

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS PELO
ENSAIO DE RASGO CONFORME A NORMA ASTM D624**

BRENDA MELO FERREIRA

FEIRA DE SANTANA – BA, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS PELO
ENSAIO DE RASGO CONFORME A NORMA ASTM D624**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal do
Recôncavo da Bahia como parte dos
requisitos para a obtenção do título em
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros

BRENDA MELO FERREIRA

FEIRA DE SANTANA - BA, 2022

TERMO DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE
CONCLUSÃO DE CURSO

BRENDA MELO FERREIRA

AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS PELO
ENSAIO DE RASGO CONFORME A NORMA ASTM D624

BANCA EXAMINADORA

Keila Machado de Medeiros

Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros
Orientadora

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

Adillys Marcelo da Cunha Santos

Prof. Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos
Examinador 1

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

Juliana Ricardo de Souza.

Profa. Dra. Juliana Ricardo de Souza
Examinadora 2

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

FEIRA DE SANTANA

Julho-2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus, por ter me dado forças para chegar até aqui, obrigada Senhor por ter conduzido cada detalhe desta jornada.

Ao meu Pastor, Bispo Gilmar, pelas orações, conselhos e direcionamentos o seu apoio foi fundamental, obrigada por se fazer presente nos momentos que mais precisei.

A minha mãe Verbenia, que mesmo nos momentos mais difíceis sempre fez todo o possível para que eu pudesse me dedicar aos estudos e nas suas formas mais sutis sempre esteve presente. Ao meu pai Washington, pelo suporte e orientação, minha referência de força e resiliência. As minhas irmãs Laissa, Ana Verena e Eloá, vocês me ensinam todos os dias a enxergar a vida por outro ângulo. A minha madrastra Amanda, obrigada pela amizade e carinho em todos os momentos.

A Professora Keila, minha orientadora, pela paciência e dedicação no ensino, por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Jean, meu orientador de iniciação científica e TCC do BES, pela dedicação em ensinar, pelo acompanhamento em todos os cálculos e pela orientação no período iniciação científica, pela oportunidade em poder desenvolver pesquisa.

Aos Professores Joyce e Fábio, por serem os primeiros a acreditarem no curso e nos ajudar a trilhar essa jornada.

Aos meus colegas, que me acompanharam durante esse longo processo que foi a estadia na UFRB, sem dúvida o caminho ficou muito mais leve ao lado de vocês.

A Adriana, minha supervisora, obrigada por acreditar em mim e no meu potencial, por toda dedicação em compartilhar conhecimento na vida profissional, acadêmica e pessoal, você é uma pessoa incrível.

E a todos, que de forma direta ou indireta contribuíram para que esse trabalho acontecesse.

RESUMO

Dentre os diversos mecanismos de análise de materiais elastoméricos temos o ensaio de rasgo, do qual se pode obter informações sobre o comportamento do material quando utilizado em condições ideais ou próxima a ideal em sua aplicação. O ensaio de rasgo tem relevância em diversos segmentos e materiais, pois ele é um indicador de resistência e qualidade do material. O ensaio se aplica em borrachas vulcanizadas e termoplásticas (TPE), termoplásticos flexíveis e filmes poliméricos. Muitas vezes estes materiais falham em serviço devido à geração e propagação de um tipo especial de ruptura chamado de rasgo. A resistência ao rasgo consiste em medir a resistência que um material oferece a falha quando submetido a um alongamento contínuo. O objetivo deste trabalho é analisar o ensaio de rasgo em um composto elastomérico de uma indústria de produção de produtos de reforma de pneus. A caracterização da borracha foi realizada por meio do ensaio de rasgo que consiste em um processo de ruptura mecânica iniciada e propagada em um local de alta concentração de tensão causado por corte, defeito ou deformação localizada, levando em consideração a norma da ASTM D624. A indústria de pneus analisa este ensaio por meio de um rigoroso controle de qualidade, pois é avaliado exatamente se o material elastomérico produzido atende as especificações, pois o não atendimento pode ocorrer atraso, reprocesso e refugo, gerando desperdício e custos para o segmento. Em determinados compostos foi percebido um comportamento atípico na amostra do ensaio de rasgo tipo C; este corpo-de-prova consistiu em um entalhe de 90° e o rasgo deveria ser perpendicular ao sentido da tração imposta à amostra, segundo a norma ASTM D624. Devido ao movimento incorreto observado na propagação do rasgo em um composto que apresentou este comportamento, o mesmo foi submetido a situações como vulcanização em diferentes prensas, cortes de amostras em diferentes vazadores, bem como diferentes garras (mecânica e a pneumática). Essas diferentes situações foram analisadas no composto elastomérico, a fim de identificar se existiu alguma condição que favoreceu ou prejudicou o comportamento de resistência do rasgo. A partir dos resultados obtidos foi constatado que esses diferentes parâmetros testados nesse composto não influenciaram de maneira significativa no ensaio de rasgo; mas é importante ressaltar que a propagação da trinca sempre é realizada pelo caminho mais fácil a ser seguido, sendo assim, qualquer efeito de anisotropia ou inclinação no posicionamento do corpo-de-prova ou até mesmo o vazador pouco afiado pode influenciar no resultado de resistência final do composto elastomérico.

Palavras-chave: Compostos Elastoméricos, Ensaio de Rasgo, Indústria de Pneus.

ABSTRACT

Among the various mechanisms of analysis of elastomeric materials we have the tear test that we can obtain information about the behavior of the material when used in ideal conditions or close to ideal in its application. The tear test is relevant in several segments and materials, as it is an indicator of strength and quality of the material. The test is applied to vulcanized and thermoplastic rubbers (TPE), flexible thermoplastics and polymeric films. Often these materials fail in service due to the generation and propagation of a special type of rupture called a tear. Tear strength consists of measuring the resistance that a material offers to failure when subjected to continuous stretching. The objective of this work is to analyze the tear test in an elastomeric compound from a tire retreading product production industry. The characterization of the rubber was carried out through the tear test, which consists of a mechanical rupture process initiated and propagated in a place of high stress concentration caused by shear, defect or localized deformation, taking into account the ASTM D624 standard. The tire industry analyzes this test through a rigorous quality control, as it is evaluated exactly if the elastomeric material produced meets the specifications, as non-compliance can lead to delay, reprocessing and scrap, generating waste and costs for the segment. In certain compounds, an atypical behavior was observed in the sample of the type C tear test, this specimen consisted of a 90° notch and the tear should be perpendicular to the direction of the traction imposed on the sample, according to ASTM D624 standard. Due to the incorrect movement observed in the propagation of the tear in a compound that presented this behavior, it was subjected to situations such as vulcanization in different presses, sample cuts in different pourers, as well as different grips that were mechanical and pneumatic. These different situations were analyzed in the elastomeric compound, in order to identify if there was any condition that favored or harmed the tear resistance behavior. From the results obtained, it was found that these different parameters tested in this compound did not significantly influence the tear test, but it is important to emphasize that the crack propagation is always carried out by the easiest path to be followed, thus, any effect of anisotropy or inclination in the positioning of the specimen or even the poorly sharpened pourer can influence the final strength result of the elastomeric compound.

Keywords: Elastomeric Compounds, Tear Test, Tire Industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Elastômero: (a) borracha não vulcanizada (b) borracha vulcanizada (DICK, 2009).....	Erro! Indicador não definido.
Figura 2: Representação da elevação da vulcanização pela curva reométrica (DICK, 2009).	21
Figura 3: Curvas reométricas com aumento progressivo do módulo (a) ou (b) com reversão (DICK, 2009).....	22
Figura 4: Curva reométrica com parâmetros para caracterização de formulações (DICK, 2009).....	23
Figura 5: Rota típica de processamento usado na produção de borrachas (DICK, 2009)...	23
Figura 6: Moldagem por compressão usada na produção de borrachas (DICK, 2009).....	26
Figura 7: Moldagem por transferência de massa usada na produção de borrachas (DICK, 2009).....	27
Figura 8: (a) Projeto do molde de quatro cavidades (ASTM D 3182) e (b) Placa vulcanizada.	30
Figura 9: Diagrama esquemático que deve possuir uma amostra com ângulo reto conforme matriz da norma ASTM D624 tipo C.	29
Figura 10: (a) molde para preparar os corpos-de-prova, (b) as fases do ensaio de resistência ao rasgo com provetes tipo ângulo reto conforme a norma ASTM D624 C e (c) amostra padrão após a realização do teste de rasgo	31
Figura 11: Resistência ao rasgo (kgf) em função da espessura (cm).....	32
Figura 12: Corpos de prova de rasgo após ensaio (a) vazador 3137 e (b) vazador 0471. ...	34
Figura 13: Resistência ao rasgo em função do tipo de garra utilizada.	35
Figura 14: Resistência ao rasgo em função do tipo de vazador.....	36
Figura 15: Resistência ao rasgo em função da prensa utilizada.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nome químico dos elastômeros e conforme Norma ASTM D1418.	14
Tabela 2: Propriedades dos elastômeros.....	19
Tabela 3: Principais características e aplicações de alguns elastômeros comerciais.	28
Tabela 4: Dimensões necessárias da amostra conforme matriz da norma ASTM D624 tipo C.	29
Tabela 5: Resultados obtidos da placa vulcanizada na prensa 2 com o vazador 3137 e garras pneumáticas.	33
Tabela 6: Resultados obtidos da placa vulcanizada na prensa 2 com o vazador 0471 e garras mecânicas.....	34
Tabela 7: Comparativo de valores de resistência a rasgo entre garra mecânica e garra pneumática.....	35
Tabela 8: Comparativo de valores de resistência a rasgo entre os vazadores VZ0471 e VZ3137.....	36
Tabela 9: Comparativo de valores de resistência a rasgo entre prensa 1 e prensa 2.	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral.....	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1 História da Borracha.....	13
2.2 Borracha.....	14
2.2.1 Borracha Natural (NR).....	14
2.2.2 Borracha Sintética.....	15
2.3 Formulação de Elastômeros.....	16
2.4 Vulcanização.....	19
2.5 Etapas da Vulcanização.....	21
2.6 Processamento de Elastômeros.....	23
2.7 Aplicações dos Elastômeros.....	27
2.8 Ensaio de rasgo.....	28
3 METODOLOGIA.....	30
3.1 Ensaio de Rasgo.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5 CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

A borracha natural (NR) é encontrada no látex da seringueira como uma emulsão de polímero em água, podendo ser extraída em outras árvores, mas com estrutura molecular diferente do látex da seringueira (COLITEX, 2022). A borracha é um polímero não reticulado, mas que pode ser reticulável através da vulcanização e que são “*rubber-elastic*” à temperatura ambiente dentro de certos limites em gamas adjacentes de temperatura.

Quando submetidas a temperaturas elevadas e/ou sob a influência de forças de formação, a borracha, mostra de modo crescente, um fluxo viscoso que a torna capaz, sob condições adequadas, de sofrer processos de modelação (GUO et al., 2019). Um exemplo de NR é o poli(cis-1,4-isopreno) que apresenta propriedades únicas devido a sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos, lipídios e minerais presentes no látex (MON et al., 2019).

A borracha é o material de partida para a manufatura de elastômeros. Os elastômeros são materiais reticuláveis a temperaturas inferiores à sua temperatura de decomposição. São duros e vítreos às baixas temperaturas e não são sujeitos a fluxo viscoso a altas temperaturas. Em vez disso, especialmente à temperatura ambiente, eles comportam-se de maneira “*rubber-elastic*” (PERARA, EGODAGE e WALPALAGE, 2020). A vulcanização é um processo de reticulação pela qual a estrutura química da borracha é alterada (CIULLO e HABER, 1999).

