

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Engenharia de Sistemas Químicos e Informática

Estudo Estatístico de Parâmetros do Processamento de Borracha SBR para Banda de Rodagem de Pneumáticos

Autor: Douglas Alves Cassiano

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Campinas - São Paulo
Abril/2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

| | |
|------------|-------------------------------------|
| UNIDADE | BC |
| Nº CHAMADA | ITUNICAMP |
| | C273e |
| V | EX |
| TOMBO BC/ | 54777 |
| PROC. | 124703 |
| C | <input type="checkbox"/> |
| D | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO | R\$ 11,00 |
| DATA | 22/07/03 |
| Nº CPD | |

BIBID. 296188

CM00186318-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C273e

Cassiano, Douglas Alves

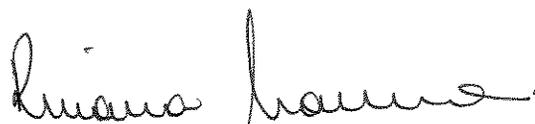
Estudo estatístico de parâmetros do processamento de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos / Douglas Alves Cassiano. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Elias Basile Tambourgi e Luiz Carlos Bertevello.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Materiais. 2. Ciência dos materiais. 3. Automóveis - Pneus. 4. Borrachas. I. Tambourgi, Elias Basile. II. Bertevello, Luiz Carlos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

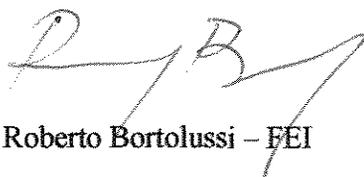
Tese de Doutorado , defendida por Douglas Alves Cassiano , em 25 de abril de 2003
e aprovada pela banca constituída pelos professores doutores:



Rivana Basso Fabri Marino – FEI



Rodrigo Magnabosco- FEI



Roberto Bortolussi – FEI



Ana Paula Brescancini Rabelo – pesquisadora FAPESP



Elias Basile Tambourgi- UNICAMP

2004:1958

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Douglas Alves Cassiano e aprovada pela comissão julgadora em 25/04/2003.



Prof Dr Elias Basile Tambourgi

A meus pais

“Pra minha mulher deixo amor, sentimento
E para os meus filhos deixo um bom exemplo
Deixo como herança força de vontade
Quem semeia amor deixa sempre saudade

Pros meus amigos deixo meu pandeiro
Honrei meus pais e amei meus irmãos
Aos fariseus não deixarei dinheiro
E pros falsos amigos deixo o meu perdão

Porque, bom sambista,
não precisa ser membro da academia,
Se é natural da sua poesia, o povo lhe faz imortal”

CANDEIA

Agradecimentos

Aos Profs. Drs. Elias Basile Tambourgi e Luiz Carlos Bertevello; mais do que orientadores, amigos presentes em todos os momentos

Ao engenheiro Francisco Madeira de Toledo, pelo apoio sem o qual este trabalho não se realizaria. Também por sua amizade, solidariedade e companheirismo

Às empresas Flexsys do Brasil Ltda., Pirelli Pneus S.A. e Cabot Brasil Ltda. por disponibilizarem suas instalações, equipamentos e suporte técnico

Ao Prof. José Emílio Pagliarde pela amizade e auxílio com as definições matemáticas

Às engenheiras Flávia Passeto Rodrigues da Silva e Estela Lima Dias pela amizade e pela companhia nas horas de trabalho em laboratório

Aos professores e amigos da FEI

Resumo

No presente trabalho, o estudo do processamento da borracha estireno-butadieno para banda de rodagens de pneumáticos foi efetuado.

As operações de mistura dos componentes em misturador de câmara fechada tipo *banbury* e vulcanização do material em prensa aquecida foram avaliadas utilizando-se a metodologia do planejamento fatorial. As influências da velocidade de rotação de mistura, pressão interna e tempo de processamento em *banbury* foram avaliadas tendo por objetivo maximizar a dispersão de negro de fumo, obtendo-se uma dispersão de 95,5% na condição operacional de 30 rpm, em 06:00 minutos à 3 Kgf/cm². Nos ensaios de vulcanização, avaliaram-se as influências exercidas pelo tempo e temperatura do processo na dureza, abrasão, resiliência e diferentes propriedades de tração do material.

Modelos matemáticos foram obtidos utilizando-se o método de superfície de respostas para os ensaios de vulcanização. Ajustaram-se modelos matemáticos para a carga de ruptura, o percentual de deformação na ruptura e a resistência ao rasgamento do material em função do tempo e temperatura do processo de vulcanização. Uma discussão sobre as condições ótimas de processamento para as propriedades modeladas foi efetuada.

Abstract

In the present work, the processing of styrene-butadiene rubber was studied. The studies were on the material for the part of tire in contact with the ground.

The rubber components mixing in a *banbury* type internal mixer, and material vulcanization in a heated press, were studied by factorial design method. The influence of rotation speed, inner pressure and mixing time in the *banbury* were investigated in order to obtain a maximum in carbon black dispersion. A 95.5% carbon black dispersion was attained in the *banbury*, when mixing the material for 06:00 minutes, at 30 rpm, with 3 Kgf/cm² of inner pressure. In the vulcanization assays, the influence of heating time and temperature over hardness, abrasion, resilience and tensile properties were evaluated.

Mathematical models for vulcanization process were obtained by surface response method. Statistical models were fit for strength at rupture, deformation at rupture and tearing strength as function of heating time and temperature in vulcanization. Statements were made on optimal processing conditions from these models.

Sumário

| | pg. |
|--|------------|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão da literatura | |
| 2.1 Borracha natural | 4 |
| 2.2 Borracha sintética | 6 |
| 2.3 Borracha estireno-butadieno | 8 |
| 2.4 Fabricação de pneumáticos | 12 |
| 2.5 Misturador de câmara fechada | 17 |
| 2.6 Ingredientes de composição da borracha | 20 |
| 2.7 Vulcanização | 24 |
| 2.8 Análise das propriedades da borracha SBR | 30 |
| 2.9 Planejamento fatorial | 32 |
| 2.10 Análise por superfície de respostas | 38 |
| 2.11 Análise da variância | 41 |
| 2.12 Significância estatística da regressão | 43 |
| 2.13 Falta de ajuste e erro puro | 45 |
| 2.14 Planejamento estrela | 49 |
| 3. Materiais e métodos | |
| 3.1 Mistura dos componentes | 51 |

| | pg. |
|--|------------|
| 3.2 Vulcanização da massa acelerada | 57 |
| 4. Resultados e discussões | |
| 4.1 Resultados experimentais da mistura em <i>banbury</i> | 65 |
| 4.2 Resultados experimentais para o estudo da vulcanização | 68 |
| 5. Conclusões | 83 |
| 6. Referências bibliográficas | 86 |

Siglas e abreviaturas

| | |
|-----------------|---|
| ANOVA | Análise da variância para ajuste de modelo matemático |
| <i>b</i> | Vetor de contribuição das variáveis experimentais |
| BR | Borracha de butadieno |
| CR | Borracha de cloropreno |
| C_{rup} | Carga na ruptura do ensaio de tração |
| D_{rup} | Deformação na ruptura do ensaio de tração |
| DTDM | Ditio bismorflina |
| EDTA | Ácido tetracético de etilenodiamina |
| EPDM | Borracha de etileno-propileno |
| <i>H</i> | Matriz Hessiana |
| IR | Borracha de isopreno |
| MBT | Mercaptobenzotiazol |
| MQ | Média quadrática |
| MQ_{ep} | Média quadrática devida ao erro puro |
| MQ_{faj} | Média quadrática devida à falta de ajuste do modelo |
| MQ_r | Média quadrática residual |
| MQ_R | Média quadrática devida à regressão |
| MQ_T | Média quadrática total |
| NBR | Borracha de butadieno-acrilonitrila |
| NR | Borracha natural |
| P_b | Pressão interna do <i>banbury</i> |

| | |
|------------|--|
| phr | Partes do ingrediente por 100 partes em peso da borracha |
| PPD | Parafenileno diamina |
| PVI | n-Cicloexil tioftalimida |
| R^2 | Fator de regressão |
| Ra | Rasgamento no ensaio de tração |
| R_b | Velocidade dos rotores do <i>banbury</i> |
| S^2 | Variância amostral |
| SBR | Borracha de estireno-butadieno |
| SQ | Soma quadrática |
| SQ_{ep} | Soma quadrática devida ao erro puro |
| SQ_{faj} | Soma quadrática devida a falta de ajuste do modelo |
| SQ_r | Soma quadrática residual |
| SQ_R | Soma quadrática devida a regressão |
| SQ_T | Soma quadrática total |
| SR | Borracha sintética |
| t | Tempo de vulcanização codificado |
| T_b | Tempo de processamento em <i>banbury</i> |
| TBBS | Benzotiazil 2,terciobutil sulfenamida |
| TMQ | Trimetil quindina |
| TMTD | Dissulfeto de tetrametil tiurama |
| t_v | Tempo de vulcanização |
| X | Matriz de coeficiente de contrastes |

| | |
|---------------|---|
| \mathbf{y} | Vetor de respostas |
| y | Resposta observada para determinada condição experimental |
| \hat{y} | Valor da resposta predito pelo modelo |
| \bar{y} | Valor médio da resposta |
| ν | Número de graus de liberdade |
| ε | Vetor dos erros experimentais |
| T_v | Temperatura de vulcanização |
| θ | Temperatura de vulcanização codificada |

1. Introdução

Elastômeros ou borrachas são termos empregados de maneira análoga, para designar uma classe de materiais cuja característica peculiar é apresentar notável deformação reversível à baixos valores de tensão (Callister, 1997). Todos os materiais possuem um pequeno comportamento elástico, porém existem elastômeros que esticam até 10 vezes seu comprimento original e que depois em condições adequadas voltam praticamente as suas dimensões originais.

A palavra inglesa para designar borracha, *rubber* é proveniente de seu primeiro uso, como apagador. Na Inglaterra, recebeu a denominação *India rubber*, que literalmente significa "Raspador da Índia". A palavra borracha, em português, teve sua origem nas primeiras aplicações úteis deste produto em Portugal, quando foi utilizada na fabricação de *botijas*, em substituição às chamadas *borrachas de couro*, que os portugueses usavam no transporte de vinhos.

Embora no início de sua utilização industrial toda borracha fosse proveniente de fonte vegetal, grande parte dos elastômeros atualmente conhecidos tem sua origem nos derivados de petróleo.

A grande maioria dos elastômeros apresenta grande capacidade de adesão a fibras e metais, e por isso seu uso em compósitos

diversifica as propriedades do material, aumentando as possibilidades em aplicações industriais.

As propriedades finais de um composto de borracha dependerão essencialmente da escolha de seu elastômero base, dos aditivos químicos adicionados a composição, do processamento e do formato final do produto.

Atualmente, cerca de 50% do consumo mundial total de borracha é utilizado na fabricação de pneumáticos para automotores. No ano de 2001 foram consumidas mundialmente 17,4 milhões de toneladas de borracha, sendo que em torno de 60% desse montante é representado pelo consumo de borracha sintética (SR) e os 40% restantes essencialmente constituídos por consumo industrial de borracha natural (NR). Para o ano de 2002 estima-se que seja de aproximadamente 17,9 milhões de toneladas o consumo mundial total de borracha (Schlitzer, 2002).

Apesar deste segmento industrial ser centenário, os maiores desafios da indústria de pneumáticos na atualidade ainda concentram-se na busca por métodos otimizados das atividades de produção e processos eficazes de reciclagem do material descartado após o término de sua vida útil (Adhikari *et al*, 2000; Miknis e Michon, 1998). Este fato deve-se a complexidade construtiva do produto em si, e de suas etapas de fabricação, como a mistura dos componentes, a composição das diversas partes dos pneumáticos e a cura do material (Lauglaug, 1987).

O presente trabalho visa contribuir com o estudo do processamento de parte do material que comporá o pneumático; especificamente o elastômero da banda de rodagem. As etapas de mistura dos componentes do material e vulcanização foram investigadas detalhadamente, para ajuste de modelos matemáticos que correlacionem variáveis de processamento com propriedades mecânicas da borracha.

2.Revisão da Literatura

2.1 Borracha Natural

A borracha natural foi o primeiro elastômero de utilização industrial. É obtida pela extração de látex, da seiva de algumas árvores, principalmente de *Hevea Brasiliensis*, ou seringueira, como é popularmente conhecida.

Na Tailândia e na Malásia, atuais maiores produtores mundiais de borracha natural, o látex é obtido de árvores cultivadas em grandes áreas. No Brasil, o cultivo de *Hevea Brasiliensis* é ainda pouco expressivo, restringindo-se a pequenas áreas concentradas nas regiões sudeste e sul do país. A produção da região norte brasileira, que é a maior fonte de borracha natural do país, ainda encontra-se sendo efetuada em sua quase totalidade de modo extrativista.

O látex uma emulsão em meio aquoso produzido nos vasos capilares da árvore, entre a casca e o tronco. É extraído efetuando-se uma incisão inclinada na casca da árvore, sendo então recolhido em pequenas taças metálicas. Este extrato sofre uma primeira filtração rudimentar e passa por uma diluição e coagulação com substâncias ácidas no próprio local de extração. Posteriormente, em recintos apropriados, este material coagulado é então lavado e seco, estando

assim pronto para ser tratado na disposição final com a qual será comercializado com as indústrias.

Uma análise química do látex revela que sua composição apresenta grande quantidade de compostos de cis-1,4 poliisopreno, um polímero linear de alto massa molecular.

Devido à presença de duplas ligações no composto, o mesmo pode reagir com enxofre a altas temperaturas para formar ligações cruzadas entre as macromoléculas, ou como são denominadas em inglês, *crosslinks*; no processo conhecido como vulcanização ou cura. O material neste processo é convertido do estado plástico e pegajoso do látex para o elastômero conhecido como borracha natural, através da formação de redes de interligação das macromoléculas amorfas que formam a borracha (Kaang e Nah, 1997; Menon *et al*, 1988). A formação de *crosslinks* com enxofre foi a base para o desenvolvimento das primeiras borrachas sintéticas.

A borracha natural encontra aplicações em diversos segmentos industriais diferentes, e por isso é classificada como uma borracha do tipo multipropósito. Embora quantitativamente seu consumo seja relativamente menor, quando comparado ao da borracha sintética, existem aplicações industriais onde há predominância do uso de borracha natural. Atualmente seu uso concentra-se em material cirúrgico, profilático, mangueiras, solado de calçados e outras especialidades químicas (Saxena *et al*, 1999). Sazonalmente, também é utilizada na manufatura de pneumáticos.

2.2 Borracha Sintética

Historicamente, o termo borracha sintética (SR) foi cunhado para designar apenas os materiais obtidos por síntese química, e de constituição semelhante ao cis-1,4 poliisopreno no tocante a possuírem ligações duplas olefínicas vulcanizáveis com enxofre e portanto passíveis de efetuarem ligações cruzadas.

Com a descoberta de novos materiais com propriedades elastoméricas obtidos por síntese química e que formam ligações cruzadas sem auxílio de enxofre, essa denominação se tornou mais abrangente, servindo também para designá-los.

Entretanto, apesar de existirem diversas classes de materiais elastoméricos sintéticos recentemente descobertos, menos de uma dezena destes apresentam aplicação industrial significativa. Dentre as classes de materiais elastoméricos mais utilizados, destacam-se borrachas de estireno-butadieno (SBR), borrachas de butadieno (BR), borrachas de isopreno (IR), borrachas de etileno-propileno (EPDM), borrachas de butadieno-acrilonitrila (NBR) e borrachas de cloropreno (CR). A classificação destes materiais é normalizada através da norma ASTM-D 1418-95 (1997).

No decorrer do desenvolvimento das borrachas sintéticas, existem alguns fatos históricos de grande relevância (Hofmann,1988):

1826: Faraday obtém a fórmula empírica da borracha natural,
 C_5H_8

1841: Charles Goodyear desenvolve o primeiro processo comercial de vulcanização com enxofre

1860: Greville Willians isola o isopreno através da destilação seca da borracha natural

1879: Bouchardt obtém uma massa semelhante à borracha natural por aquecimento do isopreno com ácido clorídrico

1897: Euler consegue obter sinteticamente o isopreno

1930: Os polissulfetos são desenvolvidos, embora sejam comercializados somente em 1935

1931: Carothers produz um novo elastômero sintético baseado no cloropreno, batizado pela DuPont Chemical com o nome comercial neoprene

1932: Após a Primeira Guerra Mundial começa a produção em escala industrial de borrachas acrilonitrila-butadieno e estireno-butadieno, respectivamente com as denominações iniciais Buna N e Buna S

Nas décadas seguintes, muitas borrachas sintéticas novas foram produzidas, incluindo as de silicone fluorado, fluoro-acrílicas, de etileno fluorado, de polietileno clorossulfonado e de poliuretano entre outras, mas que ainda não possuem produção industrial de grande expressão.

