158
	Desvio Padrão	0,001	0,72	0,056	0,269	0,065	0,072	0,502	0,63	17	0,07	0,6	0,5	34,893	3,996	0,003
	Média	1,208	60,22	2,433	15,193	2,400	2,970	5,033	13,27	471	7,90	61,1	35,0	1684,184	709,488	0,163
Ensaio B2 04/03/2020	Amostra # 1	1,207	59,08	2,292	14,650	2,413	3,064	5,867	13,65	479	7,95	60,3	35,9	1571,348	709,092	0,151
	Amostra # 2	1,207	60,87	2,540	14,754	2,327	2,882	5,194	12,65	451	8,04	60,8	35,4	1602,624	725,096	0,151
	Amostra # 3	1,207	60,13	2,788	14,721	2,227	2,859	5,137	13,25	471	7,88	59,9	36,0	1592,589	716,338	0,151
	Amostra # 4	1,207	59,93	2,342	14,334	2,313	2,888	5,253	12,85	469	7,68	59,6	35,7	1572,530	714,314	0,150
	Amostra # 5	1,208	59,05	2,277	14,347	2,317	2,911	5,299	13,45	483	7,79	60,5	35,7	1569,628	711,281	0,152
	Amostra # 6	1,207	59,87	2,250	14,090	2,364	2,946	5,460	13,30	482	7,69	60,0	35,8	1564,350	707,938	0,150
	Amostra # 7	1,207	59,28	2,281	14,187	2,322	2,917	5,422	13,75	480	7,93	59,6	35,6	1565,544	703,040	0,151
	Amostra # 8	1,207	59,46	2,260	14,150	2,310	2,911	5,410	13,35	474	7,82	61,0	35,3	1562,194	701,979	0,150
	Desvio Padrão	0,000	0,62	0,190	0,268	0,053	0,063	0,228	0,37	10	0,13	0,5	0,2	14,577	7,520	0,001
	Média	1,207	59,71	2,379	14,404	2,324	2,922	5,380	13,28	474	7,85	60,2	35,7	1575,101	711,135	0,151
Ensaio B3 04/03/2020	Amostra # 1	1,210	62,57	2,695	15,510	2,324	3,065	6,710	13,05	467	7,80	61,5	34,1	1680,442	686,250	0,167
	Amostra # 2	1,210	62,63	2,701	15,747	2,302	3,059	6,794	13,45	480	7,78	61,3	33,8	1681,727	693,108	0,168
	Amostra # 3	1,210	62,01	2,559	15,600	2,264	3,037	6,830	12,90	466	7,75	61,3	33,9	1695,739	699,241	0,166
	Amostra # 4	1,210	61,62	2,635	15,425	2,279	2,978	6,393	12,60	462	7,72	60,9	34,3	1679,463	700,658	0,165
	Amostra # 5	1,210	60,87	2,521	14,505	2,245	2,846	5,765	14,10	496	7,83	60,3	34,5	1597,440	700,629	0,157
	Amostra # 6	1,209	60,28	2,489	14,651	2,227	2,838	5,760	12,25	443	7,89	61,2	34,6	1626,541	703,253	0,161
	Amostra # 7	1,210	59,11	2,401	14,675	2,282	2,927	6,049	13,00	466	7,81	60,0	34,7	1597,573	694,057	0,159
	Amostra # 8	1,208	59,15	2,442	14,851	2,276	2,951	6,189	13,80	489	7,77	61,1	34,3	1605,952	690,849	0,163
	Desvio Padrão	0,001	1,42	0,113	0,498	0,031	0,090	0,440	0,61	17	0,05	0,5	0,3	42,663	5,855	0,004
	Média	1,210	61,03	2,555	15,121	2,275	2,963	6,311	13,14	471	7,79	61,0	34,3	1645,610	696,006	0,163

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela G.2 – Propriedades do composto de piso de inverno final. (continuação)