Os materiais à base de borracha são muito procurados pelas suas propriedades notáveis e não compartilhadas em outros materiais. As maiores propriedades mecânicas do NR são a principal razão para seu uso na fabricação de muitos produtos de borracha (LE, 2018). Também está bem conhecido que as propriedades mecânicas da NR podem ser aumentadas pela adição de cargas e uso deles com diferentes técnicas de processamento. Essas propriedades incluem tração resistência, alongamento na ruptura, resistência ao rasgo, módulo em 300% e dureza.

A propriedade mais importante dos elastômeros é a habilidade de sofrer grandes deformações elásticas e retornar à sua forma original de maneira reversível, apresentando as seguintes características estruturais: tem que ser amorfos quando não estão estirados (sem tensão) na temperatura ambiente; estar acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) para serem elásticas (estado borrachoso); possuem forças de ligação fraca entre as

moléculas; devem ser formados por longas cadeias de moléculas possuindo liberdade de rotação das ligações e as moléculas devem ter ligações próximas ou cruzadas em determinados pontos do comprimento da cadeia (MARK e ERMAN, 2005). Além disso, os elastômeros termoplásticos tem a vantagem de serem processados pelas técnicas termoplásticas tradicionais e convencionais, incluindo o fato de eles serem recicláveis.

As borrachas desempenham papel importante na sociedade e estão presentes nos diversos seguimentos, sejam utensílios domésticos, hospitalares, nos mais modernos produtos de tecnologia e na indústria automobilística (SIVASELVI e GOPAL, 2020). A indústria de pneus tem se dividido em diversos segmentos, dentre eles temos: pneus comerciais leves, pneus de passeio, pneus de carga e pneus de moto, além do setor de reforma da Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP). Dentre os canais de venda têm-se reposição, montadoras e exportação para a comercialização do produto.

O desempenho do produto está diretamente associado às características do tipo de elastômero utilizado e sendo determinado a partir da aplicação desejada. É de suma importância que seja atendido os requisitos de qualidade de um produto, a fim de que garanta a satisfação e segurança do cliente quando for fazer uso do produto. A garantia da qualidade destes produtos é obtida a partir de ensaios destrutivos e não destrutivos; eles conseguem prever se o material irá atender a especificação requerida pelo cliente (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2016).

O ensaio de rasgo consiste em uma análise de desempenho do produto acabado; o seu resultado apresenta para a empresa a qualidade do seu produto e tempo de utilização até a falha. Nesse contexto, a pesquisa visa responder quais variáveis podem levar a um falso resultado de rasgo em um composto de borracha utilizado para fabricação de pneumáticos. Levando em consideração a importância do ensaio de rasgo para o desempenho de compostos elastoméricos, o interesse em realizar esse estudo surgiu mediante a observação de diferentes resultados obtidos por meio deste ensaio de uma mesma produção e em diferentes corpos de prova, que apresentavam valores distintos devido à forma em que o rasgo se apresentava e que não refletiam o real valor do ensaio.

Os problemas relacionados a um valor atípico do ensaio de rasgo vão desde uma análise incorreta de um composto até o desempenho final em sua aplicação. Dessa forma, é possível notar que esta análise pode trazer uma maior confiabilidade e impactar direta ou indiretamente no desempenho final do composto elastomérico que produz os pneus.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é analisar o ensaio de rasgo em um composto elastomérico de uma indústria de reforma de pneus.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral deste trabalho foi possível estipular alguns objetivos específicos citados abaixo:

- Analisar um composto elastomérico e seus ensaios de rasgo;
- Analisar o método de preparação do corpo-de-prova para realização do ensaio;
- Descrever problemas causados por resultados inadequados do ensaio de rasgo;
- Propor medidas mitigadoras que reduzam o impacto de um resultado atípico.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 História da Borracha

Foi encontrado na seiva de uma árvore chamada *Hevea braziliensis* encontrada crescendo originalmente nas selvas do Brasil o poliisopreno, e também encontrada no látex leitoso da humilde serralha (*Asclepias spp.*) e do dente-de-leão (*Taraxacum spp.*) (CIESIELSKI, 1999). Quando modificado química mente por vulcanização o poliisopreno tem a notável capacidade de retornar substancialmente à sua forma original após ser consideravelmente esticado. Qualquer material que cumpra este requisito, tem o direito de ser chamado de borracha, a ASTM D 1566 dá uma definição mais detalhada de borracha. O poliisopreno extraído da *Hevea braziliensis* é chamado de borracha natural (NR). Essa propriedade elástica acabou levando a uma indústria multibilionária e afetou a vida da grande maioria das pessoas neste planeta. Segundo Ciesielski (1999) os primeiros 'tecnólogos da borracha' foram encontrados entre os astecas e maias da América do Sul, que usavam borracha para solas de sapatos, tecidos revestidos e bolas de jogo, bem mais de 2.000 anos atrás.

Os produtos de borracha, até o século 19, tinham uma grande falha, eram pegajosos em dias quentes e muito rígidos quando frios. Este problema foi resolvido por uma grande descoberta atribuída a Charles Goodyear de Woburn, Massachusetts, EUA em 1839 (CIESIELSKI, 1999). Em sua busca para modificar a borracha para torná-la mais útil, por acaso ele aqueceu a combinação de borracha bruta-enxofre-chumbo e descobriu que o material carbonizado como couro, e a borracha vulcanizada, como a conhecemos, nasceu. A composição resultante era um material muito mais forte e não era mais pegajoso em temperaturas mais altas. Segundo Colitex (2022), essa descoberta ampliou significativamente o número de usos da borracha, uma vez que alcançou muito mais do que apenas fabricar um material não pegajoso. De fato, a grande maioria dos produtos de borracha hoje deve sua existência à vulcanização, apenas os elastômeros termoplásticos, não precisam de cura. Com o passar do tempo, a quantidade de borracha consumida aumentou continuamente.

3.2 Borracha

Com a crescente demanda ao longo das décadas se desenvolveram diversos tipos de borrachas, sejam elas naturais ou sintéticas e são denominadas de acordo com sua fabricação conforme a Norma ASTM 1418 e é possível ver o nome químico e as nomenclaturas de algumas na Tabela 1. Dentre as matérias primas principais para a formulação de um elastômero estão às borrachas, a sua qualidade e propriedades são fundamentais para a determinação da aplicação do produto final.

Tabela 1: Nome químico dos elastômeros e conforme Norma ASTM D1418.

Nome Químico	Designação ASTM D 1418
Borracha Natural	NR
Poli (estirenobutadieno)	SBR
Poli (etilenopropilenodieno)	EPDM
Polibutadieno	BR
Borracha de Poli (acrilonitrilabutadieno)"Borracha Nitrílica"	NBR
Policloropreno	CR
Poli (isobutilenoisopreno)"Borracha Butílica"	IIR
Borracha de Silicone	MQ, VMQ, PVMQ
Borrachas fluoradas	FKM
Epicloridrina	CO, ECO
Poliuretanos	AU, EU
Polietileno clorado	CM
Copolímero de acrilato de etila ou outro e etileno	AEM
Copolímero de etileno e vinil acetato	
Copolímero de acrilato de etila ou outro e pequena quantidade de um monômero que facilita a vulcanização	ACM
Polietileno clorossulfonado	CSM
Polissulfetos	T
Poliisopreno	IR

3.2.1 Borracha Natural (NR)

A borracha natural é um elastômero insaturado que apresenta elevado peso molecular com larga distribuição, alta viscosidade e que cristaliza a temperaturas inferiores a 15°C (ROCHA, 2003). Para a extração da borracha natural (NR) são feitos cortes inclinados na casca do tronco para a sangria do látex e posteriormente coagulado com ácido para posterior. Devido a suas boas propriedades em resistência ao desgaste e ao rasgamento há uma elevada demanda em sua aplicação para flancos e bandas de rodagem para pneus, além de possuir geração de calor interna reduzida, no entanto possui elevada permeabilidade de gases, baixa resistência ao envelhecimento e deterioração por ozônio (CARDOSO, 2010).

3.2.2 Borracha Sintética

Com a eclosão da Segunda Guerra Mundial, tanto os EUA quanto a Europa ficaram extremamente vulneráveis à escassez de oferta de borracha natural, o que poderia ter um efeito catastrófico no esforço de guerra (CIESIELSKI, 1999). Enquanto a borracha natural tem origem orgânica, a sintética é originada da mistura de compostos químicos e derivados do petróleo, dentre os motivos que levou ao seu desenvolvimento tem-se o período entre o plantio de uma seringueira e o seu ponto de produção de látex pode levar até 7 anos.

Segundo Ciesielski (1999) nessa época, os químicos procuravam ativamente materiais de borracha que pudessem ser fabricados artificialmente. Os russos, em 1910, prepararam essa borracha, conhecida quimicamente como polibutadieno. Na década de 1930, os alemães iniciaram a produção comercial de uma borracha sintética chamada Buna-S (copolímero de estireno butadieno).

3.2.2.1 Borracha de Estireno Butadieno (SBR)

A formação do é constituído por unidades de Estireno e Butadieno, obtido através da polimerização em emulsão (E-SBR) ou através da polimerização em solução (S-SBR), segundo Cardoso (2010) dentre as borrachas sintéticas esta é a mais utilizada na indústria de pneus por apresentarem ótima resistência ao desgaste, mas pouca resistência ao rasgamento quando comparado a NR. Existem diversos tipos de SBR, os quais diferenciam-se de acordo com o processo de polimerização, antioxidantes utilizados, adição ou não de óleos de processo dentre outras características.

3.2.2.2 Borracha de Poli Butadieno (BR)

O BR é obtido através da polimerização em solução do butadieno, utilizando-se diversos tipos de catalisadores. É um composto com excelente resistência ao desgaste e permanece estável com mudanças de temperatura, no entanto possui as mesmas limitações da borracha natural. Rocha (2003) aborda sua microestrutura, propriedades e aplicações, mostra a dificuldade de processar compostos de BR em misturadores abertos (cilindros) e seu alto custo de produção, é utilizado em conjunto com o SBR em proporções de 15 a 50%, e por estes não apresentarem propriedades mecânicas muito boas, o BR normalmente é utilizado em misturas com SBR e/ou NR em proporção de até 40 phr.

3.3 Formulação de Elastômeros

Existem uma larga variedade de elastômeros devido ao fato que eles podem ser misturados com um grande número de aditivos. Em princípio a natureza do elastômero (micro e macroestrutura determinada durante a síntese) determina as propriedades básicas do produto manufaturado, entretanto, essas propriedades podem ser significativamente alteradas pelo tipo e quantidade de aditivos usados. Os elastômeros não apresentam interesse prático se não forem aditivados adequadamente. Portanto para estabelecer corretamente uma formulação, deverão ser conhecidos os aditivos e suas funções, bem como a eficácia de cada aditivo da composição, a disponibilidade no mercado e o custo.

Os principais aditivos que compõem um elastômero podem ser classificados como peptizantes, agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores e retardadores, antidegradantes (agentes de proteção), plastificantes físicos (extensores e auxiliares de processo), cargas e outros (pigmentos, retardantes de chama, agentes de expansão, odorantes, entre outros) (RABELLO, 200). Nas formulações de elastômeros a quantidade de cada componente é expressa em phr (partes por 100) de resina de borracha.

- *Peptizantes* – Têm a função de diminuir a viscosidade por meio de redução da massa molecular durante a mastigação (cisalhamento) para facilitar a absorção (dispersão a distribuição) dos demais aditivos e melhorar o processo (extrusão, calagem, injeção, etc). Sua ação deve ser rápida terminando na fase inicial da mistura, sob pena de interferir negativamente nas propriedades físico/químicas finais do composto. Os peptizantes atuam como promotores de oxidação como receptores de radicais, no qual essencialmente removem os radicais livres formados durante o estágio inicial da mistura. Eles previnem recombinação de cadeias poliméricas reduzindo a massa molar e conseqüentemente a viscosidade do meio. A grande vantagem dos peptizantes é acelerar o processo oxidativo no início da mistura em temperaturas baixas.

