

CLAUDIA MARIA PENA BIZI

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E DA ADIÇÃO DE
BORRACHA TRANS-POLIOCTENILENO NAS PROPRIEDADES DE
BLENDAS DE BORRACHA NATURAL/ESTIRENO BUTADIENO

São Paulo
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CLAUDIA MARIA PENA BIZI

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E DA ADIÇÃO DE
BORRACHA TRANS-POLIOCTENILENO NAS PROPRIEDADES DE
BLENDAS DE BORRACHA NATURAL/ESTIRENO BUTADIENO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2007

CLAUDIA MARIA PENA BIZI

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E DA ADIÇÃO DE
BORRACHA TRANS-POLIOCTENILENO NAS PROPRIEDADES DE
BLENDAS DE BORRACHA NATURAL/ESTIRENO BUTADIENO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Prof^a. Livre-Docente
Nicole Raymonde Demarquette

São Paulo
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Bizi, Claudia Maria Pena

Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetilenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno / C.M.P. Bizi. -- São Paulo, 2007.

144 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Blendas (Microestrutura; Propriedades) 2.Borracha I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Aos meus amados pais Maria e Pedro,
meu querido marido Robson e a
Laura, minha filha e minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pela oportunidade de aceitar novos desafios e aprender sempre.

Aos meus pais que me ensinaram a batalhar e crescer sempre pelos meus próprios méritos.

Ao meu marido Robson, pela paciência nas noites e fins de semana em que não pude me dedicar mais a ele porque estava estudando e pelo apoio que me deu durante este período.

Aos meus amigos e familiares que me ajudaram com carinho, conselhos e entusiasmo e me mostraram que cada momento da nossa vida é único e que as chances de crescimento que nos são oferecidas não podem ser desperdiçadas.

A minha orientadora, professora Dr^a Nicole R. Demarquette e a todos os componentes do grupo de Polímeros do Departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP pelo apoio, incentivo e cooperação nas diversas fases do trabalho. Sem a ajuda deles, o meu regresso à condição de aluna seria muito difícil...

À Pirelli Pneus S.A., que me possibilitou a execução deste trabalho, investindo tempo e recursos para a realização deste importante passo na minha carreira.

Aos amigos da Engenharia de Materiais que colaboraram diretamente na execução dos ensaios, com esclarecimentos, troca de experiências, opiniões e apoio bibliográfico.

Ao pessoal dos Laboratórios de Microscopia Eletrônica do Departamento de Eng^a de Materiais da Poli – USP e do Departamento de Química da Unicamp, onde foram realizadas as análises de microscopia eletrônica.

Aos secretários, pessoal dos escritórios, pessoal da limpeza e todos os demais envolvidos direta ou indiretamente neste processo, muito obrigada!

Sem a ajuda de cada um, este trabalho não se tornaria uma realidade.

*Há pessoas que desejam saber só por saber, e isso é curiosidade;
outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade;
outras, para enriquecerem com a sua ciência, e isso é um negócio torpe;
outras, para serem edificadas, e isso é prudência;
outras, para edificarem os outros, e isso é caridade.*

(S. Tomás de Aquino)

RESUMO

Blendas poliméricas são largamente utilizadas nas indústrias de pneus por causa de seu baixo custo e das melhores propriedades que podem ser obtidas. Quando os componentes da blenda não são miscíveis entre si, métodos de compatibilização química (utilizando agentes compatibilizantes) ou mecânica (aumentando o tempo de mistura dos elastômeros) são necessários para melhorar a compatibilidade dos componentes da mistura. Neste trabalho, o Trans-Poliocetileneno (TOR) foi usado como agente compatibilizante da blenda de NR/SBR. A viscosidade Mooney, a Carga e o Alongamento na Ruptura de diversas blendas foram avaliados, utilizando um planejamento fatorial. Os resultados obtidos mostraram que o TOR tem maior influência na alteração da viscosidade Mooney, seguido pelo tempo de premix e de repasse. No caso das propriedades dinamométricas, a carga e o alongamento na ruptura são mais sensíveis às alterações do tempo de processamento dos polímeros. O TOR leva a uma ligeira diminuição destas propriedades. Baseado nos resultados estatísticos, equações de regressão para avaliar as propriedades estudadas em função da concentração de TOR e do tempo de processamento foram propostos e posteriormente verificados, utilizando blendas que não estavam incluídas no planejamento original. Os resultados foram bastante satisfatórios, tanto na determinação dos efeitos das variáveis quanto na determinação das equações. Concluiu-se que a viscosidade Mooney é mais sensível às alterações da concentração de TOR do que às alterações do tempo de mistura dos elastômeros e que as propriedades dinamométricas são mais afetadas pelo tempo de processamento.

Palavras-chave: Blendas. Borracha. Processamento. Compatibilização. Relações estrutura-propriedade.

ABSTRACT

Polymer blends are used in tyre industries because of their low cost and better properties. When the blend components are not miscible, chemical methods (using compatibilizing agents) or mechanical methods (increasing the mixture time of elastomers) of compatibilization are necessary to improve the compatibility of the components of the blend. In this work, Trans-Polyoctenylene Rubber (TOR) was used as a compatibilizing agent of the NR/SBR rubber blend. The Mooney viscosity, stress and elongation at break of different blends were evaluated, using a Factorial Design. The experimental results obtained showed that the Mooney viscosity is greatly affected by the addition of TOR whereas the dynamometric properties, the stress and elongation at break are more sensitive to the changes of processing time of polymers. Based on statistical results, regression equations to evaluate the properties studied as a function of TOR concentration and processing time were obtained and verified using blends which were not on the original design. The results were very satisfactory, either on the effects determination or on the regression equation determination. It was concluded that the Mooney viscosity is more sensitive to the alterations of TOR concentration than the changes in the processing time of the elastomers and the dynamometric properties are more affected by the processing time.

Keywords: Blends, rubber, processing, compatibilization, structure-property relations

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura polimérica da borracha natural (NR).....	8
Figura 2 – Estrutura polimérica do polibutadieno (BR).....	9
Figura 3 - Estrutura polimérica do poli(estireno-butadieno) (SBR).....	10
Figura 4 - Estrutura polimérica da borracha butílica (IIR).....	11
Figura 5 – Estrutura polimérica unitária da borracha trans-poliocetenileno (TOR)	57
Figura 6 – Esquema da etapa de confecção das blendas	58
Figura 7 – Banbury LabMix 1600.....	59
Figura 8 – Viscosímetro Mooney e montagem dos corpos de prova para análise	63
Figura 9 – Dinamômetro Instron e corpo de prova sob teste.	64
Figura 10 – Esquema do equipamento para determinação da resiliência.....	67
Figura 11 – Esquema do corpo de prova Tipo C, utilizado no teste de rasgamento.	68
Figura 12 – Esquema de reação do OsO ₄	71
Figura 13– Curva de DSC do TOR.	74
Figura 14 – Curva de DMA da borracha NR	74
Figura 15 – Curva de DMA da borracha SBR	75
Figura 16 – Curva de DMA da borracha TOR.....	75
Figura 17 – Gráfico típico de Viscosidade Mooney.....	76
Figura 18 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (50 µm; 1Hz).....	78
Figura 19 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (50µm; 0,2Hz)	78
Figura 20 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (5µm; 1Hz)	79
Figura 21 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (5µm; 0,2Hz).....	79
Figura 22 – Sobreposição de curvas de DMA do Composto de Borracha 8.....	80
Figura 23 – Micrografia SEM: Blenda A - 5min. (fratura criogênica)	84
Figura 24 - Micrografia SEM: Blenda B - 5min. (fratura criogênica)	84
Figura 25 – Micrografia SEM: composto de borracha (NR/SBR/TOR) – Fratura Criogênica+OsO ₄ ..	85

Figura 26 - Micrografia SEM: composto de borracha (NR/SBR) – Fratura Criogênica + OsO ₄	85
Figura 27 - Micrografia SEM: Blenda NR/SBR/TOR – 1 min. – Fratura Criogênica + OsO ₄	85
Figura 28 - Micrografia SEM: Blenda NR/SBR – 1 min. – Fratura Criogênica + OsO ₄	86
Figura 29 - Micrografias TEM das blendas: (A) NR/SBR = 60/40 (Blenda 1) – Premix: 1 min; Repasso: 0 seg, (B) NR/SBR = 60/40 (Blenda 4) – Premix: 7 min; Repasso: 45 seg, (C) NR/SBR/TOR = 45/40/15 (Blenda 5) – Premix: 1 min; Repasso: 0 seg e (D) NR/SBR/TOR = 45/40/15 (Blenda 8) – Premix: 7 min; Repasso: 45 seg	87
Figura 30 – Gráfico de Pareto para valores de viscosidade Mooney	88
Figura 31 – Efeitos principais para valores de viscosidade Mooney	89
Figura 32 - Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Premix x Repasso (TOR – ponto médio = 7,5 phr).....	90
Figura 33 – Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Repasso x TOR (Premix – ponto médio = 4 min).....	90
Figura 34 – Gráfico de Pareto para valores de Carga de Ruptura	92
Figura 35– Efeitos principais para valores de Carga de Ruptura	92
Figura 36- Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Repasso x Premix (TOR = 0).....	93
Figura 37 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Premix x Tor (Repasso – ponto médio = 22,5 seg).....	93
Figura 38 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Repasso x Tor (Premix – ponto médio = 4 min).....	94
Figura 39- Gráfico de Pareto para valores de Alongamento na Ruptura	95
Figura 40 – Efeitos principais para valores Alongamento na Ruptura.....	95
Figura 41- Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x Repasso (TOR – ponto médio = 7,5 phr).....	96
Figura 42 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x TOR (Repasso – ponto médio = 22,5 seg).....	97
Figura 43 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura – Repasso x TOR (Premix – ponto médio = 4 min).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de alguns elastômeros	7
Tabela 2 – Influência do tamanho de partícula e da estrutura dos negros de fumo sobre as propriedades de um composto polimérico.....	12
Tabela 3 – Revisão bibliográfica resumida	31
Tabela 4 – Faixas aproximadas de técnicas experimentais para estudo de morfologia de: (1) ligações inter-atômicas; (2) moléculas, esferulitos; (3) agregados de cargas, blendas compatibilizadas; (4) reforços, blendas não compatíveis; (5) vazios	39
Tabela 5 – Propriedades das técnicas de microscopia eletrônica	40
Tabela 6 – Exemplo genérico de um planejamento fatorial 2^3	47
Tabela 7 – Tabela ANOVA para equação de regressão	51
Tabela 8 – Peso molecular e viscosidade Mooney dos elastômeros	56
Tabela 9 – Formulações das blendas do estudo.	59
Tabela 10 – Condições analíticas - DMA	65
Tabela 11 – Resultados das análises do negro de fumo	73
Tabela 12 – Resultados das análises do enxofre	73
Tabela 13 – Resultados das análises das borrachas.....	75
Tabela 14 – Resultados de Viscosidade Mooney	77
Tabela 15 – Resultados de Carga e Alongamento na Ruptura	77
Tabela 16 – Valores de T_g – Condição 1	81
Tabela 17 – Resultados de Dureza	82
Tabela 18 – Resultados de Resiliência	82
Tabela 19 – Resultados de carga e energia de rasgamento	83
Tabela 20 – Verificação da equação de regressão para Viscosidade Mooney	91
Tabela 21 – Verificação da equação de regressão para Carga de Ruptura.....	94
Tabela 22 – Verificação da equação de regressão para Alongamento na Ruptura.....	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Objetivos do trabalho	3
1.3	Organização do trabalho	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Elastômeros	5
2.1.1	Generalidades	5
2.1.2	Borrachas mais utilizadas na produção de pneus	8
2.1.2.1	Borracha Natural – NR	8
2.1.2.2	Poliisopreno – IR	9
2.1.2.3	Polibutadieno – BR	9
2.1.2.4	Poli(Estireno-Butadieno) – SBR	10
2.1.2.5	Borracha Butílica – IIR	11
2.2	Negro de fumo	11
2.3	Enxofre	13
2.4	Blendas poliméricas	13
2.4.1	Generalidades	14
2.4.2	Morfologia de blendas poliméricas	15
2.4.2.1	Composição da mistura	16
2.4.2.2	Propriedades reológicas dos componentes	17
2.4.2.3	Condições de processamento	17
2.4.2.4	Compatibilidade entre os componentes	18
2.4.3	Compatibilização de blendas	18
2.4.3.1	Métodos de compatibilização	18
2.4.3.1.1	Adição de copolímeros em bloco ou grafitizados	19
2.4.3.1.2	Funcionalização	19
2.4.3.1.3	Compatibilização mecânica	20
2.4.3.2	Efeitos da compatibilização	21
2.4.4	Blendas de elastômeros	22
2.5	Estado da Arte	23
2.6	Compatibilização de blendas de elastômeros	28
2.7	Determinação da morfologia	39
2.7.1	Generalidades	39
2.7.2	Microscopia eletrônica	40

2.7.3	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	41
2.8	Planejamento de Experimentos	42
2.8.1	Princípios básicos do planejamento de experimentos	42
2.8.2	Planejamento fatorial 2n.....	45
2.8.2.1	Descrição do planejamento fatorial 2n	45
2.8.2.2	Cálculo do erro padrão para os efeitos	48
2.8.2.3	Análise de Variância.....	50
2.8.2.4	Equação de Regressão	53
2.8.2.5	Análise de Resíduos	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1	Componentes da blenda em estudo	56
3.2	Processamento	57
3.3	Blendas produzidas.....	59
3.4	Caracterização das matérias primas.....	60
3.4.1	Caracterização dos Elastômeros	60
3.4.2	Caracterização do Negro de Fumo	61
3.4.3	Caracterização do Enxofre.....	61
3.5	Análise das blendas e dos compostos de borracha	62
3.5.1	Viscosidade Mooney	62
3.5.2	Ensaio dinamométrico (tração de anéis).....	63
3.5.3	Análise dinâmico-mecânica.....	64
3.5.4	Dureza.....	66
3.5.5	Resiliência	67
3.5.6	Rasgamento	68
3.5.7	Microscopia eletrônica	69
3.5.7.1	Fratura criogênica.....	69
3.5.7.2	Método Ebonite	70
3.5.7.3	Tingimento com Tetróxido de Ósmio (OsO ₄)	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Matérias Primas	73
4.2	Compostos de borracha	76
4.2.1	Viscosidade Mooney e Dados Dinamométricos.....	76
4.2.2	Análise dinâmico-mecânica.....	77
4.2.3	Dureza.....	82
4.2.4	Resiliência	82

4.2.5	Rasgamento	83
4.2.6	Determinação da morfologia por microscopia eletrônica.....	83
4.2.6.1	Microscopia eletrônica de varredura	84
4.2.6.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	86
4.3	Planejamento Fatorial.....	88
4.3.1	Resultados para Viscosidade Mooney.....	88
4.3.2	Resultados para Carga de Ruptura	91
4.3.3	Resultados para Alongamento na Ruptura	95
4.3.4	Avaliação das equações de regressão obtidas.....	98
5	CONCLUSÕES	99
	APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA	100
	APÊNDICE B – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	111
6	REFERÊNCIAS	138

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas algumas generalidades sobre borrachas, materiais empregados na fabricação de pneus e suas características. Serão abordados temas como a necessidade da utilização de blendas poliméricas, fatores que determinam a morfologia da blenda e a forma como esta morfologia pode afetar as características do produto final.

1.1 Generalidades

O pneu possui estrutura compósita, complexa, cujos constituintes e estrutura dependem da aplicação a que se destina. Além disso, deve-se salientar que o pneu é responsável pela segurança do veículo (pois o mantém em contato com o solo) e pelo conforto do condutor (quando se trata de dirigibilidade, trepidação e nível de ruído). Num único pneu pode-se encontrar uma dezena de compostos de borracha diferentes, alguns reforçados com fibras têxteis ou metais. Cada um destes componentes apresenta composição e solitação mecânica diferenciados em razão das diferentes funções atribuídas a cada um deles.

Dentre os diversos componentes utilizados na fabricação de pneus, os compostos de borracha são os utilizados em maior quantidade. Um composto de borracha é uma mistura de um ou mais elastômeros com uma série de ingredientes necessários à processabilidade e à utilização do composto após mistura e vulcanização. Isto porque a borracha, tal qual encontrada na natureza ou como é obtida industrialmente não tem grande aplicação, devido às suas pobres propriedades mecânicas. A formulação de um composto de borracha é desenvolvida com o objetivo de assegurar ao produto final as propriedades desejadas, alcançar as características necessárias para a utilização dos equipamentos de fabricação disponíveis, visando uma boa processabilidade a um baixo custo. Esta formulação é bastante diversificada e complexa, podendo atingir um número de ingredientes superior a dez. Cada um dos ingredientes tem sua função específica e um determinado impacto nas características finais do produto, na processabilidade e no custo do composto de borracha.

No processo de formulação, busca-se equalizar estas necessidades. Existem centenas de produtos disponíveis no mercado. Por isso, muitas vezes a escolha do material é uma decisão com grande influência econômica. Os ingredientes que integram uma formulação podem ser classificados, de maneira geral, como: ¹

- Elastômeros
- Agentes de vulcanização
- Acelerantes
- Ativadores e retardantes de reação
- Agentes protetivos
- Auxiliares de processo
- Cargas
- Plastificantes
- Pigmentos
- Ingredientes especiais

Uma prática bastante comum na indústria de pneus é o uso de blendas. O uso destas blendas - ou mistura de duas ou mais borrachas - tem como objetivo melhorar as propriedades físicas e mecânicas do composto, a partir do momento em que se utilizam borrachas com propriedades que podem ser complementares. Outra razão para o uso de blendas é que seu uso tem custo menor do que o desenvolvimento ou a utilização de borrachas de alto desempenho.

Esta melhoria de propriedades está diretamente ligada à morfologia da blenda. Geralmente, as blendas de borracha não utilizam materiais miscíveis entre si. Elas são apenas compatíveis, ou seja, existe uma mistura suficientemente boa para assegurar uma morfologia estável que garanta boas propriedades finais à blenda. Quanto maior a compatibilidade entre as borrachas, melhores a morfologia e o desempenho da blenda. Esta compatibilização pode ser melhorada com a adição de um agente compatibilizante ou através de alto cisalhamento da mistura.²

O trans-poliocetenileno (trans-polyoctenylene rubber – TOR) tem sido utilizado como compatibilizante de blendas de elastômeros. Entretanto, o mecanismo de compatibilização deste componente não é ainda muito claro.³

Como dito acima o desempenho de um composto de borracha depende não só da sua composição (aditivos, cargas, sistema vulcanizante, etc.), mas também da morfologia da blenda utilizada. Desta forma torna-se muito importante para a indústria de pneus descobrir como melhorar o desempenho de blendas e compostos de borracha para utilização em seus produtos, bem como elucidar a correlação existente entre a morfologia destes materiais e suas propriedades. Em particular é importante estudar a relação existente entre a utilização de certos aditivos e a forma como o processamento é efetivado com as propriedades finais do composto. O estudo da morfologia de blendas de borrachas não é fácil. A principal técnica utilizada para determinação de morfologia de polímeros é a microscopia eletrônica. Mas, para uma boa análise microscópica é necessário que haja contraste entre as fases. No caso de borrachas este contraste é pobre, devido às semelhanças na cadeia molecular dos elastômeros.

Nos últimos anos, o número de trabalhos relacionados ao estudo de blendas de elastômeros tem sido muito pequeno se comparado aos trabalhos de blendas de polímeros termoplásticos. As técnicas utilizadas para estudo destes últimos vêm sendo adaptadas às características diferenciadas dos elastômeros e, ainda existem muitos pontos obscuros na interpretação de resultados, sobretudo a relação entre morfologia e propriedades da blenda sob estudo. Por isto, este trabalho foi proposto, com os objetivos apresentados a seguir.

1.2 Objetivos do trabalho

Em função do que foi exposto acima, os objetivos do presente trabalho são:

- Aprimorar ferramentas para análise de blendas de borrachas. Em particular desenvolver métodos para avaliar a morfologia dessas blendas.
- Correlacionar o comportamento mecânico do composto de borracha natural e estireno-butadieno (NR/SBR) com a utilização do agente compatibilizante Trans-poliocetenileno (TOR) e com as alterações das condições de processamento da blenda.

1.3 Organização do trabalho

A segunda parte deste trabalho traz uma revisão bibliográfica sobre borrachas, blendas, morfologia e planejamento de experimentos. Nesta revisão são apresentadas as características de um composto básico de borracha, a influência da morfologia nas características finais do produto e como esta pode ser determinada. A revisão bibliográfica acaba apresentando a ferramenta estatística de planejamento de experimentos. Na parte experimental do trabalho, alguns ingredientes importantes do composto de borracha (elastômeros, negro de fumo e enxofre) são caracterizados através de análises específicas. Ainda na parte experimental, um planejamento experimental é proposto, com o objetivo de avaliar a influência da concentração de compatibilizante e do tempo de processamento da blenda nas propriedades mecânicas do produto final (viscosidade Mooney e dados dinamométricos). De posse dos resultados dos ensaios dos compostos de borracha, os dados são analisados, utilizando ferramentas estatísticas e são determinados quais os fatores que têm maior influência nas propriedades do material. Além disso, são determinadas equações matemáticas para predição de valores das propriedades estudadas, quando são utilizados valores diversos das variáveis em questão. Por fim, os resultados das propriedades de engenharia das blendas são esclarecidos, em função de ensaios microscópicos e termomecânicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados diversos temas como os elastômeros utilizados na indústria de pneus, as características do negro de fumo e do enxofre utilizados em pneus, blendas poliméricas, (morfologia e os fatores que a influenciam, compatibilidade e estado da arte sobre blendas de borrachas), determinação de morfologia, planejamento de experimentos.

2.1 Elastômeros

2.1.1 Generalidades

De acordo com a norma ASTM D1566-00, elastômero (ou borracha) é definido como um material capaz de recuperar-se de grandes deformações de maneira rápida e enérgica. Ele pode ser ou se encontra em estado essencialmente insolúvel em solventes em ebulição, como o benzeno ou metil etil cetona. Apesar disto, este material pode inchar em presença destes e outros solventes. Na maioria dos casos, a borracha em seu estado natural tem poucas aplicações comerciais. Para adequá-la ao uso é necessária a adição de agentes de vulcanização e outros materiais.⁴

Ao elaborar uma formulação de borracha, o primeiro passo é determinar as características desejadas para o produto final e verificar qual o tipo de elastômero se adequa a estas necessidades. Existe uma grande quantidade de elastômeros disponíveis no mercado. Muitos destes, têm sua aplicação restrita por motivos tecnológicos ou de custo. A Tabela 1 apresenta propriedades de alguns elastômeros.

Como os nomes dos elastômeros podem ser longos e difíceis, são utilizadas designações especiais, de acordo com as normas ASTM D 1418 e ISO 1629. A seguir, são citadas as designações dos elastômeros apresentados na Tabela 1:

NR	-	Borracha natural
IR	-	Poliisopreno
SBR	-	Poli (estireno-butadieno)
BR	-	Polibutadieno
IIR	-	poli (isobutileno-isopreno) “borracha butílica”
EPDM-		poli (etileno-propileno-dieno)
CR	-	policloropreno
NBR	-	poli (acrilonitrila-butadieno) “borracha nitrílica”
CSM	-	polietileno clorossulfonado
AU	-	poliuretano
MQ	-	borracha de silicone
FKM	-	borrachas fluoradas

Tabela 1 – Propriedades de alguns elastômeros

ELASTÔMEROS											
DESIGNAÇÃO	NR	SBR	BR	IIR	EPDM	CR	NBR	CSM	AU	MQ	FKM
Densidade específica, g/cm ³	0,93	0,94	0,91	0,92	0,86	1,23	1,00	1,12 – 1,28	1,05	1,10 – 1,60	1,86
Resistência à abrasão	B/E	E	S	B	B	B	E	B – E	S	F	B
Resistência ao rasgamento	E	B	B	B	B	E	B	B	E	F	F
Envelhecimento térmico a 100°C	F	F	F	B	E	B	B	E	F	S	S
Faixa temp. de trabalho/ max. °C	90	110	90	150	150	125	125	150	80	225	250
Impermeabilidade a gases	B	B	B	S	B	B	B	E	*	R	E
Temperatura de transição vítrea, °C	-70	-50	-110	-70	-60	-45	-40	-25	-80 -90	-70 -120	-35
Resistência à intempérie	F	F	F	E	E	E	F	E	B	S	S
Resistência ao Ozônio	F	F	F	B	E	B	F	E	E	S	S
Resistência a ácidos diluídos	B	B	B	E	S	E	B	E	R	F	E
Resistência a álcalis diluídos	B	B	B	E	S	E	B	E	F	R	R / B
Resistência a hidrocarbonetos alifáticos	R	R	R	R	R	B	E	F	E	B	E
Resistência a hidrocarbonetos aromáticos	R	R	R	R	R	R	B	F	R	B	E
S = Superior E = Excelente B = Boa R = Ruim F = Fraco * Casos Especiais											

Fonte: HOFMANN, Werner ⁵

2.1.2 Borrachas mais utilizadas na produção de pneus

Como o objetivo do presente trabalho é estudar blendas poliméricas de elastômeros utilizados na fabricação de compostos de borracha para fabricação de pneus, serão apresentadas, a seguir, as principais características dos elastômeros comumente utilizados para este fim.