2.3 Borracha Estireno-Butadieno

A SBR é considerada uma borracha de aplicação geral, como as borrachas naturais e de poliisopreno, uma vez que pode ser utilizada em diversas aplicações, embora seja principalmente utilizada na manufatura de pneumáticos.

Em 1929, E. Tschunkur e A. Bock descobriram que misturas de butadieno e estireno, respectivamente em proporção 3:1, poderiam ser copolimerizadas em emulsão (Hofmann, 1988). O copolímero, por possuir melhores propriedades após a vulcanização do que a borracha polimerizada de butadieno em uso até então, despertou de imediato o interesse da indústria, sendo produzido em larga escala pouco tempo depois.

Os primeiros copolímeros de borracha SBR obtidos desta maneira eram processados a 50°C, e inicialmente não possuíam qualquer controle de sua massa molecular. Posteriormente, desenvolveram-se processos de controle do massa molecular. O desenvolvimento de

iniciadores redox permitiram que a copolimerização em emulsão fosse efetuada a 5°C; sendo este processo o mais utilizado atualmente.

A copolimerização por emulsão de estireno e butadieno ainda é o processo mais utilizado mundialmente para a obtenção de borracha multipropósito sintética SBR, embora tenha aumentado o interesse na utilização de processos industriais de polimerização em solução na última década (Chauvela *et al*, 1994).

Outros processos utilizando radiação, fotocura e novos catalisadores vem sendo estudados recentemente, como alternativas viáveis para obtenção de SBR (Wang *et al*, 2001; Pispasa *et al*, 1995; Kozub e MacGregor, 1992).

A fração molar de estireno nas SBRs encontra-se entre 23% e 40%. A unidade estrutural genérica do copolímero é apresentada na figura 1.

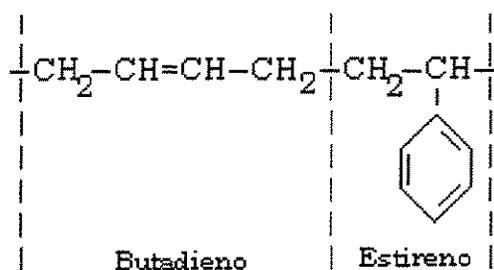


FIGURA 1: Componentes do copolímero estireno-butadieno

Uma das características da indústria de borracha é que os aditivos químicos e substâncias coadjuvantes de processo apresentam-se em quantidades em massa significativas, frente à massa de polímero. Assim, as formulações de borracha são geralmente expressas em partes em peso, tomando-se como base cem partes de massa do polímero. Esta unidade de medida é denominada *parts per hundred rubber*, ou phr (Mark *et al*, 1994).

TABELA 1: Formulações típicas de polimerização de SBR em unidades de phr

| Substância | SBR-1000 | SBR-1500 |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Butadieno | 71 | 71 |
| Estireno | 29 | 29 |
| Água | 190 | 190 |
| Sabão (ácido graxo) | 5 | 4,75 |
| Persulfato de potássio | 0,3 | - |
| <i>n</i> -Dodecanotiol | 0,5 | - |
| <i>t</i> -Dodecanotiol | - | 0,2 |
| Hidroperóxido de pinano | - | 0,08 |
| Fosfato trisódico decahidratado | - | 0,5 |
| Sulfato ferroso heptahidratado | - | 0,4 |
| Sulfoxilato sodico de formaldeido | - | 0,1 |
| EDTA | - | 0,06 |

Este fato é constatado por exemplo nas formulações típicas de polimerização em emulsão de SBR apresentadas na tabela 1, utilizadas genericamente na obtenção de copolímeros SBR-1000 e SBR-1500 (Mark *et al*, 1994). A classificação SBR-1000 e SBR-1500 refere-se a massa molecular média dos polímeros.

Os processos de polimerização do SBR-1000 e do SBR-1500 são efetuados em 12 horas, com eficiência em torno de 60 a 70% de obtenção de poli cis-isopreno; sendo realizados respectivamente a 50 °C e 5 °C.

Em ambas formulações os tióis funcionam como agentes de transferência de cadeia, para prevenir que os massas moleculares atinjam valores excessivos, típicos de processos de polimerização por emulsão. Assim, a massa molecular é regulado para não ultrapassar a casa das centenas de milhares.

O copolímero por emulsão de SBR assim obtido é comercializado para os convertedores de borracha. Estes por sua vez adicionarão outras substâncias, alterando as propriedades físicas e químicas do material para que atendam as finalidades específicas da fabricação dos compostos de borracha desejados.

Sendo o objeto de estudo deste trabalho o processamento de SBR para banda de rodagem de pneumáticos, será discorrido a seguir particularmente sobre sua fabricação.

2.4 Fabricação de Pneumáticos

Os pneumáticos podem ser classificados de acordo com a construção de sua carcaça em radiais, diagonais e maciços (Cui *et al*, 1999).

O pneumático de carcaça radial, ou pneu radial como é popularmente denominado possui uma carcaça formada por uma ou mais lonas cujos cordonéis estão dispostos de forma paralela no sentido radial; estabilizadas pelas cinturas sob sua banda de rodagem, conforme apresentado na figura 2.

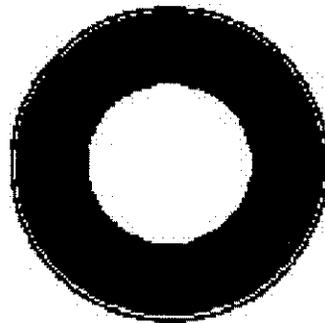


FIGURA 2: Pneumático de carcaça radial

O pneumático de carcaça diagonal possui uma carcaça formada por lonas têxteis, cruzadas umas em relação às outras conforme o desenho da figura 3.

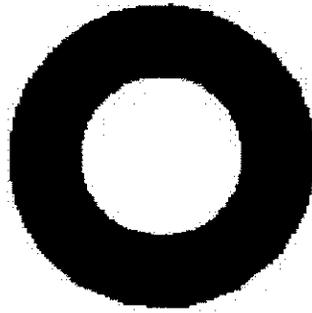


FIGURA 3: Pneumático de carcaça diagonal

O pneu maciço é constituído apenas pelo material elastomérico sem lonas têxteis ou partes metálicas. Pode possuir uma câmara interna preenchida com gás, como os pneus de empilhadeira, ou ser construído de borracha maciça, sem câmara interna, como alguns pneus de carrinhos de mão.

A manufatura de pneumáticos é uma operação que, de modo genérico e simplificado, pode ser dividida em sete etapas distintas:

1. Mistura de elastômeros, negro de fumo, cargas e os outros compostos químicos para obtenção do empaste, ou primeira massa. Esta etapa é efetuada sem enxofre e aceleradores químicos, a fim de evitar que o material inicie a vulcanização dentro do *banbury* devido ao calor gerado
2. Mistura do empaste com agentes e aceleradores químicos de vulcanização, para obtenção da massa acelerada de borracha. A massa acelerada constitui-se do empaste adicionado dos agentes e aceleradores de vulcanização. Estas duas etapas

iniciais de mistura de ingredientes são repetidas para as diversas massas de borracha que irão compor o pneumático

3. Processamento do revestimento de fios de aço, fibras têxteis e outros materiais com as massas de borracha em calandras
4. Extrusão de bandas de rodagem e bandas laterais
5. Composição dos diversos elementos do pneumático para vulcanização
6. Vulcanização do pneumático para conferir-lhe formato e propriedades finais
7. Inspeção e acabamento finais

Os diversos elementos distintos que compõe os pneumáticos são montados conforme ilustrado em perspectiva na figura 4 e em corte transversal na figura 5.

A carcaça é a parte mais resistente do pneumático, construída com lonas de poliéster, nylon ou aço. Retém o gás sob pressão que suporta o peso total do veículo. Nos pneus radiais as cinturas complementam sua resistência.

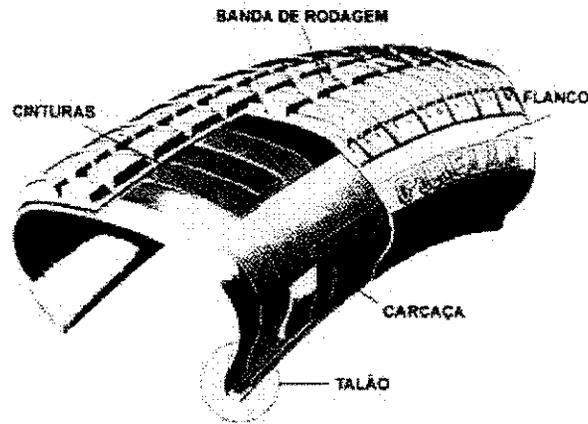


FIGURA 4: Elementos que compõe o pneumático

Os talões são constituídos internamente de arames de aço de grande resistência, e tem por finalidade manter o pneu acoplado ao aro da roda evitando os vazamentos de ar.

A banda de rodagem é a parte do pneu que entra diretamente em contato com o solo, sendo por isso constituída por um composto especial de borracha que oferece grande resistência ao desgaste (Persson, 1998). O *design* da banda de rodagem é projetado para oferecer melhor desempenho e segurança ao veículo em várias condições de rodagem distintas. Por isso, constitui-se de porções em alto relevo de borracha conhecidas como cravos ou biscoitos, e por ranhuras também denominadas sulcos.

Os flancos protegem lateralmente a carcaça e lonas. São dotados de uma mistura especial de borracha com alto grau de flexibilidade.

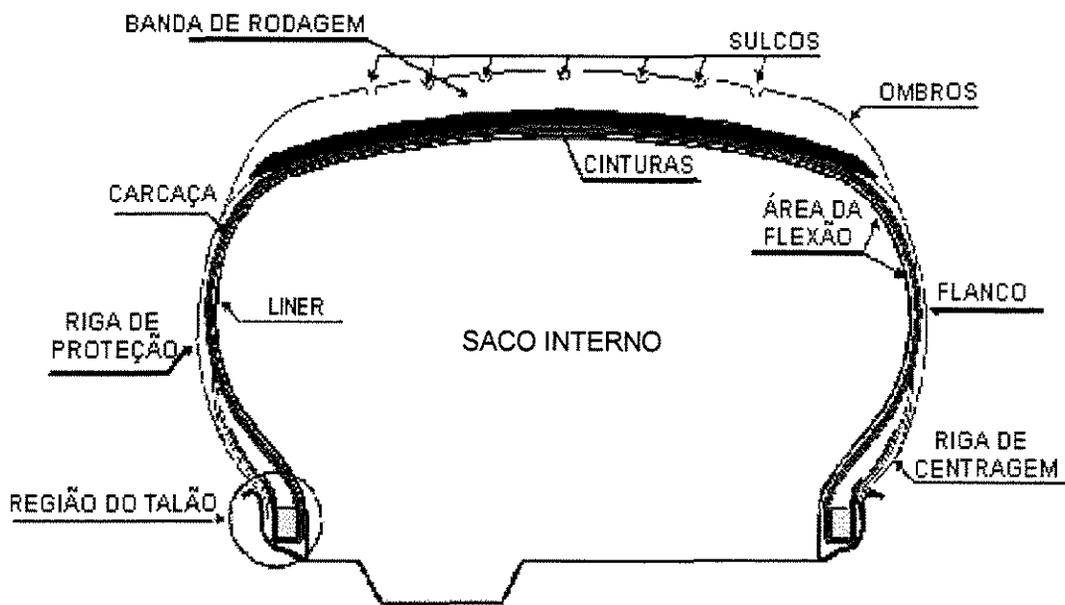


FIGURA 5: Detalhamento em corte transversal de pneumático

Os pneumáticos de veículos automotores são estruturas de alta complexidade construtiva, e sua composição é efetuada em várias etapas.

A montagem é efetuada a partir dos componentes mais internos para os mais externos, inicialmente sobre um tambor rotatório retrátil de metal, de formato cilíndrico.

Aplicam-se primeiramente camadas de cordéis impregnados da borracha apropriada, de modo que uma camada amarra os fios metálicos numa direção e a outra camada amarra-os na direção transversal, formando a carcaça. Os cabos metálicos imersos na borracha são compostos ao pneu mediante dobragem das extremidades das lonas. A banda de rodagem é acoplada e as extremidades do ombro do pneu são soldadas.

O tambor metálico é retirado, e o pneumático cilíndrico é removido e colocado numa prensa. Insere-se no cilindro um dispositivo, que é inflado dentro do tubo para dar forma ao pneu. Simultaneamente o molde da prensa é fechado, e o pneu assume a forma torodial.

Aplica-se aquecimento e pressão ao molde, e vapor ao saco interno para cura do pneumático. A borracha em excesso escapa por orifícios de drenagem e os gases formados na vulcanização são purgados em determinados intervalos de tempo. O pneumático após a vulcanização está pronto para o acabamento e inspeção finais.

2.5 Misturador de Câmara Fechada

O misturador de câmara fechada, ou *banbury* é um equipamento utilizado para efetuar a mistura das substâncias que irão compor a borracha. Foi inventado por Fernley Banbury em 1917, e consiste basicamente de dois rotores internos a uma câmara hermética cilíndrica que giram a velocidades ligeiramente diferentes entre si, produzindo ação de cisalhamento elevada entre estes, as massas de borracha e a parede interna da câmara.

Um desenho em corte de um *banbury* é apresentado na figura 6.

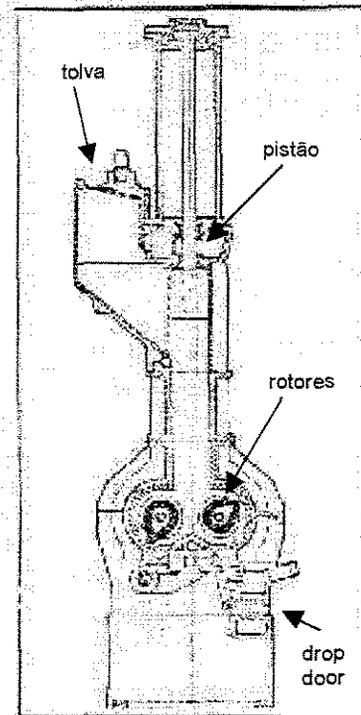


FIGURA 6: Vista em corte de um *banbury* piloto

Os componentes da borracha são inseridas no equipamento através de uma escotilha denominada tolva. A câmara é fechada com auxílio de um pistão, que também confere pressão interna à carga dentro do equipamento. As massas, após o processamento, são descarregadas por gravidade na parte inferior da câmara interna do *banbury*, através de uma escotilha basculante ou *drop door*.

A ação dos rotores sobre os ingredientes no interior da câmara de mistura, pode ser elencada em etapas conforme descrito por Lee e Han (1999).

- Moagem: é a ação de cisalhamento que o polímero sofre ao ser forçado entre os rotores e as paredes da câmara de mistura. Nesta fase ocorre a diminuição da granulometria dos

componentes sólidos, incorporação mecânica das cargas ao polímero, clivagem da cadeia carbônica e conseqüente redução da viscosidade do polímero. Há desenvolvimento de energia térmica, suficiente para que ocorra adesão das cargas reforçadoras a cadeia do polímero devido à fricção interna provocada pelo atrito do material.

- Amassamento: ocorre após o composto sofrer a ação de cisalhamento dos rotores contra as paredes da câmara, quando é arrastado para o espaço situado entre os dois rotores. Como os rotores giram em diferentes velocidades, com o friccionamento a massa é deslocada. Os rotores possuem geometria a promover uma alteração no volume que a massa pode ocupar na câmara; ora comprimindo o material, ora distendendo-o.
- Deslocamento ou corte longitudinal: é provocado pelo contorno helicoidal dos rotores, dispostos em sentido de rotação contrários. Isto produz uma dispersão continua dos componentes da massa no interior da câmara de mistura, tanto no sentido longitudinal como axial da mesma.

O objetivo do *banbury* é a promoção da mistura dos componentes da massa do elastômero; quanto maior a homogeneidade de dispersão dos ingredientes, mais uniformemente se apresentarão as propriedades extensivas da borracha.

O negro de fumo é um dos componentes que apresentam menor dispersividade na massa, sendo a análise de sua dispersão utilizada como parâmetro para avaliar a homogeneidade da operação de mistura no *banbury* (Freitas *et al*, 1999; Brown, 1986). Recentemente o percentual da dispersão de enxofre também tem sido estudado como indicador da homogeneização da mistura dos componentes da massa na *banburyzação* (Pierozan e Moreira, 2002).

Se tratando de material de reciclagem para usos que não requerem um controle muito rígido de propriedades – como solas de sapato - estudos tem sido efetuados na utilização de extrusores dupla rosca como equipamentos alternativos para a mistura dos ingredientes da borracha (Bilgili *et al*, 2001; Cho *et al*, 1998).

2.6 Ingredientes da Composição da Borracha

Para atender as especificações requeridas de um composto de borracha, o projeto do artefato deve levar em conta não somente as propriedades específicas de um elastômero puro, mas também suas características de processamento e modificação por aditivação química.

Os aditivos químicos em particular desempenham um papel fundamental na formulação de compostos de borracha muitas vezes sendo os responsáveis pela viabilização do uso industrial de determinado material. Estas substâncias são classificadas de acordo com

a função que desempenharão no processamento ou nas propriedades do material obtido.