- *Agentes de vulcanização* – São substâncias que promovem a formação de ligações cruzadas (reticulação) entre as moléculas dos elastômeros. O enxofre é o agente mais comum empregado na vulcanização dos elastômeros, sendo usado na forma solúvel e insolúvel.

- *Aceleradores* – substâncias que em combinação com os agentes de vulcanização, reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de vulcanização e melhorando as propriedades físicas. Controlam o tempo/temperatura.

- *Ativadores* – São auxiliares de vulcanização, geralmente consistindo de um óxido metálico (normalmente o óxido de zinco) e um ácido graxo (ácido esteárico) eles ativam o sistema de aceleração, aumentando sua eficácia.

- *Antidegradantes ou agentes de proteção* – Os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento com a ocorrência de ruptura nas cadeias poliméricas a outras alterações químicas, principalmente nos pontos de instauração. A reatividade dos grupos insaturados presentes nas moléculas da maioria dos elastômeros possibilita a vulcanização com o enxofre, porém faz com que sejam sensíveis ao ataque com o oxigênio, ozônio, íons metálicos, radiação, temperaturas e outras substâncias reativas.

O processo de envelhecimento altera as propriedades do elastômero onde se observa a elevação da dureza e redução no alongamento e rasgamento. Para reduzir esses efeitos degradativos são utilizados aditivos como antioxidante e antiozonantes. Os aditivos podem ser classificados como protetores físicos e químicos.

Os protetores físicos são aqueles que tem a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira que protege o polímero da ação do oxigênio e do ozônio, neste grupo estão as ceras microcristalinas, muitas efetivas na durabilidade dos artigos de borracha estáticos. Os protetores químicos são os agentes que regem com os agressores (O_2 , O_3 , etc) impedindo a ação destes sobre o polímero.

É recomendável usar em todas as composições elastoméricas, o antioxidante com a finalidade principal de atuar na melhoria da resistência ao envelhecimento. Desta classe de materiais estão incluídos: fenóis, fosfitos e aminas aromáticas. Em geral, as aminas tendem a manchar os produtos e são usadas quando a cor não é importante. Os fenóis não são manchantes. Os fosfitos são os mais utilizados como antioxidantes para borracha de butadieno estireno (SBR).

Os critérios de seleção que governam o uso de protetores podem ser classificados como: descoloração e tingimento, volatilidade, solubilidade, estabilidade química, concentração, toxidez e custo.

- *Plastificantes físicos* – Extensores e auxiliares de processos são utilizados com a finalidade de controlar a dureza e outras características, além de facilitar a incorporação de aditivos (principalmente cargas) e o processamento em geral. Os mais usados são:

- a) óleos derivados do petróleo (parafínicos, naftênicos e aromáticos);
- b) ésteres (sebecatos aleatos, eftalatos);
- c) plastificantes poliméricos (resinas de cumarona indiano, resina fenólica, elastômeros

líquidos, etc).

Os fatores envolvidos na seleção de extensores e auxiliares de processamento são os seguintes:

- a) Compatibilidade polímero/plastificante;
- b) Volatilidade do plastificante durante o processamento;
- c) Não interferência do sistema de cura do composto;
- d) Resistência à extração por solventes, óleos, graxas (artigos vulcanizados);
- e) Baixa volatilidade em altas temperaturas (artigo vulcanizados);
- f) Resistência à descoloração e tendência ao manchamento;
- g) Segurança de manuseio e toxicidade no artefato final;
- h) Custo.

O plastificante livre de manchamento é do tipo parafínico e alguns ésteres. Os óleos naftênicos são moderadamente manchantes, sendo os aromáticos os mais manchantes. O custo da composição é reduzido com a utilização destes materiais. Eles podem ser incorporados durante a fabricação, por exemplo, SBR, ou podem ser adicionados durante a composição junto com a carga, para oferecer homogeneidade melhor à mistura. A faixa de 5 a 10 phr desses óleos caracteriza-o como plastificante.

- *Cargas* – são materiais sólidos, não solúveis de natureza orgânica ou inorgânica, que adicionados aos polímeros (neste caso elastômeros) em quantidades suficientes para as seguintes finalidades: ajustes das propriedades mecânicas, redução de custos, e pegajosidade superficial, alterar o processamento, aumentar a dureza, a resistência elétrica e abrasão, redução do inchamento em solventes e óleos e no retardamento de chamas.

Diversas pesquisas são realizadas a fim de melhorar a qualidade da borracha utilizada, tanto no processo produtivo ou na formulação; uma das borrachas utilizadas na indústria é a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) por ser mais durável do que a borracha natural, mas a baixas temperaturas sua resistência à tração e ao rasgo tem um resultado menor, e para melhorar este comportamento Sivaselvi e Gopal (2020) utilizaram dentre os seus mecanismos de reforço do material incorporação de negro de fumo sozinho e em conjunto com a sílica a fim de potencializar as propriedades do material.

De acordo com a necessidade de desempenho da peça fabricada e propriedades necessárias, pode ser desenvolvida a formulação do composto e escolher a borracha mais adequada, onde é possível ver as propriedades associadas a cada tipo de borracha, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades dos elastômeros.

Designação	NR	SBR	BR	IIR	EPDM
Densidade específica (g.cm⁻³)	0,93	0,94	0,91	0,92	0,86
Resistência à Abrasão	Boa/ Excelente	Excelente	Superior	Boa	Boa
Resistência ao Rasgamento	Excelente	Boa	Boa	Boa	Boa
Envelhecimento térmico a100 °C	Fraco	Fraco	Fraco	Boa	Excelente
Faixa de temperatura de trabalho/máx (°C)	90	110	90	150	150
Impermeabilidade a Gases	Boa	Boa	Boa	Superior	Boa
Temperatura de Transição vítrea (°C)	70	50	110	70	60
Resistência à intempérie	Fraco	Fraco	Fraco	Excelente	Excelente
Resistência ao ozônio	Fraco	Fraco	Fraco	Boa	Excelente
Resistência a ácidos diluídos	Boa	Boa	Boa	Excelente	Superior
Resistência a álcalis diluídos	Boa	Boa	Boa	Excelente	Superior
Resistência a hidrocarbonetos alifáticos	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim
Resistência a hidrocarbonetos aromáticos	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim

Fonte: HOFMANN, 1994.

3.4 Vulcanização

Devido as propriedades intrínsecas da borracha em seu estado natural, em sua utilização ela apresentava dois principais: os usuários encontravam dificuldades em trabalhos com a borracha sólida e os artefatos por serem moles e pegajosos quando submetidos ao calor. Em tempos frios tornavam-se progressivamente duros e rígidos até ficarem completamente inflexíveis. A vulcanização é um processo de conversão de moléculas de elastômeros em uma rede por meio de uma reação química que leva a formação de ligações cruzadas (reticulação) em vários pontos ao longo da cadeia (PAOLI, 2008).

Antes da cura as moléculas do elastômero não estão amarradas umas às outras; elas se movem mais ou menos livremente, especialmente em temperaturas elevadas (movimento macio-browniano). Os elastômeros sob tensão apresentam deformação plástica e irreversibilidade de fluxo (CANEVAROLO JR., 2006). Quando acontece a formação de ligações cruzadas, a borracha muda de termoplástico para estado elástico e, quanto mais ligações cruzadas forem formadas, o vulcanizado torna-se menos rígido (Figura 1).

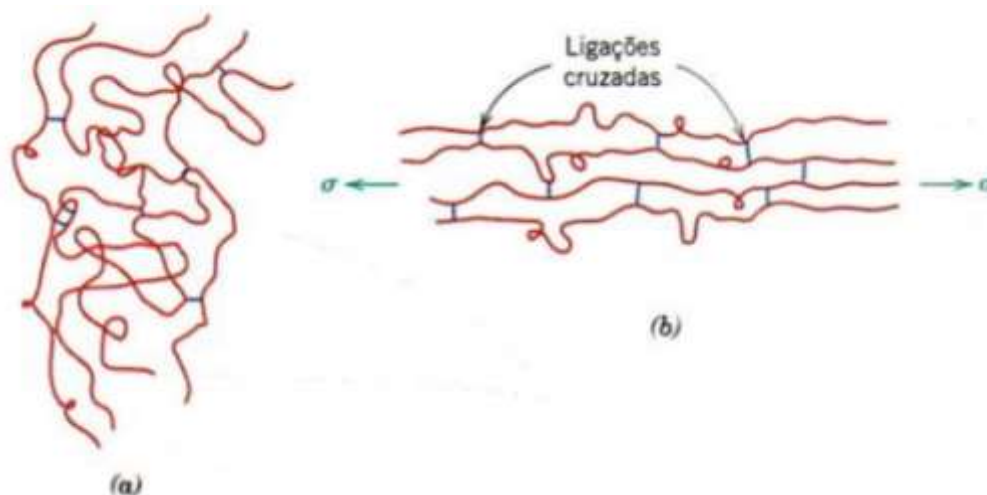


Figura 1: Elastômero: (a) borracha não vulcanizada (b) borracha vulcanizada.

Fonte: <http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/viewFile/6083/5788>

Os agentes de vulcanização são necessários para a formação destas ligações. Os agentes em geral são o enxofre, peróxidos e compostos disfuncionais e; se necessários aceleradores, ativadores, retardantes e etc, usados para produzir as características de vulcanização desejadas e as propriedades do vulcanizado pretendido (RABELLO, 2000). Com o uso de aceleradores orgânicos é necessário o uso de ativadores orgânicos e/ou inorgânicos para que os aceleradores atinjam o seu potencial. Os ativadores mais importantes são o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de magnésio (MgO), este utilizado em borrachas sintéticas de policloropreno (CR). Para além destes ativadores usam-se também, o ácido esteárico, ou sais de ácidos gordos como o estearato de zinco. Quando incorporados acima da sua solubilidade, o ácido esteárico tende a migrar para a superfície e afetar a auto adesividade da borracha. Por esta razão utiliza-se com frequência sais de zinco de ácidos gordos (OTAIKHIAN, et al., 2019).

Os aceleradores usados com o agente de reticulação permitem obter a velocidade de vulcanização desejada. Se usados em dosagens acima da sua solubilidade na borracha, poderá ocorrer a sua migração. Esta situação pode ser evitada usando pequenas quantidades de vários aceleradores, de forma a que os resíduos sejam solúveis. Segundo Rabello (2000) o desempenho do produto final está intimamente relacionado a boa incorporação dos aditivos, pois o grau de dispersão e homogeneidade é um dos mais importantes aspectos na tecnologia de polímeros.