	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas					RPA			
			T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%	
Ensaio C1 04/03/2020	Amostra # 1	1,209	58,59	2,20	14,37	2,31	2,97	5,86	13,95	492,00	7,86	60,00	35,40	1586,62	692,68	0,16
	Amostra # 2	1,208	60,43	2,33	14,87	2,34	2,92	5,30	13,40	459,00	8,30	61,50	34,90	1630,44	721,52	0,15
	Amostra # 3	1,210	60,36	2,30	14,91	2,30	2,81	4,57	12,90	448,00	8,19	61,40	33,70	1645,40	710,44	0,16
	Amostra # 4	1,211	61,07	2,33	14,92	2,25	2,74	4,41	13,65	467,00	8,23	61,70	34,60	1659,70	720,51	0,16
	Amostra # 5	1,213	59,76	2,23	14,62	2,30	2,84	4,85	14,05	478,00	8,22	60,30	34,70	1654,49	720,69	0,16
	Amostra # 6	1,212	59,87	2,21	14,44	2,31	2,85	4,96	12,85	447,00	8,20	60,70	34,60	1630,82	718,53	0,16
	Amostra # 7	1,211	58,62	2,29	14,80	2,46	3,02	5,00	13,30	460,00	8,19	60,90	34,50	1623,64	707,60	0,16
	Amostra # 8	1,211	59,17	2,21	14,78	2,39	2,94	5,00	13,80	474,00	8,13	60,90	35,00	1622,25	709,34	0,16
	Desvio Padrão	0,002	0,89	0,06	0,21	0,07	0,09	0,45	0,45	15,37	0,13	0,59	0,49	22,93	9,86	0,00
Média	1,211	59,73	2,26	14,71	2,33	2,89	4,99	13,49	465,63	8,17	60,93	34,68	1631,67	712,66	0,16	
Ensaio C2 04/03/2020	Amostra # 1	1,209	60,15	2,41	14,39	2,37	2,96	5,54	13,65	455,00	8,52	61,30	34,70	1565,97	706,66	0,15
	Amostra # 2	1,209	60,42	2,44	14,27	2,38	2,96	5,27	13,30	456,00	8,27	61,50	34,80	1583,10	713,94	0,15
	Amostra # 3	1,209	61,96	2,58	14,26	2,33	2,90	5,15	13,70	468,00	8,20	60,60	35,30	1586,23	705,49	0,15
	Amostra # 4	1,209	60,47	2,44	14,15	2,29	2,86	5,14	13,35	459,00	8,16	60,90	35,50	1576,96	706,83	0,15
	Amostra # 5	1,210	61,33	2,46	14,11	2,33	2,89	5,14	14,15	473,00	8,30	60,50	35,30	1578,79	715,92	0,15
	Amostra # 6	1,209	61,74	2,49	13,77	2,21	2,77	4,86	14,80	484,00	8,46	60,50	35,80	1557,99	695,73	0,15
	Amostra # 7	1,210	61,40	2,41	14,38	2,31	2,81	4,63	14,75	491,00	8,26	60,70	35,80	1595,61	727,08	0,15
	Amostra # 8	1,210	61,32	2,44	14,64	2,32	2,84	4,93	13,90	482,00	7,92	60,20	35,40	1609,30	731,72	0,15
	Desvio Padrão	0,001	0,67	0,06	0,25	0,05	0,07	0,28	0,58	13,77	0,18	0,44	0,41	16,11	11,90	0,00
Média	1,209	61,10	2,46	14,25	2,32	2,87	5,08	13,95	471,00	8,26	60,78	35,33	1581,74	712,92	0,15	

ANEXO H. PROPRIEDADES DO COMPOSTO DE PAREDE

Tabela H.1 – Propriedades do composto de parede.