Alguns dos aditivos de processamento comumente utilizados na formulação de borrachas de pneumáticos são (Hofmann, 1988):

- Peptizantes: São também chamados de plasticizantes químicos, tem a função de facilitar a trituração dos componentes do elastômero, e conseqüentemente facilitar a incorporação dos demais ingredientes a borracha.
- Agentes de ligação: promovem ou facilitam a adesão durante a vulcanização de compostos de borracha com substratos diversos, como metais e os tecidos. Empregam-se principalmente misturas de resinas de resorcinol-formaldeído e isocianatos entre outros.
- Agentes de vulcanização: Entende-se por agentes de vulcanização àquelas substâncias que promovem ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, agindo especificamente em cada caso, de acordo com a natureza química do elastômero. Dentre os agentes de vulcanização mais utilizados, destacam-se substâncias como enxofre, selênio e telúrio.
- Aceleradores: São as substâncias que auxiliam no controle do tempo de vulcanização, através de ação catalítica.

Contribuem também para a obtenção de determinadas propriedades dos vulcanizados. Industrialmente utiliza-se p-diaminofenilân timerina, mercaptobenzodiazol (MBT), difenilguanidina, tiazóis, tiuramas e isobutilxantato de zinco entre outras substâncias.

- **Ativadores:** As composições de elastômeros comuns empregam ativadores de vulcanização, geralmente consistindo de um óxido metálico na proporção de até 5 phr e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3 phr. O óxido de zinco e o ácido esteárico constituem o sistema mais utilizado, podendo outros óxidos e ácidos podem ser utilizados como o litargírio (PbO), óxidos de chumbo, ácidos oléicos, laúricos e palmíticos entre outros.

Os aditivos químicos modificadores de propriedades da borracha são também denominados cargas no jargão industrial. Existem inúmeras substâncias comumente utilizadas, destacando-se:

- **Cargas reforçantes:** visam melhorar as propriedades mecânicas dos elastômeros, como a resistência à abrasão e dureza. As substâncias mais utilizadas são os negros de fumo, as sílicas, alguns silicatos sintéticos, e, menos expressivamente, alguns tipos especialmente tratados de caulim e carbonato de cálcio.
- **Cargas inertes ou enchimentos:** são substâncias de baixo custo adicionadas à borracha conferindo-lhe volume sem

alterar significativamente suas propriedades. Por exemplo uma fração de borracha granulada reciclada em compostos de borracha que permitam esse tipo de composto em sua massa.

- Agentes de proteção: os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural ou acelerado, com ocorrência de ruptura de ligações ou outras alterações químicas. São utilizadas substâncias que eliminam ou diminuem os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento como O₂, O₃ e radiação solar. Por exemplo o parafenileno diamina e a trimetil quindina.

A aditivação química de elastômeros, devido sua importância industrial é objeto de vários trabalhos de pesquisa química. Na literatura especializada existem estudos sobre a ação de novos complexos de zinco como aceleradores (Nieuwenhuizen, 2001); antioxidantes como os arilfosfitos (Ismail *et al*, 2001) e polianilinas (Ismail *et al*, 1998).

O emprego de materiais que possuam alta dureza como alternativas ao uso de negro de fumo também tem sido objeto de vários estudos (Pinchuk *et al*, 2001; Seeman *et al*, 2001; Sheng *et al*, 1996); tais como mica (Leblanc *et al*, 2000) e sílica (Poh e Ng, 1998).

2.7 Vulcanização

A vulcanização ou cura é o processo que transforma material de comportamento predominantemente plástico em termofixo, elastomérico ou rígido como as ebonites.

Um dos aditivos usualmente utilizados na cura do SBR é o enxofre, que em presença de calor reage com as ligações olefínicas adjacentes das cadeias principais dos polímeros, ou com as cadeias pendentes de duas ou mais moléculas elastoméricas, para formar ligações cruzadas entre cadeias moleculares, fazendo que estas se unam em uma cadeia reticular, conforme exemplificado na figura 7.

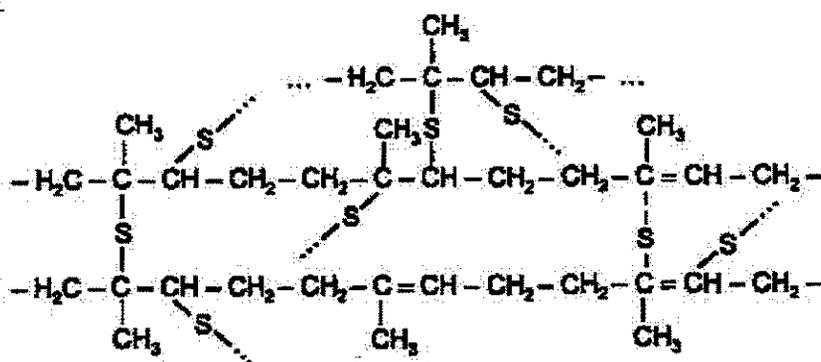


FIGURA 7: Cadeia reticular de elastômero vulcanizado com enxofre

O enxofre reage tanto com os átomos de carbono olefínicos como com aqueles que estão ao lado destes, para formar a ligação cruzada. Com o aquecimento prolongado durante o processo de vulcanização, as ligações sulfídricas passam por constantes mudanças e rearranjos com átomos de carbono do polímero. De um modo geral, as ligações polissulfídricas diminuem e são removidas as duplas ligações olefínicas,

novas ligações de *crosslink* são formadas, podendo haver aumento dos polissulfetos cíclicos.

O termo vulcanização foi proposto em 1842 por Hancock em homenagem ao deus romano Vulcano, devido à presença de calor e enxofre nos vulcões. Historicamente o termo vulcanização tem sido empregado para designar a formação de ligações cruzadas com auxílio da utilização de enxofre. Com a disponibilização de compostos com alto massa molecular que não reagem com enxofre, mas que formam ligações cruzadas através de outros meios, reconheceu-se que a vulcanização com enxofre é apenas um caso específico dos mecanismos de formação dos *crosslinks* em macromoléculas.

A vulcanização é uma operação que, dependendo da peça de borracha a ser produzida, pode ser efetuada em apenas alguns minutos ou consumir horas. Os artefatos de pequena dimensão, como brinquedos e solas de sapato, levam entre 5 a 7 minutos para serem processados. Produtos maiores, como pneumáticos, podem demorar entre 45 a 60 minutos em sua cura, dependendo da adição e natureza dos agentes aceleradores químicos de vulcanização. Alguns pneumáticos maciços podem levar até dois dias no processo de vulcanização.

A reação de vulcanização é determinada em grande parte pelo tipo de agentes de vulcanização, pelo tipo de processamento, temperatura e tempo de aquecimento. O número de ligações cruzadas formadas é denominado grau de vulcanização ou estado de cura, e influencia diretamente diversas propriedades da borracha como por exemplo a elasticidade.

Mesmo contando com a ação de aceleradores, a velocidade com que a vulcanização acontece é diretamente proporcional à quantidade de calor e energia aplicada. É importante ressaltar que a mesma quantidade de energia necessária a vulcanização pode ser fornecida por um aquecimento elevado em tempo reduzido, ou aquecimento brando com tempo prolongado (Akiba e Hashim, 1997). Estudos demonstram que a escolha do processo de aquecimento afetará significativamente as propriedades finais do material (Park *et al*, 2000).

Quando a cura é efetua com enxofre, basta 0,2% em massa para promover vulcanização. Usualmente, em torno de 3% em massa é utilizado para obter uma borracha flexível; utilizando-se em torno de 30% para obtenção de ebonites e borrachas duras. A vulcanização de pneumáticos ocorre usualmente em temperaturas que variam entre 120°C e 180°C (Hills, 1971), sendo que o valor da temperatura será estipulado em função do tipo e do projeto do pneu, podendo ser diferente destes valores referenciais. Um pneu maciço por exemplo pode ser vulcanizado a temperaturas inferiores à 120°C, pois seu tempo de vulcanização é longo em comparação ao dos pneus radiais ou diagonais.

Existem diversas técnicas de vulcanização com enxofre, como o processo em prensa aquecida, utilização de vapor direto e a vulcanização utilizando ar seco (Sala, 1996). Industrialmente, em polímeros cuja cura independa do enxofre, são utilizados processos químicos ou físicos, e utilização de radiação.

Na literatura especializada, encontram-se diversos trabalhos sobre utilização de radiação e fotocura (Decker e Viet, 2000; Sadequul *et al*, 1999); entretanto alguns trabalhos como o de Basfar *et al* (2002) e Ahmed *et al* (2000) merecem destaque por comparar a vulcanização obtida com peróxidos com a efetuada através do uso de radiação.

O estudo da cinética da vulcanização é efetuado através da determinação experimental da curva de *scorch* de um material. As curvas de *scorch*, cuja tradução literal é queima, são construídas com auxílio de reômetros específicos, que mensuram a resistência ao torque com o aumento da viscosidade devido à vulcanização do material, no decorrer de um tempo de aquecimento à temperatura constante (Rosca e Vergnaud, 2002).

Uma curva de *scorch* genérica para um elastômero é apresentada na figura 8, onde os intervalos de tempos **a**, **b**, **c** e **d** representam respectivamente os estágios de pré-vulcanização, subvulcanização, faixa ótima e a sobrecura que geralmente conduz a reversão de vulcanização.

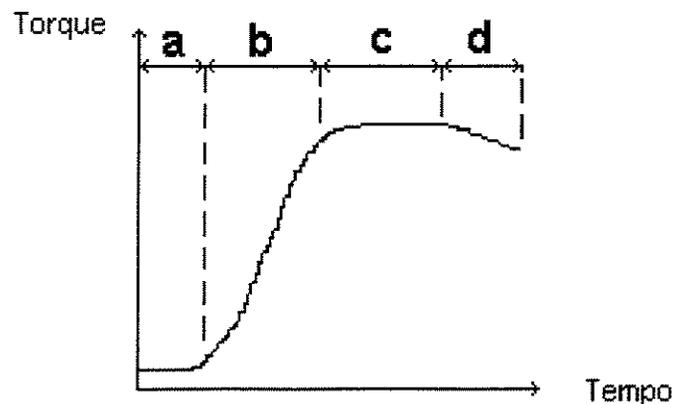


FIGURA 8: Curva de *scorch*

A pré-vulcanização, ou zona de indução, é o estágio do processo onde tem o início o aumento da viscosidade do material, porém ainda retendo relativamente uma boa fluidez. Isto significa, que em um processo de fabricação, ainda poderia ser submetido à moldagem por compressão porém já não mais poderia ser extrudado ou calandrado.

No estágio de subvulcanização, ou de material em vulcanização, as propriedades da borracha ainda não estão totalmente desenvolvidas de modo a obter um melhor desempenho do material final.

Para fins industriais, o estágio ótimo é adotado para o tempo de aquecimento no qual o material atinge cerca de 90% da sua viscosidade máxima. Isso porque de modo simplificado, empiricamente sabe-se que o material nesta etapa acumula energia suficiente para efetuar o restante da cura sem maiores gastos energéticos.

O prolongamento do tempo de aquecimento de borrachas SBR, a partir do início do período ótimo, pode evoluir tanto para um patamar de viscosidade máxima ou para a chamada sobrecura ou *overcure*, quando o material perde resistência ao torque, podendo haver rompimento das ligações cruzadas formadas durante os primeiros estágios da vulcanização (Hummel e Rodriguez, 2000).

A vulcanização de um pneumático confere-lhe a geometria final. Isto significa que o tratamento térmico deve estar associado a um perfil de pressão para se obter uma boa estampabilidade com uma boa interação borracha-metal (Ehabe e Farid, 2001).

O vulcanizador é o equipamento que impõe as condições de tempo de processamento, perfil de temperaturas e pressões necessárias à vulcanização do pneumático. A determinação exata do método e das condições de vulcanização deverá ser feita não só tendo em vista a composição empregada como também as dimensões do produto a ser fabricado e o fim a que este se destina (George *et al*, 1997).

O estado de vulcanização afeta as diversas propriedades físicas do produto final de modo diferente. Assim é que, por exemplo, a supervulcanização melhora de um modo geral as características de deformação permanente por compressão mas piora a resistência ao rasgamento.

Logo quaisquer que sejam as alterações nas condições de processamento, elas terão um efeito importante na determinação das propriedades finais da borracha. Para processos em que muitas variáveis influenciem os parâmetros ou propriedades finais dos produtos; e cuja modelagem fenomenológica seja complexa, o planejamento experimental seguido da análise e modelagem por superfície de respostas demonstra ser uma técnica bastante eficiente. Vários sistemas semelhantes estão reportados na literatura especializada (Gangliani *et al*, 2002; Oliveira e Soares, 2002; Furtado *et al*, 2001).

2.8 Análise das Propriedades da Borracha SBR

Na avaliação das propriedades finais de um composto de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos, alguns ensaios de caracterização são essenciais. Ensaios de dureza, tração, tensão de ruptura, alongamento de ruptura e laceração são usualmente utilizados na caracterização deste tipo de material.

O ensaio de dureza consiste na quantificação da resistência à penetração no material usando um durômetro. O durômetro é um equipamento constituído de um registrador de profundidade de penetração, acoplado a uma haste não pontiaguda. A resistência à penetração da haste é registrada através da inserção da mesma na amostra, sob o efeito de uma determinada força, e é expressa por meio de uma escala padronizada para cada registrador. Existem diversos tipos de durômetros, diferenciados pela forma e dimensão do penetrador e pela modalidade de aplicação da força; como os de escala Shore A, Shore B e Rockwell entre outros.

Para o material que compõe a banda de rodagem de pneumáticos, um dos principais ensaios realizados é o de abrasão. O ensaio quantifica a resistência da amostra, em termos de perda em volume, ao desgaste quando em contato com uma superfície móvel abrasiva. Um dos métodos mais utilizados neste ensaio é o do tambor rotativo com superfície de material abrasivo. O corpo de prova é colocado em contato, a uma determinada pressão, com o tambor rotativo de material abrasivo, e desgastado por um certo período de tempo. A diferença entre a massa inicial e final do material é

quantificada, e através de parâmetros do equipamento e da densidade, transformada em volume perdido ao desgaste.

O ensaio de tração consiste em alongar progressivamente um corpo de prova até a sua ruptura em um equipamento específico. A amostra é presa em suas extremidades por garras que se afastam a uma velocidade uniforme. O equipamento possui um dinamômetro que registra o esforço envolvido na operação. Este ensaio é de suma importância na caracterização de elastômeros, e quantifica parâmetros como:

- **Módulo ou Esforço de Tração:** é a força por unidade de área de seção original do corpo de prova, necessária para distendê-lo a um determinado alongamento em Kgf/cm^2 . O alongamento do comprimento da amostra em termos percentuais é expresso conjuntamente com essa grandeza.
- **Tensão de Ruptura:** é a força, por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para rompê-lo, sendo expresso em Kgf/cm^2 .
- **Alongamento de Ruptura:** é o alongamento entre dois traços de referência, marcados no corpo de prova, e produzido pela aplicação de uma força. É expresso em porcentagem da distância inicial entre esses dois traços no instante da ruptura.

- Laceração ou Rasgo: o corpo de prova tem geometria que facilita o estudo da propagação de uma fissura. É quantificada a força por unidade de espessura, necessária para iniciar o rasgamento numa direção perpendicular à força; ou como a força por unidade de espessura necessária para expandir um corte previamente feito no corpo de prova, em direção perpendicular à força aplicada. O rasgamento do material é usualmente expresso em Kgf/cm.

2.9 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial constitui uma ferramenta estatística para realização de estudos sobre um determinado fenômeno que possua muitas variáveis, de maneira organizada e com objetivos bem definidos, reduzindo os experimentos a um número mínimo necessário (Himmelblau e Edgar, 1988). Possibilita ainda a constatação de quais variáveis são de maior relevância para determinados resultados do processo; sua influência individual e as interações que todas as variáveis possuam entre si, concernente ao resultado global do fenômeno.

Quando rigorosamente aplicado, o método gera a possibilidade de avaliar os erros experimentais e de regressão, e a modelagem matemática dos resultados em função das variáveis escolhidas, caracterizando assim o fenômeno através de equações estatísticas de superfície de respostas. Toda a metodologia descrita a seguir é detalhadamente explicada por Box *et.al.*, (1978).

A aplicação do método prevê o estudo concomitante de todas as variáveis escolhidas para representar o fenômeno, investigando uma faixa de valores estipuladas para cada uma individualmente. Assim os modelos matemáticos obtidos tem sua confiabilidade estimada para a faixa de valores adotada para cada variável.

A construção de um planejamento fatorial começa pela escolha das variáveis e do número de níveis que se pretenda estudar para cada variável do sistema, e assim efetuar experimentos em todas as possíveis combinações.

Os níveis avaliados devem compreender no mínimo os extremos das faixas de valores adotadas para cada variável, podendo ser adotados valores intermediários para melhorar a acuracidade do modelo matemático ajustado para o fenômeno quando necessário.