3.5 Etapas da Vulcanização

A evolução da vulcanização pode ser analisada através da curva reométrica, conforme Norma ASTM D 2084-16 e ASTM 5289-12, Figura 2, obtida com um reômetro de disco oscilante, a qual pode ser dividida nas seguintes fases:

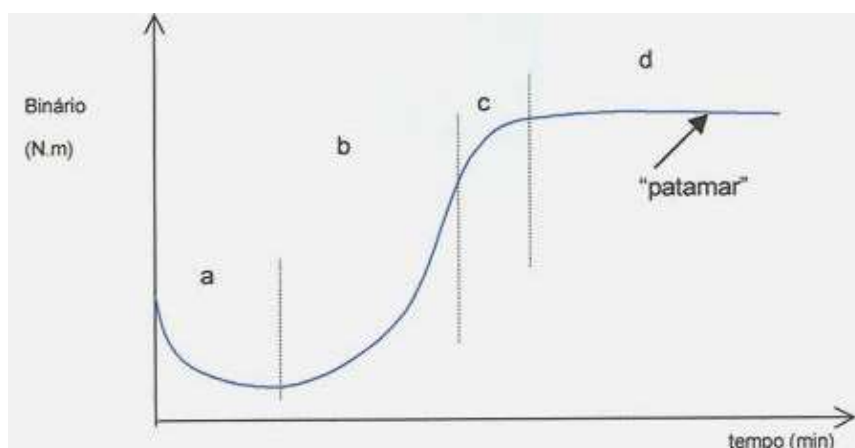


Figura 2: Representação da elevação da vulcanização pela curva reométrica (DICK, 2009).

a - tempo durante o qual não ocorre vulcanização: Neste período a borracha comporta-se termoplasticamente e reduz a sua viscosidade devido ao efeito combinado do aquecimento e cisão macromolecular. Dependendo da escolha do sistema de vulcanização, o início da vulcanização pode ser rápido ou retardado. Nos processos de moldagem, é preciso manter o fluxo do composto até que sejam preenchidas todas as cavidades do molde e se permita que o ar se escape. Um início de vulcanização muito rápido; não é aconselhável na maior parte dos casos, visto que vai interferir com a segurança do processamento podendo, em última instância, originar ocasionalmente o começo da vulcanização antes do total preenchimento das cavidades do molde.

b - fase da subcura: desenvolve-se o processo de reticulação, e na maioria das propriedades da borracha não está ainda completamente desenvolvida.

c - estágio de cura ótima: atinge-se o grau máximo de reticulação. Como nem todas as propriedades dos vulcanizados atingem o seu valor ótimo a este nível de cura, é necessário encontrar um compromisso entre o estágio de cura ou uma ligeira sobrecura.

d - fase de sobrecura: obtém-se prolongando o aquecimento (vulcanização) das borrachas para além do tempo de cura ótimo. Para a maioria das borrachas sintéticas, ou não se observa uma variação no torque (ou binário), obtendo-se o que se designa por patamar

(Figura 2) ou se observa um aumento ligeiro e progressivo com o tempo, como se observa na Figura 3 (a) e um declínio da curva na Figura 3 (b).

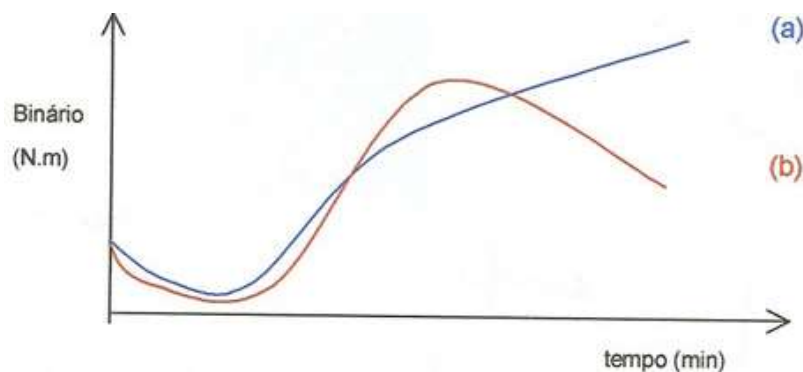


Figura 3: Curvas reométricas com aumento progressivo do módulo (a) ou (b) com reversão (DICK, 2009).

Com a borracha natural observa-se que, para além do tempo de cura óptimo, ocorre um decréscimo do torque (Figura 3b). A este comportamento, acompanhado em geral de uma diminuição das propriedades mecânicas devido à redução do número de reticulações, dá-se o nome de reversão. A partir da curva reométrica tipo apresentada na Figura 4, determinam-se valores úteis na caracterização de formulações, Norma ASTM D 2084-16 e ASTM 5289-12, e importantes para as diferentes fases do processo produtivo. Na Figura 4 podemos observar os seguintes parâmetros:

- M_i - torque inicial;
- M_L - torque mínimo;
- M_H - torque máximo;
- ts_2 - tempo de segurança, tempo correspondente a um torque de $(M_L + 2 \text{ unidades})$; também se usa ts_5 , para designar o tempo referente a um torque de $(M_L + 5 \text{ unidades})$;
- t'_x - tempo óptimo de vulcanização, tempo para se atingir $x\%$ de aumento de torque, ou seja, tempo correspondente a um toque igual à Equação 1:

$$M_L + \frac{x (M_H - M_L)}{100} \quad (1)$$

O tempo ótimo de vulcanização de uma peça depende, obviamente da espessura, especialmente quando superior a 6 mm.

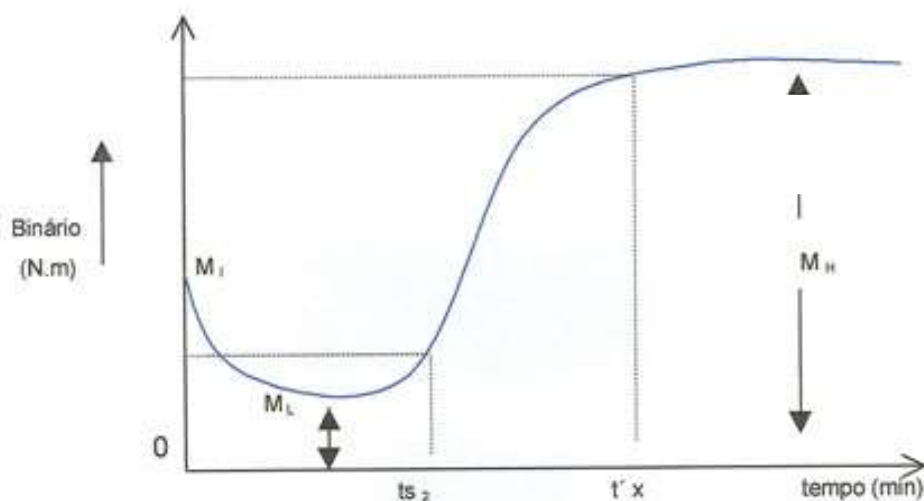


Figura 4: Curva reométrica com parâmetros para caracterização de formulações (CIULLO; HEWITT, 2008).

3.6 Processamento de Elastômeros

Uma rota típica de processamento (Figura 5) usado na produção de borrachas pode ser visualizada a seguir.

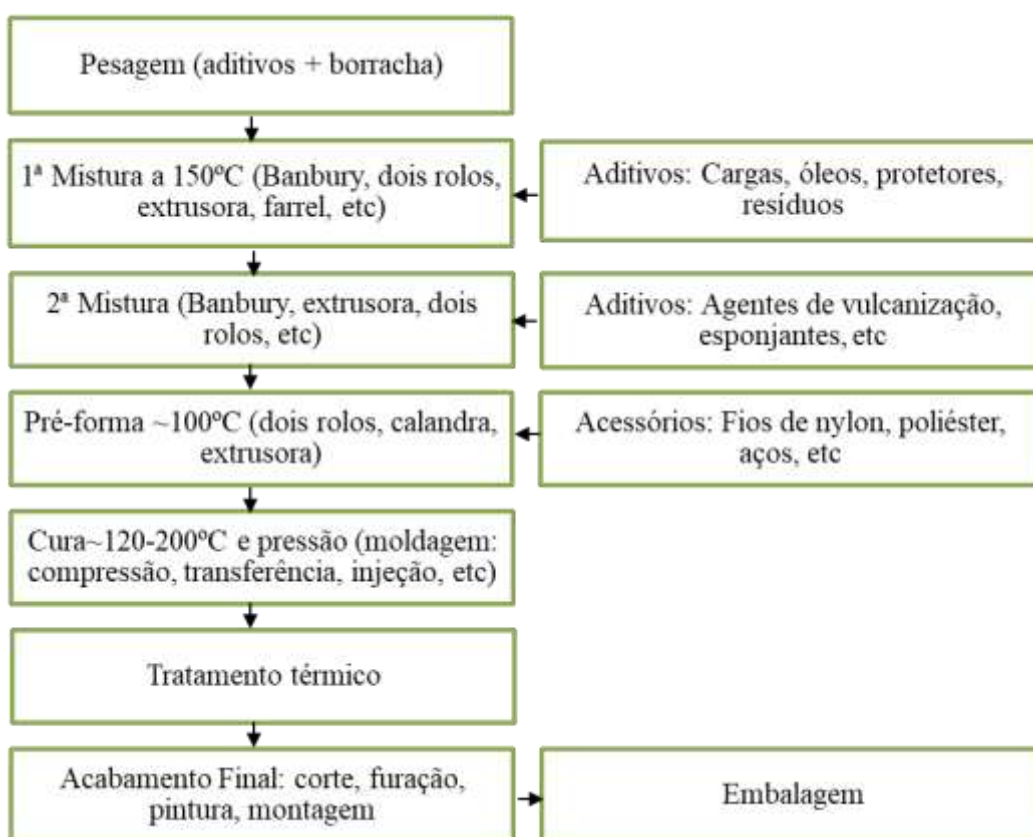


Figura 5: Rota típica de processamento usado na produção de borrachas (DICK, 2009).

- Métodos de mistura

Processamento intermitentes - O objetivo do processo de mistura é produzir a incorporação completa e a dispersão homogênea de todos os componentes da formulação para formar as propriedades mecânicas uniformes no composto. O produto final desta etapa é a matéria prima para as etapas seguintes do processo como calandragem e extrusão, por exemplo.

A fim de evitar a pré-vulcanização ou cura, ou seja, uma reticulação prematura do elastômero, as misturas são realizadas em duas ou mais fases dependendo das características desejadas para determinados compostos. Na primeira fase exige elevadas condições de cisalhamento e, conseqüentemente, elevadas temperaturas para que ocorra a quebra das cadeias poliméricas promovendo uma boa incorporação e dispersão dos ingredientes. Na fase final da etapa de mistura, trabalha-se com temperaturas mais baixas do que na primeira fase. Os dois tipos de equipamentos essenciais de mistura são o misturador cilíndrico (moinho de rolos) e o misturador interno (Banbury).

- Misturador cilíndrico – com esse misturador o operador executa parte da operação de mistura, enquanto que com o misturador interno, apenas a carga e descarga. Os rolos do moinho são girados em velocidade constantes (15-20 rpm), com o rolo traseiro um pouco mais rápido. O intervalo entre os rolos é ajustável, podendo ser aquecidos ou resfriados com um líquido que circula no seu interior. Toda a operação de mistura é realizada através de repetidas cargas e descargas da borracha. Os aditivos são carregados enquanto a borracha é aglomerada num rolo.



Fonte: [https://ibcborrachas.com.br/pt/como-borrachas-sinteticas-sao-fabricadas/#:~:text=Normalmente% 20 esse% 20processo% 20ocorre% 20a,dureza% 2C% 20resist% C3% Ancia% 20mec% C3% A2nica% 20e% 20elasti cidade.](https://ibcborrachas.com.br/pt/como-borrachas-sinteticas-sao-fabricadas/#:~:text=Normalmente%20esse%20processo%20ocorre%20a,dureza%2C%20resist%C3%A2ncia%20mec%C3%A2nica%20e%20elasticidade.)

- Bunbury ou misturador interno – Neste equipamento ocorre a etapa de mistura promovendo a incorporação dos ingredientes ao elastômero de acordo com as condições de processo (temperatura, tempo e pressão) estabelecidas para cada composto. O Bunbury consiste essencialmente de uma câmara de mistura fechada com dois motores, que giram em sentido contrário e com velocidades diferentes. Os Bunburys apresentam variáveis de processo importantes: pressão, T (°C), grau de enchimento, velocidade dos rotores.