2.1.2.1 Borracha Natural – NR

A estrutura polimérica da borracha natural é apresentada na Figura 1.

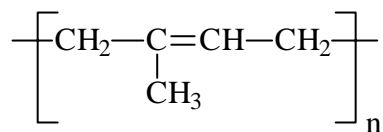


Figura 1 – Estrutura polimérica da borracha natural (NR)

A borracha natural é um elastômero insaturado, obtido através da coagulação do látex de árvores (seringueiras) da família *Hevea Brasiliensis*, e é chamada poli-isopreno natural.

As características típicas da NR são ⁶:

- Tensão de ruptura: 28 MPa
- Alongamento: 100 – 700%
- Dureza: 20 – 90 Shore A
- Alta viscosidade Mooney: 90 ML 1+4 (100°C) ^[1]
- Elevado peso molecular: 500.000
- Baixa uniformidade (por tratar-se de produto natural)

^[1] A definição e a determinação da viscosidade Mooney encontram-se no Capítulo 3

2.1.2.2 Poliisopreno – IR

A estrutura polimérica unitária da IR é a mesma da NR.

A IR é obtida através da polimerização em solução do monômero de isopreno, utilizando catalisador de alumínio, é chamada Poli-Isopreno ou Borracha Natural Sintética.

A IR tem características típicas bastante similares à NR, com as seguintes diferenças:

- Processamento mais fácil
- Maior uniformidade de viscosidade Mooney, em relação à NR
- Maior uniformidade de cor

2.1.2.3 Polibutadieno – BR

A estrutura polimérica do polibutadieno (BR) é apresentada na Figura 2.

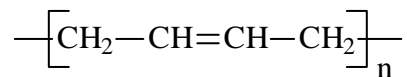


Figura 2 – Estrutura polimérica do polibutadieno (BR)

O BR é um elastômero insaturado, obtido através da polimerização em solução do monômero de 1,3-butadieno, utilizando catalisadores metálicos.

As características típicas da BR são as seguintes: ⁶

- Tensão de ruptura: 20,7 MPa
- Alongamento: 100 – 700%
- Dureza: 30 – 90 Shore A
- Flexibilidade a baixas temperaturas (até –80°C)
- Melhora a resistência à abrasão e à ruptura por flexão

2.1.2.4 Poli(Estireno-Butadieno) – SBR

A estrutura polimérica do poli(estireno-butadieno) (SBR) é apresentada na Figura 3.

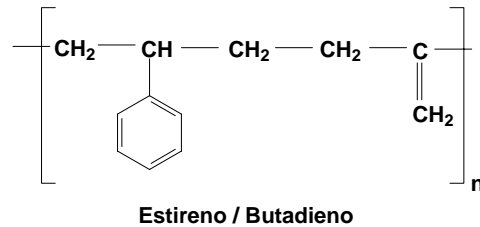


Figura 3 - Estrutura polimérica do poli(estireno-butadieno) (SBR)

O SBR é um copolímero de estireno e butadieno, que pode ser obtido através de polimerização em emulsão (chamados E-SBR, ou SBR) ou polimerização em solução (S-SBR, ou SSBR).

O SBR é um elastômero insaturado, com teor usual de estireno combinado de 23%. Na produção de pneus e artefatos técnicos, é usado o SBR obtido por polimerização em emulsão.

As características típicas da SBR são as seguintes ⁶:

- Tensão de ruptura: 24,1 MPa
- Alongamento: 100 – 600%
- Dureza: 20 – 90 Shore A
- Viscosidade Mooney: 45 ML 1+4 (100°C)
- Peso Molecular: 200.000
- Faixa de distribuição de peso molecular bem controlada
- Polímero de alta pureza

2.1.2.5 Borracha Butílica – IIR

A estrutura polimérica da borracha butílica é apresentada na Figura 4.

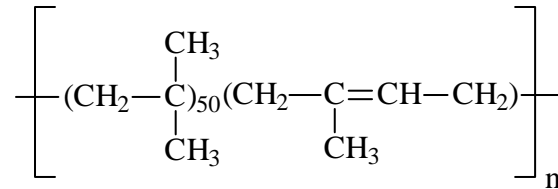


Figura 4 - Estrutura polimérica da borracha butílica (IIR)

A borracha butílica é obtida através da copolimerização dos monômeros de isobutileno e isopreno (1,5 – 4,5%) em solução, utilizando catalisador.

As características típicas da borracha butílica são as seguintes:

- Tem a menor permeabilidade a gases dentre os elastômeros comuns
- Alta resistência ao ozônio, aos agentes químicos e ao intemperismo
- Alta resistência à umidade
- Incompatibilidade com a maioria dos polímeros
- Baixa taxa de cura

2.2 Negro de fumo

O Negro de Fumo é um sólido negro, em pó, obtido através da queima incompleta de resíduos aromáticos do petróleo. Existem diversos tipos de negro de fumo, classificados de acordo com seu tamanho de partícula. Este ingrediente é, com raras exceções, considerado um agente de reforço. Quanto menor o tamanho de partícula do negro de fumo, maior é o grau de reforço. O diâmetro médio da partícula do negro de fumo que exerce características reforçadoras varia entre 10 – 90 nm.

As propriedades de um composto são influenciadas pelo tamanho de partícula e pelo tamanho do agregado primário ou estrutura (menor unidade dispersível) do negro de fumo. A

variação de algumas propriedades com relação ao tipo de negro de fumo está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Influência do tamanho de partícula e da estrutura dos negros de fumo sobre as propriedades de um composto polimérico

Propriedade	Diminuindo-se o tamanho de partícula (aumento do nº de iodo)	Aumentando-se a estrutura (aumento da absorção de óleo)
	Estrutura constante	Tamanho de partícula constante
Dureza	Aumenta	Aumenta
Carga de ruptura	Aumenta	Diminui
Módulo	Pouco efeito	Aumenta
Alongamento	Diminui	Diminui
Resiliência	Diminui	Pouco efeito
Viscosidade	Aumenta	Aumenta
Dispersão	Diminui	Pouco efeito
Estabilidade dimensional	Não há influência	Aumenta

Fonte: CABOT: catálogo técnico⁷

Para se determinar estas características do negro de fumo utilizam-se as metodologias de determinação do número de adsorção de iodo e de absorção de óleo.

O número de adsorção de iodo é utilizado para avaliação do tamanho de partícula de negros de fumo. Quanto maior a adsorção de iodo, maior a área superficial e menor o tamanho de partícula do negro de fumo. A determinação é feita através da titulação de solução de iodo que foi mantida em contato com o negro de fumo. Através da titulação de uma solução em branco de iodo, determina-se quanto iodo foi adsorvido na superfície do negro de fumo.

A absorção de óleo é utilizada para avaliação da regularidade da estrutura do negro de fumo. Quanto maior a absorção de óleo, mais irregular a superfície dos aglomerados de negro de fumo. A amostra de negro de fumo é seca e transferida para a câmara de mistura do absorvômetro, onde é gotejado o óleo. O negro de fumo torna-se um aglomerado semiplástico com a adição do óleo e a viscosidade aumenta. Este aumento de viscosidade é transmitido para o sistema de torque do absorvômetro que, ao atingir o torque limite (que depende do tipo de negro de fumo) cessa a adição do óleo.

2.3 Enxofre

É o mais comum dos agentes de cura. Utilizado para a vulcanização de elastômeros insaturados, pode ser encontrado na forma solúvel (estrutura rômica) ou na forma insolúvel (estrutura amorfa). A sua dosagem na formulação é muito importante, para que a estequiometria da reação de vulcanização seja obedecida. Por este motivo é necessário conhecer o título do enxofre antes dos cálculos da formulação. Para facilitar a incorporação do enxofre no composto polimérico, ele é fornecido com um determinado teor de óleo, que varia de acordo com o tipo de enxofre. O enxofre utilizado neste trabalho tem 20% de óleo parafínico ou naftênico. Este teor de óleo também deve ser determinado, para garantir a quantidade de enxofre que está sendo adicionada ao composto de borracha.

Para assegurar a real quantidade de enxofre adicionada ao composto, deve-se fazer a determinação do título do enxofre e o teor de óleo presente no mesmo.

O teor de enxofre total é uma medida da pureza da matéria prima. Uma amostra de enxofre é queimada em presença de O_2 . O enxofre é transformado em uma mistura gasosa de SO_2 e SO_3 . Estes gases passam por um detector de infravermelho e, através de uma curva de calibração feita com padrões de concentrações conhecidas, o teor de enxofre é determinado.

2.4 Blendas poliméricas

O estudo de blendas poliméricas é o ponto principal deste trabalho. Por este motivo, serão apresentados vários aspectos do estudo de blendas, visando facilitar a compreensão dos resultados e conclusões que serão apresentados.

2.4.1 Generalidades

O termo blenda polimérica pode ser interpretado de duas formas diferentes. Numa primeira interpretação, entende-se por blenda polimérica, o composto polimérico que contém dois ou mais diferentes polímeros. De uma maneira mais específica, o termo descreve a combinação de dois ou mais polímeros diferentes, onde não existe ligação química entre eles e que cada componente apresente uma proporção mínima de 2% em massa na composição da mistura.^{8, 9}

De acordo com esta definição, pode-se prever que, ao fazer um exame microscópico da blenda, serão encontradas duas ou mais fases distintas. Isto ocorre porque a mistura da maioria dos polímeros, que são imiscíveis, gera um produto que não é homogêneo. Para efeito de aplicação do material, muitas vezes é desejável que esta formação de fases distintas ocorra, porque preserva algumas propriedades individuais dos polímeros utilizados. Além do que, é possível controlar a morfologia da blenda através do uso de compatibilizantes e do processamento da mistura, visando alcançar as propriedades desejadas.

Existem várias razões para a utilização de blendas. Dentre elas pode-se citar:^{6, 7}

- Melhora de propriedades, devido ao sinergismo entre as fases presentes.
- Melhora na processabilidade.
- Diluição de um polímero mais caro, reduzindo o custo do produto.
- Possibilidade de reciclagem de polímeros diversos.
- Ajuste da composição da blenda às necessidades do composto final.

Existem outras vantagens, como o baixo custo de desenvolvimento (em relação ao desenvolvimento de novos polímeros) e a facilidade de processamento (comparado com um material multicamadas, por exemplo). Estas características fazem das blendas poliméricas materiais muito interessantes para as indústrias pneumática, automobilística, de embalagens, etc.¹⁰

Como dito acima os polímeros formadores de uma blenda polimérica raramente são miscíveis entre si e, conseqüentemente, precisam ser compatibilizados. O estudo da compatibilização de polímeros envolve uma série de termos que muitas vezes podem causar

confusão. Dentre os diversos autores, não existe um consenso na definição daquela que é chamada blenda compatível. Para alguns, a compatibilidade é definida em uma escala molecular. (KRAUSE, 1978 *apud* FOLKES, 1993¹¹) Outra definição utilizada, aceita como compatível o sistema que não apresenta grande separação de fases. De uma forma mais simplificada, se aceita como compatível o sistema no qual certas características tecnológicas desejáveis para o produto final são alcançadas. Este último caso não leva em conta a microestrutura do sistema e sim o conjunto de propriedades obtido. Outro cuidado que se deve tomar é o de não confundir compatibilidade com miscibilidade, que é um conceito muito mais aprofundado no que diz respeito à mistura de polímeros. Neste ponto, é necessário que algumas definições sejam dadas, para melhor compreensão do texto que se segue: ^{8,9}

- a) Compatível: termo que se refere à combinação de dois ou mais polímeros, que resulta numa mistura útil do ponto de vista industrial.
- b) Incompatível: termo que se refere à combinação de dois ou mais polímeros, cujo resultado é uma mistura que não confere melhoria de propriedades.
- c) Miscível: sistema de dois ou mais polímeros onde existe total miscibilidade, a nível molecular, definida termodinamicamente e por diagramas de fase.
- d) Imiscível: sistema de dois ou mais polímeros que não se misturam a nível molecular. Ocorre separação de fases.

Tanto a compatibilidade quanto a miscibilidade entre componentes de uma blenda são fatores determinantes das propriedades finais do produto. Ambas podem ser avaliadas através do estudo da morfologia da blenda. A seguir, será apresentada uma revisão sobre morfologia de blendas poliméricas e os fatores que afetam as características das mesmas.

2.4.2 Morfologia de blendas poliméricas

Uma forma de fazer um acompanhamento das características de uma blenda é analisando sua morfologia. As morfologias mais comuns são:¹²

- Dispersão de gotas de um dado polímero na matriz de outro
- Dispersão de bastonetes de um dado polímero na matriz de outro
- Morfologia co-contínua ou lamelar
- Morfologia fibrilar

Nas morfologias de dispersão de gotas e dispersão de bastonetes, o tamanho e a distribuição da fase dispersa (gotas ou bastonetes) definem as propriedades da blenda. De forma geral, o componente de menor viscosidade tende a formar a matriz da distribuição, enquanto o componente mais viscoso tende a formar as gotas ou bastonetes.

Na morfologia co-contínua, as fases se apresentam como lâminas intercaladas. A morfologia co-contínua não é estável. É uma estrutura morfológica transitória que aparece quando ocorre inversão de fase (a fase dispersa se torna matriz e vice-versa). Com aumento do tempo ou velocidade de processamento este tipo de morfologia tende a se transformar em uma morfologia de dispersão de gotas ou bastonetes.^{10, 13}

Na morfologia fibrilar, a fase dispersa se apresenta como fibras direcionadas no sentido de um escoamento forçado, como no caso de polímeros extrudados. (LOHFINK e KAMAL, 1993 *apud* YEE, 2003.¹⁴)

A morfologia de blendas poliméricas é determinada por quatro fatores principais: a) composição da mistura; b) propriedades reológicas dos componentes; c) condições de processamento; d) compatibilidade entre os componentes. A influência de cada um desses fatores é revista a seguir.

2.4.2.1 Composição da mistura

Dependendo da composição, uma blenda de polímeros A e B pode apresentar três diferentes morfologias:

- Fase A dispersa em matriz B;
- Fase B dispersa em matriz A;
- Morfologia co-contínua ou lamelar (ocorre na região de inversão de fase)

De forma geral, o componente polimérico de menor viscosidade constitui a matriz quando presente em quantidade suficiente e o de maior viscosidade constitui a fase dispersa. Quando os polímeros têm valores de viscosidade e concentração muito próximos, é comum a formação de morfologia co-contínua.¹⁵

2.4.2.2 Propriedades reológicas dos componentes

Quando a fase dispersa tem domínios pequenos e com pouca variação de tamanho, diz-se que o material é homogêneo. A homogeneidade é favorecida pela similaridade das viscosidades dos polímeros. Quanto menor a razão de viscosidade entre os componentes da blenda, $\lambda = \eta_d / \eta_m$ (onde η_d é a viscosidade da fase dispersa e η_m é a viscosidade da matriz), mais homogênea tende a ser a mistura.¹²

2.4.2.3 Condições de processamento

Durante o processamento, os seguintes fatores afetam a morfologia das blendas:^{11, 16}

- Temperatura;
- Tempo e velocidade de processamento;
- Composição da blenda;
- Razão de viscosidade dos componentes;
- Razão de elasticidade dos componentes;
- Tensão interfacial.

O fluxo ao qual a blenda é submetida é determinado pelo tipo de processamento utilizado para a sua obtenção. A morfologia resultante está condicionada a este fluxo. Como foi dito anteriormente, quando se utiliza extrusão, a tendência é de se obter uma morfologia

fibrilar. Quando se utilizam misturadores estáticos, a obtenção de morfologia de gotas é favorecida.²

2.4.2.4 Compatibilidade entre os componentes

A compatibilidade entre os componentes é de extrema importância na morfologia de blendas e, como é objeto deste trabalho, será tratada em mais detalhes no item a seguir.

2.4.3 Compatibilização de blendas

A presença de uma fase dispersa numa matriz polimérica pode levar à concentração de tensões e a acoplagens mecânicas fracas nas interfaces do sistema polimérico. A compatibilização do sistema polimérico tende a melhorar estas propriedades interfaciais¹⁰ e é a estratégia mais utilizada para transformar uma blenda imiscível em um material de alta performance.

A compatibilidade entre os componentes de uma blenda facilita a transferência de tensão entre as fases, evitando fenômenos de fratura nas regiões de interfase.⁸

2.4.3.1 Métodos de compatibilização

Partindo da definição de compatibilidade, que visa alcançar um grupo de características interessantes do ponto de vista tecnológico, pode-se imaginar que existem diversas maneiras de promover esta compatibilização. Existem, entretanto, algumas linhas gerais através das quais se promove a compatibilização dos sistemas poliméricos.

Antes de iniciar a discussão sobre os métodos de compatibilização é importante lembrar que o papel do agente compatibilizante é semelhante ao de um agente emulsificante,

quando se fala em tecnologia de emulsões. Isto quer dizer que a função do agente compatibilizante é se colocar na região de interfase, promover a redução das dimensões da fase dispersa e estabilizar a morfologia da blenda.⁸

A escolha do método adequado vai depender de fatores econômicos e tecnológicos. É possível que um mesmo sistema possa ser compatibilizado através de mais de um dos métodos citados.

A seguir, os principais métodos de compatibilização são revistos:

2.4.3.1.1. Adição de copolímeros em bloco ou grafitizados

A adição de copolímeros em bloco ou grafitizados melhora a adesão entre os polímeros. O copolímero adicionado tende a migrar para a interface, proporcionando uma reação química entre os componentes ou uma interação específica entre eles.^{8, 17} Para promover esta interação, utiliza-se copolímeros que contenham segmentos quimicamente idênticos ou que apresentem afinidade com uma ou ambas as fases.^{18, 19}

O método envolve uma pesquisa aprofundada e uma química sofisticada. Os agentes interfaciais usados neste método são muito caros, embora utilizados em concentrações pequenas (1-2%).⁸

2.4.3.1.2. Funcionalização

A funcionalização consiste na modificação química de um dos componentes que fazem parte da blenda. Através deste método, um dos polímeros recebe um grupamento funcional, que é grafitizado ou enxertado em sua cadeia principal. Através de uma reação química ocorrida na interface, os polímeros que antes eram incompatíveis tornam-se compatíveis.^{8, 14}

Existem casos em que um compatibilizante imiscível de baixo peso molecular age como um adesivo para um par de polímeros imiscíveis.

Este método necessita de maiores quantidades de agente compatibilizante, quando comparado ao método de grafitação descrito acima. Geralmente não atinge a mesma performance na compatibilização.⁸

2.4.3.1.3. Compatibilização mecânica

A compatibilização mecânica é feita sem utilização de nenhum tipo de aditivo. Ela promove a distribuição e o equilíbrio dos domínios da fase dispersa através de mistura mecânica. Por motivos econômicos, o método de compatibilização mecânica predomina entre os métodos de compatibilização de blendas citados anteriormente. Uma vez que este método não requer nenhum tipo de produto químico que promova a otimização e a manutenção do tamanho dos domínios da fase dispersa em função da performance requerida pelo produto final, é necessário se preocupar apenas em encontrar o equipamento e as condições que possam promover esta otimização através da mistura dos componentes da blenda.

Os requerimentos para um sistema ideal de mistura são simples:⁸

- Uniformidade de cisalhamento e campo de tensão elongacional.
- Controle flexível de temperatura, pressão e tempo de residência.
- Capacidade de homogeneização de materiais com diferentes propriedades reológicas.
- Homogeneização eficiente da mistura antes do ponto de degradação.
- Flexibilidade para mudanças dos parâmetros de mistura.

Infelizmente, na prática é muito difícil conseguir um equipamento que possa atingir todas estas características. A maioria das misturas de blendas é realizada em misturadores internos ou extrusoras de rosca simples. Numa configuração simples este tipo de extrusora não é adequado à produção de blendas. As extrusoras de rosca dupla, que permitem diferentes desenhos devido à sua característica modular, são mais indicadas para este trabalho. Elas podem ser otimizadas em função do tipo de polímeros que são utilizados na blenda.

2.4.3.2 Efeitos da compatibilização

A maioria das blendas poliméricas é constituída de polímeros imiscíveis entre si. Esta imiscibilidade pode resultar numa morfologia não uniforme, com adesão fraca entre os componentes. Entretanto se for possível alcançar uma estabilização desta morfologia através de ligações químicas ou físicas na interface entre os componentes, as propriedades da mistura podem ser melhoradas. (HORAK *et al.*, 1996 *apud* YEE, 2003¹⁴)

Esta estabilização que tende a atingir uma morfologia mais uniforme, melhorar a adesão interfacial entre os componentes e as propriedades da mistura é chamada compatibilização.

Felizmente, na grande maioria dos casos, não é necessário que haja miscibilidade entre os polímeros. É certo que uma certa homogeneidade é necessária para obter uma boa performance do produto mas, para que as propriedades individuais dos componentes sejam mantidas, é desejável que uma micro-heterogeneidade seja mantida. Atingir a miscibilidade total poderia significar a perda do sinergismo entre os domínios das fases distintas.²

A compatibilidade existe quando a homogeneidade alcançada é suficiente para atingir a performance desejada para a blenda. Polímeros compatíveis não são necessariamente miscíveis entre si.²⁰

São apresentados abaixo, alguns efeitos da compatibilização de blendas poliméricas:

- Melhora das propriedades mecânicas
- Emulsificação da mistura
- Redução da coalescência
- Diminuição da tensão interfacial
- Melhora da adesão entre as fases
- Estabilização da morfologia

Quando se adiciona um surfactante a uma mistura, a fase dispersa tende a ter seu tamanho diminuído e assim ocorre a emulsificação. Tal fenômeno ocorre quando se adiciona o agente compatibilizante à mistura, e é causado pela diminuição da tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz. Uma revisão mais ampla sobre a ação do agente compatibilizante sobre a tensão interfacial de um sistema polimérico pode ser encontrada em DEMARQUETTE, 1999.²¹

A adição de compatibilizante causa um fenômeno de repulsão entre as moléculas do compatibilizante localizadas na região de interface. Com esta repulsão, as gotas não conseguem se aproximar e se juntar, impedindo a coalescência.¹⁰ O fenômeno da coalescência é caracterizado pela junção de duas ou mais partículas da fase dispersa, com o objetivo de diminuir a energia livre do sistema. Com a presença do compatibilizante na região de interface, a mobilidade desta interface é dificultada e a coalescência é inibida. (SUNDARAJ e MACOSKO, 1995; MACOSKO *et al.*, 1996; LEPERS e FAVIS, 1999 *apud* SOUZA, 2002²²)

A diminuição da tensão interfacial entre as fases de uma blenda já foi estudada para alguns pares de polímeros. Foi observado que a tensão interfacial diminui em função do aumento da concentração do compatibilizante até um ponto ótimo e a seguir os valores de tensão interfacial permanecem constantes. (Gleinsner *et al.*, 1994; Favis *et al.*, 1994; Macaúbas e Demarquette, 1998 *apud* YEE, 2003¹⁴).

Outro fenômeno favorecido pela adição de compatibilizante é o aumento da adesão entre as fases vizinhas, o que melhora a transferência de tensões no sistema.¹⁰ Para que a interface seja rompida são necessárias tensões maiores. Este aumento na adesão entre as fases geralmente é causado pelo decréscimo da tensão interfacial e é responsável pela melhora das propriedades mecânicas da blenda (JEN-TAUT *et al.* 1999; MELO *et al.* 2000 *apud* SOUZA 2002²²)

A estabilização da morfologia é consequência dos fatores analisados anteriormente. Diminuindo a tensão interfacial, aumenta-se a adesão e diminuem-se os efeitos da coalescência.