Por exemplo, se fosse decidido pelo estudo em dois níveis, ou condições experimentais, de um grupo de k variáveis de um fenômeno, haveria necessidade de efetuar 2^k experimentos para obter-se uma avaliação completa do mesmo. Se a opção fosse por três níveis, teríamos 3^k condições experimentais e assim por diante. Obviamente, se o pesquisador deseja minimizar o número de experimentos, o estudo em 2 níveis é recomendado, tendo se mostrado bastante eficaz em diversos casos práticos de sistemas químicos (Bruns *et al*, 1995).

Cada condição experimental deve ser realizada em replicata, ou seja no mínimo duas vezes, e em ordem aleatória para evitar resultados tendenciosos.

O algoritmo para estimar o efeito ou influência de cada variável, nesta primeira etapa do método, utiliza matrizes para representar as condições experimentais testadas. Por exemplo, se tomarmos as variáveis a e b, em dois níveis, inferior e superior, respectivamente (i,s) e (I,S), tem-se a combinação de quatro, ou seja 2^2 , condições experimentais possíveis. Para as condições testadas haverá um vetor resultante y associado; sendo os elementos do vetor o resultado da média da replicata para cada condição experimental testada.

$$\begin{matrix} & a & b & & y \\ \begin{bmatrix} i & I \\ s & I \\ i & S \\ s & S \end{bmatrix} & & & = & \begin{bmatrix} y_{iI} \\ y_{sI} \\ y_{iS} \\ y_{sS} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (Eq. 1)$$

Reescreve-se a matriz das variáveis, escolhendo para cada um dos níveis das variáveis a e b de modo aleatório, sinais algébricos que identificam o nível de cada fator como inferior e superior. Assim:

$$\begin{matrix} & a & b \\ \begin{bmatrix} - & - \\ + & - \\ - & + \\ + & + \end{bmatrix} & & \end{matrix} \quad (Eq. 2)$$

A esta matriz, adiciona-se uma primeira coluna à esquerda, contendo apenas sinais positivos; e uma segunda coluna à direita contendo o produto dos sinais das duas colunas precedentes. A esta matriz quadrada, denomina-se matriz de coeficientes de contrastes.

$$\begin{array}{cccc}
 & m & a & b & ab \\
 \left[\begin{array}{cccc}
 + & - & - & + \\
 + & + & - & - \\
 + & - & + & - \\
 + & + & + & +
 \end{array} \right] & & & (Eq. 3)
 \end{array}$$

Reescrevendo a matriz de coeficiente de contrastes na forma de uma matriz unitária X , tem-se:

$$X = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \quad (Eq.4)$$

A utilização da matriz de coeficientes de contrastes X no algoritmo permitirá o cálculo da média, da contribuição do efeito isolado das variáveis a e b , e de seu efeito conjugado; respectivamente através do auxílio das colunas m , a , b e ab ; efetuando-se o produto da transposta de X por y .

$$\mathbf{X^t \cdot y = r} \quad (Eq. 5)$$

Neste exemplo, utilizou-se 2 níveis experimentais. Assim para obter as respostas desejadas, deve-se ainda dividir o resultado da média por 2^k e dos demais efeitos por 2^{k-1} , para obter o vetor resposta r , conforme demonstrado na equação 5.

É importante ressaltar que para variáveis de caráter puramente qualitativo, a adoção de valores unitários negativos ou positivos pode ser efetuada de modo totalmente subjetivo. A interpretação dos resultados obtidos através do vetor r independe da associação de um nível superior ou inferior a um valor unitário positivo ou negativo neste caso.

Quando a investigação é efetuada para variáveis que assumam valores numéricos, a codificação adotada é obtida pela razão entre a subtração da média dos valores inferior e superior do valor numérico da variável desejada, e a metade da diferença entre o valor superior e inferior. Assim, obtém-se os valores codificados unitários, em relação ao valor médio entre os níveis.

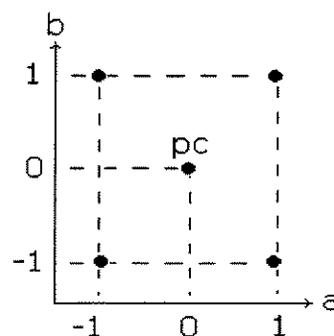


FIGURA 9: Planejamento de experimentos com variáveis codificadas e com ponto central (PC)

A segunda etapa do método é a escolha estratégica de uma condição de experimento com valores definidos pela média intermediária entre os dois níveis escolhidos de cada variável; e a realização de ensaios para este ponto, conforme figura 9.

Assim, após a obtenção de todas as respostas ou resultados dos experimentos realizados, pode-se:

- ajustar um modelo matemático de 1^a ordem para correlacionar variáveis e respostas;
- calcular os efeitos individuais e de interação das variáveis sobre a resposta;
- estimar os erros experimentais associados aos ensaios;
- determinar quais são os efeitos mais significativos sobre a resposta, comparando o valor do efeito com o do erro experimental estimado.

Concernente ao estudo de elastômeros, diversos trabalhos de pesquisa utilizando planejamento fatorial existem na literatura especializada. Por exemplo na investigação da influência dos ingredientes da formulação nas propriedades finais do material, como o de Martins *et al* (2002) que estudou a influência das composições de negro de fumo nas propriedades de vários elastômeros. Verbeek *et al*

(2002) analisou a influência de diferentes formulações de compósitos nas propriedades mecânicas do material. Baah e Baah (2001) investigou a influência de diversos tipos de aditivos e cargas nas propriedades de diversos elastômeros. Ramesan *et al* (2001) estudou composições de um agente de compatibilização em blendas de elastômeros. Helaly *et al* (1999) analisou a influência de diferentes agentes de proteção nas propriedades NR e SBR. Blanco *et al* (1997) trabalhou na investigação da influência de composições de aceleradores e antioxidantes em elastômeros.

Trabalhos de investigação da influência do processamento nas propriedades do material também existem, porem em menor número e mais recentes. Shima *et al* (2002) realizaram o estudo da otimização do formato de moldes utilizando planejamento na simulação de vários processos. Soares *et al* (2001) investigaram a influência conjunta de equipamentos de mistura e ação de agentes compatibilizantes em blendas elastoméricas. Diversos processos de preparação de blendas NR/SBR foram analisadas por Visconte *et al* (2001).

2.10 Análise por Superfície de Respostas

Uma vez estipulada a faixa de condições experimentais a investigar, pode-se recorrer ao método de análise por superfície de resposta para obtenção de modelo matemático que correlacione as condições experimentais com as respostas desejadas. No presente estudo, investiga-se a correlação existente entre as condições de

processamento da borracha com as propriedades mecânicas que a mesma apresentará; respectivamente as variáveis e as respostas.

O modelo estatístico para a criação de uma superfície de respostas linear é obtido para um planejamento 2^2 através da seguinte equação:

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{Eq.6})$$

Onde b_0 representa o valor da média global das respostas dos experimentos. Os coeficientes b_1 , b_2 , e b_{12} representam os valores dos efeitos principais e do efeito de interação por unidade de x_1 e x_2 . Podemos reescrever esta equação na forma:

$$y(x_1, x_2) = [1 \quad x_1 \quad x_2 \quad x_{12}] \times \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq.7})$$

O vetor coluna \mathbf{b} dos coeficientes da equação 7 pode ser estendido para conter os efeitos principais e de interação não somente de planejamentos 2^2 , mas para qualquer tipo de planejamento experimental 2^k . Lembrando que \mathbf{X} é a matriz de coeficientes de contrastes, pode-se estender a equação 7 para qualquer planejamento 2^k na forma matricial.

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} \quad (\text{Eq.8})$$

Sendo \mathbf{y} o vetor coluna cujos elementos compõe a variável de resposta desejada. Quando previamente não é conhecido o vetor \mathbf{b} , o mesmo pode ser obtido através da equação 9.

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (Eq.9)$$

A metodologia do planejamento fatorial prevê a execução em ordem aleatória de pelo menos uma repetição autêntica de cada ensaio, ou replicata, de cada condição experimental para quantificação dos erros experimentais. A variância é utilizada para estimar o erro experimental e no planejamento fatorial é calculada através da média aritmética das variâncias observadas nos ensaios individuais. Assim, para n repetições de cada ensaio, e havendo m ensaios diferentes a estimativa conjunta da variância experimental será:

$$s^2 = \frac{\sum v_m S_m}{\sum v_m} \quad (Eq.10)$$

Onde $v_i = n_i - 1$ é o número de graus de liberdade de s_i^2 , a estimativa da variância no i -ésimo ensaio. Como no planejamento fatorial efetua-se apenas uma replicata, ou seja, dois ensaios para cada condição experimental, o grau de liberdade é unitário.

Assim, construindo-se um vetor ε , tendo por componentes os erros experimentais associados a cada ensaio, pode-se reescrever a equação 8:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} + \varepsilon \quad (\text{Eq.11})$$

As variâncias ou erros padrões do vetor \mathbf{b} também podem ser estimados por uma equação matricial.

$$\mathbf{V}(\mathbf{b}) = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{s}^2 \quad (\text{Eq.12})$$

2.11 Análise da Variância

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo; quanto menor a quantidade de resíduos de um modelo matemático, mas acurada será sua descrição do fenômeno.

A avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global. O desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações $(y_i - \bar{y})$, pode ser decomposto em duas parcelas.

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (\text{Eq.13})$$

A parcela $(\hat{y}_i - \bar{y})$ representa o afastamento da previsão do modelo para o ensaio em questão \hat{y} em relação a média global \bar{y} . A

segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor previsto.

Quanto menor o valor de $(y_i - \bar{y})$, menor será o diferença entre os valores preditos pelo modelo e observados experimentalmente. Efetuando o somatório para todos os valores, e elevando a equação 10 ao quadrado, temos:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (Eq.14)$$

Como se percebe, o somatório dos termos cruzados na quadratura da equação se anula.

A estes somatórios de quadrados de desvios denomina-se somas quadráticas, ou SQ . Assim, temos que a soma quadrática em torno da média é igual a soma quadrática devida à regressão adicionada da soma quadrática residual.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (Eq.15)$$

Isto significa que a variação total das observações y_i em torno da média é em parte descrita pela equação de regressão, e em parte descrita pelos resíduos. Obviamente, quanto maior for a fração descrita pela regressão frente aos resíduos, melhor o ajuste do modelo matemático. O ajuste pode então ser avaliado através da razão:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (Eq.16)$$

Quanto menor for a influência dos resíduos, tanto mais R^2 se aproximará do valor unitário; e neste caso, a variação em torno da média será bem explicada pela regressão e o modelo estará mais bem ajustado aos dados observados experimentalmente.

Cada soma quadrática tem associada a si um número de graus de liberdade, que indica quantos valores independentes envolvendo as n observações (y_1, y_2, \dots, y_n) são necessários para determiná-la. A razão entre as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade é denominada média quadrática (MQ). A média quadrática representa uma medida aproximada do erro médio quadrático cometido quando se utiliza a equação de regressão para prever o valor de y correspondente a um dado valor de X .

2.12 Significância Estatística da Regressão

Se $b_1 = 0$, ou seja, se não há relação entre X e y , a razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) e a média quadrática dos resíduos (MQ_r) segue uma distribuição F .

$$MQ_R/MQ_r \approx F_{1,n-2} \quad (\text{Eq.17})$$

Os índices 1 e n-2 representam respectivamente o número de graus de liberdade da média quadrática devido a regressão e da média quadrática residual para os modelos matemáticos gerados no planejamento fatorial. Como esta equação só é válida para a situação de $b_1 = 0$, pode-se testar a hipótese nula diretamente pelo valor calculado para MQ_R/MQ_r . Para isto, basta somente comparar com o valor tabelado para $F_{1,n-2}$ no nível de confiança desejado. Se for verificado que o valor calculado é maior que o valor tabelado, a hipótese nula deve ser descartada. Nesse caso, estaria provada a evidência estatística da relação linear entre \mathbf{X} e \mathbf{y} quanto maior o valor de MQ_R/MQ_r .

Tabelas contendo os valores da distribuição F podem ser encontradas em Box *et al*, 1978.

2.13 Falta de Ajuste e Erro Puro

No planejamento fatorial, a replicata é efetuada para obtermos uma estimativa do erro aleatório do experimento. Adotando esse procedimento, para cada valor de \mathbf{X} temos associados dois valores diferentes de \mathbf{y} . Qualquer que seja o modelo obtido, o mesmo não

poderá conter estes dois valores ao mesmo tempo, ou seja, existirão resíduos.

É desejável que estes resíduos sejam originários apenas dos erros aleatórios dos experimentos, embora possam ser representativos de outros fatores. Entretanto, pode-se decompor o resíduo total do modelo matemático em duas frações; a dos erros aleatórios, intrínsecos ao experimento e outra devido à falta de ajuste do modelo.

Para um sistema multivariável, como é o caso do planejamento fatorial, a parcela devido à falta de ajuste do modelo pode ser reduzida para que o modelo matemático possa descrever mais acuradamente o fenômeno estudado. Adotando o índice i para o primeiro ensaio e j para identificar a replicata, tem-se as respostas representadas por y_{ij} . O número total de respostas n obviamente será idêntico a soma de todas as repetições $\sum n_i$.

Em cada nível i tem-se n_i resíduos do modelo, um para cada resposta repetida. O somatório de seus quadrados, para todas as repetições em todos os níveis gera a soma quadrática residual. Admitindo m níveis diferentes de X , a soma quadrática dos resíduos no nível i será:

$$\sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{Eq.18})$$

E a soma quadrática residual será expressa por:

$$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad (Eq.19)$$

Cada resíduo individual pode ser decomposto algebricamente na diferença de dois termos; sendo \bar{y}_i a média das respostas observadas no nível i .

$$(y_{ij} - \hat{y}_i) = (y_{ij} - \bar{y}_i) - (\hat{y}_i - \bar{y}_i) \quad (Eq.20)$$

Elevando ao quadrado essa equação e somando todas observações, obtém-se a SQ_r no primeiro termo da igualdade. No segundo termo, tem-se a soma quadrática de duas parcelas, pois também o somatório dos termos cruzados no desenvolvimento da equação se anula, como ocorreu na equação 14.

$$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (Eq.21)$$

O primeiro somatório do lado direito da igualdade independe de \hat{y}_i , e portanto nada tem a ver com o modelo, refletindo apenas a dispersão das respostas repetidas ao redor de suas médias em cada nível. Esse termo quantifica o erro aleatório que afeta as respostas, e é denominado soma quadrática devida ao erro puro (Sq_{ep}).

O segundo somatório, ao contrário, depende do modelo, e apresentará maior valor quanto mais as estimativas para um dado nível \hat{y}_i forem discrepantes do valor médio das respostas determinadas nesse nível, \bar{y}_i . Esse termo fornece a falta de ajuste do modelo às respostas observadas, sendo denominado soma quadrática devida à falta de ajuste (SQ_{faj}). Assim, reescrevendo a equação 21, tem-se:

$$SQ_r = SQ_{ep} - SQ_{faj} \quad (Eq.22)$$

A razão das somas quadráticas por seus respectivos graus de liberdade gera as médias quadráticas. Comparando os valores das médias quadráticas pode-se avaliar a falta de ajuste do modelo.

Na obtenção de uma superfície de respostas, tabelas contendo os parâmetros utilizados nos modelos para as análises de variância são elaboradas. Tais tabelas são denominadas ANOVA, um acrônimo de *analysis of variance*. A análise de variância para um modelo de superfícies de respostas, de um planejamento fatorial 2^k é apresentada na tabela 2.

Para a análise de variância, n representa o número de repetições, m a quantidade de níveis distintos e p o total de parâmetros do modelo. O percentual de variação explicada pelo modelo será obtido por SQ_R/SQ_T , e o percentual máximo de variação explicável através da razão $(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$.

A média quadrática devido ao erro puro independe do modelo; é uma estimativa da variância postulada para as observações.

TABELA 2: Análise de variância para ajuste de modelo matemático

| Fonte de variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática |
|--------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|
| Regressão | $SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $p-1$ | $MQ_R = SQ_R / (p-1)$ |
| Resíduos | $SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$ | $n-p$ | $MQ_r = SQ_r / (n-p)$ |
| Falta de ajuste | $SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$ | $m-p$ | $MQ_{faj} = SQ_{faj} / (m-p)$ |
| Erro puro | $SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ | $n-m$ | $MQ_{ep} = SQ_{ep} / (n-m)$ |
| Total | $SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$ | $n-1$ | |

A média quadrática devida à falta de ajuste entretanto, estima à variância somente se o modelo for adequado, isto é, se não houver falta de ajuste. Se isso não ocorrer, no valor estimado por MQ_{faj} também estará embutida a contribuição da falta de ajuste.

Valores numericamente altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} significarão uma grande falta de ajuste do modelo. Um teste F comparado a esta razão

verifica, dentro de um determinado intervalo de confiança, o ajuste do modelo matemático.

2.14 Planejamento Estrela

Se o modelo linear não estiver bem ajustado as respostas experimentais, o passo seguinte é tentar o ajuste por um modelo quadrático.