A mistura e o cisalhamento ocorrem tanto entre os motores como entre a câmara e os rotores. A composição é mantida na câmara por um pistão pneumático, e a descarga é feita pela parte inferior da máquina. Por ser um misturador fechado, a geração de calor durante a mistura é elevada. Devido a isto, o Banbury dispõe de sistema de circulação de água na faixa de 15 a 30 °C para resfriamento dos seus motores, câmara e porta descarga. Geralmente utiliza-se uma porta de descarga do composto misturado, o qual é sempre deixado cair num moinho de cilindros ou em uma grande extrusora de rosca única ou rosca dupla. Para um parcial resfriamento e conversão na forma desejada para um processamento posterior. Os rotores podem ser separados, tangenciais ou entrelaçados e com diferentes sentidos de rotação.

Processos contínuos

- Extrusora – É um processo contínuo que consiste em transportar, fundir e forçar sob pressão o polímero no estado fundido através de uma matriz para produzir uma seção ou perfil com forma e comprimento desejado. Podem ser utilizados elementos de mistura na rosca que irão auxiliar na eficiência da mistura distributiva através da reorientação do fluxo cisalhante.

- Misturador contínuo Farrel – É o equipamento não intermitente de contrarotação. A sua característica distintiva é que a folga entre a rosca e o barril (cilindro) é muito menor do que em uma extrusora dupla rosca, o que leva a um aumento do cisalhamento entre as extremidades da rosca e o cilindro do equipamento.

- Métodos de Moldagem

- Moldagem por compressão – Um dos métodos mais utilizados na indústria da borracha.

Consiste basicamente em colocar a “lingueta” pré-cortada ou em forma ou o item composto num molde de duas peças e fechar aplicando uma determinada pressão. A pressão aplicada pela prensa obriga o material a ajustar-se a forma do molde, e o ligeiro excesso do escoamento flui para fora do molde para aberturas especiais, conforme ilustrado na Figura 6.

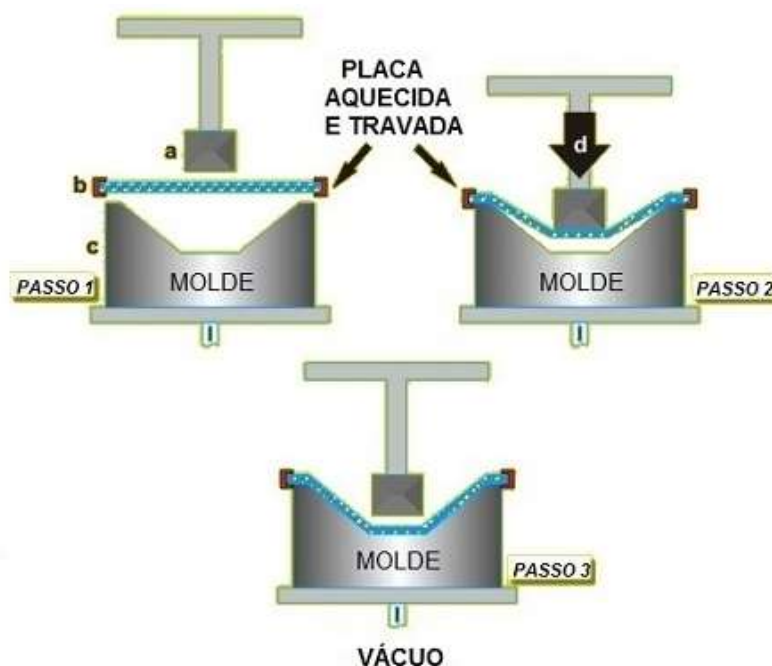


Figura 6: Moldagem por compressão usada na produção de borrachas (DICK, 2009).

- Moldagem por transferência de massa – Esta técnica emprega um molde integral ou com ângulos auxiliares. O primeiro molde é constituído de três pratos sendo o prato superior, o êmbolo, o segundo a cavidade de carga, e o inferior a cavidade do molde, todos conectados pelo canal de alimentação. O molde com êmbolo auxiliar possui um pistão hidráulico auxiliar completamente independente do sistema de fechamento do molde, e possui dois pratos sendo o inferior, a cavidade do molde.

Esse método por transferência de massa (Figura 7) tem como vantagens em relação à moldagem por compressão, ter ciclos de moldagem mais rápidos, devido ao carregamento e aquecimento rápido menor custo de manutenção, acabamento ferramental, além do material já entrar fundido dentro da cavidade do molde. Suas principais desvantagens são: perda de material, produção de peças com orientação molecular e ineficiência em produção de peças truncadas.

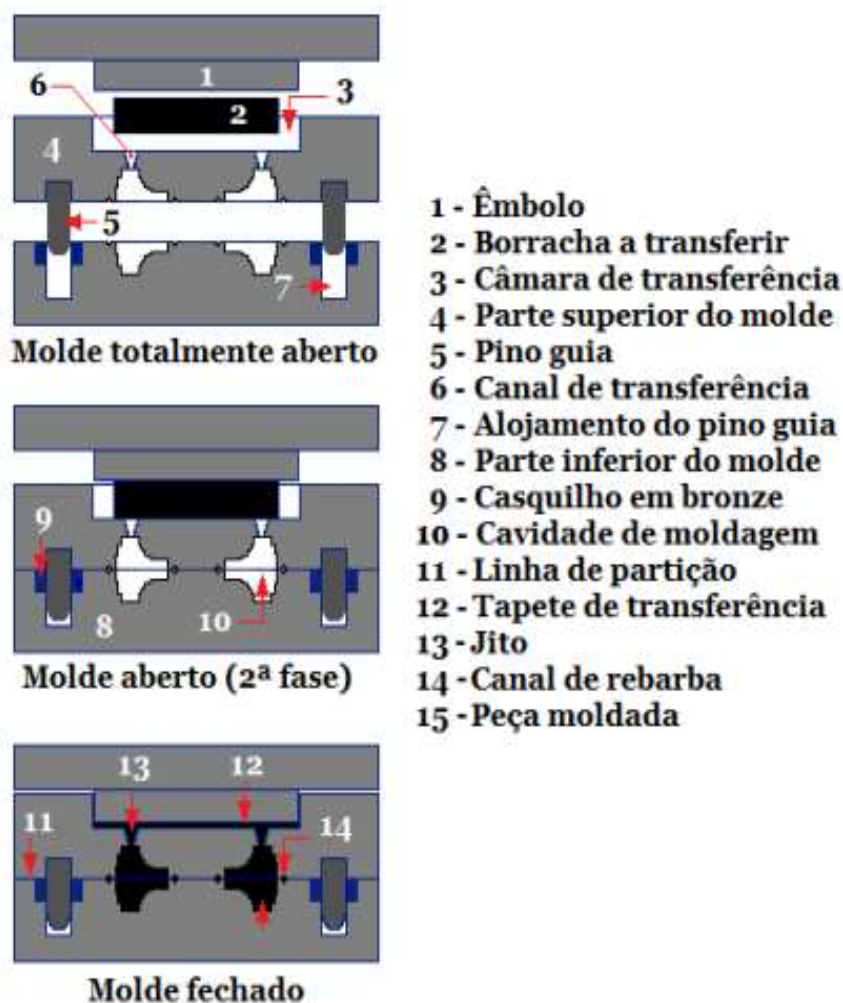


Figura 7: Moldagem por transferência de massa usada na produção de borrachas (DICK, 2009).

- Moldagem por injeção – É normalmente utilizado para a produção de plástico de modo que os compostos de borracha podem ser moldados e vulcanizados por este método. Mediante um cuidadoso controle de temperatura no material de alimentação, os artigos podem ser vulcanizados em pouco tempo. Este método pode ser completamente controlado por ciclos de alimentação programados, injeção e ciclos de desmoldagem que resultem em baixas taxas de rejeição (desperdício) e menores custos de acabamento.

3.7 Aplicações dos Elastômeros

Na Tabela 3 podemos observar alguns exemplos de tipos químicos com seus respectivos nomes comerciais, bem como suas principais características e algumas de suas aplicações típicas.

Tabela 3: Principais características e aplicações de alguns elastômeros comerciais.

Tipo Químico	Nome Comercial	Principais Características	Aplicações Típicas
Poliisopreno natural	Borracha natural (NR)	Resistente ao corte, entalhe e abrasão. Excelentes propriedades físicas	Pneus, tubos, biqueiras, salas, gavetas
Copolímero estireno-butadieno	Buna-S, borracha GRS ou borracha de butadieno estireno (SBR)	Excelente resistência à abrasão; boas propriedades elétricas e físicas	Pneus, tubos, biqueiras, salas, gavetas
Copolímero acrilonitrila butadieno	Buna A, borracha nitrílica ou borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR)	Propriedades ruins a baixas temperaturas; resistentes a óleos e vegetais	Mangueiras para gasolina e produtos químicos em geral

Fonte: MARK, 2005.

A indústria de pneus no Brasil é uma das grandes consumidoras dos elastômeros produzidos. Segundo a automotive business (2020) foi somado um total de 2,5 milhões de unidades, somando os novos e de reposição, em 2020. Foi constatada uma queda em valores de 25% nas exportações de pneus e de 23% nas importações entre janeiro e maio de 2020 na comparação com o mesmo período de 2019, a balança comercial da indústria registrou um superávit de US\$ 66,2 milhões em 2020, resultado 33,4% inferior ao apurado um ano antes. Em cinco meses foram exportados US\$ 355,7 milhões e importados US\$ 289,4 milhões em pneumáticos no país. Essa queda registrada em exportações e importações pode ser explicada devido à pandemia que surgiu em todo o mundo no ano de 2020, referente à disseminação do vírus da Covid-19, mas apesar desse fato, a indústria de pneus ainda é considerada um dos segmentos de grande importância para o nosso país.

3.8 Ensaio de rasgo

Resistência ao rasgo ou resistência ao rasgo da borracha é definida como a força máxima necessária para rasgar uma amostra de teste em uma direção normal (perpendicular) à direção do estresse (CIULLO; HEWITT, 2008).

A resistência ao rasgo é expressa como força por unidade de espessura da amostra - libras força por polegada (lbf/in), quilogramas força por centímetro (kgf/cm) ou quiloNewtons por metro (kN/m).

Existem vários tipos de espécimes de lágrima, nome dado ao tipo de entalhe do corpo de prova, sem correlação aparente entre os tipos. Alguns são cortados (cortados) para fornecer um ponto de partida para rasgar, enquanto outros não. A amostra usada com mais frequência é uma amostra de ângulo de 90 graus sem cortes listada em ASTM D-624

como Die C e às vezes referida como Graves Tear, conforme Figura 9. Outros espécimes usados são um espécime recém-cortado - Die A da ASTM D-624.

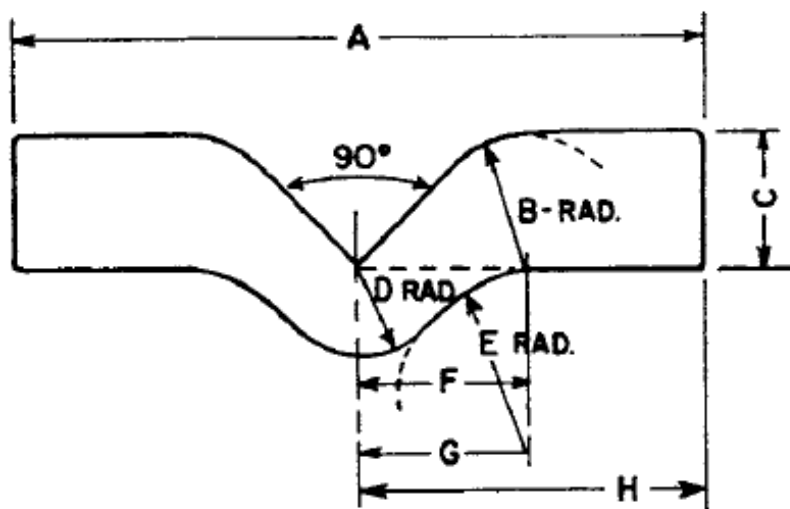


Figura 8: Diagrama esquemático que deve possuir uma amostra com ângulo reto conforme matriz da norma ASTM D624 tipo C.