2.4.4 Blendas de elastômeros

O constante aperfeiçoamento da indústria de transformação de elastômeros tem levado ao estudo de novas combinações de materiais com o objetivo de melhorar as características finais do produto, ajudar a processabilidade do material e reduzir o custo dos produtos à base de borracha.

Da mesma forma como nos polímeros em geral, as borrachas também podem ser misturadas umas às outras, formando blendas.

Os métodos de compatibilização de blendas de elastômeros seguem os mesmos moldes dos polímeros em geral, respeitando as características particulares destes materiais. Os métodos de compatibilização devem ser adaptados às situações de processamento dos elastômeros, as quais são muito diferentes das utilizadas para os termoplásticos. Além disto, em função das características das cadeias poliméricas dos elastômeros, devem ser utilizados agentes compatibilizantes próprios para estes compostos.

A seguir, é apresentado o estado da arte relacionado ao estudo de blendas de materiais elastoméricos, tratando de forma mais específica do agente compatibilizante tema deste trabalho.

2.5 Estado da Arte

Ao contrário do estudo de blendas de polímeros termoplásticos que oferece um enorme acervo de artigos para consulta, o estudo de blendas de elastômeros não tem sido tão explorado nos últimos anos. Muitos estudos iniciais eram baseados em técnicas utilizadas com frequência na análise dos termoplásticos e, aos poucos foram sendo adaptados às características diferenciadas dos elastômeros.

Particularmente, o uso do polímero trans-poliocetenileno (TOR) em blendas de borracha vem sendo estudada há mais de dez anos, embora a forma como este polímero age na compatibilização de blendas de borracha ainda não seja muito clara. CHATTARAJ *et al.*, 1993²³ estudaram o efeito do TOR em compostos carregados de borracha natural e de borracha estireno-butadieno, para esclarecer o efeito plastificante deste material. O efeito do TOR nas propriedades reológicas de compostos carregados de borracha natural e seu mecanismo de interação foi estudado alguns anos depois.²⁴ Eles observaram que tanto os compostos de NR quanto de SBR apresentaram melhorias no processamento com o uso do TOR. Com relação às propriedades reológicas, ficou evidenciada a ação plastificante do TOR a 60°C (com a redução da viscosidade) e o comportamento como polímero vulcanizável a 100°C (com aumento da viscosidade).

Em se tratando de blendas de elastômeros, alguns autores também estudaram a influência do TOR. CHANG *et al.*, 1999³ utilizaram a blenda de borracha natural e etileno-propileno-dieno (EPDM) para verificar o efeito compatibilizante do TOR, uma vez que a blenda em questão é altamente incompatível. Eles verificaram a redução da viscosidade da blenda, devida ao efeito plastificante do TOR e a variação das propriedades de cura e da densidade de ligações cruzadas devido à co-vulcanização do TOR. O TOR mostrou-se eficiente na compatibilização do sistema NR/EPDM. Especulou-se que esta compatibilização seja devida ao encapsulamento das fases de maior viscosidade (NR e EPDM) durante a mistura e posterior formação de ligações cruzadas interfaciais durante o processo de vulcanização. A análise morfológica mostrou que o EPDM é a fase dispersa na matriz de NR. Esta morfologia se torna mais fina na medida em que se aumenta a concentração do TOR. Este incremento no teor de compatibilizante melhorou as propriedades dinâmicas e reduziu os valores de carga e alongamento na ruptura.

Alguns anos depois, as propriedades reológicas²⁵ e físicas²⁶ de blendas de borracha natural e acrilonitrila-butadieno foram estudadas por NAH *et al.*, 2002. Verificou-se que o teor de TOR afeta as propriedades físicas das blendas. Os valores de dureza, módulo e resiliência aumentaram, enquanto que os valores de carga e alongamento na ruptura diminuíram com o aumento do teor de TOR. A natureza imiscível da blenda foi verificada pela presença de dois picos de T_g na análise dinâmico-mecânica. A análise morfológica mostrou uma dispersão de gotas de NBR dispersas na matriz de NR. Com a adição do TOR, este tende a se localizar na fase NR e em alguns casos na interface NR/NBR.

Para tentar elucidar a ação compatibilizante do TOR em blendas de borracha, vários autores utilizaram técnicas de microscopia. A maioria destas técnicas, já bastante antigas, foram adaptadas a este tipo de estudo, principalmente no que diz respeito ao preparo das amostras. Uma extensa revisão sobre microscopia de borracha foi feita por KRUSE, 1973²⁷. É uma revisão muito antiga, mas que por abranger várias etapas da análise microscópica de borrachas (determinação de propriedades ópticas, preparo de amostras, análise e interpretação dos resultados), é muito útil para se iniciar um trabalho de pesquisa nesta área. Basicamente ele apresenta as diversas possibilidades de análise de borrachas naturais e sintéticas, bem como suas blendas. Ele dedica boa parte do texto ao estudo da distribuição de cargas, em especial do negro de fumo, utilizando diversas técnicas, como microscopia eletrônica e análise da superfície fraturada de amostras vulcanizadas.

Anteriormente, SEWARD, 1970²⁸ havia feito semelhante trabalho, tratando apenas de microscopia eletrônica de borrachas. Neste trabalho ele apresentou aplicações de microscopia eletrônica na análise de látex, borrachas sólidas e blendas de borracha com termoplásticos. Também dedicou um capítulo ao estudo de cargas em elastômeros.

Mais recentemente, outros autores também utilizaram várias técnicas de microscopia para análise de materiais elastoméricos diversos. JEON *et al.*, 2003²⁹ apresentaram as possibilidades de investigação de microestruturas de blendas poliméricas e borrachas carregadas com negro de fumo e sílica utilizando microscopia de força atômica (AFM). Eles utilizaram várias combinações entre NR, SBR e BR. As medidas foram feitas, partindo do princípio que a interação do probe de análise com cada uma das borrachas é diferente por causa das suas propriedades mecânicas diversas. Desta forma, o resultado apresentou uma imagem topográfica baseada na diferença de módulo elástico. Assim foi possível determinar a morfologia da blenda. Da mesma forma, a distribuição de cargas também pôde ser estudada.

LAOKIJCHAROEN e CORAN, 1998³⁰ estudaram a evolução da morfologia de blendas de NR/HDPE (poli-etileno de alta densidade) utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM). Amostras foram retiradas do misturador em tempos determinados, prensadas e preparadas de 3 formas diferentes: a) tingimento com OsO₄ (tetróxido de ósmio) e cobertura com carbono; b) ataque da fase NR com tolueno e cobertura com liga de platina e c) Crosslinking da NR com vapor de S₂Cl₂, seguido de ataque da fase HDPE com xileno em ebulição e cobertura com liga de platina. Pôde-se observar a evolução da dispersão das gotas durante o processo de mistura. O método que utiliza o OsO₄ mostrou-se mais apropriado para o estudo. Este mesmo método de tingimento foi utilizado por ZHAO, ZOU e ZHANG, 2004³¹ no estudo da morfologia de blendas de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), SBR e NR.

MAZICH *et al.*, 1986³² utilizaram a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em conjunto com a análise dinâmico-mecânica (DMA) para estudar o comportamento morfológico de blendas binárias e ternárias de NR com borracha bromo-butílica (BIIR) e com poli-isobutileno (IM). Os resultados da microscopia mostraram que os polímeros butílicos formam a segunda fase na matriz de NR em composições com pelo menos 67% de NR. As blendas com IM apresentam domínios maiores e mais bem definidos do que as blendas com BIIR. Isto é devido a maior facilidade do BIIR em se ligar à NR.

GEORGE *et al.*, 2000³³ estudaram as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de blendas de NR e SBR. A morfologia destas blendas foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM). As amostras foram fraturadas criogenicamente e

a NR foi extraída, utilizando éter de petróleo por 72 horas a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram cobertas com ouro. A blenda de NR/SBR apresenta uma morfologia bifásica. A matriz da mistura é determinada pelo componente de maior concentração na blenda.

JOSEPH e THOMAS, 2003³⁴ estudaram o desenvolvimento da morfologia e as propriedades mecânicas de blendas de poli-estireno/poli-butadieno (PS/BR). O estudo da morfologia foi feito através de SEM. As amostras foram fraturadas criogenicamente e em seguida, o componente de menor concentração foi removido utilizando solventes específicos. Após recobrimento com ouro as amostras estavam prontas para análise. Na avaliação da evolução da morfologia, levou-se em conta a influência do tempo de mistura, da temperatura de mistura e da velocidade do rotor. Observando os resultados das micrografias, determinou-se que a melhor morfologia é otimizada nas seguintes condições: velocidade do rotor = 60 rpm, temperatura = 180°C e tempo de mistura = 8 minutos. A morfologia da blenda PS/BR indica uma estrutura bifásica. Entre 40 e 60% de PS, existe uma morfologia co-contínua.

KOSEKI, LEE e MAKOSCO., 1999³⁵ estudaram a morfologia de blendas ternárias de elastômeros formadas por acrilonitrila-butadieno (NBR), poli-etileno clorado (CM) e etileno-propileno (EP) usando TEM. A razão da blenda utilizada foi NBR/CM/EP 10/20/70, onde a fase EP era a matriz. As secções de amostras obtidas em ultramicrotomo a -100°C não necessitaram de tingimento devido ao contraste natural entre as fases. Foram observadas estruturas encapsuladas. O teor de co-monômero foi quem determinou qual a fase encapsularia a outra. Em blendas contendo alto teor de acrilonitrila, a fase CM forma a camada de encapsulação. Em blendas com baixo teor de acrilonitrila, é a NBR quem encapsula a fase CM. Este comportamento foi explicado devido às diferenças de parâmetro de solubilidade e viscosidade no fundido, existentes entre NBR e CM.

A morfologia de blendas de látex de NR/SBR, utilizando SEM foi estudada por VARKEY *et al.*, 2000³⁶ Blendas puras contendo 30, 50 e 60 partes de NR foram tratadas com uma mistura de enxofre, acelerante tipo sulfenamida, óxido de zinco e ácido esteárico por 8 horas a 120°C. Este é o método conhecido como Método Ebonite. Com este tratamento a fase NR é “ebonizada” e aparece na micrografia como fase mais escura. Uma estrutura bifásica é obtida. Até 30% em peso, o SBR é a fase dispersa. Uma morfologia co-contínua é vista na composição 50/50 e acima de 70% de SBR ocorre a inversão de fases.

Diferentes técnicas de caracterização de blendas foram apresentadas por HESS, HERD e VEGVARI, 1993³⁷. É um trabalho bastante abrangente que mostra métodos de

caracterização da composição da blenda, da morfologia, da distribuição de cargas além de tratar dos procedimentos de mistura e propriedades das borrachas.

Outras técnicas como análise dinâmico mecânica também têm sido utilizadas no estudo de blendas elastoméricas.^{9, 10} Em particular, VARKEY *et al*, 2000.³⁶ utilizaram a DMA para avaliar diversas blendas de NR/SBR. Todas as curvas apresentaram três regiões distintas: vítrea, de transição e borrachosa. As blendas apresentaram duas T_g s, correspondentes aos dois componentes da blenda, ou seja, trata-se de um sistema de polímeros imiscíveis. O aumento dos valores de frequência levou os picos de T_g para temperaturas mais elevadas. A variação das concentrações dos componentes foi verificada através dos picos de T_g que seguiram a mesma tendência (concentrações maiores: picos mais altos e vice-versa). Resultados semelhantes foram obtidos por GEORGE *et al*.³³

Uma estimativa quantitativa da distribuição de cargas em blendas imiscíveis de NR/ENR (borracha natural epoxidada) foi feita por MAITI, DE e BHOWMICK, 1992.³⁸ Verificou-se que, ao aumentar o teor de carga adicionada à borracha, o valor de tan delta na T_g é reduzido, ou seja, o pico de tan delta é menor. Na análise das blendas, verificou-se a presença de dois picos de tan delta distintos, indicando imiscibilidade dos componentes. Em blendas 50/50 NR/ENR, a sílica migra preferencialmente para a fase ENR. Este comportamento pode ser notado, analisando a variação nos picos de tan delta dos componentes da blenda.

O comportamento morfológico de blendas binárias e ternárias de NR com borracha bromo-butílica (BIIR) e com poli-isobutileno (IM), utilizando DMA foi estudado por MAZICH *et al*., 1986³² Como as temperaturas de transição vítrea dos componentes são muito próximas, a análise de DMA não conseguiu resolver os picos de tan delta de cada componente. Observou-se um alargamento do pico a 10Hz, que indicou a presença de um sistema multicomponentes. A mesma análise, feita a 0,1Hz, apresentou um pico mais estreito, sugerindo um sistema homogêneo. Isto mostra que esta condição de análise não é satisfatória para este caso.

Foram encontradas conclusões discordantes entre os diversos autores, com respeito à interpretação dos resultados dos testes. Por este motivo, uma análise mais crítica das conclusões apresentadas se faz necessária.

Outro ponto importante que deve ser ressaltado é o fato de que em raras ocasiões foram encontrados trabalhos desenvolvidos com os mesmos componentes da blenda que ora está sob

análise. Este fato se deve a grande possibilidade de variações na composição, tanto com relação aos componentes quanto aos teores de cada um. Isto faz com que, novamente, os resultados devam ser analisados com cautela para que se possa encontrar uma relação com a blenda sob estudo.

Serão apresentados a seguir alguns trabalhos desenvolvidos sobre compatibilização e caracterização de blendas de elastômeros.

2.6 Compatibilização de blendas de elastômeros

O intuito do presente trabalho é estudar o efeito do uso do compatibilizante TOR e do tempo de processamento na compatibilização da blenda de NR/SBR. O mecanismo segundo o qual esta compatibilização ocorre não é bastante claro. Muitos estudos foram realizados na área de compatibilização de blendas poliméricas, mas a maioria deles trata de blendas de polímeros termoplásticos. A área dos elastômeros ainda é um tanto quanto obscura, de forma que a maioria dos trabalhos estudados não foi exatamente relacionada aos materiais em questão.

Durante o processamento de uma blenda elastomérica, os domínios da fase dispersa sofrem cisalhamento e, podem sofrer fratura gerando domínios menores. Simultaneamente, este fluxo pode fazer com que os domínios colidam, e sofram coalescência formando domínios maiores. A morfologia da blenda é o resultado destes dois fenômenos simultâneos. (TOKITA, 1977 *apud* ROLAND, 1989¹⁵)

De acordo com CHANG *et al.*, 1999³ a melhora na compatibilidade de uma blenda NR/EPDM/TOR (70/30/10), onde as partículas da fase dispersa tornaram-se menores, mais uniformes e mais esféricas com a adição do TOR pode ser devida a dois mecanismos. No primeiro, o TOR, que tem viscosidade muito inferior aos outros dois componentes (ML 1+4 - 100°C: NR = 60; EPDM = 83; TOR <10) se posicionaria na interface dos dois outros componentes, uma vez que o componente de menor viscosidade tende a encapsular o de maior viscosidade durante a mistura. É provável que o TOR localizado na região de interface promova a diminuição da tensão interfacial entre os componentes incompatíveis, facilitando a mistura da blenda.

No segundo mecanismo, é especulado que uma ligação química interfacial seja criada durante a vulcanização, devido à presença do TOR. Esta ligação pode ser responsável pela produção de uma morfologia mais fina na blenda de borracha. O mecanismo segundo o qual estas ligações se formam ainda não é bem esclarecido, mas provavelmente se deve ao fato do TOR ser vulcanizável em presença de enxofre. Desta forma, o TOR se localizaria na interface das fases e se co-vulcanizaria com os outros componentes, levando a formação de ligações interfaciais.

Foi verificado também que as características de cura foram afetadas pelo uso do compatibilizante, porque este faz parte da rede após a vulcanização da mistura. O tempo para atingir a cura ótima (t_{95}) aumenta gradativamente com o acréscimo do compatibilizante.

A formação de ligações cruzadas em NR e SBR em presença de TOR foi estudada por CHATTARAJ e MUKHOPADHYAY, 1997³⁹ através de ressonância magnética nuclear (NMR) e RPA (Rubber Process Analyzer). A densidade de ligações cruzadas determinada por RPA é a chamada densidade de ligações cruzadas físicas (X_{phy}), expressa pela Equação 1:

$$X_{phy} = X_{chem} + X_{int} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: X_{chem} = densidade de ligações cruzadas químicas (devido à vulcanização)

X_{int} = densidade de ligações cruzadas iniciais (devido ao enredamento da rede antes da vulcanização)

Considerando que X_{int} tem o mesmo valor antes e depois da vulcanização, X_{chem} é a diferença entre a densidade de ligações cruzadas medida antes e após a vulcanização. (LANGLEY, 1968 *apud* CHATTARAJ e MUKHOPADHYAY, 1997³⁹)

O módulo elástico G' foi determinado para as borrachas NR e SBR com e sem adição de TOR, curadas e não curadas, para cálculo da densidade de ligações cruzadas, segundo a Equação 2:

$$X_{chem} = \frac{G'_{cured}(0,5Hz) - G'_{uncured}(5Hz)}{2RT} \quad \text{Eq. 2}$$

onde: R = constante dos gases
T = temperatura absoluta

A mesma determinação foi feita após envelhecimento anaeróbico, para determinação da estabilidade das ligações cruzadas. Os resultados demonstraram que após o envelhecimento,

houve uma menor diminuição nas ligações cruzadas quando se utilizou o TOR, tanto para NR quanto para SBR.

É possível isolar e caracterizar espectroscopicamente várias estruturas de rede, presentes em uma borracha vulcanizada através da combinação de diferentes seqüências de pulso de NMR.

O mecanismo de alteração da rede de SBR, quando vulcanizado com TOR foi elucidado pelo espectro de NMR, que indica a formação de uma ponte de ligação monossulfídrica (SBR – S – TOR – S – SBR).

A Tabela 3 apresenta, resumidamente, alguns trabalhos que foram revistos e têm relevância para o estudo da blenda de NR/SBR utilizando TOR como compatibilizante.

Tabela 3 – Revisão bibliográfica resumida

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
NAH, 2002. ²⁶	Estudo da influência do TOR nas propriedades físicas e na morfologia de blendas de NR/NBR ^[2]	NR 100%, NBR 100%, TOR 100% Blendas: NR/NBR/TOR 50/50/0; 47,5/47,5/5; 45/45/10; 40/40/20; 35/35/30; 30/30/40	<ul style="list-style-type: none"> - Reometria de torque: características de cura - Ensaio de tração: módulo, carga de ruptura, alongamento - Calorimetria diferencial de varredura (DSC): caracterização térmica - Análise dinâmico mecânica (DMA): módulo dinâmico, Tan δ - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM): morfologia 	<p>Comparando os resultados de reometria das borrachas puras com as blendas, o torque mínimo diminuiu. O torque máximo e o tempo ótimo de cura foram aumentando com o acréscimo de TOR.</p> <p>Enquanto os valores de módulo, dureza e resiliência aumentaram com o acréscimo de TOR, a carga de ruptura e o alongamento diminuíram.</p> <p>Valores de T_g (DSC): TOR = -65°C, NR = -64,2°C e NBR = -23,6°C.</p> <p>A posição dos picos de Tan δ dos componentes das blendas não mudou em relação aos polímeros puros.</p> <p>Foi observada a presença de uma morfologia de gotas (de até 10μm) onde a NBR foi identificada como fase dispersa. Na amostra com 40phr de TOR as gotas de NBR posicionaram-se sobre o TOR. A blenda NR/NBR/TOR (30/30/40) foi examinada por TEM e observou-se que o TOR tende a posicionar-se na fase NR ou nas interfaces NR/NBR.</p>	<p>A) Efeitos do aumento do teor de TOR:</p> <ul style="list-style-type: none"> - diminuição das taxas de vulcanização - aumento da dureza, do módulo e da resiliência - diminuição da resistência à tração e do alongamento <p>B) Compatibilidade da blenda:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Foram detectadas duas T_gs para as blendas, mostrando o caráter de incompatibilidade dos elastômeros. Os valores de Tan δ tendem a se aproximar com o aumento do teor de TOR. <p>A incompatibilidade é caracterizada pela morfologia de dispersão de gotas de NBR na matriz de NR. A análise morfológica mostrou ainda a tendência do TOR localizar-se na fase NR ou na região de interfase.</p>

^[2] NBR – Borracha Acrilonitrila-Butadieno (Borracha Nitrílica)

continua

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
CHANG <i>et al.</i> , 1999 ³	Estudo dos efeitos do TOR nas propriedades de uma blenda NR/EPDM ^[3] (70/30).	Compostos de NR/EPDM (70/30) com concentrações variáveis de TOR (0, 5, 10 e 20 phr).	<ul style="list-style-type: none"> - Determinação da densidade de ligações cruzadas (DLC) através da porcentagem de gel. - Análise da morfologia das amostras curadas por SEM após fratura em nitrogênio líquido e exposição aos vapores de uma solução de bromo em metanol. - Teste de adesão, para medir a resistência ao descolamento de folhas dos composto de NR e de EPDM, com e sem TOR, utilizando uma máquina universal de testes para fazer a tração dos corpos de prova. - Testes de resistência ao ozônio, determinando parâmetros de tensão-deformação críticos. - Análise dinâmico mecânica - Determinação da resistência à tração, alongamento e módulo. 	<p>O TOR reduz a temperatura e o torque durante a mistura.</p> <p>O teor de TOR não influencia a DLC, avaliada através da porcentagem de gel.</p> <p>Na análise da morfologia, observou-se que a fase NR foi tingida pelo bromo e a fase EPDM encontra-se dispersa na matriz de NR. O acréscimo de 10 phr de TOR reduziu o tamanho dos domínios de EPDM e melhorou a distribuição dos mesmos na matriz de NR.</p> <p>A resistência ao ozônio é melhorada com adição de TOR. Esta melhora é atribuída a melhor dispersão da fase EPDM, responsável por esta característica do composto.</p> <p>O módulo aumenta gradativamente com a adição de TOR, mas a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuem com o aumento do TOR.</p> <p>A análise dinâmico mecânica mostra apenas um pico de $\tan \delta$, devido à proximidade dos valores de T_g dos polímeros. Observa-se um aumento do módulo elástico com o acréscimo do TOR.</p>	<p>Especula-se que existam dois mecanismos de compatibilização:</p> <p>a) o TOR posiciona-se na interface devido à menor viscosidade, encapsulando o EPDM (de maior viscosidade durante a mistura);</p> <p>b) o TOR forma uma ligação química na interface, durante a vulcanização. Esta conclusão é reforçada pelo fato da resistência interfacial entre as camadas de NR e EPDM ter sido aumentada na presença do TOR.</p> <p>A adição do TOR causa redução da viscosidade da blenda, aumenta o tempo de cura, melhora a dispersão do EPDM, aumenta o valor do módulo e reduz a resistência à tração e o alongamento na ruptura e melhora as propriedades dinâmicas do composto.</p>

^[3] EPDM – Borracha Etileno – Propileno –Dieno

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
CHATTARAJ e MUKHOPADHYAY, 1997 ³⁹	Estudo da formação de ligações cruzadas em NR e SBR, em presença de TOR por NMR ^[4] e RPA ^[5] .	NR 100% e SBR 100% carregados com negro de fumo e não carregados com concentrações de TOR = 0, 5, 10 e 20 phr	- NMR dos vulcanizados sem negro de fumo, para determinação dos espectros de ressonância dos diferentes compostos antes e depois do envelhecimento = 9T ₉₀ - RPA dos vulcanizados carregados para determinação da densidade de ligações cruzadas químicas	A retenção de ligações cruzadas após envelhecimento é maior quando se usa TOR. Observando os espectros de NMR, observa-se que uma maior mudança na estrutura da cadeia ocorre com adição de TOR, tanto para NR quanto para SBR	Forma-se uma ponte de ligação monossulfídrica entre o SBR e o TOR: SBR – S – TOR – S – SBR O sistema com TOR é mais estável ao envelhecimento. O aumento da solubilidade do acelerante no sistema devido à presença do TOR faz com que a reação de dessulfuração ocorra mais rápido, transformando as ligações polissulfídricas em monossulfídricas.