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (Eq.23)$$

Este modelo entretanto possui seis parâmetros, e o planejamento tem apenas 5 níveis diferentes de combinações. Como não é possível determinar as estimativas quando há mais parâmetros do que níveis, o planejamento inicial deve ser ampliado através da execução de mais experimentos. Um dos planejamentos mais utilizados neste caso é o planejamento estrela, descrito na figura 10.

Observa-se que este tipo de planejamento adiciona ao planejamento inicial com 5 condições (quatro "arestas" e ponto central) mais 4 condições experimentais. No caso do planejamento estrela, a determinação das novas condições experimentais são obtidas pelo rotacionamento em um ângulo de 45° em relação ao planejamento original das variáveis codificadas.

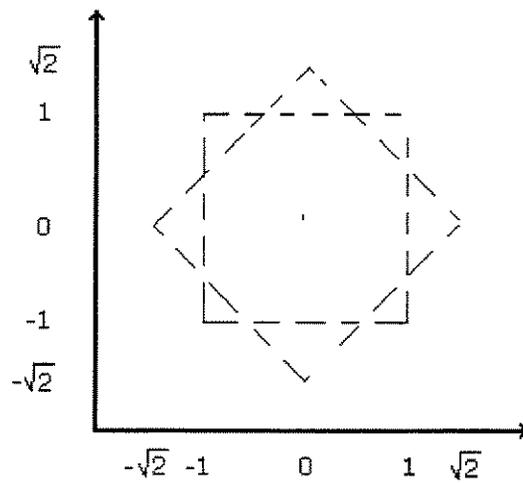


FIGURA 10: Planejamento experimental em estrela

A mesma avaliação de ajuste através da comparação de operações com médias quadráticas efetuadas para o modelo linear deve ser efetuada para o novo modelo quadrático ajustado. Em caso de falha de ajuste, um modelo de terceira ordem deve ser testado e assim consecutivamente até obtenção de um bom ajuste.

3. Materiais e Métodos

3.1 Mistura dos componentes

A mistura dos componentes da borracha foi efetuada em um misturador de câmara fechada *banbury*, com 2,28 litros de capacidade interna, mostrado na figura 10.

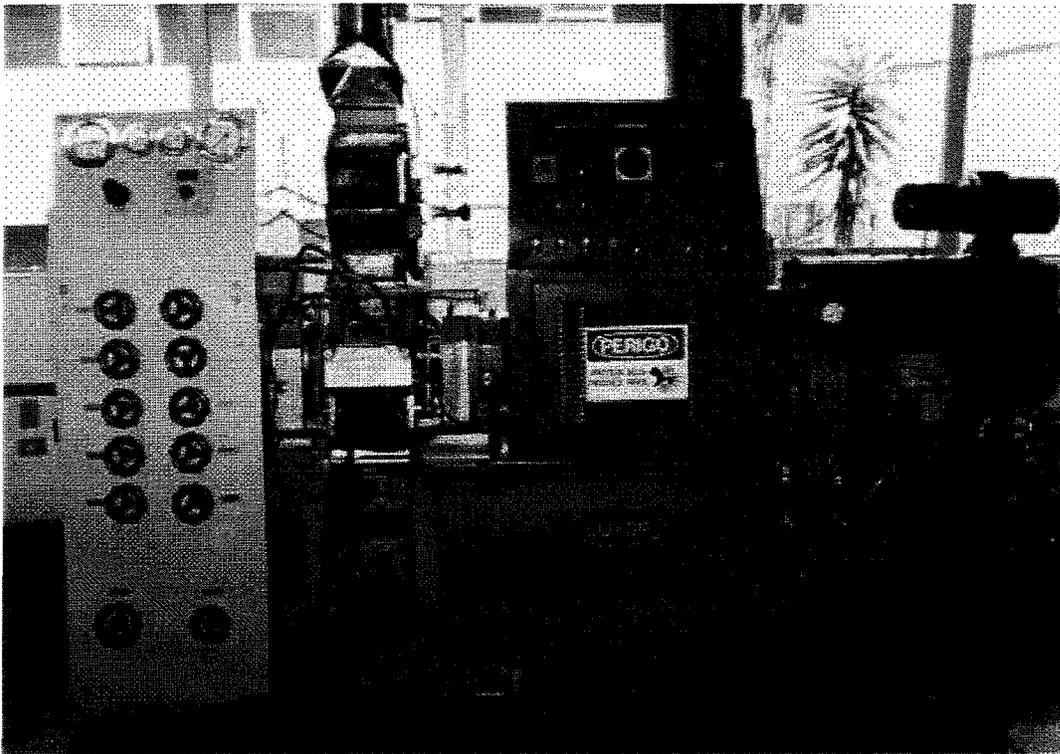


FIGURA 11: *Banbury* em escala piloto utilizado para mistura dos componentes da borracha SBR

A composição da massa de borracha para banda de rodagem sem aceleradores e agentes de cura ou empaste, seguiu a formulação apresentada na tabela 3.

TABELA 3: Formulação em massa do empaste de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos

| COMPONENTE | MASSA (g) |
|-----------------------------------|------------------|
| SBR1712 | 925,74 |
| Polibutadieno - Coperflex 45 | 168,32 |
| Negro de Fumo n-220 | 504,95 |
| Óleo Aromático | 42,08 |
| Óxido de Zinco | 25,25 |
| Ácido Esteárico | 8,42 |
| Parafenileno Diamina ¹ | 16,83 |
| Trimetil Quindina ² | 8,41 |
| TOTAL | 1700,00 |

Agentes de proteção: 1) Santoflex 6PPD; 2) Flectol TMQ

A adição dos componentes do empaste baseou-se na operação que usualmente é efetuada industrialmente. Portanto, em todos os ensaios padronizou-se a carga inicial no *banbury* em operação de todo o SBR, Polibutadieno e 300 g de negro de fumo inicialmente. Após um minuto de operação do *banbury* com esta mistura eram adicionados os demais componentes do empaste, incluindo o restante de negro de fumo para mistura, no decorrer do tempo restante estipulado para cada condição experimental estudada.

O SBR e o polibutadieno foram cortados em peças com dimensões de aproximadamente 140 x 92 x 40 mm; para simular proporcionalmente o tamanho das embalagens destes produtos utilizadas industrialmente na alimentação dos *banburies*. Os demais ingredientes, a exceção do óleo aromático que é líquido; foram alimentados na forma de pós no *banbury* piloto. Todos os aditivos químicos foram fornecidos pela Flexsys do Brasil.

Para esta primeira etapa de mistura dos componentes, foram estudadas as influências da pressão do pistão da tolva, a velocidade de rotação e o tempo de mistura. A tabela 4 apresenta a codificação efetuada destas variáveis no estudo de planejamento fatorial de experimentos; para os níveis superior (+), inferior (-) e ponto central (pc).

TABELA 4: Codificação das variáveis operacionais do banbury na operação de mistura do empaste

| Codificação | P_b (Kgf/cm²) | R_b (rpm) | T_b (min) |
|--------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| Nível +1 | 7 | 60 | 06:00 |
| Nível -1 | 3 | 30 | 03:30 |
| PC | 5 | 45 | 04:45 |

A tabela 5 demonstra a matriz de coeficientes de contraste para os ensaios de mistura dos componentes do empaste em *banbury*.

Em todas as matrizes de coeficiente de contraste obtidas neste estudo, os ensaios, com pelo menos uma replicata cada, foram efetuados em ordem aleatória. Assim, o número de ensaio não representa a ordenação em que os mesmos foram efetuados, e sim a condição experimental testada.

TABELA 5: Matriz de coeficientes de contraste para mistura dos componentes do empaste

| Ensaio | P_b (Kgf/cm²) | R_b (rpm) | T_b (min) |
|---------------|---|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 3 | 30 | 03:30 |
| 2 | 7 | 30 | 03:30 |
| 3 | 3 | 60 | 03:30 |
| 4 | 7 | 60 | 03:30 |
| 5 | 3 | 30 | 06:00 |
| 6 | 7 | 30 | 06:00 |
| 7 | 3 | 60 | 06:00 |
| 8 | 7 | 60 | 06:00 |
| 9 | 5 | 45 | 04:45 |

A etapa seguinte constitui na incorporação em *banbury* do empaste com os demais aditivos, como o agente de vulcanização e os aceleradores químicos de cura da borracha SBR. Esta operação foi realizada com processamento em *banbury* por um minuto somente com empaste, para diminuição da viscosidade do mesmo. Após o primeiro minuto, os demais compostos da formulação da massa acelerada foram

adicionados, e misturados por mais um minuto. Os experimentos desta etapa foram todos efetuados à velocidade de rotação de 60 rpm.

A densidade da massa acelerada obtida foi de 1,15 g/cm³. Assim, o fator de ocupação volumétrica final do *banbury* foi de 0,87.

A formulação utilizada na mistura da massa acelerada é descrita na tabela 6, com as quantidades dos componentes expressas em massa.

TABELA 6: Formulação em massa de material acelerado de borracha SBR

| COMPONENTE | MASSA (g) |
|--|------------------|
| Empaste | 1700,00 |
| Benzotiazil-2-Terciobutil Sulfenamida ¹ | 8,41 |
| Ditio-bis-morflina ² | 6,31 |
| Enxofre | 4,21 |
| Dissulfeto de Tetrametiltiurama ³ | 1,68 |
| N-Cicloexil-Tioftalimida ⁴ | 1,68 |
| TOTAL | 1722,29 |

1) Acelerador primário Santocure TBBS; 2) Acelerador secundário Sulfasan DTDM;

3) Acelerador secundário TMTD; 4) Retardador Santogard PVI

As massas aceleradas então foram processadas em calandra, para conformação das mesmas em mantas. A calandra utilizada foi ajustada para uma abertura de aproximadamente 5 mm entre rolos, com 3 passagens do material pelo equipamento, na figura 11. As

mantas obtidas por calandragem ficaram por um período de 24 horas sem processamento, guardadas em depósito. Após este período, estavam prontas para serem vulcanizadas nos moldes utilizados no vulcanizador de prensa aquecida. A eficiência da mistura dos componentes em *banbury* foi avaliada através da análise de dispersão de negro de fumo na massa.



FIGURA 12: Calandra para conformação do material em mantas

A dispersão de negro de fumo foi efetuada em aparelho dispergrader 10 Tech Pro. O método de análise consiste em incidir luz a um ângulo de 30 graus, e através de sensores verificar o comportamento de sua reflexão sobre a superfície do material testado. A luz refletida das superfícies lisas do material é espalhada, e a reflexão de luz sobre aglomerados de carbono é direcionada para um determinado sensor. O resultado da análise é obtido por comparação com amostras de referência, cuja dispersão seja previamente conhecida.

3.2 Vulcanização da massa acelerada

A massa acelerada foi vulcanizada nos moldes 1 e 2, apresentados respectivamente nas figuras 13 e 14.

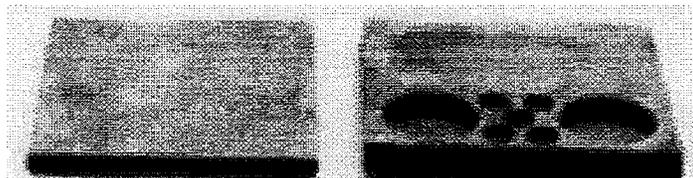


FIGURA 13: Molde 1 para vulcanização de peças cilíndricas, com cavidades de $\varnothing 50 \times 6$ mm e $\varnothing 16 \times 6$ mm

Os dois moldes utilizados nos ensaios de vulcanização são padronizados para ensaios laboratoriais de desenvolvimento de produto ou controle de qualidade na indústria. O molde 1 gera corpos de prova para ensaios de abrasão e resiliência, e o molde 2 para ensaios de tração e rasgamento.

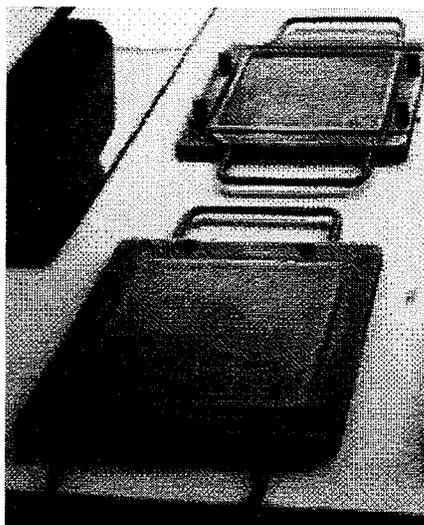


FIGURA 14: Molde 2, para mantas, com cavidade de 100x100x2 mm

Previamente a vulcanização do material, estudos da cinética de cura relativos a temperatura e tempo de processamento foram efetuados, em reômetro de torque Monsanto Alpha 2000 R.

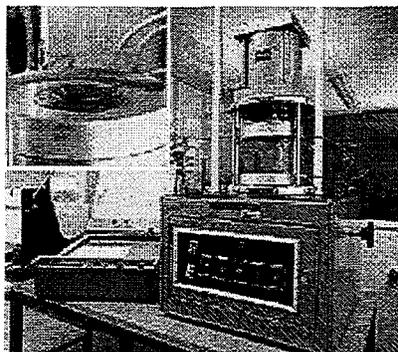


FIGURA 15: Reômetro de torque para obtenção das curvas de *scorch*

O reômetro de torque, demonstrado na figura 15, é um equipamento constituído por dois pratos aquecidos a temperaturas de até 200°C; e um registrador de torque *versus* tempo para obtenção da curva de *scorch* do material. Há um disco bi-cônico nas extremidades dos pratos, que executa um movimento oscilatório. A amplitude de oscilação do disco varia entre 1 a 5 graus, com uma freqüência entre 10 a 100 rpm. Este disco não gira completamente em torno de seu eixo, pois isto provocaria o cisalhamento da amostra de material. É mensurada apenas a variação da resistência do material à deformação por fricção com aquecimento. As amostras de material acelerado utilizadas nos ensaios do reômetro apresentavam diâmetro de 30 mm com 12.5 mm de espessura. Obtidas as curvas de *scorch*, e tomando-se como referência os padrões utilizados industrialmente para vulcanização deste material, foram escolhidas as faixas de temperatura e tempo para as condições de vulcanização da borracha SBR.

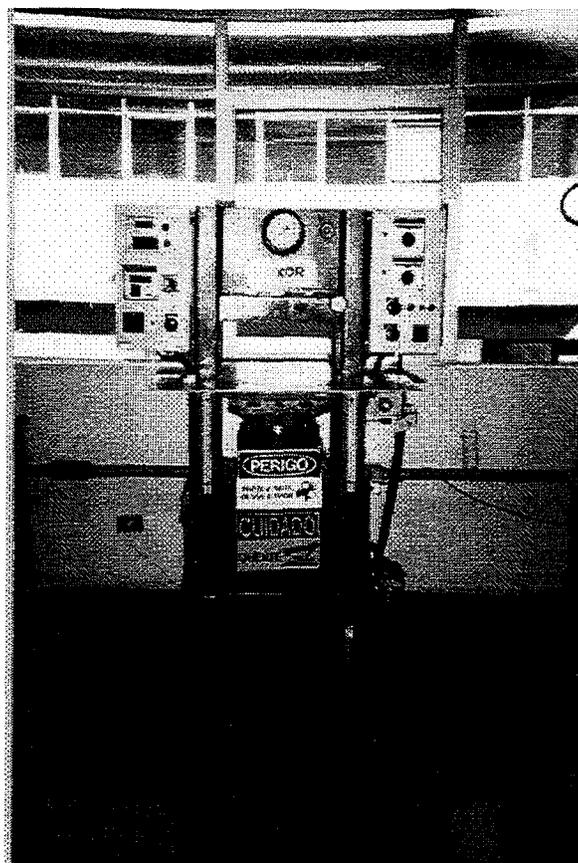


FIGURA 16: Vulcanizador de prensa aquecida

Os moldes foram preenchidos com material acelerado e acoplados à prensa aquecida da figura 16 para vulcanização.

De acordo com a avaliação conjunta das propriedades de dispersão de negro de fumo e curvas de *scorch* das massas aceleradas, determinou-se que o estudo da vulcanização seguiria os parâmetros estabelecidos pelas condições experimentais codificadas para o tempo (t) e temperatura (θ) conforme a tabela 7. O material acelerado utilizado foi misturado em *banbury* conforme as condições experimentais do ensaio 5 da tabela 5.

TABELA 7: Codificação das variáveis do estudo da vulcanização

| | θ (°C) | t (min) |
|----------|---------------|---------|
| Nível +1 | 170 | 3 |
| Nível -1 | 180 | 5 |

A matriz de coeficiente de contrastes contendo as condições experimentais necessárias para os ensaios de vulcanização é apresentada na tabela 8.

Em todos os ensaios utilizou-se pressão de 140 Kgf/cm². As degasagens, ou seja, operações de alívio de pressão da prensa para exaustão dos gases formados durante a cura, foram efetuadas a 9 e 18 segundos do tempo inicial de vulcanização. O tempo de alívio de pressão na degasagem foi fixado em 2 segundos; tempo suficiente para as plataformas da prensa recuarem totalmente, aliviando completamente a pressão sobre o molde.