Tabela 4: Dimensões necessárias da amostra conforme matriz da norma ASTM D624 tipo C.

Dimensões	Milímetros		Polegadas	
	Valores	Tolerância	Valores	Tolerância
A	102,0	± 0,05	4,000	± 0,020
B	19,00	± 0,05	0,750	± 0,002
C	19,00	± 0,05	0,750	± 0,002
D	12,70	± 0,05	0,500	± 0,002
E	25,00	± 0,05	1,000	± 0,002
F	27,00	± 0,05	1,061	± 0,002
G	28,00	± 0,05	1,118	± 0,002
H	51,00	± 0,25	2,000	± 0,010

As amostras de teste de rasgo são puxadas em um testador de tração a uma taxa de cruzeta de 500mm/min. A força máxima necessária para iniciar ou propagar o rasgo é registrada como força por unidade de espessura. A resistência ao rasgo é frequentemente usada para indicar a tenacidade relativa de diferentes composto.

4 METODOLOGIA

4.1 Ensaio de Rasgo

Os compostos elastoméricos foram caracterizados pelo ensaio de rasgo em uma indústria de produção de materiais elastoméricos, localizada em Feira de Santana - BA. O rasgo da borracha é um processo de ruptura mecânica iniciada e propagada em um local de alta concentração de tensão causado por corte, defeito ou deformação localizada, levando em consideração a norma da ASTM D624. Esse ensaio mecânico de rasgo foi realizado considerando a geometria denominada do tipo C. Os parâmetros utilizados nos corpos-de-prova foram a velocidade de afastamento das garras foram de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, vulcanizada a temperatura de 150°C e o tempo de vulcanização foi de 22 min.

Foram vulcanizadas 8 placas, cada uma igual a Figura 8 (b), conforme dimensões normatizadas em Figura 8 (a) todas com massa de 65 g e densidade de $1,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, no sentido do grão conforme norma ASTM 3182, após a vulcanização permaneceu em descanso em ambiente padrão de laboratório de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por cerca de 20 h, sendo o mínimo permitido de 16 horas e máximo de 24 horas antes da realização do teste.

Todas as placas geradas foram vulcanizadas no mesmo dia em sequência para que fossem realizados todos os testes em horários próximos, respeitando o descanso orientado pela norma. Cada folha gerou uma quantidade de 5 corpos-de-prova cada, onde a espessura foi medida em triplicata ao longo do local do entalhe.

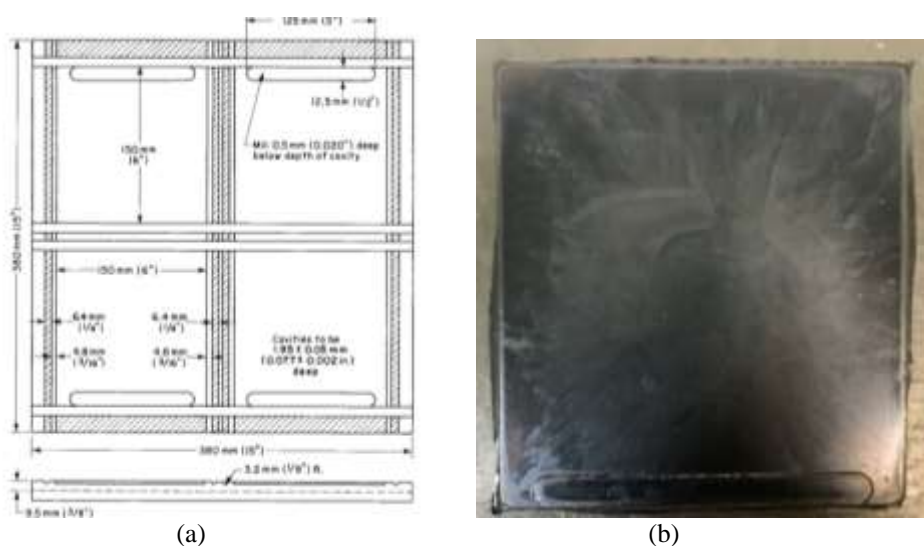


Figura 9: (a) Projeto do molde de quatro cavidades (ASTM D 3182) e (b) Placa vulcanizada.

Para a realização do ensaio foram utilizadas duas prensas, dois vazadores calibrados e dois tipos de garras (pneumática e mecânica).

Segundo a norma ASTM D624 para a realização do teste uma tensão de ruptura é aplicada a uma amostra de teste por meio de uma máquina de teste de tração operada sem interrupção, a uma taxa constante de travessia até que a amostra seja completamente rasgada. Para o ensaio de rasgo do tipo C é aplicado à força máxima necessária para causar a ruptura de uma peça de teste Tipo C (ângulo reto), dividida pela espessura da peça de teste, conforme vista na Figura 9 e Tabela 4. O cálculo de rasgo (T_s), Equação 1, foi realizado pela razão da força máxima, F (N) aplicada em função da espessura mediana, d (mm) de cada corpo de prova.

$$T_s = F / d \quad (2)$$

No ensaio de rasgo foi analisado um total de 40 amostras retiradas de um mesmo composto elastomérico original. A resistência ao rasgamento avalia o material elastomérico sob a ação de um rasgo pré-definido e é uma função complexa da sua resistência à ruptura final. Na Figura 10 é possível observar no item (a) o molde para preparar os corpos-de-prova, o item (b) as fases do ensaio de resistência ao rasgo com provetes tipo ângulo reto conforme a norma ASTM D624C e o item (c) uma amostra padrão após a realização do teste de rasgo.

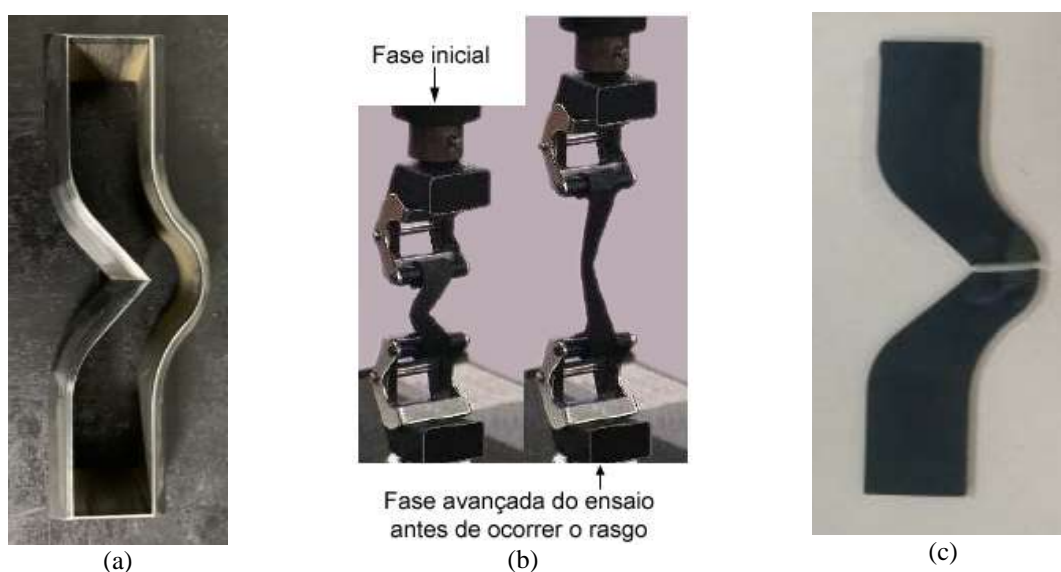


Figura 10: (a) molde para preparar os corpos-de-prova, (b) as fases do ensaio de resistência ao rasgo com provetes tipo ângulo reto conforme a norma ASTM D624 C e (c) amostra obtida do teste de rasgo

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A realização deste ensaio de rasgo foi necessária para identificar os fatores dentro do ensaio que pudessem acentuar o resultado inadequado de rasgo dentro de um composto sob diferentes condições, apresentando diferentes comportamentos no ensaio de rasgo, a propagação do entalhe que deveria ser perpendicular à direção da força aplicada se propagou de forma não retilínea. Na Figura 11 podemos observar a resistência ao rasgo em função da espessura realizada em um dos compostos elastoméricos.

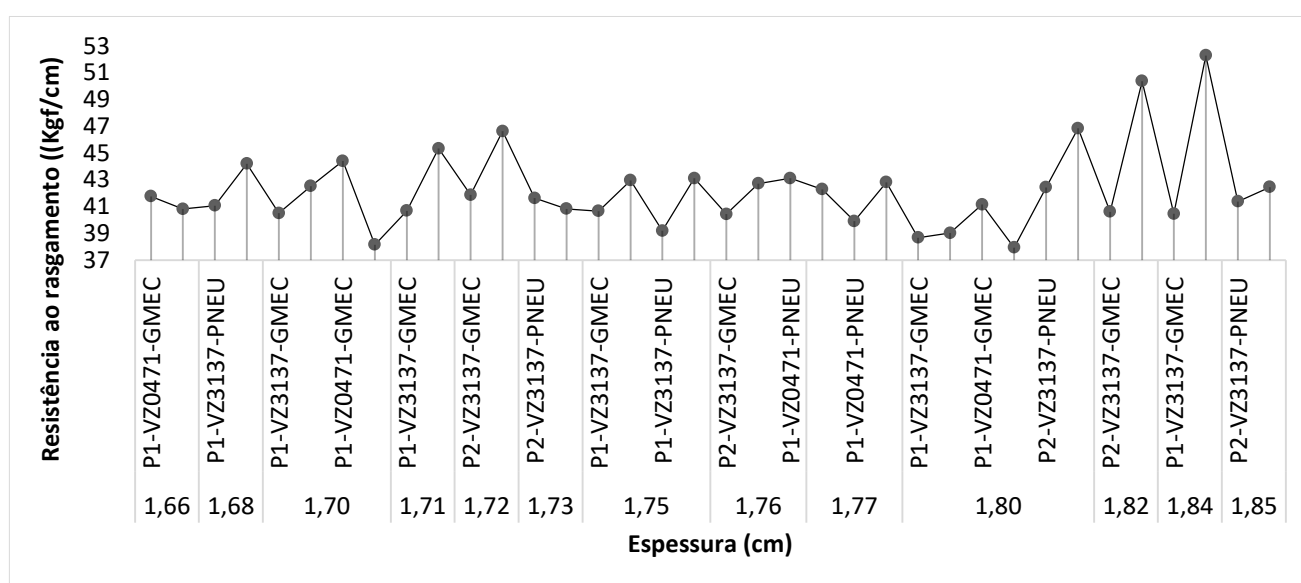


Figura 11: Resistência ao rasgo (kgf) em função da espessura (cm).

A partir da Figura 11 e Tabela 5, foi possível observar que dentro de uma mesma placa foi detectado diferentes espessuras dos corpos-de-prova obtidos de uma mesma placa e, conseqüentemente, diferentes valores de rasgo, essa diferença dentro de uma mesma placa sugere que a matriz não está totalmente uniforme. Além disso, foi visto que os maiores valores de rasgo foram provenientes das maiores espessuras e tiveram a maior força aplicada para execução do ensaio.