^[4] NMR –Ressonância Magnética Nuclear

^[5] RPA – Rubber Process Analyzer

continuação

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
CHATTARAJ <i>et al</i> , 1997. ²⁴	Efeito do TOR nas propriedades reológicas de compostos de NR carregados	Compostos de NR, com concentrações variáveis de TOR (0, 5, 10 e 20 phr). Foram utilizados dois tipos de negro de fumo: N330 (área superficial = $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e N220 (área superficial = $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	- Reometria Capilar. Reômetro capilar tipo MPT (Monsanto Processability Tester). Foram determinados os seguintes parâmetros: Tensão de Cisalhamento Aparente (τ_a), Taxa de Cisalhamento Aparente (v_a) e Viscosidade Aparente (η_a)	Os parâmetros reológicos foram determinados a 60, 100 e 120°C. A 60°C, a viscosidade aparente diminui com a incorporação do TOR, com ambos tipos de carga. A 60°C a viscosidade real diminui com o acréscimo de TOR em todas as taxas de cisalhamento. Entretanto, a 100°C ela tende a aumentar ligeiramente com a adição de TOR. A esta temperatura a característica polimérica do TOR faz com que ocorra a formação de pseudo-estruturas.	Todos os sistemas apresentaram comportamento pseudoplástico. A 60°C o TOR age como plastificante e a viscosidade do composto diminui com sua adição. A 100°C, o TOR forma ligações com o polímero e a viscosidade do composto aumenta.

continuação

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
HOURSTON e SONG, 2000 ⁴⁰	Caracterização quantitativa das interfaces de diferentes blendas por M-TDSC ^[6]	<p>Blendas com diversas composições: (NR/SBR, NBR/NR, SBR/BR^[7], BR/NR)</p> <p>Foram testados diferentes SBRs com conteúdos de estireno que variam de 23,3 a 62,5%, diferentes NBRs com diferentes conteúdos de acrilonitrila e dois tipos de BR, com diferentes pesos moleculares médios.</p>	<p>- Calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (amplitude de oscilação= 1,0°C, período de oscilação = 60s, taxa de aquecimento = 3°C/min)</p>	<p>O gráfico de capacidade calorífica em função da temperatura mostra uma transição para polímeros puros e duas transições nas blendas de dois polímeros. Derivando estes valores (dC_p/dT), a visualização se tornou mais fácil.</p> <p>Foram feitas comparações dos gráficos de dC_p/dT das blendas de diversos polímeros com os gráficos dos polímeros adicionados nas mesmas proporções, mas sem serem misturados previamente (blendas físicas).</p> <p>No caso de blendas com pouca miscibilidade, os dois gráficos são muito parecidos.</p> <p>Quando o sistema desenvolve uma interface maior (maior miscibilidade), ocorre uma diminuição no aumento do valor de ΔC_p na T_g de ambos polímeros. O valor de ΔC_p é proporcional à fração em peso dos componentes na área de transição.</p>	<p>O gráfico de dC_p/dT versus temperatura pode ser usado para quantificar a % em massa das interfaces e, desta forma avaliar a miscibilidade das blendas.</p> <p>O aumento do teor de estireno em blendas SBR/BR diminui a quantidade da interface.</p> <p>NR é parcialmente miscível com BR e SBR.</p> <p>NBR e NR são imiscíveis.</p> <p>A maior quantidade de interface foi encontrada em blendas de BR/NR e SBR/BR (ambas 50/50)</p>

^[6] M-TDSC – Calorimetria Diferencial de Varredura com Temperatura Modulada

^[7] BR – Borracha Polibutadieno

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
<p>GEORGE <i>et al.</i>, 2000³³</p>	<p>Estudo da morfologia, propriedades mecânicas, dinâmico mecânicas e de transporte de blendas de NR/SBR</p>	<p>Compostos de NR/SBR (N₀, N₃₀, N₅₀, N₇₀ e N₁₀₀ – onde o índice representa o número de phr da NR na blenda)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Reometria: propriedades de cura - SEM – determinação da morfologia após fratura criogênica. - Testes de intumescimento em n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano, para determinar as propriedades de transporte. - DMA (-80 a 30°C e frequências de 0,1 a 100Hz) - Testes mecânicos: resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo 	<p>A análise reométrica mostra que a NR tem o início da vulcanização mais rápido do que a SBR. Nas blendas intermediárias este tempo de início, o tempo ótimo de vulcanização (T₉₀) e os torques mínimo e máximo aumentam com o aumento do SBR. A taxa de cura aumenta com a concentração de NR.</p> <p>A morfologia da blenda N₃₀ mostra matriz de SBR com NR dispersa em partículas de tamanho médio de 3,2µm. N₅₀ e N₇₀ apresentam morfologia co-contínua.</p> <p>As blendas apresentaram dois picos de tan δ. Todas as curvas mostram uma região vítrea, uma região de transição e uma região borrachosa. O módulo de estocagem é maior para N₁₀₀ na região vítrea e na região borrachosa é maior para N₅₀. O módulo de perda diminui com o acréscimo de NR. O aumento da frequência desloca as curvas dos módulos e de tan δ para temperaturas mais elevadas.</p> <p>As propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento, aumentaram de N₀ para N₁₀₀. Os valores de módulo tem comportamento contrário. As amostras intumescidas apresentaram os piores resultados enquanto que as amostras</p>	<p>As propriedades mecânicas e de transporte das blendas tem valores intermediários aos dos componentes puros.</p> <p>A morfologia apresenta um sistema não compatível, onde as concentrações das fases é que determinam quem é a matriz do sistema.</p>

continuação

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
				<p>não intumescidas e as amostras pós-intumescimento têm propriedades bastante próximas, sendo as últimas um pouco melhores devido ao aumento da interação intercadeias, após o processo de absorção-desorção.</p> <p>A absorção de solventes é maior, quanto maior a concentração de NR. A difusividade dos solventes nas blendas aumenta com a temperatura e com a concentração de NR.</p>	
<p>ISMAIL e HAIRUNEZAM, 2001⁴¹</p>	<p>Efeito do ESBS ((estireno butadieno epoxidado) - estireno) nas características de cura, propriedades mecânicas e resistência a óleo na blenda de SBR/ENR (Borracha Natural Epoxidada)</p>	<p>Compostos de SBR/ENR/ESBS (75/25/0, 75/25/20, 50/50/0, 50/50/20, 25/75/0, 25/75/20)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Reometria (MDR 2000) – características de cura - Propriedades mecânicas: ensaios de tração e resistência ao rasgamento - Estudo de resistência a óleos – corpos de prova para tração e rasgamento foram imersos em óleo (ASTM #3) e mantidos por 22, 70 e 166 h à temperatura ambiente. Ao término do tempo especificado, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios mecânicos. 	<p>A reometria mostrou que: a) o valor de ML (torque mínimo da curva reométrica) diminui tanto com o acréscimo de ENR quanto com a incorporação do ESBS; b) o valor de MH (torque máximo) aumenta com o acréscimo de ENR e com a presença de ESBS; c) o scorch time (t_2) diminui com o aumento de ENR; d) o tempo de cura (t_{90}) diminui com o aumento de ENR.</p> <p>Os ensaios mecânicos, feitos em amostras imersas ou não em óleo, mostraram que: a) com o aumento do tempo de imersão, as falhas ocorreram com valores menores de tensão e deformação; b) num mesmo tempo de imersão, as blendas com maior quantidade de ENR exibiram melhores propriedades mecânicas.</p>	<p>O aumento do teor de ENR e a presença do ESBS melhoraram a processabilidade da blenda.</p> <p>Blendas de SBR/ENR com alto teor de ENR e com ESBS apresentaram maior resistência a óleos.</p> <p>As melhores propriedades obtidas para as blendas de SBR/ENR com o ESBS, mostraram que o ESBS é um bom compatibilizante para este sistema.</p>

continuação

AUTOR	OBJETIVO DO ESTUDO	MATERIAIS	MÉTODOS	RESULTADOS	CONCLUSÃO
HESS, HERD e VEGVARI, 1993 ³⁷	Caracterização de blendas de elastômeros imiscíveis	Foram utilizadas várias blendas, com composições diversas dos principais elastômeros utilizados no mercado. As blendas não foram, necessariamente, analisadas através de todas as metodologias abordadas.	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterização dos materiais: cromatografia gasosa, espectrofotometria no infravermelho, análise térmica, ressonância magnética nuclear. - Morfologia: microscopia (óptica, SEM, TEM e AFM), T_g, raios-X - Propriedades dos compostos de borracha: módulo, resistência à tração e ao rasgamento, fadiga, abrasão. 	Este trabalho não visa apresentar resultados absolutos de propriedades das blendas e sim, as técnicas disponíveis e os parâmetros que podem ser determinados pelas mesmas.	Revisão de propriedades, preparo, e caracterização de blendas elastoméricas.
MARSH, VOET e PRICE, 1967 ⁴²	Microscopia eletrônica de blendas de elastômeros heterogêneos	Várias combinações dos seguintes elastômeros foram analisadas: poli-isopreno (IR), poli-butadieno (BR) e estireno-butadieno (SBR)	<ul style="list-style-type: none"> - Microscopia de contraste de fases - Microscopia eletrônica de transmissão <p>Obs.: ambas metodologias utilizaram secções de amostras obtidas com ultramicrotomo criogênico e foram submetidas a intumescimento com solventes específicos a fim de obter contraste através da diferença de espessura do filme de amostra após o intumescimento.</p>	<p>Observando uma mesma área da blenda de IR/SBR (25/75) através das duas técnicas, encontrou-se a mesma morfologia.</p> <p>Micro-heterogeneidades em blendas de BR/SBR são verificadas apenas em tempos de mistura muito pequenos. Acima de 2 minutos as blendas parecem homogêneas.</p> <p>A presença de negro de fumo prejudica este tipo de teste, pois diminui o intumescimento das amostras.</p>	A micro-heterogeneidade de blendas de IR, BR e SBR pode ser verificada utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de contraste de fases. O intumescimento pode ser utilizado para proporcionar contraste quando se utilizam blendas de polímeros não carregados. O negro de fumo dificulta a interpretação dos resultados devido à alteração do intumescimento dos elastômeros.

conclusão

2.7 Determinação da morfologia

2.7.1 Generalidades

O termo morfologia, no estudo de materiais poliméricos, geralmente se refere à forma e à organização do material em escalas que se iniciam logo acima do arranjo atômico até o tamanho e forma total do mesmo.⁴³

A determinação da morfologia de polímeros pode ser feita através de uma série de técnicas, como espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectroscopia de massas, microscopia óptica e eletrônica, etc.

A Tabela 4 apresenta um resumo das técnicas utilizadas na determinação da morfologia de polímeros e as respectivas faixas de utilização das mesmas.

Tabela 4 – Faixas aproximadas de técnicas experimentais para estudo de morfologia de: (1) ligações inter-atômicas; (2) moléculas, esferulitos; (3) agregados de cargas, blendas compatibilizadas; (4) reforços, blendas não compatíveis; (5) vazios

Domain Size	1	2	3	4	5
Microscopy		TEM	SEM	optical	
Spectroscopy	IR				
Thermal		DSC			
Mechanical					
Dielectric					
Diffraction	WAXS	SAXS	SANS	light	
	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰
	scale (μm)				

- TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão
- SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura
- IR: Espectrofotometria no Infra Vermelho
- DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura
- WAXS: Espalhamento de Raios-X de Grande Ângulo
- SAXS: Espalhamento de Raios-X de Pequeno Ângulo
- SANS: Espalhamento de Nêutrons de Baixo Ângulo

Fonte: Utracki, 1989²

No caso de blendas poliméricas, a determinação da morfologia pode ser feita através de diversas técnicas de microscopia. Dentre elas, as mais comuns são: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Além de microscopia, utiliza-se também a Análise Dinâmico Mecânica (DMA), que traz uma informação indireta a respeito da compatibilidade de blendas poliméricas, utilizando para isto a determinação do(s) pico(s) de $\tan \delta$ apresentado(s) pela blenda.

Abaixo uma pequena revisão sobre microscopia eletrônica e sobre análise dinâmico mecânica é apresentada.

2.7.2 Microscopia eletrônica

A microscopia é o estudo da estrutura e da morfologia dos materiais, através da utilização do microscópio. A escolha da técnica apropriada deve levar em consideração a faixa de abrangência de cada uma além das características do material e da sua preparação para a análise.

De acordo com a Tabela 4, a faixa que abrange a caracterização de blendas compatibilizadas pode ser avaliada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM). A Tabela 5 apresenta algumas propriedades destas duas técnicas.

Tabela 5 – Propriedades das técnicas de microscopia eletrônica

Técnica	SEM	TEM
Resolução	10nm	0,2nm
Faixa de Ampliação	$2-1 \times 10^5$	$200-2 \times 10^6$
Pode observar	Apenas superfícies	O “volume” de filmes com espessura menor que $0,2 \mu\text{m}$
Ambiente de análise	Alto vácuo	Alto vácuo
Danos por radiação	Pequeno	Severo
Preparação da amostra	Fácil	Muito difícil
Análise Química	Sim, raios-x	Sim, raios-x
Pode detectar orientação molecular	Não	Sim

Fonte: Sawyer e Grubb, 1987⁴³

SAWYER e GRUBB, 1987⁴³ apresentam informações mais detalhadas sobre princípios de microscopia, métodos de preparação e aplicações de microscopia na análise de polímeros.

2.7.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas dos polímeros, que não podem ser descritas pelas Leis de Newton e de Hooke, são avaliadas pela utilização da Análise Dinâmico Mecânica, e são funções de medições de tempo ou frequência em relação à temperatura.⁴⁴

A análise dinâmico mecânica permite o estudo das propriedades viscoelásticas de um polímero ou de uma blenda através da medida do seu módulo dinâmico em função da temperatura (medidas isocrônicas) ou da frequência de solitação (medidas isotérmicas).⁴⁵

A DMA é uma técnica analítica muito sensível na detecção de transições associadas aos movimentos das cadeias poliméricas. Envolve a medida da frequência de ressonância e do amortecimento mecânico do material forçado a se flexionar numa amplitude selecionada. O amortecimento (damping) mecânico é a quantidade de energia dissipada pela amostra quando esta oscila. A frequência de ressonância define o módulo elástico (Módulo de Young).⁴⁶

Num sistema de duas fases, onde ambas têm propriedades viscoelásticas, as propriedades do material serão afetadas pelas propriedades viscoelásticas dos componentes individuais, suas respectivas frações volumétricas e da morfologia da mistura.⁴⁷

Num sistema multicomponentes, a DMA mede a mudança nos valores de T_g , que é um indicativo do grau de mistura molecular em sistemas parcialmente misturados.⁴⁸

Blendas de polímeros imiscíveis são, por definição, sistemas de dois ou mais componentes. Quando estes componentes não são compatíveis, cada componente, em DMA apresenta uma transição relacionada à T_g do polímero. Nestas condições, uma blenda ternária deve apresentar três transições vítreas.

Quanto melhor for a compatibilização de uma blenda, mais próximos devem ser os picos de T_g . Esta aproximação dos picos está relacionada à maior interação entre as moléculas dos diferentes polímeros, que tendem a ter as temperaturas de transição vítrea mais próximas, ou seja, as moléculas começam a se movimentar dentro de um intervalo de temperatura menor.

2.8 Planejamento de Experimentos

Os resultados experimentais das caracterizações das misturas estudadas neste trabalho (Viscosidade Mooney e ensaios mecânicos), apresentados no Item 4.2 do Capítulo 4 foram utilizados num planejamento experimental, com o objetivo de determinar a influência dos procedimentos de preparação e/ou composição básica da blenda nos resultados de propriedades mecânicas, através da utilização de equações de regressão geradas por este planejamento experimental.

Este tipo de planejamento permite avaliar a relação entre as propriedades mecânicas (variáveis dependentes) e as condições de preparo e composições da blenda (variáveis independentes), utilizando um número reduzido de experimentos.

A seguir, os princípios básicos de um planejamento de experimentos são revistos. Esta revisão foi feita com base no trabalho de BOX; W, HUNTER e J, HUNTER, 1978 ⁴⁹ O planejamento fatorial 2ⁿ, utilizado neste trabalho, será apresentado em detalhes em seguida. Também serão abordados temas como cálculo do erro padrão para os efeitos, análise de variância, equação de regressão e análise de resíduos.

2.8.1 Princípios básicos do planejamento de experimentos

Neste ponto, faz-se necessário apresentar algumas definições de termos que serão de uso comum no decorrer do texto:

- Processo: entende-se por processo qualquer conjunto de ações que tenham por objetivo gerar um produto ou resposta. Por exemplo: uma reação química, um determinado processamento, a reação a um determinado medicamento, etc..
- Experimento: é cada uma das combinações dos níveis das variáveis do processo, de acordo com o planejamento experimental utilizado. Exemplo: quando se avalia o rendimento de uma reação, variando tempo e temperatura em dois níveis cada, cada par tempo/temperatura diferente é um experimento.

- Efeito: é a mudança na resposta quando uma variável tem seu valor mudado do nível inferior para o superior. Exemplo: procura-se determinar o efeito da concentração de catalisador sobre a qualidade da resina, quando se alteram as concentrações de catalisador do nível inferior para o superior de acordo com o planejamento experimental.
- Parâmetro ou Resposta: é a forma de avaliar como o processo reage ao conjunto de alterações impostas a ele. Por exemplo: uma propriedade mecânica, o rendimento, o tempo de vida, etc..
- Fator ou Variável: qualquer etapa do processo, seja ela quantitativa ou qualitativa, que pode ser alterada é considerada um fator ou variável. Exemplos: tipo de sangue, concentração de carga, temperatura, tempo, etc..
- Nível: num planejamento é necessário que as alterações dos fatores ocorram em níveis determinados, ou seja, eles devem variar seja em quantidade ou qualidade. Exemplos: sangue tipo A e tipo B, concentração de carga 10% ou 50%, temperatura 20°C ou 100°C, etc.

Um planejamento de experimentos é uma ferramenta estatística muito utilizada e que permite o estudo simultâneo de vários fatores em um dado sistema investigado, utilizando um número reduzido de experimentos, quando comparado ao método de investigação que altera os valores de um fator de cada vez.

Para realizar um planejamento fatorial, é necessário que o investigador fixe um número de níveis para cada fator que deseja estudar e em seguida realize os experimentos necessários para que todas as combinações entre as variáveis sejam estudadas.

O número de experimentos para um planejamento fatorial é calculado com base no número de variáveis e níveis. Considerando um planejamento com n número de níveis e f número de fatores, a quantidade de experimentos a serem realizados é n^f .

Existem três dificuldades principais que o investigador encontra durante um projeto estatístico e que podem ser suavizadas quando se utiliza um planejamento de experimentos: a) o erro experimental, b) a confusão entre correlação e causa e c) a complexidade dos efeitos. Estas três dificuldades principais e a sua suavização quanto esta sendo utilizado planejamento de ensaios estão sendo revistos abaixo.

a) Erro Experimental

A partir de um planejamento de experimentos é possível determinar o erro experimental. O erro experimental é a variação produzida por distúrbios ocorridos durante a execução do planejamento, que podem ser conhecidos ou não. Efeitos importantes (relacionados às variáveis que queremos estudar) podem ser total ou parcialmente confundidos com o erro experimental, quando os dados não são tratados de forma adequada. Esta confusão pode ser reduzida através de um planejamento de análises adequado.

b) Confusão entre correlação e causa

Pode existir uma certa confusão, quando se trata de definir se determinado fenômeno tem correlação com outro ou se é causado por este outro. Muitas vezes, a interpretação de alguns dados de forma pouco cuidadosa, pode levar a este erro. Por exemplo: o rendimento de uma reação química está correlacionado com o aumento da temperatura ou é causado por este aumento? Quando um caso está sendo estudado, utilizando um planejamento de experimentos, as diferenças entre correlação e causa tornam-se claros, através de uma avaliação criteriosa das relações de causa e efeito contidas no estudo.

c) Complexidade dos Efeitos

Num estudo experimental, nem sempre os efeitos são causados por variáveis independentes sem que haja uma interação entre elas. Um planejamento de experimentos é capaz de gerar dados de forma que não apenas os efeitos lineares ou aditivos sejam estimados. Os efeitos não lineares e de interações podem ser estimados, com o menor erro experimental possível. Por exemplo, numa reação química o processo pode ser dependente de 2 fatores que agem simultaneamente. Tentar alterar apenas um destes dois fatores pode não ter efeito nenhum no rendimento da reação.⁴⁹

Existem vários tipos de planejamentos experimentais, como por exemplo os planejamentos fatoriais fracionados, os planejamentos fatoriais em bloco, os planejamentos compostos centrais e os planejamentos fatoriais 2^n . Este último tipo foi utilizado neste trabalho e é detalhado a seguir.

2.8.2 Planejamento fatorial 2^n

O planejamento fatorial 2^n é um dos planejamentos fatoriais mais utilizados na avaliação de sistemas com poucas variáveis. Através de sua utilização é possível determinar com grande precisão, os efeitos das variáveis, a existência de interação entre elas e pode ser estendido para aumentar a abrangência do planejamento, caso a escolha dos não tenha atingido o melhor ponto para análise.

Segue abaixo a descrição do planejamento fatorial 2^n , com suas principais características:

2.8.2.1 Descrição do planejamento fatorial 2^n

De acordo com a definição de planejamento fatorial, um planejamento 2^n estuda n fatores em 2 níveis. O desenvolvimento desta metodologia envolve três etapas:

- a) Delineamento experimental: nesta etapa são definidos os objetivos da análise e selecionados valores que deverão ser assumidos pelos fatores durante a execução do planejamento. Devem-se determinar quais serão as variáveis e os seus níveis e qual ou quais serão as respostas avaliadas. Nesta etapa do planejamento todo o conhecimento prévio a respeito do assunto deve ser utilizado, de forma que o planejamento tenha resultados que tenham aplicabilidade prática;
- b) Realização dos experimentos: nesta etapa os parâmetros definidos na etapa anterior são utilizados na condução do processo, de acordo com o planejamento realizado. Em seguida

as análises são feitas para a determinação das respostas necessárias ao prosseguimento do planejamento experimental;

- c) Tratamento dos dados: de posse das respostas obtidas, é iniciado o tratamento estatístico dos dados, visando ajustar funções que relacionem as respostas desejadas com as variáveis estudadas.

As principais características de um planejamento fatorial 2^n são:

- são capazes de indicar tendências e direcionar a pesquisa dos fatores, mesmo com um número reduzido de experimentos;
- é possível aumentar o planejamento em função da necessidade, formando planejamentos compostos, através da inserção de novas combinações ou novas variáveis.
- permite que sejam utilizadas frações de experimentos, se for constatado que alguma das variáveis não seja de interesse no planejamento.
- as operações matemáticas envolvidas são bastante simples.⁴⁹

Existem diversas codificações para representar o planejamento definido. Neste trabalho, será adotada a codificação que identifica os níveis inferior e superior pelos símbolos “-“ e “+”, respectivamente.⁵⁰

Um exemplo de planejamento experimental 2^3 é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Exemplo genérico de um planejamento fatorial 2^3 .

Observação	Variáveis/ Fatores			Resposta
	A	B	C	
1	-	-	-	y_1
2	+	-	-	y_2
3	-	+	-	y_3
4	+	+	-	y_4
5	-	-	+	y_5
6	+	-	+	y_6
7	-	+	+	y_7
8	+	+	+	y_8

A coluna resposta indica o resultado da variável dependente em função dos diferentes níveis das variáveis/fatores A, B e C. Por exemplo: a resposta y_1 é o valor obtido quando os fatores A, B e C estão no nível inferior e a resposta y_8 é o valor obtido quando as A, B e C estão no nível superior.

O objetivo do planejamento fatorial 2^n é definir qual o efeito de cada fator (n) nos dois níveis estipulados sobre a resposta y . Podem ser determinados dois tipos de efeitos:

- Os efeitos principais: avaliam a resposta em função de cada fator em particular. Pode ser definido como a variação da resposta quando se passa do nível inferior para o superior de um fator;
- Os efeitos de interação entre as variáveis: avaliam a resposta em função da ação de dois ou mais fatores que agem sinergicamente no sistema. Ocorre interação quando o comportamento de um fator não é o mesmo nos dois níveis de outro.