TABELA 8: Matriz de coeficiente de contrastes dos ensaios de vulcanização

| Ensaio | θ (°C) | t (min) |
|---------------|---------------------------------|----------------|
| 1 | 170 | 3 |
| 2 | 180 | 3 |
| 3 | 170 | 5 |
| 4 | 180 | 5 |

Para análise do material vulcanizado, foram efetuados os seguintes ensaios:

- Dureza Shore A, conforme estabelecido pela norma ASTM D2240-97 (1997)
- Abrasão, conforme estabelecido pela norma ASTM D5963-96 (1997)
- Resiliência, conforme estabelecido pela norma ASTM D1054-91 (1997). Este ensaio, foi efetuado nos laboratórios da empresa Pirelli Pneus S.A. nas dimensões especificadas para o teste, seguindo as condições experimentais impostas pela tabela 10
- Rasgamento, conforme estabelecido pela norma ASTM D624-91 (1997). O corpo de prova foi estampado segundo as dimensões da ferramenta *die C* estipuladas pela mesma norma
- Os ensaios de tração foram efetuados conforme estabelecido pela norma ASTM D412-97 (1997). Foi efetuado o teste tipo A, com corpo de prova do tipo gravata, estampado segundo as dimensões da ferramenta *die C* estipuladas pela mesma norma

As análises relativas aos ensaios de tração foram todas efetuadas em um equipamento Instron 4464, utilizando corpos de prova obtidos do molde 2. A análise de dureza utilizou um durômetro Shore A, e as amostras foram retiradas do molde 1; que também forneceu amostras para os ensaios de abrasão e resiliência.

Efetuada as avaliações das propriedades do material vulcanizado, iniciaram-se os ensaios de planeamento estrela para criação dos modelos matemáticos da operação de vulcanização.

A codificação das variáveis de tempo e temperatura de vulcanização para o planeamento estrela encontram-se descritas na tabela 9. A codificação para o valor zero representa os ensaios no ponto central.

TABELA 9: Codificação das variáveis tempo e temperatura para os ensaios de planeamento estrela da vulcanização

| Codificação | t (min) | θ (°C) |
|--------------------|----------------|---------------------------------|
| - $\sqrt{2}$ | 02:35 | 168 |
| - 1 | 03:00 | 170 |
| 0 | 04:00 | 175 |
| 1 | 05:00 | 180 |
| $\sqrt{2}$ | 05:25 | 182 |

A matriz de coeficientes de contraste completa, com os ensaios adicionais necessários ao planejamento estrela da vulcanização é apresentada na tabela 10.

Todo o tratamento estatístico dos dados obtidos foi efetuado com o auxílio do software MATLAB® release 12.

TABELA 10: Matriz de coeficientes de contraste para planejamento estrela da vulcanização

| Experimento | t (min) | θ (°C) |
|--------------------|----------------|---------------------------------|
| 1 | 03:00 | 170 |
| 2 | 05:00 | 170 |
| 3 | 03:00 | 180 |
| 4 | 05:00 | 180 |
| 5 | 04:00 | 175 |
| 6 | 02:35 | 175 |
| 7 | 04:00 | 182 |
| 8 | 05:25 | 175 |
| 9 | 04:00 | 168 |

4. Resultados e Discussões

4.1 Resultados Experimentais de Mistura no Banbury

A análise da dispersão do negro de fumo apresentou a porcentagem de dispersão e numero de escala dispergrader conforme tabela 11.

TABELA 11: Dispersão de negro de fumo na borracha SBR

| Ensaio | nº de escala dispergrader | % dispersão amostra 1 | % dispersão amostra 2 | % média de dispersão | desvio padrão |
|--------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| 1 | 6,0 | 92,0 | 91,0 | 91,5 | 0,7 |
| 2 | 7,0 | 93,5 | 93,5 | 93,5 | 0,0 |
| 3 | 7,5 | 95,0 | 93,5 | 94,3 | 1,1 |
| 4 | 7,0 | 92,0 | 91,0 | 91,5 | 0,7 |
| 5 | 7,5 | 95,0 | 96,0 | 95,5 | 0,7 |
| 6 | 7,0 | 91,0 | 92,0 | 91,5 | 0,7 |
| 7 | 6,5 | 93,5 | 92,0 | 92,8 | 1,1 |
| 8 | 7,0 | 96,0 | 92,0 | 94,0 | 2,8 |
| 9 | 6,5 | 91,0 | 93,5 | 92,3 | 1,8 |

Os experimentos de dispersão de negro de fumo em aparelho dispergrader seguem a numeração adotada pela tabela 5 de condições experimentais em banbury, e foram todos efetuados a 151°C e 20 minutos.

Valores acima de 6 na escala dispegrader para borracha SBR são assumidos como aceitáveis; e acima de 7 são considerados muito bons com relação a dispersão de negro de fumo e homogeneidade das propriedades finais do material.

Os efeitos estimados para as variáveis de pressão, velocidade de rotação e tempo de processamento na operação de mistura em *banbury* estão apresentados na tabela 12.

TABELA 12: Efeito das variáveis pressão (P_b), rotação (R_b) e tempo (T_b) na dispersão percentual de negro de fumo na borracha

| Média | P_b | R_b | T_b | $P_b \times R_b$ | $P_b \times T_b$ | $R_b \times T_b$ | $P_b \times R_b \times T_b$ |
|-------|-------|-------|-------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| 93,1 | -0,9 | 0,2 | 0,8 | 0,1 | -0,5 | -0,3 | 2,5 |

Infere-se pelos resultados apresentados que os ganhos percentuais em dispersão acontecem do seguinte modo:

- 0,9% quando altera-se a pressão de 7 Kgf/cm² para 3 Kgf/cm²

- 0,2% quando altera-se a velocidade de rotação de 30 rpm para 60 rpm
- 0,8% quando altera-se o tempo de processamento de 3:30 minutos para 6:00 minutos

As interações duplas das variáveis não demonstraram ser significativas, entretanto o ganho global para a variação das 3 variáveis é de 2,5% em termos de dispersão.

A análise conjunta dos resultados das tabelas 11 e 12 levam a conclusão que o processo de dispersão pode ser avaliado de duas maneiras. Estritamente em termos quantitativos, a melhor dispersão de negro de fumo, cujo valor é $95,5 \pm 0,7\%$, ocorre com as condições experimentais do ensaio 5, ou seja, 3 Kgf/cm², 30 rpm e 06:00 minutos. Porém, efetuando -se uma análise qualitativa, observa-se boa dispersão, de $94,3 \pm 1,1\%$, com o *banbury* operando nas condições experimentais propostas para o ensaio 3, ou seja, 3 Kgf/cm², 60 rpm e 03:30 minutos.

Sendo a proposta do estudo obter condições otimizadas do processamento da borracha, optou-se por utilizar nas etapas de vulcanização, material homogeneizado conforme as condições experimentais do ensaio 5.

4.2 Resultados Experimentais para o Estudo da Vulcanização

Com a massa homogeneizada conforme as condições experimentais do ensaio 5 da tabela 5, foram efetuados os estudos de cinética de cura. A figura 16 apresenta o estudo para cinética de cura realizada à 160°C.

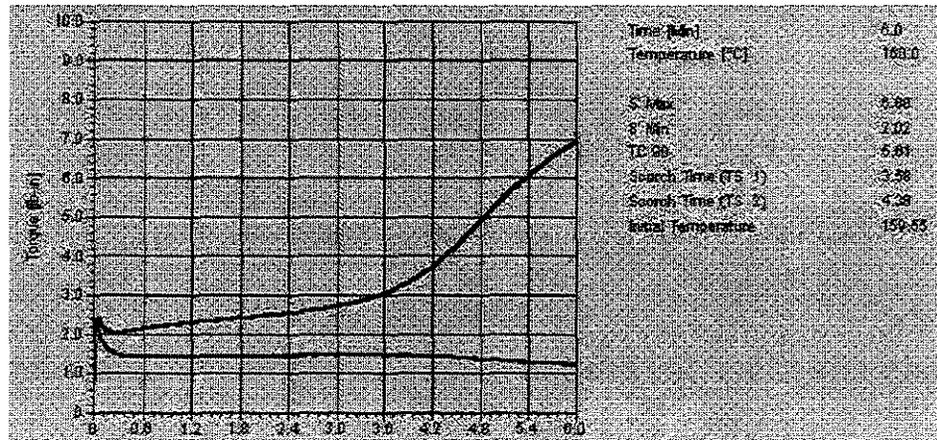


FIGURA 16: Curva de *scorch* do material à 160°C e 6 minutos

Nestas condições o material não completa a cura no tempo estipulado de processamento. O estudo da cinética de cura realizada à 170°C é apresentada na figura 17.

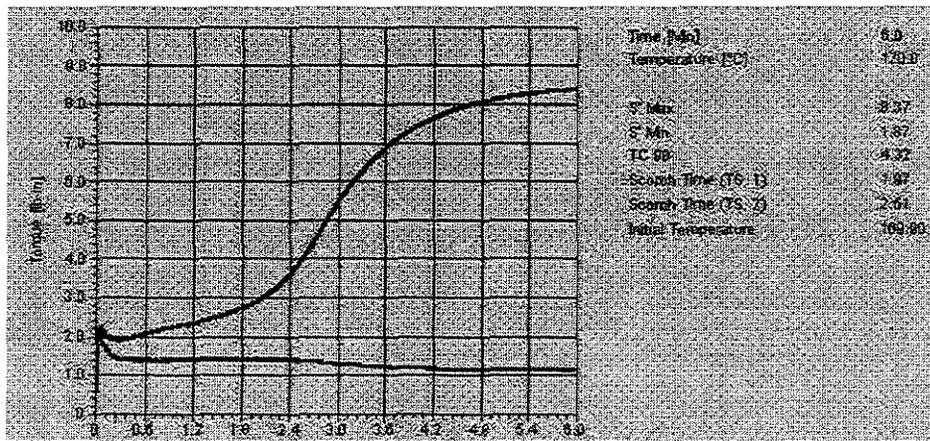


FIGURA 17: Curva de *scorch* do material à 170°C e 6 minutos

Nota-se pela figura 17 que o material encontra-se praticamente vulcanizado por volta dos 4 minutos iniciais de processamento. A figura 18 representa o estudo da cinética de vulcanização do material à 180°C.

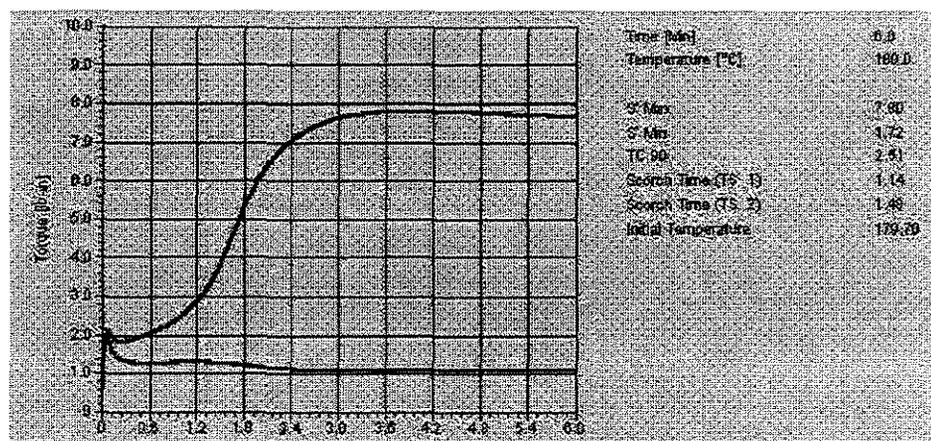


FIGURA 18: Curva de scorch do material à 180°C e 6 minutos

O estudo cinético da cura demonstrou que, para o material homogeneizado escolhido, seria recomendável que a vulcanização se efetuasse entre 170°C e 180°C, sendo esta faixa de temperaturas escolhida para os ensaios.

A vulcanização foi efetuada conforme as condições experimentais descritos na tabela 10. Nesta etapa para avaliar a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades finais do material foram efetuados ensaios de dureza, abrasão, resiliência, resistência ao rasgamento, carga na ruptura e percentuais característicos de deformação na ruptura.

Os resultados das análises do material vulcanizado são apresentados na tabela 13. A replicata da condição experimental testada apresenta a mesma numeração seguida de um índice representado por um acento agudo.

TABELA 13: Propriedades do material vulcanizado

| Experimento | 1 | 1' | 2 | 2' | 3 | 3' | 4 | 4' |
|---|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Carga na ruptura (Kgf/cm ²) | 210,4 | 207,8 | 192,3 | 192,7 | 198,2 | 202,4 | 183,8 | 182,4 |
| Deformação na ruptura (%) | 884,7 | 882,9 | 904,5 | 890,1 | 871,6 | 879,2 | 893,2 | 882,4 |
| Rasgo (Kgf/cm) | 51,0 | 50,4 | 53,3 | 53,7 | 47,9 | 50,3 | 49,0 | 47,2 |
| Dureza (Shore A) | 45,5 | 45,5 | 42,0 | 45,5 | 45,5 | 45,0 | 43,0 | 45,0 |
| Abrasão (mm ³ /40m) | 121,8 | 106,8 | 122,5 | 125,6 | 121,1 | 123,9 | 136,9 | 126,6 |
| Resiliência (%) | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 |

Os efeitos estimados da influência de cada uma destas variáveis são apresentados na tabela 14.

TABELA 14: Efeitos da temperatura (θ) e do tempo (t) nas propriedades da borracha após vulcanização

| Efeito: | Média | θ | t | $\theta \times t$ |
|---|--------------|----------------------------|----------|-------------------------------------|
| Carga na ruptura (Kgf/cm ²) | 196,3 | -16,9 | -9,1 | -0,3 |
| Deformação na ruptura (%) | 886,1 | 25,9 | -17,9 | -1,1 |
| Rasgo (Kgf/cm) | 50,4 | 0,9 | -3,5 | -1,9 |
| Dureza (Shore A) | 44,7 | -1,5 | 0,0 | 0,4 |
| Abrasão (mm ³ /40m) | 123,2 | 9,5 | 7,9 | -0,6 |

A tabela 15 apresenta os resultados das análises dos experimentos adicionais do planejamento estrela descritos na tabela 10. Lançando mão destes resultados e utilizando o método dos mínimos quadrados, ajustaram-se modelos matemáticos aos resultados obtidos neste trabalho.

TABELA 15: Resultados das análises para ensaios complementares do planejamento estrela da vulcanização

| | Carga na ruptura (Kgf/cm ²) | Deformação na ruptura (%) | Rasgo (Kgf/cm) |
|------------|--|------------------------------|-------------------|
| 5 | 195,5 | 888,0 | 54,0 |
| 5' | 203,1 | 901,1 | 50,7 |
| 5'' | 191,4 | 879,9 | 54,2 |
| 6 | 211,3 | 881,4 | 53,4 |
| 6' | 201,3 | 884,8 | 54,0 |
| 7 | 172,7 | 887,2 | 43,5 |
| 7' | 181,1 | 888,6 | 44,5 |
| 8 | 186,4 | 892,4 | 48,2 |
| 8' | 187,0 | 908,2 | 49,8 |
| 9 | 209,8 | 894,0 | 51,2 |
| 9' | 207,4 | 887,4 | 51,0 |

Ajustou-se um modelo de primeira ordem aos dados observados experimentalmente, para a carga na ruptura em função das variáveis codificadas de temperatura (θ) e tempo (t) de vulcanização do material.

$$C_{rup} = 195,77 - 7,69.\theta - 7,88.t \quad (Eq.24)$$

TABELA 16: ANOVA para o modelo matemático de primeira ordem da carga na ruptura

| Fonte de variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Teste F |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|
| Regressão | 969,72 | 2 | 484,86 | |
| Resíduos | 186,44 | 8 | 23,31 | 20,81 |
| Falta de ajuste | 115,95 | 6 | 19,33 | |
| Erro puro | 70,49 | 2 | 35,24 | 0,55 |
| Total | 1156,15 | 10 | | |

O modelo apresenta um percentual máximo de variância explicável de 93,9% e uma porcentagem de variância explicada de 83,9%. A análise da variância deste modelo é apresentada na tabela 16. Uma comparação da resposta observada experimentalmente com a resposta prevista pelo modelo pode ser observada na tabela 17.