A partir da Equação 2 utilizada para o cálculo de resistência ao rasgo é possível observar que o resultado é diretamente proporcional a força aplicada e inversamente proporcional a espessura obtida, caso o entalhe siga o caminho perpendicular a direção da força aplicada. Os dois maiores valores obtidos tiveram uma maior espessura, no entanto foi aplicada uma maior força no corpo-de-prova, além disso, também foi possível visualizar que todos os corpos-de-prova ensaiados na Tabela 5 ilustram o melhor desvio

obtido de $0,81 \text{ kgf.cm}^{-1}$ dentro de uma placa para a variável de resistência ao rasgamento. No entanto, os corpos-de-prova obtidos após o rasgo não refletem as características do composto devido ao caminho percorrido pela propagação do rasgo, pois como foi observado na Figura 12 e Tabela 5 a depender do caminho percorrido o resultado de rasgo é diferente. Além dos cuidados ao longo de toda a preparação do corpo-de-prova é essencial uma avaliação visual de como o ensaio está se comportando.

Tabela 5: Resultados obtidos da placa vulcanizada na prensa 2 com o vazador 3137 e garras pneumáticas.

Amostras	Espessura (mm)	Força máxima (kgf)	Resistência ao rasgo (kgf.cm ⁻¹)	Deslocamento (mm)
1	1,85	7,58	41	107,52
2	1,85	7,73	41,77	109,18
3	1,81	7,68	42,43	107,52
4	1,75	7,55	43,12	110,02
5	1,73	7,2	41,63	109,18
Mínimo	1,73	7,2	41	107,52
Máximo	1,85	7,73	43,12	110,02
Média	1,8	7,55	41,99	108,68
Mediana	1,81	7,58	41,77	109,18
Desvio padrão	0,06	0,21	0,81	1,12

O teste de rasgo é inerente a uma medida altamente variável, uma vez que tem muitas características semelhantes ao teste de fadiga e é conhecido por fornecer resultados de teste amplamente dispersos segundo a norma ASTM D624, frequentemente com uma distribuição não normal. Mesmo sendo um teste com medidas variáveis, foi possível perceber que a diferença obtida entre os corpos-de-prova não foi significativa para o melhor desvio, Figura 12 (a). Já a Figura 12 (b) apresentou o pior desvio e uma maior variação entre as medidas obtidas dentro dos 5 corpos-de-prova analisados, diferenciando na mesma placa, o formato do rasgo, força aplicada e espessura.

Nos ensaios da Figura 12 (a) foi possível observar os resultados que apresentaram o melhor desvio, e que nenhum destes corpos-de-prova se comportou de maneira padrão ao visto na Figura 7 (c). Dentre todas as placas avaliadas do mesmo composto vulcanizado na prensa 2, cujo o vazador vz0471, e garra mecânica foi o que apresentou o pior desvio, conforme Figura 12 (b). Os maiores resultados foram apresentados pelos corpos-de-prova 1 e 2, Figura 12 (b), cujo entalhe percorreu o caminho correto, provavelmente devido a maior força aplicada ter resultado em uma maior resistência ao rasgo, conforme Tabela 6. No entanto, os demais corpos-de-prova apresentaram desvio no caminho percorrido do rasgo, apresentando os menores valores obtidos.



Figura 12: Corpos de prova de rasgo após ensaio (a) vazador 3137 e (b) vazador 0471.

Tabela 6: Resultados obtidos da placa vulcanizada na prensa 2 com o vazador 0471 e garras mecânicas.

Amostras	Espessura (mm)	Força máxima (kgf)	Resistência ao rasgo (kgf.cm ⁻¹)	Deslocamento (mm)
1	1,84	9,62	52,3	142,17
2	1,82	9,17	50,39	130,85
3	1,78	7,53	42,29	111,68
4	1,74	7,48	42,96	113,35
5	1,71	7,75	45,34	120,85
Mínimo	1,71	7,48	42,29	111,68
Máximo	1,84	9,62	52,3	142,17
Média	1,78	8,31	46,65	123,78
Mediana	1,78	7,75	45,34	120,85
Desvio padrão	0,05	1,01	4,48	12,77

Na Tabela 6, podemos observar os maiores valores de rasgo obtidos de 52,3 Kgf.cm⁻¹ e 50,39 Kgf.cm⁻¹ das amostras 1 e 2, respectivamente, utilizando a placa vulcanizada, a prensa 2 e o vazador VZ0471, com garra mecânica. Além disso, foi visto um desvio de 4,48, devido alguns corpos-de-prova terem tido desvio no sentido do entalhe.

A Figura 13 ilustra a resistência ao rasgo em função do tipo de garra utilizada. Comparado os dados obtidos na Figura 13 é possível observar que a garra mecânica forneceu um valor médio de 46,656 Kgf.cm⁻¹ que foi maior que os demais resultados obtidos, utilizando uma placa vulcanizada, a prensa 2 e o vazador vz0471, provavelmente por ter sido as condições que apresentaram o caminho de entalhe mais próximo ao padrão. Além disso, o valor médio das amostras fornecido pela garra mecânica é variável, devido à

intervenção operacional e posição inadequada das amostras, pois apesar do valor médio entre as placas serem próximos, existe um desvio muito alto dentro de uma mesma placa.

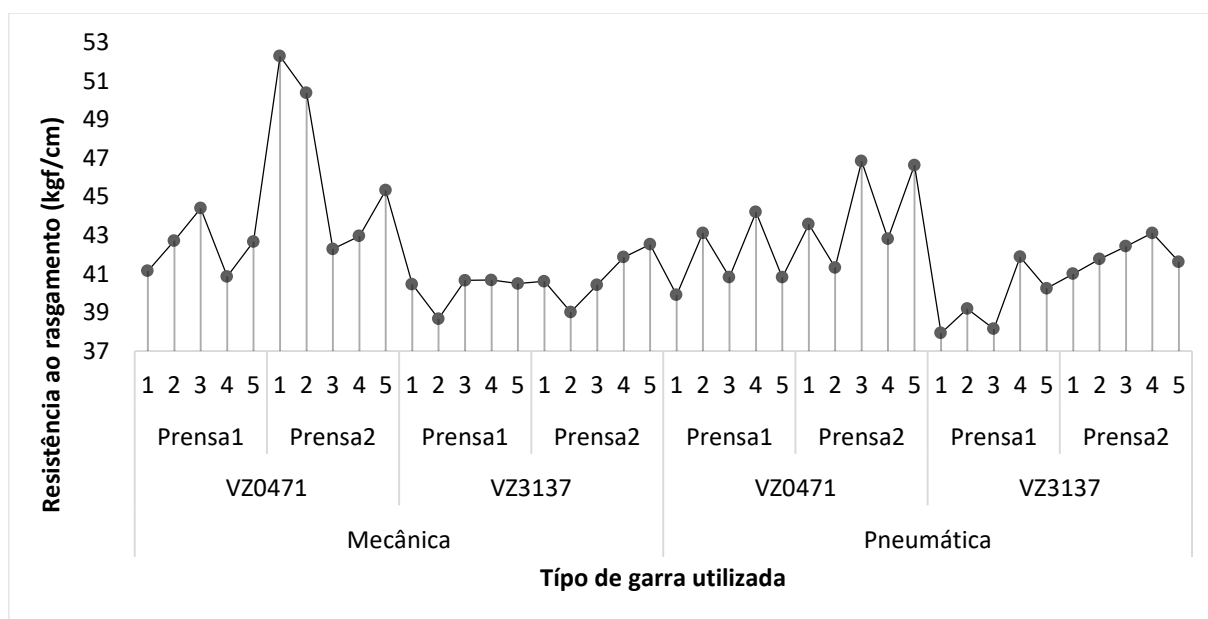


Figura 13: Resistência ao rasgo em função do tipo de garra utilizada.

Tabela 7: Comparativo de valores de resistência a rasgo entre garra mecânica e garra pneumática.

Garra Mecânica	Rasgo (Kgf.cm⁻¹)
P1-VZ0471-GMEC	42,362
P1-VZ3137-GMEC	40,194
P2-VZ0471-GMEC	46,656
P2-VZ3137-GMEC	40,892
Garra Pneumática	Rasgo (Kgf.cm⁻¹)
P1-VZ0471-PNEU	41,778
P1-VZ3137-PNEU	39,48
P2-VZ0471-PNEU	44,244
P2-VZ3137-PNEU	41,99

Ainda na Figura 13 e Tabela 7, foi possível constatar que as garras pneumáticas forneceram valores mais estáveis dentro de cada placa testada, e a menor intervenção operacional realizada nesse tipo de garra pode ser um fator determinante, pois a força aplicada para fixar o corpo-de-prova será sempre constante, reduzindo desta forma, o risco de escorregamento da amostra.

A Figura 14 e Tabela 8 apresentam a resistência ao rasgo em função do tipo de vazador e o comparativo dos valores de resistência ao rasgo entre os vazadores VZ0471 e VZ3137, respectivamente. De acordo com a Figura 14 e Tabela 8 foi feito o comparativo entre os vazadores utilizados, embora ambos estejam calibrados, foi percebida a

necessidade de uma maior aplicação da força no vazador vz0471, sendo que em algumas situações o corte do corpo-de-prova não foi feito de forma completa em um único golpe como determinado pela norma de referência. Além disso, foi visto que os resultados obtidos pelo vazador vz0471 mais antigo foram maiores do que o vazador vz3137. Esse fato pode ter ocorrido provavelmente devido o desgaste ter influenciado, resultando em valores maiores do que o real.

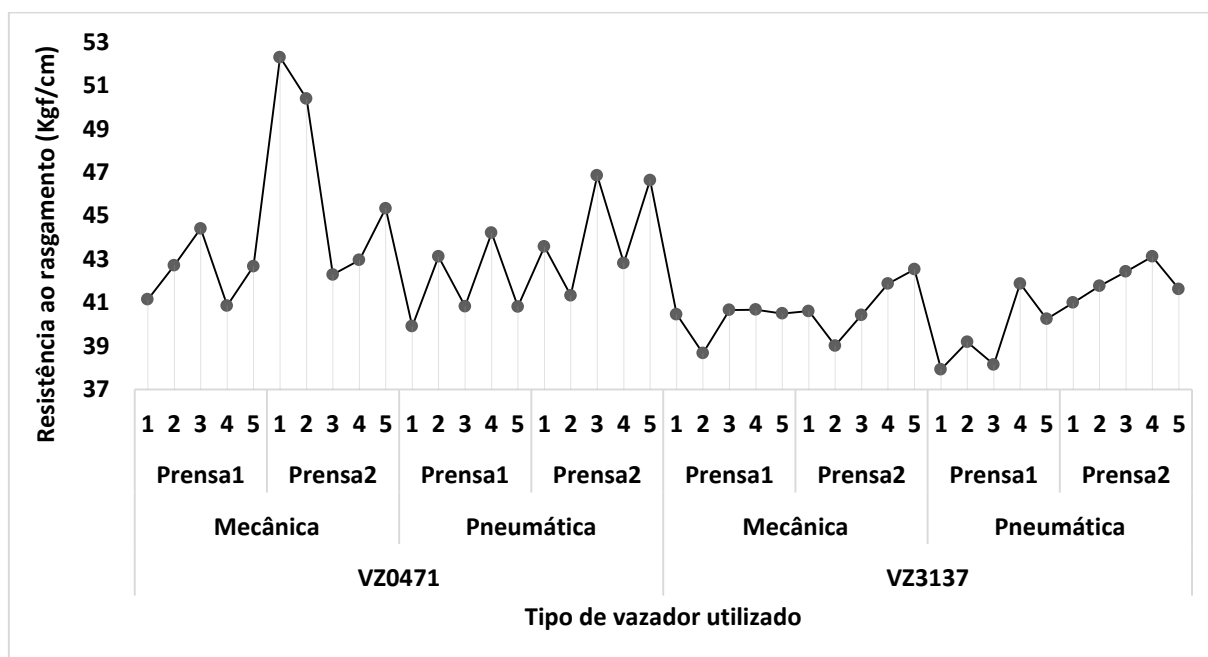


Figura 14: Resistência ao rasgo em função do tipo de vazador.