O efeito principal de uma variável x sobre a resposta y é a diferença entre as médias das respostas nos dois níveis, conforme Equação 3.

$$\text{Efeito principal } (x) = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad \text{Eq. 3}$$

onde: \bar{y}_+ é a resposta média para o nível superior da variável x
 \bar{y}_- é a resposta média para o nível inferior da variável x

O efeito da interação entre dois fatores A e B é determinado pela metade da diferença entre o efeito médio de A no nível superior de B e o efeito médio de A no nível inferior de B, conforme Equação 4.

$$\text{Interação } A \times B = \frac{\overline{\text{efeito}}_{A(B+)} - \overline{\text{efeito}}_{A(B-)}}{2} \quad \text{Eq. 4}$$

Toda operação estatística envolve um erro, intrínseco do método ou derivado de problemas que possam ter ocorrido durante a execução do trabalho. A validação de um planejamento estatístico deve levar em conta o erro existente no sistema. Por este motivo, deve-se estimar o erro padrão para os efeitos.

2.8.2.2 Cálculo do erro padrão para os efeitos

Quando repetições genuínas de experimentos são feitas para uma determinada condição do experimento, a variação entre as observações poderá ser usada para estimar o desvio padrão. Entende-se por repetição genuína os ensaios realizados nas mesmas condições experimentais. Esta variação é entendida como sendo uma reflexão da variabilidade total do projeto.⁴⁹

De forma geral, se g frações das condições experimentais são genuinamente replicadas e n repetições são feitas para uma i -ésima fração, o desvio padrão estimado S_i ² terá $v_i = n_i - 1$ graus de liberdade. Nestas condições pode-se calcular a variância combinada do experimento, conforme Equação 5:

$$S^2 = \frac{\nu_1 S_1^2 + \nu_2 S_2^2 + \dots + \nu_g S_g^2}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_g} \quad \text{Eq. 5}$$

com $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_g$ graus de liberdade.

Se tivermos somente $n_i = 2$ repetições de cada um das g frações do experimento, a fórmula para a i -ésima variância será reduzida à Equação 6:

$$S_i^2 = d_i^2 / 2 \quad \text{com} \quad \nu_i = 1 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde d_i = diferença entre as observações repetidas para a i -ésima condição

Desde que cada efeito principal e interações é uma diferença de duas médias do tipo $\bar{y}_+ - \bar{y}_-$, onde cada média contém oito observações, a variância de cada efeito será dada pela Equação 7:

$$V_{(\text{efeito})} = V(\bar{y}_+ - \bar{y}_-) = (1/8 + 1/8) \sigma^2 = 1/4 \sigma^2 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde σ^2 = desvio padrão da população

Considerando um número total de ensaios N num planejamento fatorial com repetições, a variância do efeito pode ser calculada conforme Equação 8:

$$V_{(\text{efeito})} = \frac{4}{N} \sigma^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde: N = número total de ensaios = $g \times n$

Substituindo-se o valor de σ^2 pela estimativa de S^2 obtida anteriormente, determina-se a estimativa da variância para os efeitos.

A estimativa do erro padrão para os efeitos é dada pela raiz quadrada da variância, conforme Equação 9:

$$\text{Estimativa do erro padrão para os efeitos} = \sqrt{V_{(\text{efeitos})}} \quad \text{Eq. 9}$$

A estimativa do erro padrão para a média é dada pela Equação 10:

$$\text{Estimativa do erro padrão para a média} = \sqrt{V(\text{média})} = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq. 10}$$

A estimativa do erro padrão para a média é a metade da estimativa de erro padrão para os efeitos.

Uma ferramenta bastante utilizada para resumir os dados da análise estatística de um sistema, mostrando a contribuição de cada parâmetro estudado na composição dos erros associados é a análise de variância. A descrição desta técnica é mostrada a seguir.

2.8.2.3 Análise de Variância

Para verificação da significância dos efeitos principais e das interações entre os fatores, deve-se realizar uma Análise de Variância. Os resultados desta análise são dispostos num quadro chamado Análise de Variância (ANOVA). Neste quadro são apresentadas as diferentes fontes de variação dos dados do planejamento. Pode-se utilizar a tabela ANOVA para verificação das fontes de variação de cada variável em relação à variação total ou ainda avaliar uma equação de regressão através da variação devida à regressão matemática e ao erro ou desvio. A Tabela 7 apresenta um exemplo de análise de variância para uma equação de regressão.

Tabela 7 – Tabela ANOVA para equação de regressão

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Razão F
Regressão	SQR	p-1	S^2_R	S^2_R / S^2_E
Erro ou Resíduo	SQE	N-P	S^2_E	
Total	SQT	N-1	S^2_T	

A variação total dos dados é chamada Soma dos Quadrados Totais (SQT) e é dada pela soma dos quadrados dos desvios entre as respostas observadas Y_u e o seu valor médio Y_{med} ($Y_{med} = \sum Y / N$), conforme apresentado na Equação 11 . À SQT está associada N-1 graus de liberdade. (onde N = número de observações realizadas)

$$SQT = \sum_{u=1}^n (Y_u - Y_{med})^2 \quad \text{Eq. 11}$$

A soma dos quadrados totais compreende duas parcelas: uma devida à regressão (variação da equação ajustada) e outra devida aos resíduos (variação não explicada pelo modelo).

A Soma dos Quadrados devido à Regressão (SQR) é calculada pela Equação 12:

$$SQR = \sum_{u=1}^n (Y_{u, pred} - Y_{med})^2 \quad \text{Eq. 12}$$

onde $Y_{u, pred}$ representa o valor predito pela equação de regressão para o u-ésimo ponto experimental. O número de graus de liberdade para SQR é $p-1$ (para p parâmetros da equação ajustada).

A Soma dos Quadrados, devida aos Desvios / Erros (SQE) é calculada de acordo com a Equação 13:

$$SQE = \sum_{u=1}^n (Y_u - Y_{u, pred})^2 \quad \text{Eq. 13}$$

SQE é a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados e preditos pelo modelo, para u-ésimo experimento. À SQE estão associados $N-p$ graus de liberdade (diferença entre os graus de liberdade de $SQT = N-1$ e $SQR = p-1$).

Outro parâmetro muito utilizado na determinação da significância dos efeitos e/ou equação é a distribuição F. A distribuição F é a distribuição amostral do quociente de duas variâncias, com valores tabelados que fornecem o valor de $F_{\alpha, p-1, N-p}$. Neste caso, α é o nível de significância do teste. Se $\alpha = 0,05$, isto mostra que a determinação da significância dos efeitos e/ou da equação foi realizada num intervalo de confiança de 95% (intervalo de confiança = $100(1 - \alpha)$ %). A distribuição F torna viável o teste da igualdade de duas populações com distribuição normal.

Se a hipótese nula (H_0) é verdadeira, ou seja, a variabilidade do processo explicada pela equação não é maior que a variabilidade não explicada ou devida ao erro experimental, então a estatística F segue uma distribuição normal, com $p-1$ e $N-p$ graus de liberdade no numerador e denominador, respectivamente, conforme mostrado na Equação 14:

$$F = \frac{SQR / (p - 1)}{SQE / (N - p)} \quad \text{Eq. 14}$$

De posse do valor de F calculado, compara-se este com o valor tabelado de $F_{\alpha, p-1, N-p}$. Se o valor calculado é maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada a um nível de significância α .⁵¹

O teste F é normalmente complementado pelo cálculo do coeficiente de correlação múltipla R^2 , que é dado pela Equação 15:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad \text{Eq. 15}$$

Este coeficiente representa a proporção da variação total dos valores Y_u sobre a média Y_{med} que é explicada pela equação ajustada. Quanto mais próximo da unidade for o valor de R^2 , melhor o ajuste do modelo.⁵²

Uma das maneiras de apresentar os resultados de um planejamento estatístico é a equação de regressão. Ela é o instrumento utilizado para ajustar e prever valores das

propriedades estudadas em função das variáveis utilizadas. A seguir, apresentamos mais detalhes desta ferramenta.

2.8.2.4 Equação de Regressão

É comum fazer um ajuste dos dados dos planejamentos fatoriais 2^n a uma equação de regressão que relacione a variável dependente aos fatores e às interações que foram considerados significativos na análise de variância.⁵³

No caso de uma indicação de que os efeitos principais e as interações são significativos, a equação de regressão que deve ser ajustada é apresentada na Equação 16.

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_ix_i + \beta_{12}x_1x_2 + \dots + \beta_{ij}x_ix_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 16}$$

onde:

x_i e x_j representam as variáveis em estudo ($i \neq j$)
 $\beta_0, \beta_i, \beta_j$ e β_{ij} são os coeficientes da regressão
 ε é um componente de erro aleatório (erro experimental)

Quando a análise de variância indica a significância apenas dos efeitos principais, a equação de regressão a ser ajustada aos dados é mostrada na Equação 17:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_ix_i + \varepsilon \quad \text{Eq. 17}$$

Para a equação de regressão ajustada aos dados de um planejamento 2^n :

β_0 = média global das medidas de y
 $\beta_i, i \neq 0$ é a metade do efeito principal do fator ou da interação correspondente

Para ajuste da equação de regressão as variáveis independentes x são codificadas com a intenção de possibilitar a comparação direta dos coeficientes dos fatores determinados. Isto é importante porque, de forma geral, as unidades e as ordens de grandeza das variáveis são muito diferentes. Uma avaliação dos coeficientes não-codificados, poderia levar a erros de interpretação. A codificação é feita de forma que o nível inferior seja representado por -1 e o

nível superior seja representado por +1. A codificação das variáveis é feita segundo as equações 18,19 e 20:

$$x_{i \text{ codificado}} = \frac{x_i - \bar{x}_i}{\Delta x / 2} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\bar{x}_i = \frac{x_{+1} + x_{-1}}{2} \quad \text{Eq. 19}$$

$$\Delta x = x_{+1} - x_{-1} \quad \text{Eq. 20}$$

onde:

$x_{\pm 1}$ = valores das variáveis nas unidades de origem

O planejamento fatorial em dois níveis tem grande utilidade quando as relações variáveis x resposta podem ser representadas por uma equação de 1ª ordem. Caso a equação de 1ª ordem não seja adequada, é desejável que o planejamento inicial possa ser expandido pela adição de pontos extras de forma a se obter uma equação de 2ª ordem que seja representativa.

Para validar a equação de regressão e a análise de variância, é efetuada a análise dos resíduos, apresentada a seguir.

2.8.2.5 Análise de Resíduos

Através da equação de regressão ajustada aos dados do planejamento, obtém-se os valores preditos \hat{y} para a variável resposta. Estes valores são utilizados para o cálculo dos resíduos $e = y - \hat{y}$ associados ao experimento e, através deles, os resultados da análise de variância serão ou não validados.

Algumas suposições devem ser válidas, para que as conclusões da análise de variância sejam corretas. Estas suposições são as seguintes:

a) O erro experimental tem distribuição normal.

Esta suposição pode ser verificada através de um gráfico de probabilidade normal para os resíduos. A condição de normalidade será satisfeita se os pontos correspondentes aos valores centrais estiverem localizados ao longo de uma linha reta, aproximadamente. Os pontos que estiverem distantes da reta são aqueles que representam os fatores que têm significância estatística, de acordo com a equação ajustada.

b) A variância do erro experimental é a mesma em todos os tratamentos.

A veracidade desta suposição é verificada traçando os gráficos de resíduos contra níveis dos fatores. Ao analisar a dispersão dos resíduos nestes gráficos, esta não deve depender dos níveis dos fatores, ou seja, as faixas de dispersão nos dois níveis devem ser aproximadamente iguais.

c) Os erros experimentais são independentes.

Esta suposição pode ser verificada, utilizando o gráfico de resíduos contra o tempo (ordem de coleta das observações). Os pontos devem estar distribuídos de forma aleatória em torno do eixo horizontal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Componentes da blenda em estudo

A blenda em estudo é composta por borracha natural (NR) tipo SMR 20 – Fornecedor Seng Hin Kota - Malásia, borracha estireno butadieno (SBR) tipo SBR 1502 (23,5% de estireno combinado) – Fornecedor Petroflex e borracha trans-poliocetenileno (TOR) – tipo Vestenamer 8012 – Fornecedor Struktol. Os valores usuais de peso molecular e viscosidade Mooney dos componentes da blenda, informados pelos seus respectivos fabricantes, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Peso molecular e viscosidade Mooney dos elastômeros

Elastômero	Peso molecular (\overline{M}_w)	Viscosidade Mooney ^[8]
Borracha Natural (NR)	500.000	90
Borracha Estireno Butadieno (SBR)	200.000	45
Borracha Trans-Poliocetenileno (TOR)	90.000	<10

O presente estudo utiliza como compatibilizante a borracha trans-poliocetenileno (TOR), que é uma borracha semicristalina (cristalinidade = 30%), de baixa viscosidade (10 ML 1+4 (100°C) e baixo ponto de fusão (54°C) que tem um comportamento diferenciado no sistema, de acordo com a fase em que se encontra. Durante o processamento dos elastômeros, ele tem a função plastificante, que melhora a compatibilização da blenda diminuindo a viscosidade da mistura e a temperatura no processo de mistura. Na fase de vulcanização, ele se comporta como os outros elastômeros de cadeia insaturada, formando ligações cruzadas com enxofre.⁵⁴

O TOR tem uma estrutura mista que contém cadeias lineares e cíclicas. Ele apresenta aproximadamente 25% de macrociclos com peso molecular superior a 100.000. A ausência de ramificações e a falta de grupos terminais nos macrociclos reduzem significativamente o

^[8] A Viscosidade Mooney é um índice, definido no Item 3.5.1.

tack^[9] de materiais não vulcanizados. Esta característica pode ser importante, quando o material não vulcanizado deve ficar estocado por algum tempo antes da vulcanização. A Figura 5 mostra a estrutura do TOR.

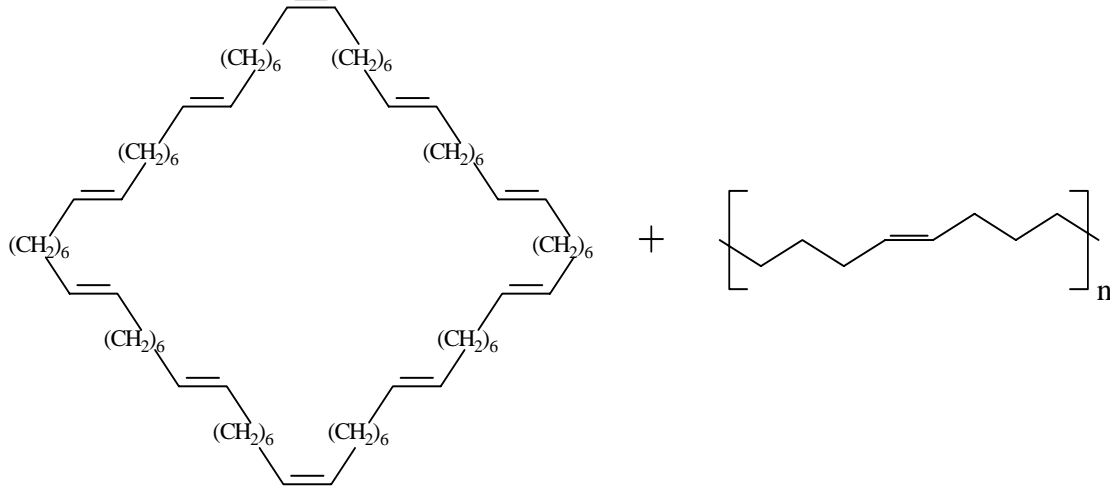


Figura 5 – Estrutura polimérica unitária da borracha trans-poliocetenileno (TOR)

Em algumas partes do estudo, como na determinação da morfologia, apenas as blendas de polímeros sem adição de cargas e outros materiais foram utilizadas. Para a avaliação das propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas, compostos de borracha foram confeccionados. Este compostos são a mistura das blendas dos polímeros com os demais ingredientes comuns às formulações de compostos de borracha, conforme será apresentado a seguir.

Foram utilizadas matérias primas comuns nas receitas dos compostos. O negro de fumo é do tipo N326 e o enxofre insolúvel contém 20% de óleo.

3.2 Processamento

Na primeira etapa do processamento – chamada Premix - apenas os polímeros (NR, SBR e TOR) foram levados ao misturador de câmara fechada tipo Banbury (Cope - modelo Lab Mix 1600) e misturados por tempos pré-determinados de 1 ou 7 minutos a uma temperatura inicial de $40 \pm 5^\circ\text{C}$ e 77 rpm. A seguir, foram adicionados as cargas e os

^[9] Adesividade do material quando cru.

antioxidantes. Quando a temperatura atingiu 145°C (esta temperatura é alcançada devido ao aquecimento viscoso da mistura e, portanto não pode ser controlada pelo equipamento) , a mistura foi retirada do Banbury e levada para um misturador aberto (Copé – modelo MCLS – diâmetro dos cilindros = 150 a 155mm; comprimento útil = 250 a 280mm; razão de rotação dos cilindros = 1,4:1; rotação do cilindro mais lento = $24,0 \pm 0,5$ rpm), onde foi trabalhada até a total incorporação das cargas. Esta incorporação total é avaliada visualmente pelo operador do equipamento. Quando a temperatura do Banbury atingiu 55°C, a mistura foi alimentada novamente e o sistema vulcanizante foi adicionado. Promoveu-se a mistura na câmara interna e, quando a temperatura atingiu 100°C, a mistura foi descarregada e passou pelo misturador aberto novamente. Mais uma vez, aguardou-se o resfriamento do Banbury a uma temperatura próxima de 45°C e procedeu-se a pós-mistura do composto de borracha – chamada repasse – por tempos pré-determinados de 0 e 45 segundos. Pela última vez, o composto de borracha passou pelo misturador aberto, formando uma “manta” com o material que, em seguida foi resfriado em água a temperatura ambiente ou inferior. Após este procedimento, a mistura estava pronta para a etapa de vulcanização ou análise do material cru. Um esquema da etapa de confecção das blendas é apresentado na Figura 6.

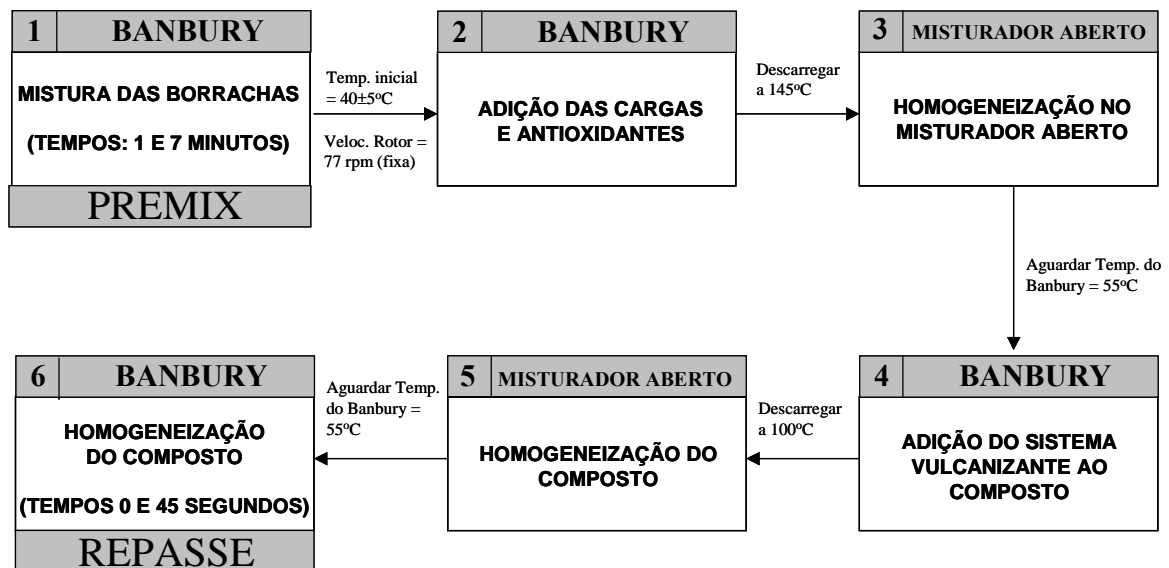


Figura 6 – Esquema da etapa de confecção das blendas

O misturador tipo Banbury não é muito conhecido fora das indústrias de artefatos de borracha. Para ilustração, é apresentada na Figura 7 uma foto do misturador de laboratório utilizado neste trabalho e o esquema da câmara de mistura do mesmo.

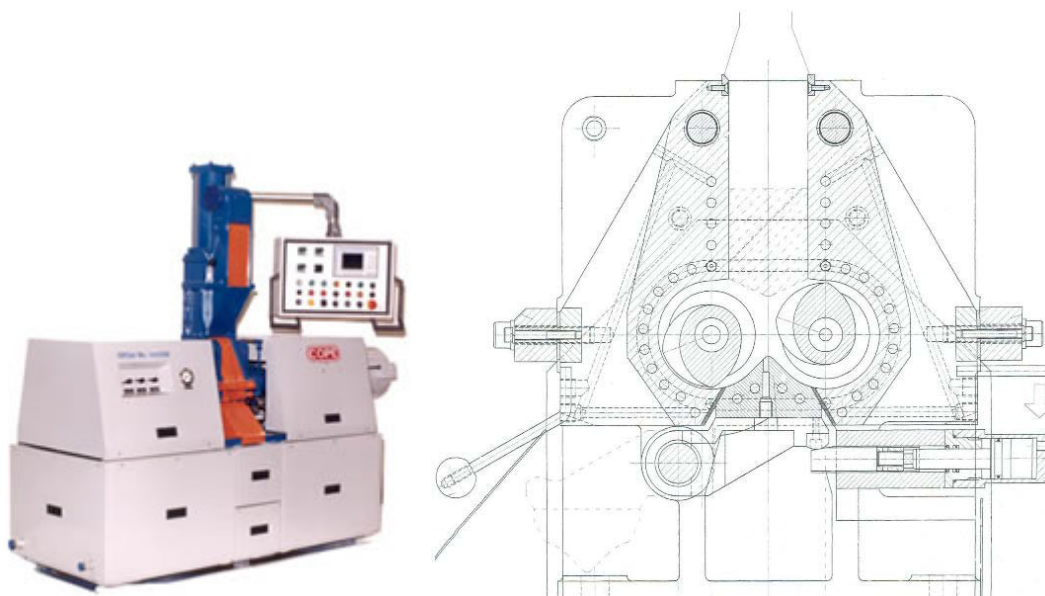


Figura 7 – Banbury LabMix 1600

3.3 Blendas produzidas

Foram produzidas onze blendas/compostos de borracha com diferentes tempos de premix e repasse e com variações nos teores dos elastômeros e do agente compatibilizante. As blendas/compostos de borracha 1 a 8 foram preparadas para o planejamento fatorial e as demais para verificação das equações de regressão obtidas na análise estatística. As formulações dos compostos de borracha são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Formulações das blendas do estudo.

Ingrediente (phr)	Blenda 1	Blenda 2	Blenda 3	Blenda 4	Blenda 5	Blenda 6	Blenda 7	Blenda 8	Blenda 9	Blenda 10	Blenda 11
NR	60,0	60,0	60,0	60,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
SBR	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
TOR	0,0	0,0	0,0	0,0	15,0	15,0	15,0	15,0	2,0	18,0	5,0
Negro Fumo	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0
Enxofre	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Ác. Estearíco	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Óx. Zinco	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Antioxidante	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Acelerante	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Premix (min)	1,0	7,0	1,0	7,0	1,0	7,0	1,0	7,0	1,7	9,3	4,0
Repasse (seg)	0,0	0,0	45,0	45,0	0,0	0,0	45,0	45,0	15,0	50,0	35,0

Além das blendas citadas na Tabela 9, foram preparadas duas blendas, contendo apenas as borrachas puras (sem aditivos e sem vulcanização). As misturas foram feitas em um Banbury Mixer Farrel, a 75 rpm. Elas foram chamadas de Blenda A e Blenda B e as suas respectivas composições são as seguintes:

- **Blenda A:** NR/SBR – 60/40
- **Blenda B:** NR/SBR/TOR – 45/40/15

Estas duas blendas tiveram amostras retiradas durante a mistura em tempos variados: 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 minutos. Estas variações no tempo foram feitas para verificar a influência do tempo de mistura das blendas.