TABELA 17: Comparação do modelo de primeira ordem da carga de ruptura com os dados práticos

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Resposta | 209,1 | 192,5 | 200,3 | 183,1 | 195,5 | 203,1 | 191,4 | 206,3 | 176,9 | 186,7 | 208,6 |
| Previsão | 211,3 | 196,0 | 195,6 | 180,2 | 195,8 | 195,8 | 195,8 | 206,7 | 184,6 | 184,9 | 206,9 |
| Resíduo | -2,2 | -3,5 | 4,7 | 2,9 | -0,3 | 7,3 | -4,4 | -0,34 | -7,7 | 1,8 | 1,7 |

Ajustou-se um modelo de segunda ordem aos dados observados experimentalmente, para a carga na ruptura em função das variáveis codificadas de temperatura (θ) e tempo (t) de vulcanização do material.

$$C_{rup} = 196,67 - 7,69.\theta - 7,87.t + 0,32.\theta^2 - 1,55.t^2 - 0,15.\theta.t \quad (Eq.25)$$

TABELA 18: ANOVA do modelo matemático de segunda ordem para a carga na ruptura

| Fonte de variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Teste F |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|
| Regressão | 987,09 | 5 | 197,42 | |
| Resíduos | 169,06 | 5 | 33,81 | 5,84 |
| Falta de ajuste | 98,58 | 3 | 32,86 | |
| Erro puro | 70,49 | 2 | 35,24 | 0,93 |
| Total | 1156,15 | 10 | | |

O modelo apresenta um percentual máximo de variância explicável de 93,9% e uma porcentagem de variância explicada de 85,4%. A análise da variância deste modelo é apresentada na tabela 18. Uma comparação da resposta observada experimentalmente com a resposta prevista pelo modelo pode ser observada na tabela 19.

TABELA 19: Comparação do modelo de segunda ordem da carga de ruptura com os dados práticos

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Resposta | 209,1 | 192,5 | 200,3 | 183,1 | 195,5 | 203,1 | 191,4 | 206,3 | 176,9 | 186,7 | 208,6 |
| Previsão | 210,9 | 195,8 | 195,4 | 179,7 | 196,7 | 196,7 | 196,7 | 208,2 | 182,4 | 186,4 | 204,7 |
| Resíduo | -1,8 | -3,3 | 4,9 | 3,4 | -1,2 | 6,4 | -5,3 | -1,9 | -5,5 | 0,3 | 3,9 |

Ajustou-se um modelo de primeira ordem aos dados observados experimentalmente, para a deformação na ruptura em função das variáveis codificadas de temperatura (θ) e tempo (t) de vulcanização.

$$D_{rup} = 888,66 + 6,28.\theta - 2,73.t \quad (Eq.26)$$

TABELA 20: ANOVA para o modelo matemático de primeira ordem da deformação na ruptura

| Fonte de variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Teste F |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|
| Regressão | 373,97 | 2 | 186,98 | |
| Resíduos | 304,74 | 8 | 38,09 | 4,91 |
| Falta de ajuste | 75,85 | 6 | 12,64 | |
| Erro puro | 228,89 | 2 | 114,44 | 0,11 |
| Total | 678,70 | 10 | | |

O modelo apresenta um percentual máximo de variância explicável de 66,3% e uma porcentagem de variância explicada de 55,1%. A análise da variância deste modelo é apresentada na tabela 20. Uma comparação da resposta observada experimentalmente com a resposta prevista pelo modelo pode ser observada na tabela 21.

TABELA 21: Comparação do modelo de primeira ordem da deformação na ruptura com os dados práticos

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Resposta | 883,8 | 897,3 | 875,4 | 887,8 | 901,1 | 888,0 | 879,9 | 883,1 | 887,9 | 900,3 | 890,7 |
| Previsão | 885,1 | 897,7 | 879,7 | 892,2 | 888,7 | 888,7 | 888,7 | 879,8 | 884,8 | 897,5 | 892,5 |
| Resíduo | -1,3 | -0,4 | -4,3 | -4,4 | 12,4 | -0,7 | -8,8 | 3,3 | 3,1 | 2,8 | -1,8 |

Ajustou-se um modelo de segunda ordem aos dados observados experimentalmente, para a deformação na ruptura em função das variáveis codificadas de temperatura (θ) e tempo (t) de vulcanização.

$$D_{rup} = 889,67 + 6,28.\theta - 2,73.t - 0,09.\theta^2 - 1,29.t^2 - 0,27.\theta.t \quad (Eq.27)$$

TABELA 22: ANOVA do modelo matemático de segunda ordem para a deformação na ruptura

| Fonte de variação | Soma quadrática | Gráus de liberdade | Média quadrática | Teste F |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|
| Regressão | 384,70 | 5 | 76,94 | |
| Resíduos | 294,00 | 5 | 58,80 | 1,31 |
| Falta de ajuste | 65,11 | 3 | 21,71 | |
| Erro puro | 228,88 | 2 | 114,44 | 0,19 |
| Total | 678,70 | 10 | | |

O modelo apresenta um percentual máximo de variância explicável de 66,3% e uma porcentagem de variância explicada de 56,7%. A análise da variância deste modelo é apresentada na tabela 22. Uma comparação da resposta observada experimentalmente com a resposta prevista pelo modelo pode ser observada na tabela 23.

TABELA 23: Comparação do modelo de segunda ordem da deformação na ruptura com os dados práticos

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Resposta | 883,8 | 897,3 | 875,4 | 887,8 | 901,1 | 888,0 | 879,9 | 883,1 | 887,9 | 900,3 | 890,7 |
| Previsão | 884,5 | 897,6 | 879,5 | 891,6 | 889,7 | 889,7 | 889,7 | 880,6 | 883,2 | 898,4 | 890,9 |
| Resíduo | -0,7 | -0,3 | -4,1 | -3,8 | 11,4 | -1,7 | -9,7 | 2,5 | 4,7 | 1,9 | -0,2 |

Ajustou-se um modelo de primeira ordem aos dados observados experimentalmente, para o rasgamento em função das variáveis codificadas de temperatura (θ) e tempo (t) de vulcanização do material.

$$Ra = 50,73 - 0,61.\theta - 2,13.t \quad (Eq.28)$$

TABELA 24: ANOVA para o modelo matemático de primeira ordem do rasgamento

| Fonte de variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média Quadrática | Teste F |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|
| Regressão | 39,23 | 2 | 19,62 | |
| Resíduos | 57,99 | 8 | 7,25 | 2,71 |
| Falta de ajuste | 50,26 | 6 | 8,38 | |
| Erro puro | 7,73 | 2 | 3,86 | 2,17 |
| Total | 97,22 | 10 | | |

O modelo apresenta um percentual máximo de variância explicável de 92,1% e uma porcentagem de variância explicada de 40,3%. A análise da variância deste modelo é apresentada na tabela 24. Uma comparação da resposta observada experimentalmente com a resposta prevista pelo modelo pode ser observada na tabela 25.

TABELA 25: Comparação do modelo da carga com os dados práticos

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Resposta | 50,7 | 53,5 | 49,1 | 48,1 | 54,0 | 50,7 | 54,2 | 53,7 | 44,0 | 49,0 | 51,1 |
| Previsão | 53,5 | 52,3 | 49,2 | 48,0 | 50,7 | 50,7 | 50,7 | 51,6 | 47,7 | 49,8 | 53,7 |
| Resíduo | -2,8 | 1,2 | -0,1 | 0,1 | 3,3 | 0,0 | 3,5 | 2,1 | -3,7 | -0,9 | -2,6 |

Ajustou-se um modelo de segunda ordem aos dados observados experimentalmente, para o rasgamento em função das variáveis codificadas de temperatura (θ) e tempo (t) de vulcanização do material.

$$Ra = 52,97 - 0,61.\theta - 2,13.t - 0,58.\theta^2 - 2,48.t^2 - 0,95.\theta.t \quad (Eq.29)$$

TABELA 26: ANOVA do modelo matemático de segunda ordem para o rasgamento

| Fonte de variação | Soma quadrática | Gráus de liberdade | Média quadrática | Teste F |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|
| Regressão | 77,80 | 5 | 15,56 | |
| Resíduos | 19,42 | 5 | 3,89 | 4,01 |
| Falta de ajuste | 11,70 | 3 | 3,90 | |
| Erro puro | 7,73 | 2 | 3,86 | 1,01 |
| Total | 97,22 | 10 | | |

O modelo apresenta um percentual máximo de variância explicável de 92,1% e uma porcentagem de variância explicada de 80,0%. A análise da variância deste modelo é apresentada na tabela 26. Uma comparação da resposta observada experimentalmente com a resposta prevista pelo modelo pode ser observada na tabela 27.

TABELA 27: Comparação do modelo de segunda ordem para o rasgamento com os dados práticos

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Resposta | 50,7 | 53,5 | 49,1 | 48,1 | 54,0 | 50,7 | 54,2 | 53,7 | 44,0 | 49,0 | 51,1 |
| Previsão | 51,7 | 52,4 | 49,3 | 46,2 | 53,0 | 53,0 | 53,0 | 52,7 | 45,0 | 50,9 | 51,0 |
| Resíduo | -1,0 | 1,1 | -0,2 | 1,9 | 1,0 | -2,3 | 1,2 | 1,0 | -1,0 | -1,9 | 0,1 |

O parâmetro observado na avaliação do ajuste do modelo é a porcentagem de variância explicada. Quanto maior o valor percentual obtido para este parâmetro, menores serão os erros intrínsecos do modelo ajustado. Quando ajustes diferentes apresentarem porcentagens de variância explicada muito próximos adota-se o modelo que apresentar menor diferença numérica nos resíduos em comparação com os dados práticos.

Avaliando-se os resultados das tabelas 16 à 27, podemos inferir que para a carga na ruptura, deformação na ruptura e rasgamento, temos respectivamente os melhores modelos ajustados descritos pelas equações 24, 26 e 29. Estes três modelos apresentaram o melhor ajuste, ou seja, a melhor razão MQ_{faj}/MQ_{ep} ; e à exceção do modelo representado pela equação 26, também apresentaram melhor relação de resíduos.

O plano descrito pela equação 24 para a carga na ruptura é apresentado na figura 19. Todos os gráficos foram obtidos através do programa TRENDEXE, parte integrante de Bruns *et al*, 1996.

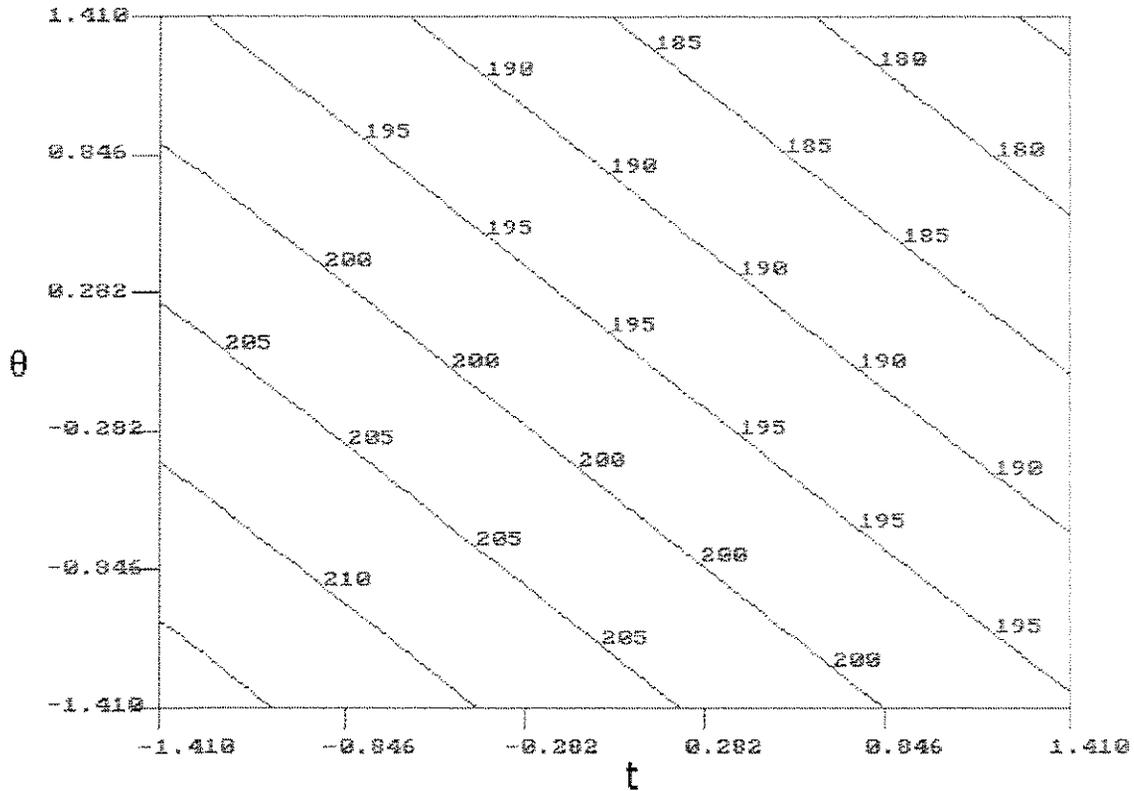


FIGURA 19: Superfície de respostas para a carga na ruptura em função do tempo e temperatura de vulcanização

Para o intervalo investigado, percebe-se que os maiores valores de carga na ruptura ocorrem para a condição experimental codificada de $-\sqrt{2}$ tanto para t como para θ . Estes valores correspondem respectivamente a 02:35 minutos e 168°C .

O modelo de primeira ordem da deformação na ruptura da equação 26 é apresentado na figura 20.

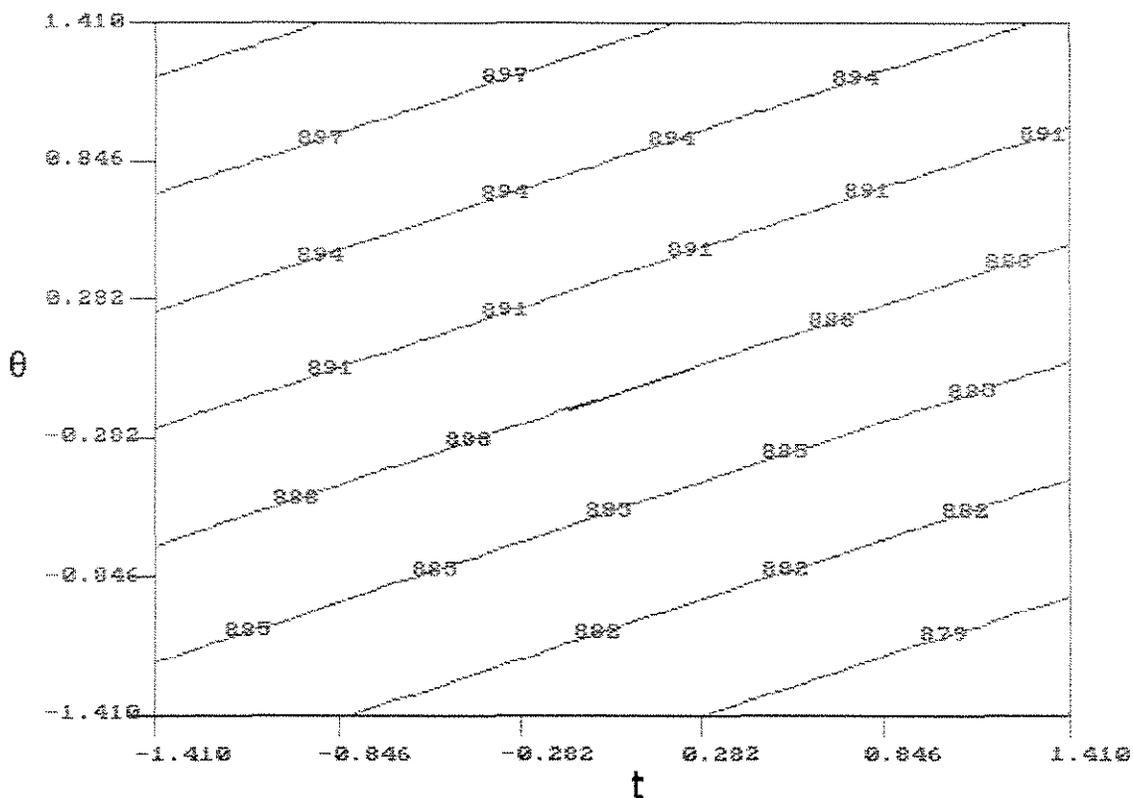


FIGURA 20: Superfície de respostas para a deformação na ruptura em função do tempo e temperatura de vulcanização

Para a deformação na ruptura a melhor condição experimental ocorre para $t = -\sqrt{2}$ e $\theta = \sqrt{2}$. Esta codificação é referente ao tempo de 02:35 minutos e temperatura de 182°C.

O gráfico da equação 29 para o rasgamento é apresentado na figura 21.