Tabela 8: Comparativo de valores de resistência a rasgo entre os vazadores VZ0471 e VZ3137.

VZ0471	Rasgo (Kgf.cm ⁻¹)
P1-VZ0471-GMEC	42,362
P1-VZ0471-PNEU	41,778
P2-VZ0471-GMEC	46,656
P2-VZ0471-PNEU	44,244
VZ3137	Rasgo (Kgf.cm ⁻¹)
P1-VZ3137-GMEC	40,194
P1-VZ3137-PNEU	39,48
P2-VZ3137-GMEC	40,892
P2-VZ3137-PNEU	41,99

Além das variáveis já avaliadas como vazador e garras, a prensa utilizada para realização do ensaio pode interferir nos resultados obtidos, seja pela resistência utilizada ou pela pressão exercida nas condições de vulcanização do composto. A Figura 15 e a Tabela 9 ilustram a resistência ao rasgo em função da prensa utilizada e o comparativo dos valores de resistência a rasgo entre prensa 1 e prensa 2, respectivamente.

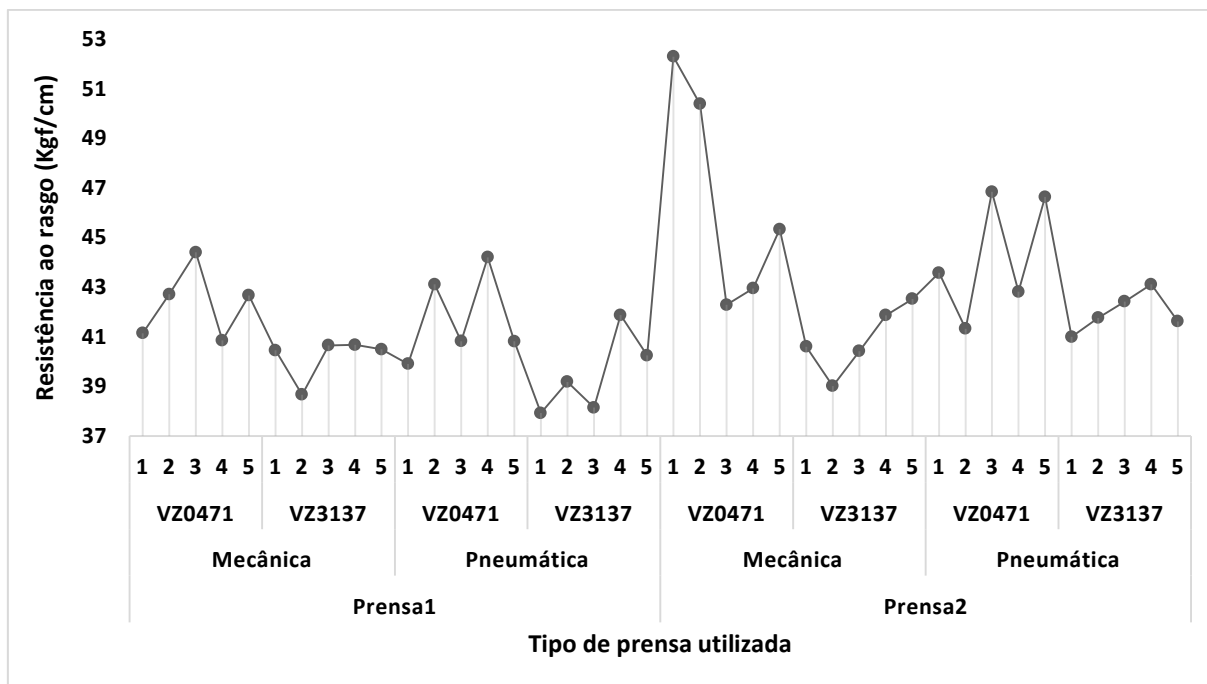


Figura 15: Resistência ao rasgo em função da prensa utilizada.

Tabela 9: Comparativo de valores de resistência a rasgo entre prensa 1 e prensa 2.

Prensa 1		Rasgo (Kgf.cm ⁻¹)
P1-VZ0471-GMEC		42,362
P1-VZ0471-PNEU		41,778
P1-VZ3137-GMEC		40,194
P1-VZ3137-PNEU		39,48
Prensa 2		Rasgo (Kgf.cm ⁻¹)
P2-VZ0471-GMEC		46,656
P2-VZ0471-PNEU		44,244
P2-VZ3137-GMEC		40,892
P2-VZ3137-PNEU		41,99

De maneira geral, de acordo com a Figura 15 e Tabela 9 foi observado que a prensa 2 apresentou maiores valores de picos em relação a resistência ao rasgo, utilizando as mesmas condições de ensaio que comparou a prensa 1 e 2, provavelmente devido a localização da prensa 2 ser mais próxima a um fluxo de resfriamento, ocorrendo perda de calor por convecção para o ambiente, e alterando as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas do composto, resultando desta forma, no aumento dos valores das resistências ao rasgo deste elastômero.

6 CONCLUSÕES

Os elastômeros são polímeros com comportamento mecânico semelhante à borracha natural. A tecnologia de elastômeros foi apresentada com suas peculiaridades equipamentos e metodologias adotadas para a formulação de cada material desejado. O conhecimento das propriedades reológicas e físicas dos elastômeros sejam vulcanizados ou não vulcanizados é de extrema importância para a realização de projetos, especificações, previsão de desempenho em serviço, investigação de falhas, visando maximizar a reforma e produção de pneus de alta qualidade com o menor custo possível.

O elastômero determinado para a obtenção de pneus é desenvolvido com fórmulas e quantidades adequadas de borracha sintética e natural. Os formuladores dos componentes contidos nos pneus necessitam atender uma gama de solicitações químicas e mecânicas, e por vezes, reduzir uma determinada propriedade em detrimento de outra. Além disso, é importante ressaltar que o comportamento da borracha é diferente quando exposto a variações de temperaturas e de condições ambientais.

A caracterização da borracha foi realizada por meio do ensaio de rasgo, levando em consideração a norma da ASTM D624C. A indústria de pneus controla este ensaio por meio de um rigoroso controle de qualidade, pois é avaliado exatamente se o material elastomérico produzido atende as especificações, pois o não atendimento gera atraso, reprocesso e refugo, gerando desperdício e custos para o segmento.

Foi verificado que todas as amostras que seguiram os padrões estabelecidos pela norma vieram do mesmo vazador VZ0471 e com valores mais altos do que a média em 10 pontos. E estes valores obtidos para esse composto refletem no seu desempenho que é abaixo de sua capacidade, pois quanto maior o rasgo analisado de forma isolada dentro do composto, melhor o resultado obtidos para a sua aplicação.

A partir das amostras avaliadas foi possível observar que os maiores valores obtidos foram originados de 3 corpos-de-prova que foram rasgados de forma correta, em percentual significa dizer que apenas 7,5% das amostras testadas se comportaram da forma esperada, sendo neste caso, observado que independente da forma que o ensaio foi realizado, não houve melhoras significativas para que valores mais confiáveis fossem obtidos. Dessa forma, em trabalhos futuros será analisada a composição do composto a fim de identificar se há algum componente da formulação que possa estar contribuindo para este comportamento atípico do ensaio de rasgo.

REFERÊNCIAS

ALIMARDANI, M.; RAZZAGHI-KASHANI, M. The correlation of tear deviation and resistance with the bound rubber content in rubber-silica composites. **Polymer Testing**, v. 90, p. 106762, 2020.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM D624-00 (12): standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers**. West Conshohocken: ASTM, 2012.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM D3182: standard practice for rubber materials. equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets**. West Conshohocken: ASTM, 2012.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM D1349: Standard Practice for Rubber-Standard Conditions for Testing**. West Conshohocken: ASTM, 2014.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM D2084-11 (18): Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter**. West Conshohocken: ASTM, 2016.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM D5289: Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters**. West Conshohocken: ASTM, 2012.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **ASTM D1418-22: Standard Practice for Rubber and Rubber Latices Nomenclature**. West Conshohocken: ASTM, 2012.

AUTOMOTIVE BUSINESS. **Indústria de pneus registra queda de 50,5% nas vendas de maio. 2020.** Disponível em: <https://www.automotivebusiness.com.br/pt/posts/noticias/industria-de-pneus-registra-queda-de-505-nas-vendas-de-maio/>. Acesso em: 13/07/2022.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**, 9ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Gen-LTC, 2016.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 280 p., 2ª. Edição, São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CARDOSO, F. A. **Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação da banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias**. 110 p. Edição Revisada, São Paulo, 2010.

CIESIELSKI, Andrew. **An Introduction to Rubber Technology**. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 1999.

CIULLO, P. A.; HABER, N. **The Rubber Formulary**. 743 p., Editora: William Andrew, 1999.

CIULLO, Peter A.; HEWITT, Norman. **The Rubber Formulary**. : Elsevier Science, 2008. 764 p.

COLITEX. A **história da borracha**. Disponível em: http://www.colitex.com.br/historia_borracha.php. Acesso em: 13 jan. 2022.

DICK, J. S.; ANNICELLI, R. A. **Rubber Technology 2E: Compounding and Testing for Performance**. 700 p., 2nd edition, Hanser Gardner Publications, 2009.

GUO, H; CHEN, Y.; TAO, J.; JIA, B.; LI, D.; ZHAI, Y. A viscoelastic constitutive relation for the rate-dependent mechanical behavior of rubber-like elastomers based on thermodynamic theory. **Materials & Design**, v. 178, p. 107876, 2019.

HOFMANN, W. Rubber technology handbook. Munich, Hanser, 1994.

LE, M. T. Influence of nanosilica in mechanical property of natural rubber composite. **4th international conference on green technology and sustainable development**, p. 237-240, Vietnam, 2018.

MARK, J. E.; ERMAN, B. **Science and Technology of Rubber**. 768 p., Third Edition, Editora: Academic Press, San Diego, California, USA, 2005.

MON, M. M. S.; CHO, C.; NU, T. Study on Mechanical Properties of Natural Rubber Latex Chitosan Composites. **Journal of the Myanmar Academy of Arts and Science**, v.

17, p. 419-430, 2019.

OTAIKHIAN K. S.; ADENIYI, A. G.; DADA A. M.; IGHALO, J. Assessment of carbonized wood-flour fillers on mechanical properties of natural rubber vulcanizates. **European Journal of Sustainable Development Research**, v. 3, em0097, 2019.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 221 p., 2ª versão on-line, Chemkeys, 2008.

PERARA, S. J.; EGODAGE, S.; WALPALAGE, S. Preparation of natural rubber-OMMT nanocomposites using mechanical mixing and acid free co-coagulation methods: effect of processing method on mechanical properties. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 10, p. 5640-5647, 2020.

PINHEIRO, G. M.; SOUSA, B. C. R.; BASÍLIO, C. P. C.; SILVA, C. A.; OLIVEIRA, G. N. Melhoria da resistência ao rasgo de tecido plano através do planejamento de experimentos. **Revista Eletrônica Produção & Engenharia**, v. 4, n. 1, p. 346-354, 2013.

RABELLO., M. S. **Aditivos de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 300 p. 2ª edição revisada e ampliada. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI São Leopoldo, 2003.

SÁ, S. C. **Compostos de SBR reforçados com fibra aramida curta**. 2015. 79 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SIVASELVI, K.; GOPAL, K. Study to enhance the mechanical properties of natural rubber by using the carbon black (N550). **Materials Today: Proceedings**, v. 26, part 2, p. 378-381, 2020.

VEDAÇÕES, Poleflex. **Saiba tudo sobre a borracha**. 2019. Disponível em: <https://poleflex.com.br/saiba-tudo-sobre-a-borracha/>. Acesso em: 19/06/2022.