3.4 Caracterização das matérias primas

Os elastômeros foram caracterizados através da temperatura de transição vítrea - T_g (NR, SBR e TOR) e temperatura de fusão - T_m (TOR).

O negro de fumo foi caracterizado através do número de adsorção de iodo e a absorção de óleo.

O enxofre foi caracterizado através da determinação da sua pureza e do teor de óleo.

Maiores detalhes sobre estas caracterizações são apresentados a seguir.

3.4.1 Caracterização dos Elastômeros

A temperatura de transição vítrea dos elastômeros foi determinada utilizando-se um Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) da Marca TA Instruments – Modelo Q800. As amostras foram analisadas a uma frequência de 1Hz, de -120 a 100°C com rampa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Somente a amostra de TOR foi analisada apenas até 50°C , devido à fusão do material. Foram utilizados corpos de prova nas dimensões: 1,0 mm espessura x 5 mm de largura x 17 mm de comprimento.

O TOR é um polímero semicristalino, de baixo ponto de fusão. Para que o TOR possa desempenhar o seu papel plastificante durante o processamento do composto de borracha, o

ideal é que ele esteja no estado fundido. Por este motivo é importante determinar sua temperatura de fusão.

A temperatura de fusão do TOR foi avaliada utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC). O equipamento utilizado foi o DSC 2920 – TA Instruments. A determinação foi feita em uma amostra de aproximadamente 2,0 mg, sob atmosfera de N₂, com a seguinte programação de temperatura: temperatura inicial = 25°C – 10°C/min – temperatura final = 250°C.

3.4.2 Caracterização do Negro de Fumo

O negro de fumo foi caracterizado quanto ao número de adsorção de iodo e à absorção de óleo.

O número de adsorção de iodo foi determinado de acordo com a Norma ASTM D 1510. As análises foram realizadas no Laboratório Químico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A. – Santo André - SP.

A determinação da absorção de óleo foi feita de acordo com a Norma ASTM D 2414.

3.4.3 Caracterização do Enxofre

O enxofre foi caracterizado quanto à sua pureza ou teor de enxofre total e quanto ao seu teor de óleo.

O teor de enxofre total foi determinado no equipamento Leco SC-432, no Laboratório Químico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A. – Santo André – SP.

O teor de óleo foi determinado por via úmida, através da extração com éter de petróleo para remoção do óleo, seguida de determinação gravimétrica do óleo extraído. As análises foram realizadas no Laboratório Químico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A. – Santo André – SP.

3.5 Análise das blendas e dos compostos de borracha

Os compostos de borracha foram analisados e caracterizados quanto à sua Viscosidade Mooney, Carga e Alongamento na Ruptura, Análise Dinâmico Mecânica, Dureza, Resiliência e Carga e Energia de Rasgamento. Foi realizada a determinação da morfologia das blendas por microscopia eletrônica.

3.5.1 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney é uma medida de torque em função do tempo de cisalhamento em temperatura e velocidade de cisalhamento constantes. O valor é expresso em unidades Mooney, onde cada unidade corresponde a 0,083 Nm.⁵⁵ Um disco envolto por borracha, contido numa câmara fechada e mantida a pressão e temperatura especificadas, é rotacionado lentamente numa direção durante um tempo especificado. A grandeza física envolvida no ensaio é o torque necessário para manter o movimento giratório do rotor constante nas condições do ensaio. A expressão dos resultados deve ser feita de acordo com o exemplo a seguir:⁵⁶

50 – ML 1+4 (100°C)

Onde:

- M** indica Mooney
- L** indica o tipo de rotor utilizado. L corresponde a um rotor grande (se for utilizado rotor pequeno, usar a letra S)
- 1** é o tempo, em minutos, de pré-aquecimento

4 é o tempo, em minutos, a partir do início do movimento do rotor quando a leitura da viscosidade é feita.

100°C é a temperatura do teste

A viscosidade Mooney ML 1+4 (100°C) foi realizada no equipamento Monsanto Viscosímetro Mooney 1500, no Laboratório Físico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S.A – Santo André – SP. Esta análise é realizada de acordo com a norma ASTM D 1646.

Na Figura 8 o aparelho para medida da viscosidade Mooney, bem como a montagem dos corpos de prova são apresentados.



Figura 8 – Viscosímetro Mooney e montagem dos corpos de prova para análise

3.5.2 Ensaio dinamométrico (tração de anéis)

O ensaio foi realizado num dinamômetro tipo CRE (Constant Rate of Specimen Extension) da Instron – Modelo 4464, com velocidade de tração de 500 mm/min. O corpo de prova utilizado foi do tipo anel com as seguintes dimensões:

- Espessura: $4,0 \pm 0,2$ mm
- Diâmetro Interno: $44,5 \pm 0,2$ mm
- Diâmetro Externo: $52,5 \pm 0,2$ mm

Foram determinados os seguintes parâmetros:

- CR (MPa) – carga ou tensão de ruptura
- AR (%) – alongamento na ruptura
- Módulo Estático (MPa) – carga necessária para conferir alongamentos pré-determinados de 50, 100 e 300% (respectivamente: CA 0,5, CA 1 e CA3)

Os testes foram executados de acordo com a norma ASTM D 412, no Laboratório Físico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A – Santo André – SP.

A Figura 9 apresenta uma foto do dinamômetro utilizado e uma ampliação do corpo de prova sob teste.

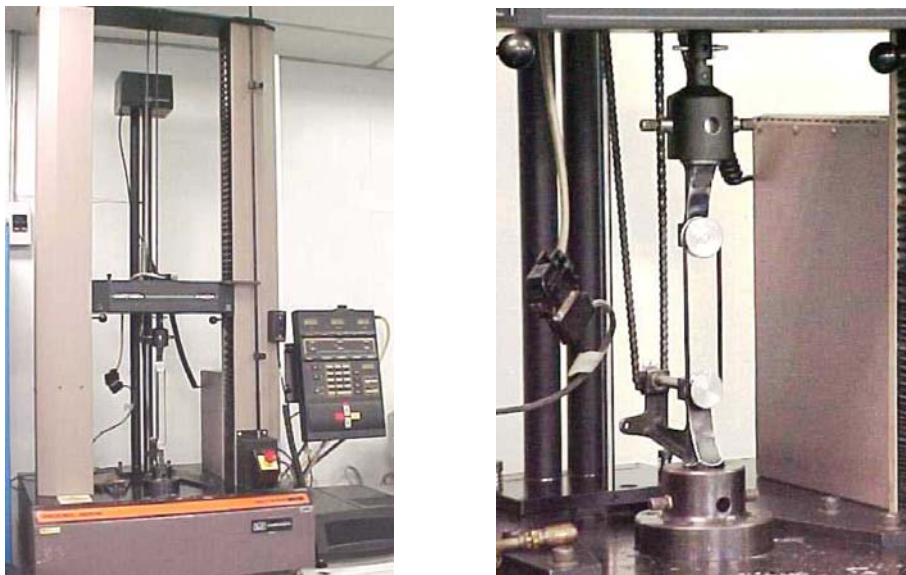


Figura 9 – Dinamômetro Instron e corpo de prova sob teste.

3.5.3 Análise dinâmico-mecânica

A análise da compatibilidade das blendas através da avaliação das T_g s das amostras foi realizada no Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) da Marca TA Instruments – Modelo Q800. Foram utilizados corpos de prova nas dimensões: 1,0 mm espessura x 5,0 mm de largura x 17,0 mm de comprimento. Utilizou-se o acessório Single Cantilever e o modo Multi-Frequência.

Muitos pesquisadores têm utilizado esta técnica na caracterização de blendas de elastômeros, mas infelizmente, nem sempre as condições de análise são citadas.^{57, 58, 59} Foram feitos vários testes, alterando as condições analíticas do ensaio para determinar uma condição que evitasse o mascaramento dos fenômenos dinâmico-mecânicos apresentados pelas blendas sob estudo.

Existem diferentes formas de se determinar a T_g de polímeros por DMA. Alguns pesquisadores preferem utilizar os máximos das curvas do módulo de perda^{60, 61}, outros utilizam o início da queda do módulo de armazenamento ou então o máximo da curva de Tan Delta^{62, 63}. Neste trabalho, o pico máximo da curva de Tan Delta será considerado a temperatura de transição vítrea (T_g).

De uma forma geral, as curvas de Tan Delta obtidas para as diversas blendas apresentaram apenas dois picos de T_g , que são associados às transições vítreas da NR e do SBR. A T_g do TOR, que se encontra em concentração muito menor que os outros dois componentes, provavelmente encontra-se sobreposta pela T_g da NR, devido à proximidade das duas transições.

As amostras foram avaliadas quanto ao envelhecimento, ao re-processamento e com diferentes condições de análise. A Tabela 10 apresenta as condições analíticas utilizadas.

Tabela 10 – Condições analíticas - DMA

	Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Amplitude (μ m)	Freqüência (Hz)
Condição 1	-130 a 100	2,0	5,0	0,2
Condição 2	-130 a 100	2,0	50,0	1,0
Condição 3	-130 a 100	2,0	50,0	0,2
Condição 4	-130 a 100	2,0	5,0	1,0

Os compostos de borracha 1 a 8 foram avaliadas pela Condição 1. Estas amostras estavam acondicionadas em laboratório em temperatura controlada ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) havia 18 meses. Para assegurar que não havia interferência do envelhecimento das amostras, foram refeitas quatro massas para repetição dos testes de DMA. As condições de análise foram as

mesmas. Foram escolhidas quatro amostras, que representam pontos extremos do planejamento, para esta verificação.

O composto 8 (teoricamente mais compatibilizado) sofreu um re-processamento, que consistiu na mistura da amostra crua em misturador de cilindros por 5 minutos. O objetivo era verificar se, ao aumentar o tempo de processamento, o ombro referente à T_g da NR tenderia a desaparecer ou diminuir, mostrando uma melhor compatibilidade.

Como os resultados não apresentaram diferenças significativas entre os diferentes compostos de borracha, foram propostas alterações na metodologia para melhorar a visualização das transições vítreas dos componentes. A princípio foram alterados os valores de frequência e amplitude de oscilação simultaneamente, de acordo com a Condição 2.

Para verificar qual dos parâmetros de análise (amplitude ou frequência) teve maior influência na modificação da curva dinâmico-mecânica, as amostras foram analisadas nas Condições 3 e 4, variando um parâmetro por vez.

3.5.4 Dureza

A dureza dos compostos de borracha foi determinada em IRHD (International Rubber Hardness Durometer). O equipamento utilizado foi um durômetro automático Monsanto Duratron 2000I. O penetrador é do tipo esférico e a medida de cada corpo de prova foi feita em três pontos distintos.

O corpo de prova para este teste tem uma espessura de aproximadamente 08mm e diâmetro mínimo de 20mm.

Os testes foram executados no Laboratório Físico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A – Santo André – SP.

3.5.5 Resiliência

Resiliência de um material elastomérico é a relação entre a energia devolvida e a energia aplicada ao material por impacto. Um pêndulo em queda livre provoca o impacto no corpo de prova. Parte da energia envolvida neste processo é absorvida pelo corpo de prova e outra parte é devolvida.

A Figura 10 apresenta um esquema do equipamento Maqtest utilizado neste ensaio. São assinaladas as seguintes posições do pêndulo: INI (inicial), IMP (impacto com a amostra) e RET (retorno).

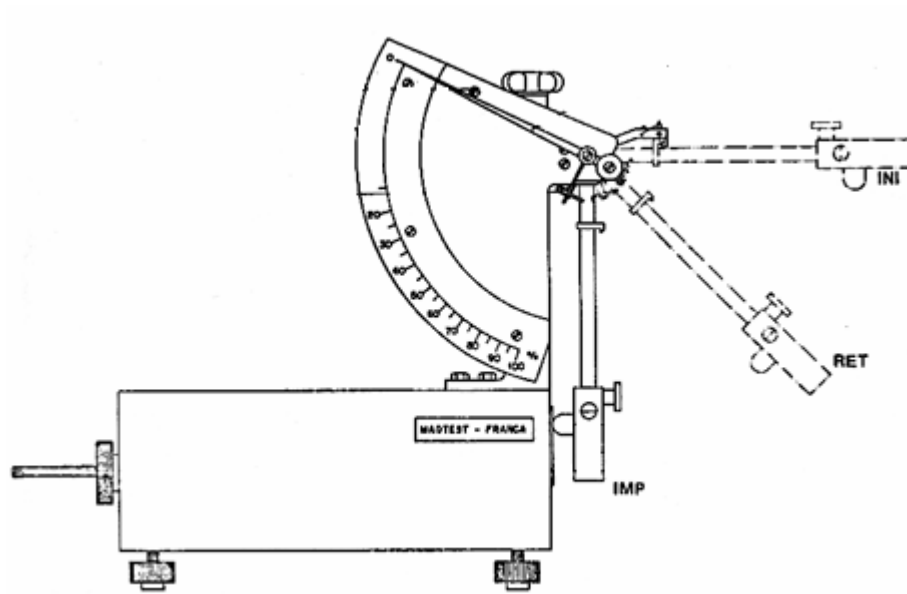


Figura 10 – Esquema do equipamento para determinação da resiliência.

O corpo de prova utilizado tem as seguintes dimensões:

- Espessura: $4,0 \pm 0,2$ mm
- Diâmetro: $44,5 \pm 0,2$ mm

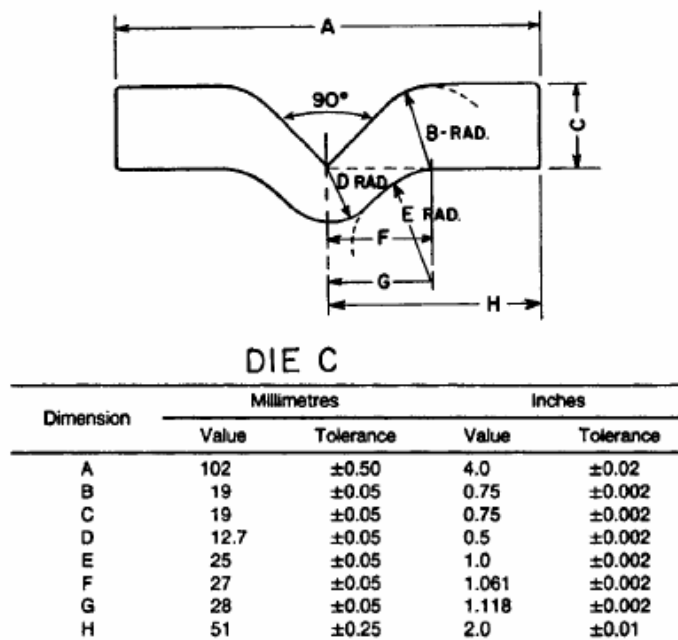
Foram feitas seis medições em cada corpo de prova, para obtenção da média aritmética. O resultado obtido, lido diretamente no equipamento, expressa a resiliência do material em porcentagem.

Os testes foram executados de acordo com a norma DIN 53512, no Laboratório Físico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A – Santo André – SP.

3.5.6 Rasgamento

O rasgamento de um composto de borracha é caracterizado pelo processo de ruptura mecânica iniciado e propagado num local de alta concentração de tensões causada pela presença de um corte, defeito ou uma deformação localizada.

O ensaio foi realizado num dinamômetro tipo CRE (Constant Rate of Specimen Extension) da Instron – Modelo 4464, com velocidade de tração de 500 mm/min. O corpo de prova utilizado foi do Tipo C, de acordo com o esquema apresentado na Figura 11.



Fonte: ASTM D 624

Figura 11 – Esquema do corpo de prova Tipo C, utilizado no teste de rasgamento.

Foram analisados oito corpos de prova de cada amostra para determinação da média aritmética. Foram determinados os seguintes parâmetros:

- Carga de Rasgamento (Kgf/cm)
- Energia de Rasgamento (Kgf.cm)

Os testes foram executados de acordo com a norma ASTM D 624, no Laboratório Físico do Departamento de Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus S. A – Santo André – SP.

3.5.7 Microscopia eletrônica

Existem diversas técnicas de preparo de amostras para microscopia e a maioria delas não se aplica ao material em estudo, devido às suas características viscoelásticas. A seguir serão citados alguns métodos de preparo de amostra utilizados neste estudo, para análise nas diferentes técnicas de microscopia.

3.5.7.1 Fratura criogênica

As amostras foram preparadas para análise no laboratório de processamento de polímeros do Dept^o de Eng^a de Materiais da Escola Politécnica – USP conforme procedimento abaixo:

As amostras foram cortadas em pequenos pedaços para serem colocadas no molde metálico. A prensagem foi feita com placas de aço e celofane. Foram preparados 09 discos (diâmetro aproximado = 2cm) de cada amostra. As condições de prensagem foram as seguintes:

- Temperatura = 100°C
- Pressão = 200 Kgf/cm²
- Aquecimento sem pressão = 5 minutos
- Prensagem por 4 minutos
- Alívio de pressão
- Prensagem por 1 minuto

As amostras foram colocadas em estufa a vácuo (50°C) por aproximadamente 72h. As amostras da Blenda A ficaram envoltas em celofane porque apresentaram elevado tack.

As amostras foram retiradas da estufa e submetidas à fratura após congelamento em N₂ Líquido.

3.5.7.2 Método Ebonite

Este é um método muito antigo, desenvolvido por Roninger ⁶⁴, que vem sendo utilizado por vários pesquisadores até os dias atuais. O objetivo deste método é endurecer a borracha, de forma a permitir que a mesma seja cortada em ultramicrótomos, sem que ocorra modificação da morfologia durante este procedimento. O método se baseia na cura das amostras por enxofre fundido. Utilizando este método, o contraste entre as fases, numa análise de microscopia eletrônica de transmissão, é dependente do quão endurecida é uma fase em relação à outra. Quanto mais a mistura de enxofre se ligar à borracha, maior será a concentração de átomos de enxofre e zinco e, conseqüentemente, maior a densidade eletrônica desta fase. Desta forma se obtém um melhor contraste de fases.

Para melhorar a performance do enxofre como agente de endurecimento, utiliza-se uma mistura de enxofre / acelerante tipo sulfenamida / estearato de zinco. ^{65, 66}

A seguir, o procedimento utilizado neste estudo é apresentado.

Uma mistura dos seguintes materiais foi fundida lentamente em resistência elétrica:

- 9 g de enxofre Solúvel
- 0,5 g de CBS (n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida)
- 0,5 de Estearato de Zinco

A esta mistura fundida, foram adicionados os corpos de prova (3 x 3 x 10 mm) das blendas de borrachas puras ou dos compostos vulcanizados de borracha.

O cadinho de porcelana contendo as amostras foi levado à estufa a 120°C e a temperatura foi mantida por pelo menos 18h.

Ao retirar as amostras da mistura, uma camada de material se solidificou na superfície e foi removido com auxílio de espátula e pincel de cerdas curtas, tomando o cuidado de não comprometer a integridade da superfície da amostra.

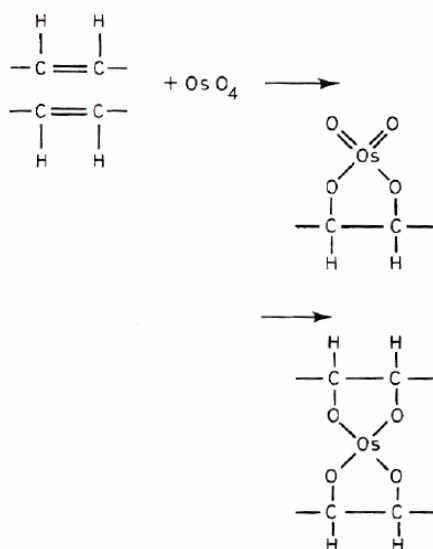
Após este procedimento, as amostras estavam prontas para serem cortadas em ultramicrótomos.

3.5.7.3 Tingimento com Tetróxido de Ósmio (OsO₄)

Este método tem sido largamente utilizado para melhorar o contraste de fases de blendas contendo elastômeros insaturados, uma vez que ele tem capacidade de tingir apenas elastômeros com duplas ligações.⁶⁷

O OsO₄ reage com as duplas ligações existentes entre os átomos de carbono das borrachas insaturadas, melhorando o contraste em análises de microscopia eletrônica de transmissão através do aumento do espalhamento de elétrons do ósmio na borracha em comparação com outra fase não tingida.⁴³

A reação que ocorre pode ser simplificada pelo esquema mostrado na Figura 12.



Fonte: Sawyer e Grubb⁴³

Figura 12 – Esquema de reação do OsO₄

Esta técnica foi utilizada nas análises via microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM). Para as análises de SEM, uma solução de OsO₄ 4% em água foi preparada, tomando muito cuidado devido ao alto poder oxidante do produto.^[10]

^[10] Qualquer procedimento que envolva a utilização do OsO₄ deve ser realizado mediante utilização de luvas apropriadas e sistema de exaustão, devido ao grande potencial oxidante do material.

As amostras fraturadas em Nitrogênio líquido foram suspensas na parede de um pesa-filtro, utilizando arames. No fundo do recipiente, a solução foi adicionada. As amostras ficaram em contato apenas com os vapores da solução. O pesa filtro foi tampado e acondicionado dentro de um outro pesa filtro maior e tampado, para evitar que os vapores saíssem do sistema. As amostras permaneceram em contato com os vapores por 16 Horas.

Após este tratamento as amostras se tornam enrijecidas e têm a aparência escurecida, devido à ação do OsO_4 .

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais da USP. O equipamento utilizado foi o microscópio Philips – XL300 e no microscópio Oxford.

Para as análises de TEM, utilizaram-se as Blendas 1, 4, 5 e 8. As blendas foram cortadas em secções de aproximadamente 40 nm, utilizando um ultramicrotomo com criogenia (Leica EM FC6) a -130°C . Em seguida as secções foram depositadas em grades de cobre e tingidas com vapores de OsO_4 por 4 horas. A análise microscópica foi realizada em um microscópio de transmissão de eletrons Carl Zeiss CEM 902 (voltagem de aceleração = 80 KeV). As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Química da Unicamp.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Matérias Primas

Os resultados das análises efetuadas no negro de fumo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados das análises do negro de fumo

	Adsorção de Iodo (mg/g)	Absorção de Óleo (ml/100g)
Negro de Fumo – N-326	83,1	72,5

Os resultados das análises realizadas no enxofre são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados das análises do enxofre

	Enxofre Total (%)	Óleo (%)
Enxofre Insolúvel	81,3	19,9

As borrachas foram analisadas quanto à T_g , Viscosidade Mooney e temperatura de fusão (TOR).

A curva DSC do TOR é apresentada na Figura 13 e mostra o pico de fusão do material.

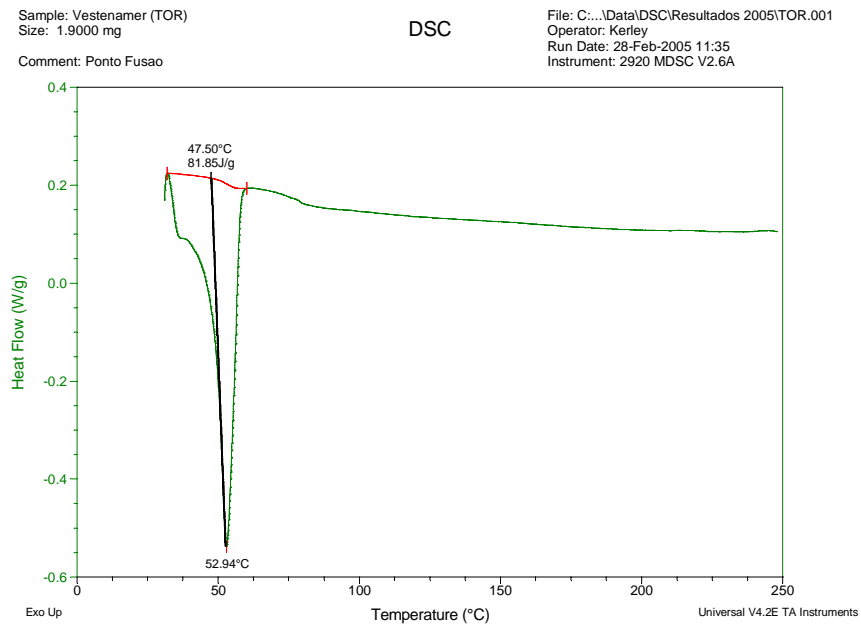


Figura 13– Curva de DSC do TOR.