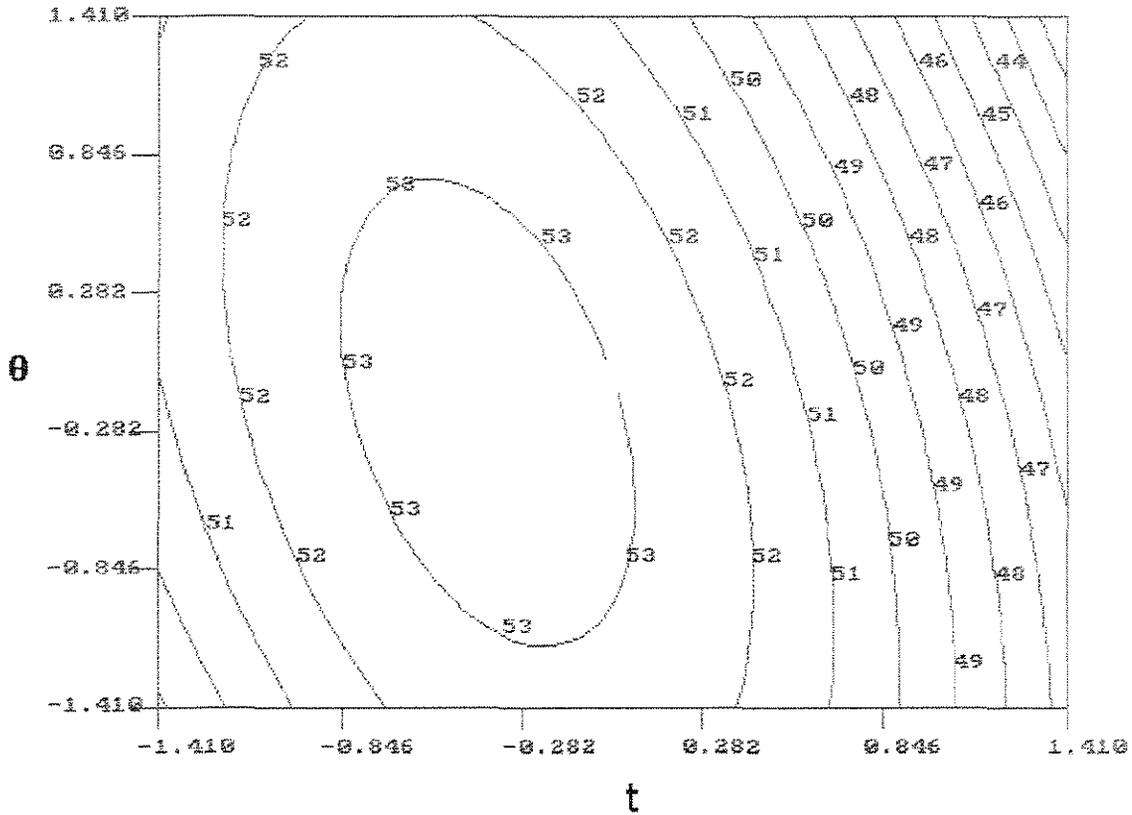


FIGURA 21: Superfície de respostas para o rasgamento em função do tempo e temperatura de vulcanização

Para determinação dos extremantes da equação, iguala-se a zero as derivadas parciais da equação do rasgamento.

$$\frac{\partial Ra}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{Eq.30}) \quad \text{e} \quad \frac{\partial Ra}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq.31})$$

O determinante da Hessiana verifica se o extremante se trata de ponto de máximo ou mínimo.

$$\mathbf{H} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Ra}{\partial \theta^2} & \frac{\partial^2 Ra}{\partial \theta \partial t} \\ \frac{\partial^2 Ra}{\partial \theta \partial t} & \frac{\partial^2 Ra}{\partial t^2} \end{vmatrix} \quad (\text{Eq.31})$$

Assim, temos os valores codificados $\theta = -0,21$ e $t = -0,39$. Estes valores de máximo são confirmados pelo valor positivo da determinante da Hessiana e negativos para as segundas derivadas parciais da equação do rasgamento, e valem respectivamente 174°C e $03:36$ minutos.

5. Conclusões

De modo geral, nos experimentos de mistura dos componentes em *banbury* foram obtidos bons resultados práticos de dispersão. A avaliação dos ensaios de mistura apresentaram a melhor dispersão de negro de fumo; 95,5%, na condição operacional de 30 rpm, em 06:00 minutos à 3 Kgf/cm² de pressão interna.

Entretanto, do ponto de vista de operação industrial, as condições experimentais do ensaio 3 seriam mais interessantes uma vez que o tempo de processamento seria reduzido quase pela metade sem perdas significativas do percentual de dispersão de negro de fumo.

Foi verificado pelas análises efetuadas em reômetro de torque que a vulcanização deveria ser efetuada aproximadamente entre 170 e 180°C e com tempo operacional de até 06:00 minutos.

Embora no estudo inicial de vulcanização utilizando-se o planejamento fatorial, propriedades como dureza, abrasão e resiliência tenham sido avaliadas, na etapa de modelagem do sistema as mesmas não foram estudadas. Isto devido ao fato dos moldes utilizados possuírem dimensões diferentes, o que impossibilitaria o estudo fatorial completo para a obtenção dos modelos desejados. Entretanto, para a caracterização do material as propriedades de dureza e abrasão devem ser tomadas em alta consideração nas decisões de influência do

processamento sobre as propriedades requeridas para a banda de rodagem. Em aplicações práticas, muitas vezes estas são as propriedades que orientarão a escolha para a otimização do processamento.

Quanto ao ajuste dos modelos ao fenômeno, observa-se que os modelos de primeira ordem avaliados são melhor ajustados à carga na ruptura e deformação na ruptura. Para a resistência ao rasgamento o modelo de segunda ordem é o que melhor se adequou.

Para o modelo da carga de ruptura, a melhor condição seria obtida quando a vulcanização atinge 02:35 minutos à 168°C. Entretanto, este valor não condiz com uma boa condição operacional ao fenômeno, uma vez que observando a curva de *scorch* para esta temperatura, tem-se que o material não estaria completamente vulcanizado.

Para a deformação na ruptura, segundo o modelo ajustado, a melhor condição seria obtida no tempo de 02:35 minutos e temperatura de 182°C de vulcanização. Para o rasgamento, a equação 29 demonstra que a melhor condição ocorre para 174°C e 03:36 minutos de vulcanização. Ambas as condições operacionais são válidas e apresentam para as tres propriedades investigadas resultados relativamente bons.

Assim, para inferir destes resultados qual seria a melhor condição de operacionalidade frente as propriedades, deve ser feita uma distinção sobre qual fator deseja-se otimizar, quanto ao consumo energético ou quanto a redução do tempo de processamento. Se a opção for pelo

primeiro fator, a vulcanização segundo os resultados do modelo matemático deveria processar-se no tempo de 02:35 minutos e temperatura de 182°C para vulcanização. Caso o objetivo seja minimizar o tempo de processamento, também segundo o resultado do modelo a opção seria pela temperatura de 174°C e 03:36 minutos de vulcanização

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se recomendar:

- A realização em escala de maior porte, das condições experimentais obtidas em escala piloto para análise de *scale-up* do processo
- Efetuar um estudo avaliando as variáveis de custo do processamento; verificar o ponto de equilíbrio entre tempo de processamento e consumo energético, para as operações de mistura de componentes e cura do material
- A investigação por planejamento fatorial conjunta de modificações na formulação da borracha e de processamento para otimização global do processo
- A modelagem do sistema através de outros métodos matemáticos, para comparação de ajustes com os dados observados experimentalmente.

6. Referências Bibliográficas

ADHIKARI, B., DE, D., MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, v.25, p. 909-948, 2000

AHMED, S., BASFAR, A.A., AZIZ, M.M.A. Comparison of thermal stability of sulfur, peroxide and radiation cured NBR and SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, v.67, p. 319-323, 2000

AKIBA, M., HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, v.22, p. 475-521, 1997

ASTM D412-17 Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic rubber and thermoplastic elastomers – tension. Annual Book of ASTM Standards, Section 9: Rubber, 1997

ASTM D624-91 Standard test method for tear strenght of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. Annual Book of ASTM Standards, Section 9: Rubber, 1997

ASTM D1054-91 Standard test method for rubber property – resilience using a rebound pendulum. Annual Book of ASTM Standards, Section 9: Rubber, 1997

ASTM D1418-95 Standard practice for rubber and rubber latices – nomenclature. Annual Book of ASTM Standards, Section 9: Rubber, 1997

ASTM D2240-97 Standard test method for rubber property – durometer hardness. Annual Book of ASTM Standards, Section 9: Rubber, 1997

ASTM D5963-96 Standard test method for rubber property – abrasion resistance rotary drum abrader. Annual Book of ASTM Standards, Section 9: Rubber, 1997

BAAH, C.A., BAAH, J.I. Effect of organic reagents on neoprene, nitrile and natural rubbers. *Materials Design*, v. 22, p. 403-405, 2001

BASFAR, A.A., AZIZ, M.M.A., MOFTI, S. Influence of different curing systems on the physico-mechanical properties and stability of SBR and NR rubbers. *Radiation Phys. and Chem.*, v. 63, p. 81-87, 2002

BILGILI, E., ARASTOPOUR, H., BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process – part II: powder characterization. *Powder Technology*, v. 115, p. 277-289, 2001

BLANCO, M., COELLO, J., ITURRIAGA, H., MASPOCH, S., BERTRAN, E. Determination of accelerators and antioxidants in vulcanized rubber by Fourier transform infrared spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 353, p. 351-358, 1997

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building*. Elsevier, 1978

BROWN, R.P. *Physical testing of rubber*. Second edition, Elsevier Applied Science, 1986

BRUNS, R.E., BARROS, B., SCARMÍNIO, I.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Editora da Unicamp, 1996

CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering – an introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 4th ed., 1997

CHAUVELA, A., DELMOMB, B., HÖLDERICH, W.F. New catalytic processes developed in Europe during the 1980's. *Applied Catalysis A: General*, v. 115, p. 173-217, 1994

CHO, K., YANG, J.H., PARK, C.E. The effect of rubber particle size on toughening behavior of rubber modified poly(methylmethacrylate) with different test methods. *Polymer*, v. 39, p. 3073-3081, 1998

CUI, H., YANG, J., LIU, Z. Thermogravimetric analysis of two chinese used tires. *Thermochimica Acta*, v. 333, p. 173-175, 1999

DECKER, C., VIET, T.N.T. Photocrosslinking of functionalized rubbers IX. Thiol polymerization of styrene-butadiene-block-copolymers. *Polymer*, v. 41, p. 3905-3912, 2000

EHABE, E.E., FARID, S.A. Chemical kinetics of vulcanization and compression set. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 329-334, 2001

FREITAS, P.S., DE PAOLI, M.A. Reactive processing of polyaniline in a banbury mixer. *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1012-1013, 1999

FURTADO, A.M., PERES, A.C.C., NUNES, R.C.R. Evaluation of phenolic resin vulcanization of NBR through determination of the cure constant. *Polímeros*, v. 11, p. 9-15, 2001

GANGLANI, M., CARR, S.H., TORKELESON, J.M. Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset. *Polymer*, v. 43, p. 2747-2760, 2002

GEORGE, S.C., KNÖRGEN, M., THOMAS, S. Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 163, p. 1-17, 1997

HELALY F.M., DARWICH, W.M., ABD EL-GHAFFAR, M.A. Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, v. 64, p. 251-257, 1999

HILLS, D.A. *Heat transfer and vulcanisation of rubber*. Elsevier, 1971

HIMMELBLAU, D.M., EDGAR, T.F. *Optimization of chemical processes*. McGraw Hill, 1988

HOFMANN, W. *Rubber technology handbook*. Macmillan, 1988

HUMMEL, K., RODRIGUEZ, F.J.S. Evidence of ionic intermediates in rubber vulcanization detected by on-line electric current measurements in natural rubber/sulfur/tetramethylthiuram monosulfide/zinc oxide and comparison mixtures. *Polymer*, v. 41, p. 3167-3172, 2000 .

ISMAIL, M.N., IBRAHIM, M.S., ABD EL-GHAFFAR, M.A. Polyaniline as an antioxidant and antirad in SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, v. 62, p. 337-341, 1998

ISMAIL, M.N., YEHIA, A.A., KORJUM, A.A. Evaluation of some arylphosphites as antioxidants and antifatigue agents in natural rubber and styrene-butadiene rubber vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 247-253, 2001

KAANG, S., NAH, C. Fatigue crack growth of double-networked natural rubber. *Polymer*, v. 11, p. 2209-2214, 1997

KOZUB, D.J., MACGREGOR, J.F. State estimation for semi-batch polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 47, p. 1047-1062, 1992

LAUGLAUG, A.S. A framework for the strategic management of future tyre technology. *Long Range Planning*, v. 20, p. 21-41, 1987

LEBLANC, J.L., FURTADO, C.R.G., NUNES, R.C.R. Mica as additional filler in SBR-silica compounds. *European Polymer Journal*, v. 36, p. 1717-1723, 2000

LEE, J.K., HAN, C.D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer*, v. 40, p. 6277-6296, 1999

MARK, J.E., ERMAN, B., EIRICH, F.R. *Science and technology of rubber*. Second edition, Academic Press, 1994

MARTINS, A.F., NAPOLITANO, B.A., VISCONTE, L.L.Y. Mechanical and dynamic mechanical properties of chloroprene rubber compositions with carbon black. *Polímeros*, v. 12, p. 147-152, 2002

MENON, A.R.R., PILAI, C.K.S., NANDO, G.B. Vulcanization of natural rubber modified with cashew nut shell liquid and its phosphorylated derivative – a comparative study. *Polymer*, v. 38, p. 4033-4036, 1988

MIKNIS, F.P., MICHON, L.C. Some applications of nuclear magnetic resonance imaging to crumb rubber modified asphalts. *Fuel*, v. 77, p. 393-397, 1998

NIEUWENHUIZEN, P.J. Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. *Applied Catalysis*, v. 207, p. 55-68, 2001

OLIVEIRA, M.G., SOARES, B.G. The influence of vulcanizing system on curing, mechanical and ageing properties of NBR/EPDM blends. *Polímeros*, v. 12, p. 11-19, 2002

PARK, D.M., HONG, W.H., KIM, S.G., KIM, H.J. Heat generation of filled rubber vulcanizates and its relationship with vulcanizate network structures. *European Polymer Journal*, v. 36, p. 2429-2436, 2000

PERSSON, B.N.J. On the theory of rubber friction. *Surface Science*, v. 401, p. 445-454, 1998

PINCHUK, L., JURKOWSKI, B., JURKOWSKA, B., KRAVTSOV, A., GOLDADE, V. On some variations in rubber charge state during processing. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 2239-2243, 2001

PIEROZAN, N.J., MOREIRA, M.H.P. Avaliação da dispersão de enxofre em borrachas NBR e SBR. *Borracha Atual*, n. 36, p. 62-63, 2002

PISPASA, S., PITSIKALISA, M., HADJICHRISTIDISA, N., FRANCESCO, P.D. Anionic polymerization of isoprene, butadiene and styrene with 3-dimethylaminopropyllithium. *Polymer*, v. 36, p. 3005-3011, 1995

POH, B.T., NG, C.C. Effect of silane coupling agents on the Mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound. *European Polymer Journal*, v. 34, p. 975-979, 1998

RAMESAN, M.T., MATHEW, G., KURIAKOSE, B., ALEX, R. Role of dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber in compatibilisation of styrene butadiene rubber and chloroprene rubber blends. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 719-728, 2001

ROSCA, I.D., VERGNAUD, J.M. New way of using rheometers in scanning mode for the cure of rubbers. *Polymer*, v. 43, p. 195-202, 2002

SADEQUL, A.M., ISHIAKU, U.S., POH, B.T. Cure index and activation energy of ENR25 compared with SMR L in various vulcanization systems. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 711-719, 1999

SALA, G. Advances in elastomeric tooling technology. *Materials and Design*, v. 17, p. 33-42, 1996

SAXENA, N.S., PRADEEP, P., MATHEW, G., THOMAS, S., GUSTAFSSON, M., GUSTAFSSON, S.E. Thermal conductivity of styrene butadiene rubber compounds with natural rubber prophylactics waste as filler. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 1687-1693, 1999

SCHLITZER, G. *The global economic outlook and rubber industry trends*. The Confederation of Italian Industry – Research Department, Afera Congress, Naples, 2002

SHENG, E., SUTHERLAND, I., BRADLEY, R.H., FREAKLEY, P.K. Effects of a multifunctional additive on bound rubber in carbon black and silica filled natural rubbers. *European Polymer Journal*, v. 32, p. 35-41, 1996

SHIMA, S., SAKAMOTO, Y., KOTERA, H. Simulation of rubber isostatic pressing and shape optimization of rubber mold. *International Journal of Mechanical Sciences*, v. 44, p. 1603-1623, 2002

SEEMAAN, M.E., NIKIEL, L., QUARLES, C.A. Doppler broadening spectroscopy of carbon black and carbon black-filled rubbers. *Carbon*, v. 39, p. 1379-1385, 2001

SOARES, B.G., ALVES, F.F., OLIVEIRA, M.G., MOREIRA, A.C.F., GARCIA, F.G., LOPES, M.F.S. The compatibilization of SBR/EVA by mercapto-modified EVA. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 1577-1585, 2001

VERBEEK, C.J.R. Effect of formulation variables on the mechanical properties of compression moulded phlogopite/LLDPE composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 33, p. 589-593, 2002

VISCONTE, L.L.Y., MARTINS, A.F., NUNES, R.C.R. NR/SBR blends: preparation modes and properties. *Polímeros*, v. 11, p. 76-81, 2001

WANG, C., HUANG, X., YANG, J. Cationic cyclization of styrene-butadiene rubber. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 1895-1899, 2001