	Intervalo de aceitação	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de mooney (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas					RPA		
				T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%
Referência 18/05/2020	Amostra # 1	1,070	45,07	1,457	13,256	3,654	4,395	6,481	9,75	537	4,64	50,0	59,0	1028,300	635,600	0,065
	Amostra # 2	1,070	45,76	1,455	13,234	3,667	3,397	6,387	7,86	471	4,54	49,7	58,7	1053,300	657,300	0,062
	Amostra # 3	1,070	45,06	1,483	13,326	3,773	4,499	6,535	7,55	471	4,49	50,0	58,5	1074,300	681,500	0,061
	Amostra # 4	1,070	45,41	1,479	13,365	3,781	4,503	6,519	8,89	508	4,59	49,5	58,8	1095,200	688,900	0,060
	Amostra # 5	1,070	45,37	1,477	13,292	3,724	4,442	6,440	8,98	517	4,44	49,1	58,7	1095,100	691,100	0,057
	Amostra # 6	1,070	45,32	1,448	13,641	3,702	4,449	6,453	8,74	502	4,54	49,1	59,2	1132,700	710,500	0,060
	Amostra # 7	1,070	45,41	1,492	13,519	3,813	4,551	6,545	7,75	465	4,55	49,8	59,4	1182,200	739,700	0,059
	Amostra # 8	1,070	45,37	1,485	13,471	3,866	4,587	6,606	8,31	489	4,51	49,6	58,2	1209,600	759,000	0,062
Desvio Padrão	0,000	0,22	0,016	0,143	0,074	0,391	0,069	0,75	26	0,06	0,4	0,4	62,385	40,562	0,002	
Média	1,070	45,35	1,472	13,388	3,748	4,353	6,496	8,48	495	4,54	49,6	58,8	1108,838	695,450	0,061	
Ensaio D1 18/05/2020	Amostra # 1	1,070	45,53	1,460	12,770	3,606	4,311	6,381	9,48	531	4,58	48,5	59,5	1026,200	636,700	0,068
	Amostra # 2	1,070	45,63	1,460	13,020	3,535	4,241	6,239	9,18	526	4,44	48,6	58,6	1025,500	627,200	0,067
	Amostra # 3	1,070	45,76	1,460	12,480	3,668	4,405	6,463	8,91	525	4,29	47,7	58,0	1002,500	602,600	0,070
	Amostra # 4	1,070	45,86	1,460	12,430	3,660	4,401	6,455	8,62	521	4,19	47,9	58,7	997,600	601,100	0,067
	Amostra # 5	1,070	46,34	1,480	12,920	3,830	4,553	6,564	8,83	512	4,46	48,3	58,7	1022,800	632,300	0,064
	Amostra # 6	1,070	46,30	1,480	12,880	3,833	4,550	6,530	6,92	436	4,47	48,7	59,5	1028,300	643,400	0,064
	Amostra # 7	1,070	45,87	1,460	12,870	3,696	4,401	6,464	9,74	555	4,29	48,0	59,2	1024,200	645,300	0,065
	Amostra # 8	1,070	45,73	1,460	12,650	3,801	4,539	6,642	7,25	462	4,21	48,0	58,8	1021,000	635,900	0,066
Desvio Padrão	0,000	0,30	0,009	0,213	0,109	0,116	0,122	1,01	39	0,14	0,4	0,5	11,676	17,165	0,002	
Média	1,070	45,88	1,465	12,753	3,704	4,425	6,467	8,62	509	4,37	48,2	58,9	1018,513	628,063	0,066	
Ensaio D2 18/05/2020	Amostra # 1	1,070	45,35	1,530	13,240	3,686	4,406	6,465	7,49	457	4,50	50,5	59,7	1014,437	625,744	0,062
	Amostra # 2	1,070	44,85	1,520	13,210	3,693	4,422	6,414	8,37	491	4,53	50,2	60,7	1012,698	632,167	0,062
	Amostra # 3	1,070	45,24	1,540	13,460	3,872	4,600	6,711	8,09	475	4,62	50,5	60,0	1037,387	637,384	0,063

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela H.1 – Propriedades do composto de parede. (continuação)

	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas					RPA			
			T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%	
Ensaio D2 18/05/2020	Amostra # 4	1,066	45,47	1,540	13,420	3,894	4,624	6,738	7,66	458	4,64	50,3	61,1	1033,566	646,717	0,062
	Amostra # 5	1,066	44,78	1,510	13,270	3,661	4,367	6,352	8,55	504	4,44	49,5	59,8	1009,003	627,215	0,065
	Amostra #6	1,066	45,00	1,510	13,290	3,662	4,389	6,405	7,63	490	4,46	49,7	60,9	1013,024	623,797	0,067
	Amostra # 7	1,066	45,79	1,550	13,460	3,719	4,439	6,482	7,87	468	4,55	50,4	60,1	1024,327	627,635	0,067
	Amostra # 8	1,066	45,77	1,530	13,410	3,687	4,389	6,339	7,81	465	4,59	50,2	59,6	1017,915	628,263	0,065
	Desvio Padrão	0,000	0,39	0,015	0,103	0,094	0,100	0,154	0,37	17	0,07	0,4	0,6	10,437	7,575	0,002
	Média	1,066	45,28	1,529	13,345	3,734	4,455	6,488	7,93	476	4,54	50,2	60,2	1020,295	631,115	0,064
Ensaio D3 18/05/2020	Amostra # 1	1,066	45,89	1,496	13,208	3,686	4,405	6,442	8,93	519	4,42	49,7	60,0	1020,735	623,340	0,067
	Amostra # 2	1,066	45,51	1,499	13,299	3,686	4,404	6,363	9,32	533	4,40	49,3	60,8	1013,947	625,009	0,067
	Amostra # 3	1,066	45,26	1,494	13,312	3,706	4,441	6,418	8,02	478	4,50	49,1	60,8	1031,843	632,274	0,067
	Amostra # 4	1,066	45,47	1,483	13,216	3,692	4,421	6,404	8,95	515	4,47	49,0	60,8	1028,349	631,430	0,067
	Amostra # 5	1,066	43,90	1,440	13,113	3,952	4,717	6,794	8,53	504	4,41	49,3	60,6	1024,436	625,921	0,067
	Amostra # 6	1,066	43,93	1,443	13,131	3,942	4,707	6,783	8,33	497	4,37	49,2	60,8	1021,370	625,596	0,069
	Amostra # 7	1,066	45,32	1,473	13,351	3,841	4,577	6,582	9,35	534	4,44	49,3	59,8	1036,283	627,090	0,068
	Amostra # 8	1,066	45,04	1,464	13,363	3,826	4,567	6,560	7,60	456	4,61	49,5	59,6	1032,153	633,032	0,071
	Desvio Padrão	0,000	0,74	0,023	0,096	0,114	0,132	0,169	0,62	27	0,08	0,2	0,5	7,368	3,721	0,001
	Média	1,066	45,04	8,600	13,249	3,791	4,530	6,543	8,63	505	4,45	49,3	60,4	1026,140	627,962	0,068
Ensaio D4 18/05/2020	Amostra # 1	1,066	44,97	1,445	12,985	3,997	4,809	6,997	8,57	500	4,50	49,3	61,5	992,069	621,613	0,062
	Amostra # 2	1,066	44,98	1,450	13,044	3,964	4,779	6,844	7,50	411	4,49	49,2	61,3	1002,699	631,446	0,059
	Amostra # 3	1,066	44,91	1,460	13,044	3,932	4,710	6,777	8,19	483	4,58	49,4	61,2	1004,547	617,032	0,062
	Amostra # 4	1,066	45,27	1,444	13,076	3,916	4,674	6,703	8,84	513	4,48	49,5	60,6	1013,035	640,584	0,060
	Amostra # 5	1,066	45,09	1,453	12,543	3,903	4,751	6,913	10,79	603	4,23	48,8	60,0	973,294	576,828	0,071
	Amostra # 6	1,066	45,10	1,573	13,086	3,842	4,695	6,837	11,45	632	4,17	48,7	60,8	970,290	580,954	0,068
	Amostra # 7	1,066	46,04	1,470	13,079	3,701	4,453	6,532	10,57	491	4,36	49,2	60,5	1016,713	634,315	0,064
	Amostra # 8	1,066	45,65	1,465	12,899	3,651	4,385	6,376	9,60	552	4,32	49,0	60,1	1005,311	613,462	0,065