As curvas de DMA das borrachas NR, SBR e TOR são apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

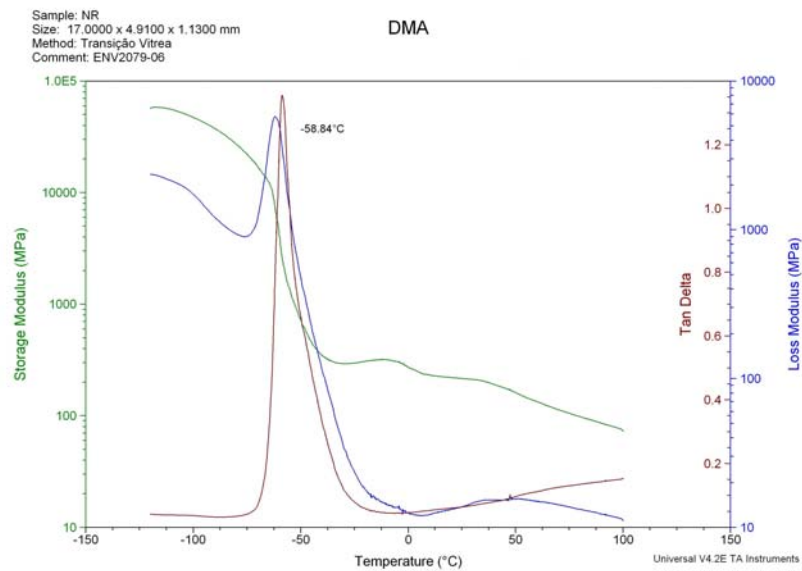


Figura 14 – Curva de DMA da borracha NR

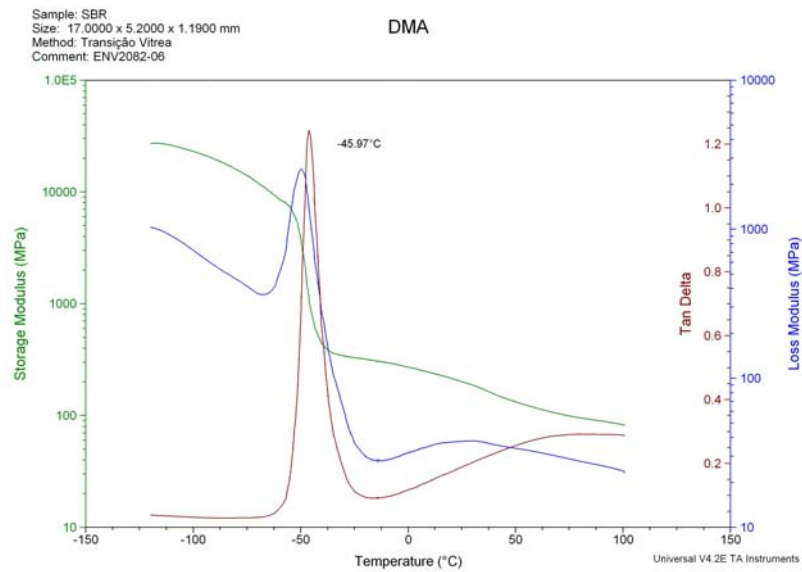


Figura 15 – Curva de DMA da borracha SBR

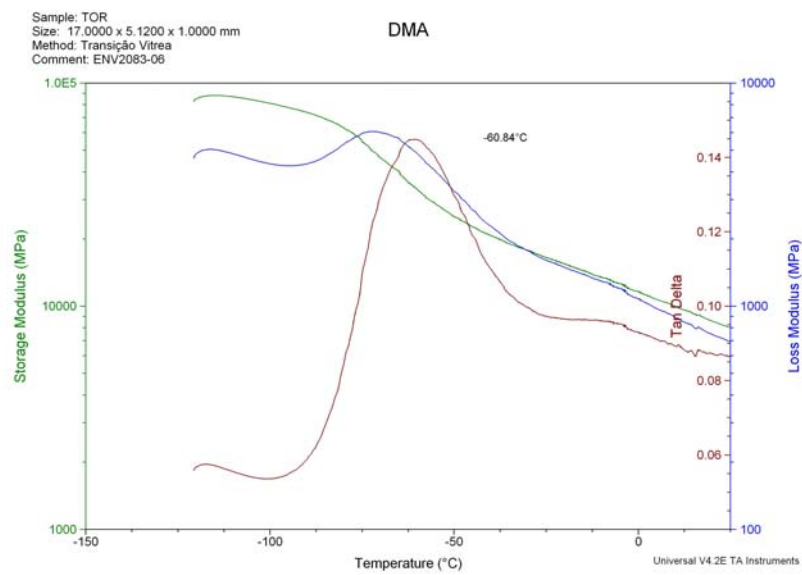


Figura 16 – Curva de DMA da borracha TOR

Os resultados são das análises das borrachas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados das análises das borrachas

Borracha	T_g (°C)	Viscosidade Mooney [ML 1+4 (100°)]	Temperatura de Fusão (°C)
NR	-59,0	97,0	---
SBR	-46,0	61,0	---
TOR	-61,0	3,5	52,9

Os valores das T_g s da NR e do SBR são suficientemente diferentes para serem utilizadas numa avaliação de compatibilidade de blenda. Já a T_g do TOR, é muito próxima à T_g da NR, por isso, a sua identificação no sistema não é possível.

4.2 Compostos de borracha

4.2.1 Viscosidade Mooney e Dados Dinamométricos

A Figura 17 apresenta um gráfico típico de uma análise de viscosidade Mooney ML 1+4 (100°C), onde se observa a variação do torque em função do tempo, com a temperatura constante de 100°C.

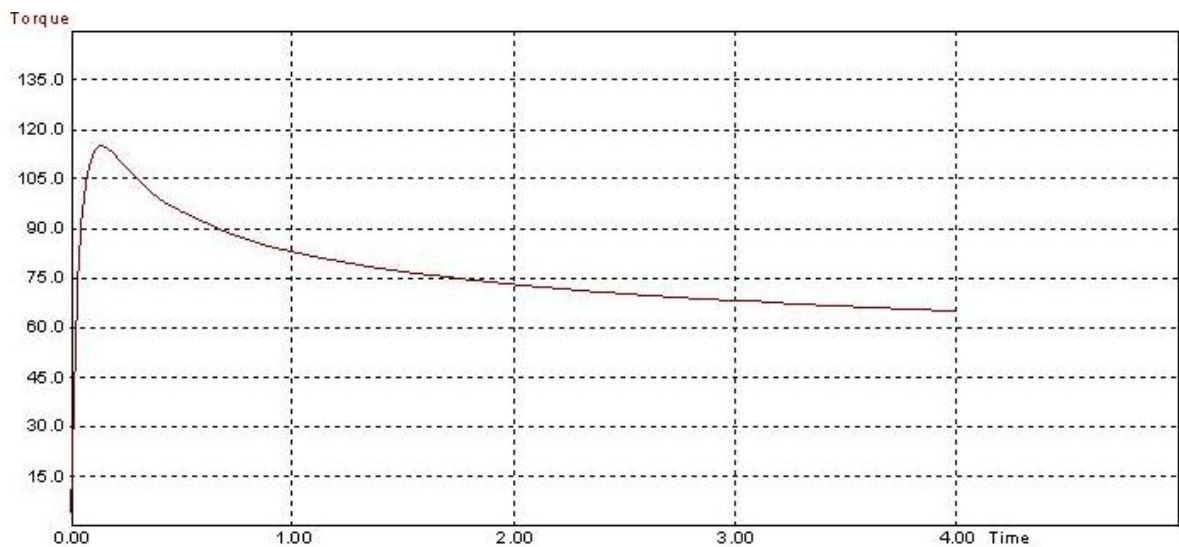


Figura 17 – Gráfico típico de Viscosidade Mooney

Os resultados de Viscosidade Mooney e de Carga e Alongamento na Ruptura são apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. A interpretação dos resultados foi feita através do planejamento fatorial e é apresentada no item 4.3.

Tabela 14 – Resultados de Viscosidade Mooney

Blenda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Viscosidade (Mooney)	63,2	63,5	63,3	61,0	56,4	52,8	54,3	49,9	51,6	53,9	58,0

A Tabela 14 mostra que houve uma grande variação nos valores de viscosidade e que o aumento na quantidade de compatibilizante e do tempo de processamento diminuíram a viscosidade do composto de borracha.

Tabela 15 – Resultados de Carga e Alongamento na Ruptura

Blenda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Carga Ruptura (MPa)	11,2	11,9	11,8	16,3	9,1	12,0	12,1	15,6	12,1	13,8	12,3
Alongamento Ruptura (%)	237	239	255	295	184	234	243	281	271	308	277

A Tabela 15 mostra que os resultados dos testes de tração dos compostos de borracha apresentaram uma variação significativa nos valores de Carga e Alongamento na ruptura. O aumento no tempo de processamento das blendas causou um aumento destas propriedades e a presença do compatibilizante causou a diminuição das mesmas.

4.2.2 Análise dinâmico-mecânica

Conforme apresentado no Item 3.5.3, a análise dinâmico mecânica foi feita em condições analíticas diversas, buscando uma melhor metodologia de análise.

A seguir, são apresentadas algumas curvas características que foram obtidas nestas diversas condições analíticas. As demais curvas obtidas podem ser vistas no Apêndice A.

As Figuras 18, 19, 20 e 21 apresentam as curvas de DMA características que foram obtidas em quatro condições analíticas diferentes. A Figura 22 mostra a sobreposição de curvas do Composto de Borracha 8 em condições diversas.

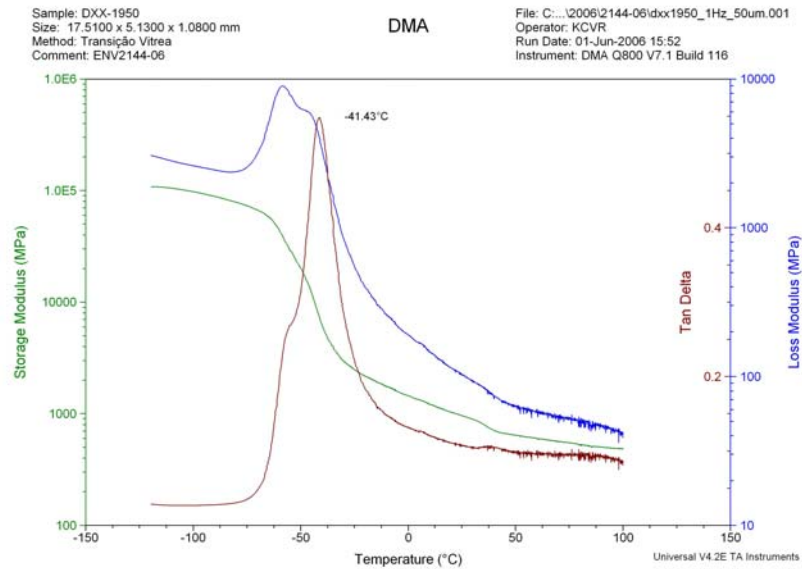


Figura 18 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (50 μ m; 1Hz)

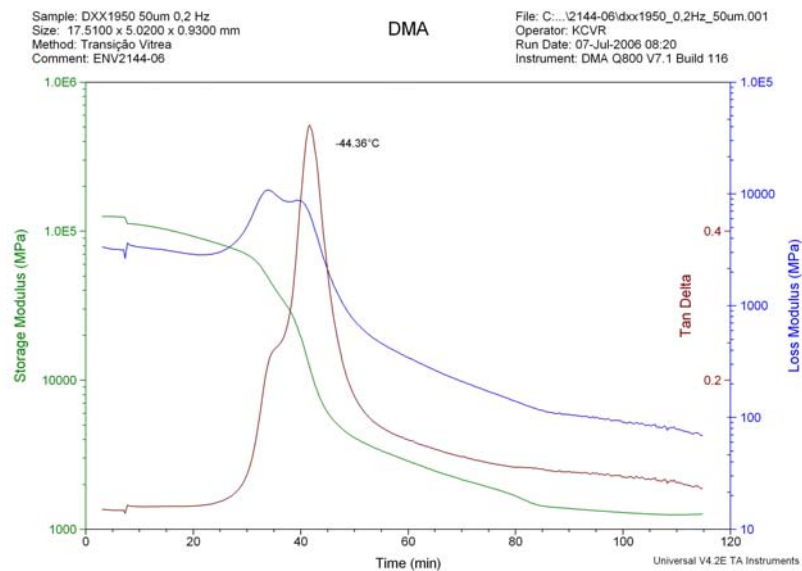


Figura 19 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (50 μ m; 0,2Hz)

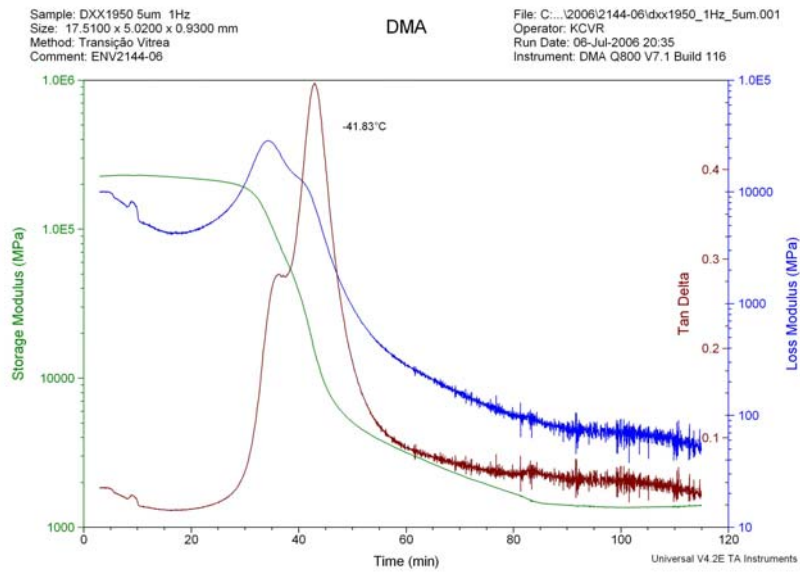


Figura 20 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (5 μ m; 1Hz)

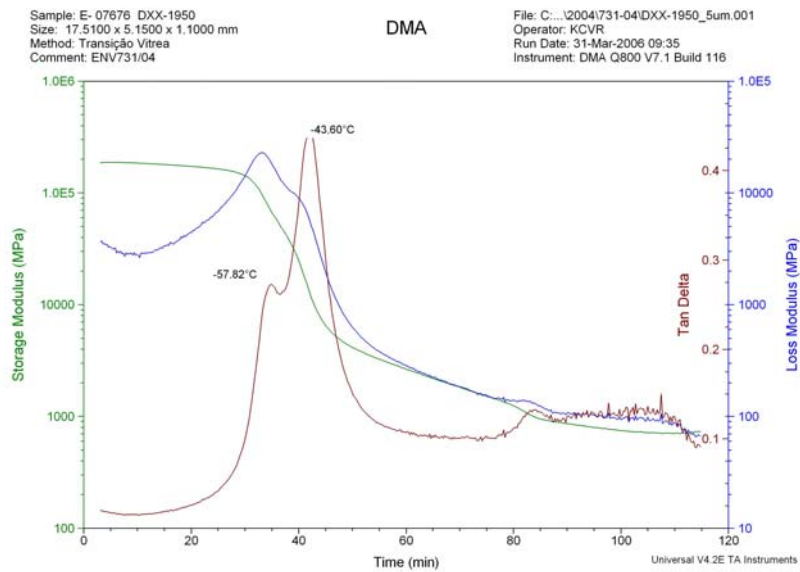


Figura 21 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (5 μ m; 0,2Hz)

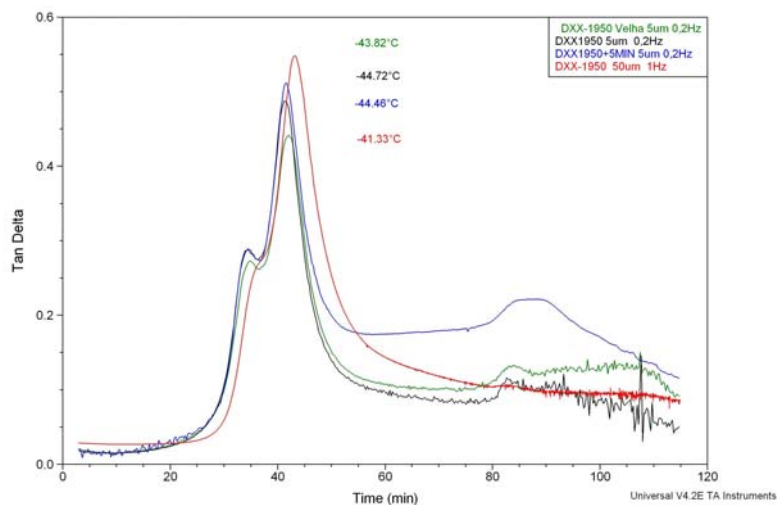


Figura 22 – Sobreposição de curvas de DMA do Composto de Borracha 8

Os testes para verificação do efeito do envelhecimento das amostras e do reprocessamento das mesmas mostraram que estes parâmetros não tiveram influência na resposta dinâmico mecânica. Apenas as condições analíticas mudaram o perfil da curva. Este fenômeno pode ser observado na Figura 22 que mostra a sobreposição das curvas de DMA do Composto de Borracha 8: Velho (composto original), Novo, Re-processado e Novo na Condição 2.

As alterações feitas no método analítico mostraram que o aumento no valor da amplitude faz com que o ombro relacionado à T_g da NR diminua sensivelmente e o aumento da frequência leva a uma elevação no valor da T_g . (Figuras 18 a 21)

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos para do Composto de Borracha 8, nas quatro condições testadas, podemos concluir que os testes feitos em amplitude mais baixa (5 μ m) apresentam um nível de ruído maior a temperaturas acima da T_g dos polímeros e conseguem separar de forma um pouco mais satisfatória as T_g s da NR e do SBR. Quando a frequência de oscilação aumenta, a T_g também é deslocada para temperaturas mais altas.

Alguns pesquisadores têm observado este comportamento de deslocamento da T_g para temperaturas mais altas com o aumento da frequência de análise. De acordo com BONHOMME *et al.*, *apud* GUIMARÃES, 2006⁶⁸ esta diferença está relacionada à maior frequência de excitação a que a amostra é submetida. A T_g corresponde à temperatura em que as moléculas passam de um estado de congelamento para um estado borrachoso, onde

ocorrem reorganizações moleculares. Quando se promove o ensaio em frequências acima das frequências internas de movimentação intrínseca, as moléculas têm dificuldade para se deslocar de forma ordenada. Por isto, esta transição ocorre em temperaturas mais altas do que quando se utilizam frequências mais baixas.

Avaliando os resultados obtidos, observou-se que independentemente da quantidade de compatibilizante e tempo de processamento, o comportamento da curva de DMA é semelhante para todos os compostos numa mesma condição analítica. Desta forma, selecionou-se a Condição 1 (5 μ m; 0,2Hz) para avaliação da compatibilidade dos compostos de borracha.

A Tabela 16 resume os valores de T_g obtidos na Condição 1 para os compostos de borracha do estudo.

Tabela 16 – Valores de T_g – Condição 1

	1^a T_g (°C)	2^a T_g (°C)
Composto 1	-58	-44
Composto 2	-58	-44
Composto 3	-58	-43
Composto 4	-58	-44
Composto 5	-58	-44
Composto 6	-58	-44
Composto 7	-58	-44
Composto 8	-58	-44

Os resultados obtidos não mostraram variações nos picos de T_g . Todos os compostos apresentaram um pico mais alto (referente à T_g do SBR) com um ombro numa temperatura inferior (referente à T_g da NR).

Independentemente do tempo de processamento e da presença ou não do compatibilizante na blenda, o método utilizado não conseguiu mostrar nenhuma diferença com relação aos picos de T_g . Por este motivo, a técnica de DMA não é apropriada para a análise da compatibilidade dos compostos deste estudo.

4.2.3 Dureza

Os resultados de dureza dos compostos de borracha são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados de Dureza

Blenda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dureza (IRHD)	77,2	78,1	78,4	78,8	83,9	84,2	85,5	85,3	88,6	86,1	86,4

Observa-se uma tendência de endurecimento dos compostos de borracha com a adição do compatibilizante, bem como com o acréscimo do tempo de processamento.

4.2.4 Resiliência

Os resultados de resiliência dos compostos de borracha são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados de Resiliência

Blenda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Resiliência (%)	30,0	30,0	30,0	29,0	31,0	30,5	30,0	32,0	27,0	29,0	28,0

Os resultados de resiliência não apresentaram alterações significativas em função das variações de tempo de processamento e de teor de compatibilizante.

4.2.5 Rasgamento

Os resultados de carga e energia de rasgamento dos compostos de borracha são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados de carga e energia de rasgamento

Blenda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Carga de Rasgamento (Kgf/cm)	63,2	63,5	61,1	58,4	53,2	52,3	52,5	51,3	45,6	44,2	43,8
Energia de Rasgamento (Kgf.cm)	55,6	56,2	56,2	47,3	28,9	32,1	27,9	32,4	31,7	39,0	32,2

Os valores de carga e energia de rasgamento foram reduzidos com a adição do compatibilizante. A influência do tempo de processamento não ficou muito evidenciada.

4.2.6 Determinação da morfologia por microscopia eletrônica

Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) para determinação da morfologia das blendas, conforme apresentado no Item 3.5.4.

A seguir serão apresentadas algumas micrografias obtidas por estas duas técnicas, utilizando diferentes modos de preparo das amostras.

4.2.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 23 e 24 são exemplos das micrografias obtidas por SEM após fratura criogênica das amostras e deposição de camada de ouro. Observa-se que por esta metodologia não se obteve contraste suficiente para identificar as fases das blendas.

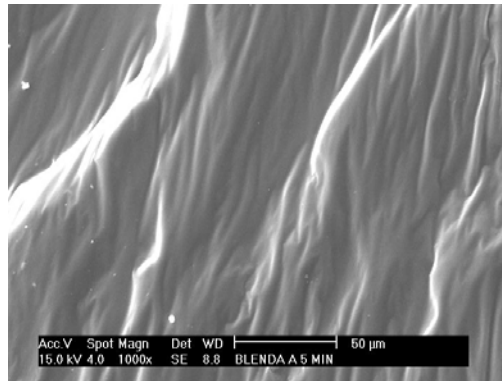


Figura 23 – Micrografia SEM: Blenda A - 5min. (fratura criogênica)

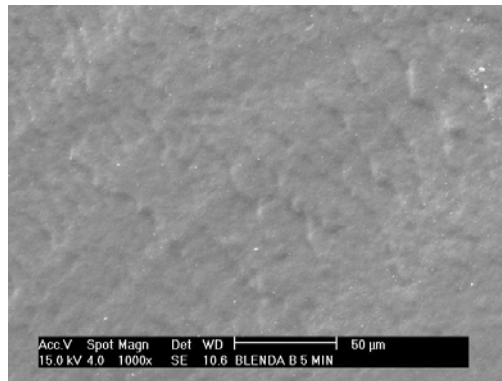


Figura 24 - Micrografia SEM: Blenda B - 5min. (fratura criogênica)

As Figuras 25 a 28 apresentam as micrografias obtidas por SEM após fratura criogênica e tingimento com OsO₄. Foram analisadas blendas das borrachas puras e compostos de borracha vulcanizados. Esta metodologia também não possibilitou a determinação da morfologia das blendas analisadas.