Redução de variações nas propriedades viscoelásticas de compostos de borracha

Tabela H.1 – Propriedades do composto de parede. (continuação)

		Densidade (g/cm ³)	Viscosidade de <i>mooney</i> (Mu)	Propriedades Reométricas					Propriedades Físicas				RPA			
				T min (dNm)	T max (dNm)	t 10% (min)	t 40% (min)	t 90% (min)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 300% (MPa)	Dureza (Shore A)	Rebound (%)	G' 1% (kPa)	G' 100% (kPa)	tanδ 10%
Ensaio D4 18/05/2020	Desvio Padrão	0,000	0,40	0,043	0,183	0,125	0,154	0,205	1,39	71	0,14	0,3	0,6	17,335	23,793	0,004
	Média	1,066	45,25	1,470	12,970	3,863	4,657	6,747	9,44	523	4,39	49,1	60,8	997,245	614,529	0,064
Ensaio W1 18/05/2020	Amostra # 1	1,066	46,06	1,443	13,136	3,645	4,372	6,341	7,64	455	4,61	49,5	61,7	1001,177	623,503	0,062
	Amostra # 2	1,066	44,39	1,449	13,139	3,648	4,363	6,327	8,28	483	4,55	49,5	61,0	1009,655	605,912	0,073
	Amostra #3	1,066	44,24	1,452	13,153	3,817	4,577	6,607	9,75	524	4,84	49,9	60,7	1013,894	614,605	0,071
	Amostra # 4	1,066	44,07	1,459	13,150	3,825	4,589	6,629	9,75	524	4,72	49,8	61,5	1015,885	614,174	0,069
	Amostra # 5	1,066	44,89	1,472	13,249	3,869	4,615	6,604	8,13	473	4,64	50,1	61,9	1022,262	619,866	0,068
	Amostra # 6	1,066	45,15	1,456	13,244	3,890	4,633	6,621	9,45	518	4,71	50,2	61,4	1017,698	624,881	0,065
	Amostra # 7	1,066	45,75	1,481	13,426	3,813	4,543	6,528	8,54	482	4,78	50,0	62,1	1018,350	611,339	0,068
	Amostra # 8	1,066	44,56	1,460	13,412	3,776	4,498	6,477	8,63	486	4,78	50,0	62,5	1027,588	629,521	0,064
	Desvio Padrão	0,000	0,72	0,012	0,120	0,093	0,105	0,124	0,79	26	0,10	0,3	0,6	7,983	7,842	0,004
	Média	1,066	44,89	1,459	13,239	3,785	4,524	6,517	8,77	493	4,70	49,9	61,6	1015,814	617,975	0,068