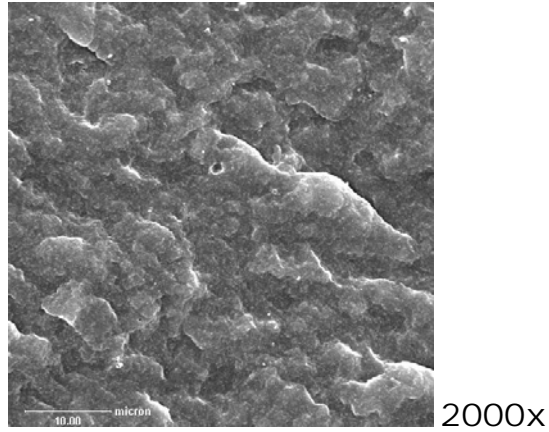


Figura 25 – Micrografia SEM: composto de borracha (NR/SBR/TOR) – Fratura Criogênica + OsO₄

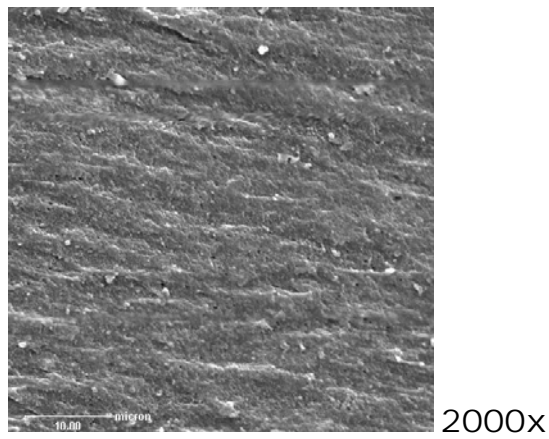


Figura 26 - Micrografia SEM: composto de borracha (NR/SBR) – Fratura Criogênica + OsO₄

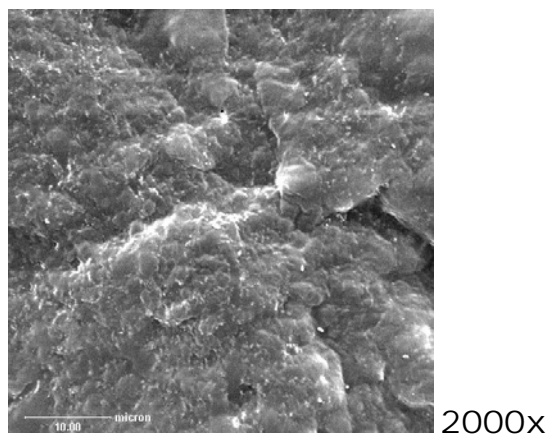


Figura 27 - Micrografia SEM: Blenda NR/SBR/TOR – 1 min. – Fratura Criogênica + OsO₄

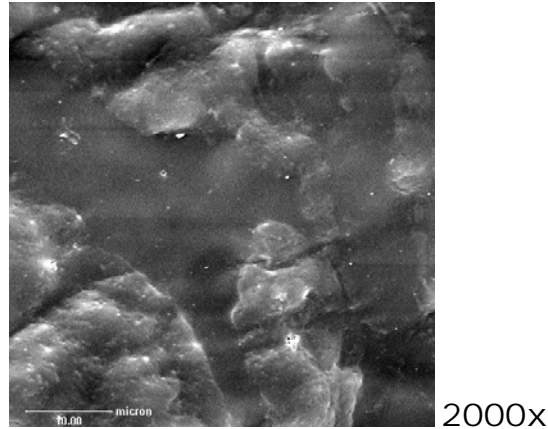
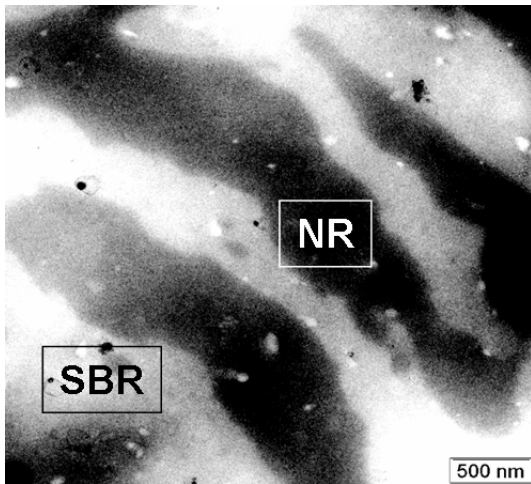


Figura 28 - Micrografia SEM: Blenda NR/SBR – 1 min. – Fratura Criogênica + OsO₄

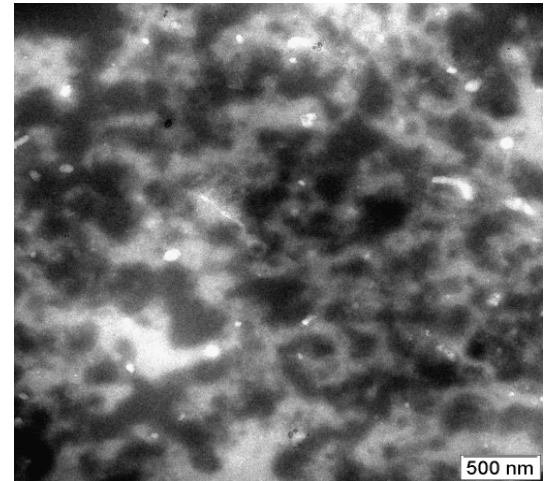
4.2.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Obtiveram-se resultados satisfatórios apenas para as amostras tingidas com OsO₄ e cortadas em ultramicrótomo criogênico.

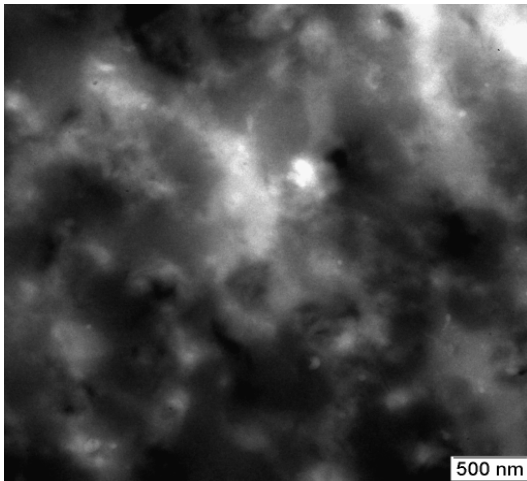
As amostras de blendas puras (Blendas 1, 4, 5 e 8) foram analisadas por esta técnica e apresentaram bons resultados. As micrografias apresentadas na Figura 29 foram obtidas a partir de secções finas (aproximadamente 40nm) das amostras cortadas em ultramicrótomo a -130°C, posteriormente tingidas com OsO₄ e analisadas no microscópio de transmissão de elétrons com voltagem de aceleração de 80 KeV.



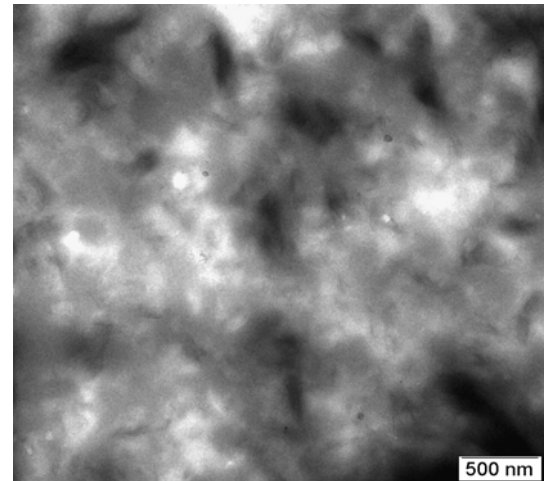
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 29 - Micrografias TEM das blendas: (A) NR/SBR = 60/40 (Blenda 1) – Premix: 1 min; Repasse: 0 seg, (B) NR/SBR = 60/40 (Blenda 4) – Premix: 7 min; Repasse: 45 seg, (C) NR/SBR/TOR = 45/40/15 (Blenda 5) – Premix: 1 min; Repasse: 0 seg e (D) NR/SBR/TOR = 45/40/15 (Blenda 8) – Premix: 7 min; Repasse: 45 seg

Nota-se que a Blenda 1, que sofreu um menor tempo de mistura, apresenta uma morfologia com domínios de NR e BSR maiores. Quando o tempo de mistura é aumentado, as fases dos polímeros são misturadas de forma mais íntima, o que explica a melhora das propriedades mecânicas. Quando o TOR foi adicionado à blenda, os domínios de NR foram quebrados mas não ficaram tão finamente dispersos quanto quando o tempo de mistura foi aumentado.

4.3 Planejamento Fatorial

Utilizando os valores de viscosidade Mooney, Carga e Alongamento na Ruptura apresentados nas Tabelas 14 e 15, um planejamento experimental 2^3 foi desenvolvido. Os detalhes do desenvolvimento estatístico estão no Apêndice B.

A seguir são apresentados os resultados obtidos, agrupados por propriedade avaliada.

4.3.1 Resultados para Viscosidade Mooney

A Figura 30 apresenta o gráfico de Pareto para os valores de Viscosidade Mooney. Observa-se que a coluna posicionada ao lado da variável A (concentração de TOR) tem o maior valor (aproximadamente 9,4). Isto significa que, dentre todas as variáveis, aquela que tem maior influência nos valores de viscosidade Mooney é a concentração de TOR. O efeito sinérgico das variáveis também é apresentado nas colunas AC (interação Premix x TOR), AB (interação Premix x Repasse) e BC (interação Repasse x TOR).

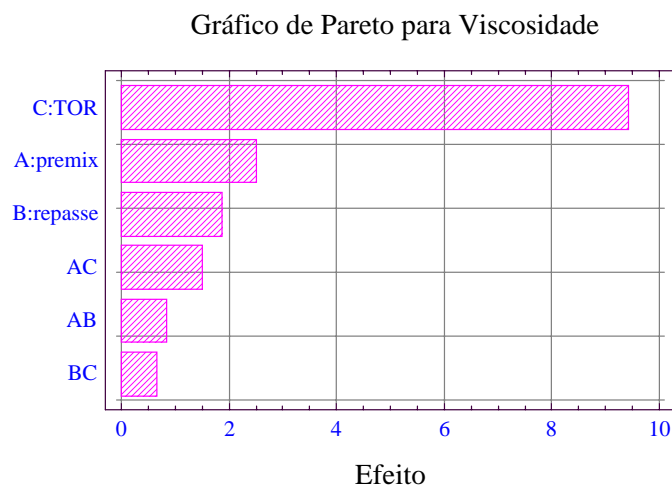


Figura 30 – Gráfico de Pareto para valores de viscosidade Mooney

O gráfico da Figura 31 mostra a magnitude dos efeitos principais. São apresentados os valores médios de viscosidade nos pontos mínimo e máximo de cada uma das variáveis estudadas. Desta forma observa-se que, quanto maior a inclinação da reta de determinada variável, maior é a influência da mesma no resultado da análise. Quando a reta tende a ficar na posição horizontal, significa que, independente da variação no valor desta variável, o resultado tende a manter-se constante. O aumento nos valores de todas as variáveis causa a diminuição da viscosidade.

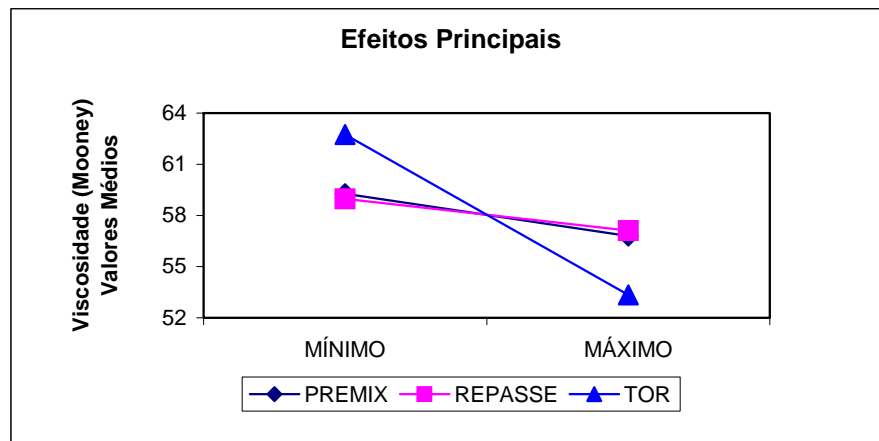


Figura 31 – Efeitos principais para valores de viscosidade Mooney

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas (premix, repasse e TOR), aquela que tem maior influência sobre o valor da Viscosidade Mooney é a concentração de TOR, o que pode ser observado nas Figuras 30 e 31.

O tratamento estatístico dos dados gerou uma equação de regressão que relaciona as variáveis estudadas com a viscosidade. Através desta equação, é possível fazer previsões do valor de viscosidade com diferentes níveis das variáveis. Esta equação é apresentada na Equação 21.

$$\text{Visc. Mooney} = 64.40 - (0.41 \times \text{PREMIX}) - (0,63 \times \text{TOR}) \quad \text{Eq. 21}$$

Para utilizar este modelo, é necessário substituir os valores de Premix pelo tempo em minutos e de TOR pela concentração em phr, que se deseja utilizar para a determinação da viscosidade Mooney teórica.

Através desta equação de regressão é possível obter curvas de superfície de resposta, onde se pode fazer a leitura dos valores de uma propriedade (neste caso a viscosidade Mooney) em função das três variáveis (premix, repasse e concentração de TOR).

As superfícies de resposta fixam uma das três variáveis em um determinado valor e plotam o efeito das outras duas variáveis nos eixos X e Z, contra os valores da resposta no eixo Y. Esta combinação de valores gera um plano ou uma curva, que mostra o comportamento estimado da resposta sob análise em função das variáveis envolvidas na equação. As linhas plotadas sob a curva limitam as áreas dentro das quais o valor estimado da resposta é conhecido e constante. Por exemplo: na Figura 32, qualquer que seja a combinação de tempos de premix e repasse, cuja intersecção se encontre entre as linhas amarela e vermelha, o valor estimado da viscosidade estará compreendido entre 58 e 59 Mooney (considerando o valor de TOR = 7,5 phr). As Figuras 32 e 33 são exemplos de curvas de superfície de resposta obtidas neste planejamento.

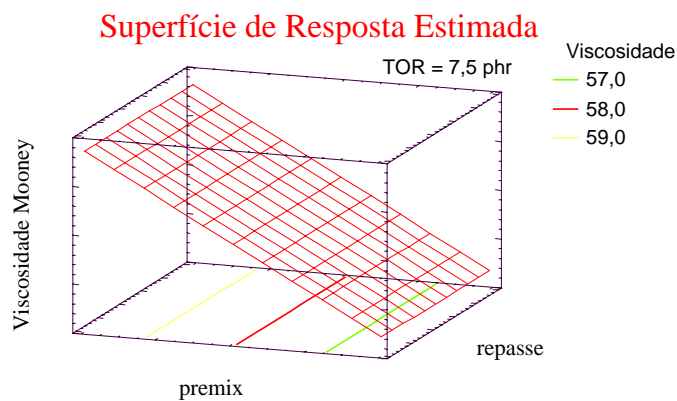


Figura 32 - Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Premix x Repasse (TOR – ponto médio = 7,5 phr)

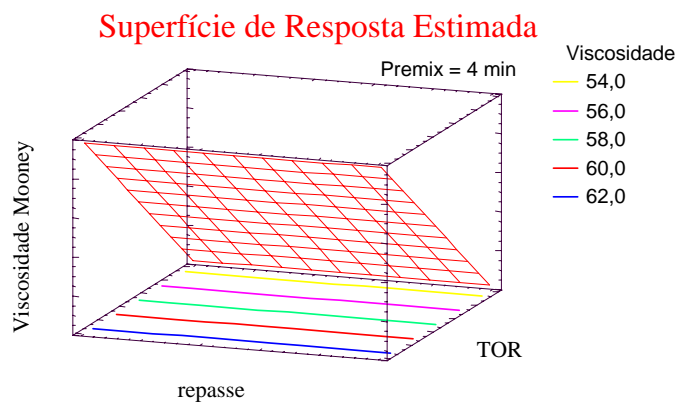


Figura 33 – Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Repasse x TOR (Premix – ponto médio = 4 min)

A Figura 32 mostra uma grande variação da viscosidade em função da variação do premix. Quando se varia o teor de TOR (Figura 33) observa-se uma variação ainda maior da viscosidade. Estes valores estão de acordo com o Gráfico de Pareto, apresentado na Figura 30.

A equação de regressão obtida foi testada, utilizando os compostos de borracha 9, 10 e 11 (Tabela 9). Os resultados obtidos nos testes de viscosidade Mooney destas amostras foram comparados aos valores calculados pela Equação 21. A Tabela 20 apresenta os resultados experimentais, calculados e o erro percentual para cada amostra.

Tabela 20 – Verificação da equação de regressão para Viscosidade Mooney

	Composto 9	Composto 10	Composto 11
Viscosidade Mooney (calculado)	52,92	55,23	59,61
Viscosidade Mooney (experimental)	51,56	53,91	57,96
Erro (%)	2,57	2,39	2,77

Os resultados apresentados na Tabela 20 serão discutidos juntamente com os resultados da verificação das equações de regressão para os dados dinamométricos, no item 4.3.4.

4.3.2 Resultados para Carga de Ruptura

A Figura 34 apresenta do gráfico de Pareto para valores de carga de ruptura. Observa-se que a influência do premix e do repasse é praticamente a mesma e é bem maior que a influência do TOR.

Gráfico de Pareto para Carga de Ruptura

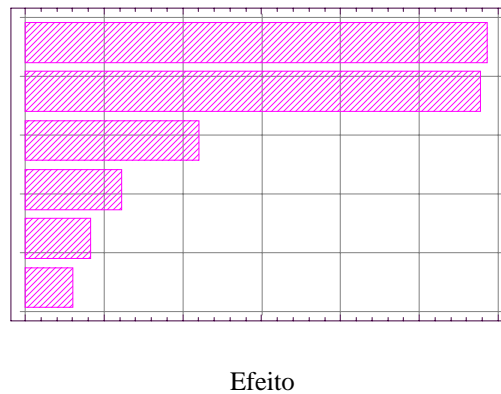


Figura 34 – Gráfico de Pareto para valores de Carga de Ruptura

A Figura 35 mostra que o aumento do *premix* e do *repassé* levam a um aumento da Carga de ruptura enquanto que o aumento do *TOR* leva à diminuição desta propriedade.

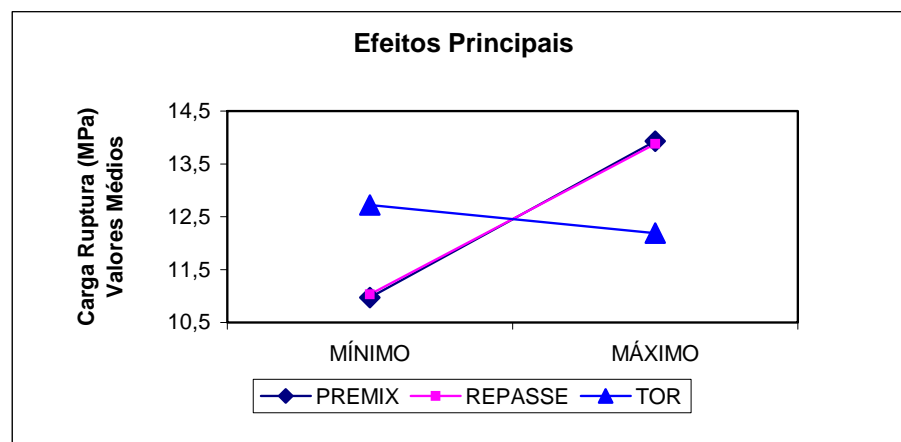


Figura 35– Efeitos principais para valores de Carga de Ruptura

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas (*premix*, *repassé* e *TOR*), aquela que tem maior influência sobre o valor da Carga de Ruptura é o *repassé*, seguido do *premix*, o que pode ser observado nos gráficos das Figuras 34 e 35. O aumento nos valores de *premix* e de *repassé* causa aumento na Carga de Ruptura, enquanto que o aumento do teor de *TOR* diminui o valor desta propriedade.

A equação de regressão para relacionar as variáveis em estudo com a Carga de ruptura é apresentada na Equação 22.

$$\text{Carga Ruptura} = 9,10 + (0,48 \times \text{PREMIX}) + (0,07 \times \text{REPASSE})$$

Eq. 22

Através desta equação foram geradas curvas de superfície de resposta. As Figuras 36 a 38 são alguns exemplos destas curvas.

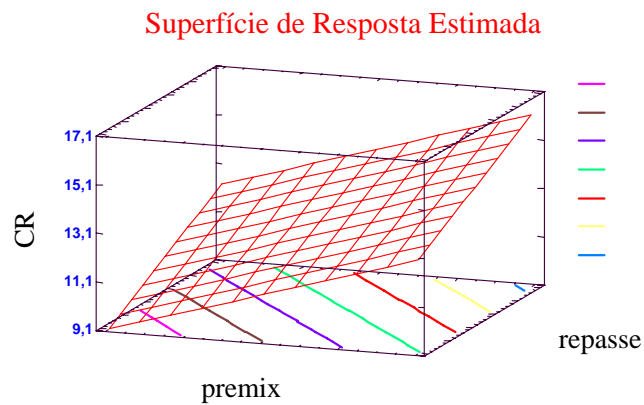


Figura 36- Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Repasse x Premix (TOR = 0)

A Figura 36 mostra que a Carga de Ruptura varia de maneira semelhante quando os tempos de premix ou de repasse são alterados, considerando um composto sem TOR.

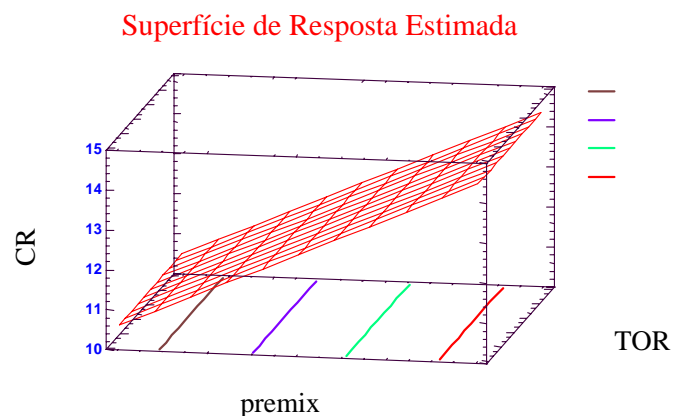


Figura 37 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Premix x Tor (Repasse – ponto médio = 22,5 seg)

A Figura 37 mostra que a variação da Carga de Ruptura atribuída à variação do tempo de premix é superior à variação atribuída ao TOR, num composto com Repasse = 22,5 segundos.

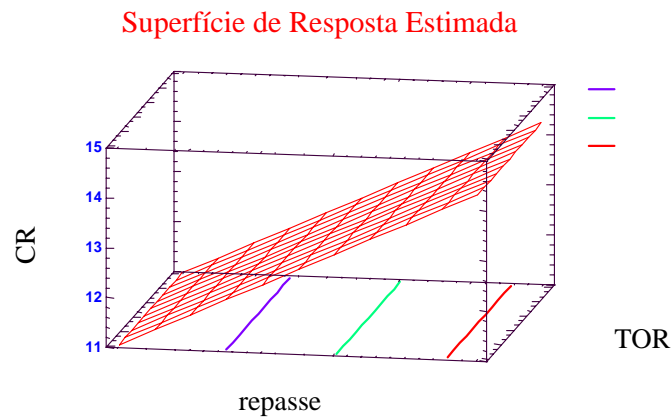


Figura 38 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Repasse x Tor (Premix – ponto médio = 4 min)

A Figura 38 mostra que a variação da Carga de Ruptura atribuída à variação do tempo de repasse é superior à variação atribuída ao TOR, num composto com tempo de Premix = 4 minutos.

A equação de regressão obtida foi testada, utilizando os composto de borracha 9, 10 e 11 (Tabela 9). Os resultados obtidos nos testes de Carga de Ruptura destas amostras foram comparados aos valores calculados pela Equação 22. A Tabela 21 apresenta os resultados experimentais, calculados e o erro percentual para cada amostra.

Tabela 21 – Verificação da equação de regressão para Carga de Ruptura

	Composto 9	Composto 10	Composto 11
Carga de Ruptura (calculado)	13,45	15,39	13,30
Carga de Ruptura (experimental)	12,10	13,75	12,30
Erro (%)	11,19	11,93	8,12

Os resultados apresentados na Tabela 21 serão discutidos juntamente com os resultados da verificação das equações de regressão para os dados de Viscosidade Mooney e Alongamento na Ruptura, no item 4.3.4.

4.3.3 Resultados para Alongamento na Ruptura

A Figura 39 apresenta o gráfico de Pareto para valores de Alongamento na Ruptura. Observa-se que as variáveis mais influentes no valor do Alongamento na Ruptura são: Repasse, Premix e concentração de TOR (em ordem decrescente).

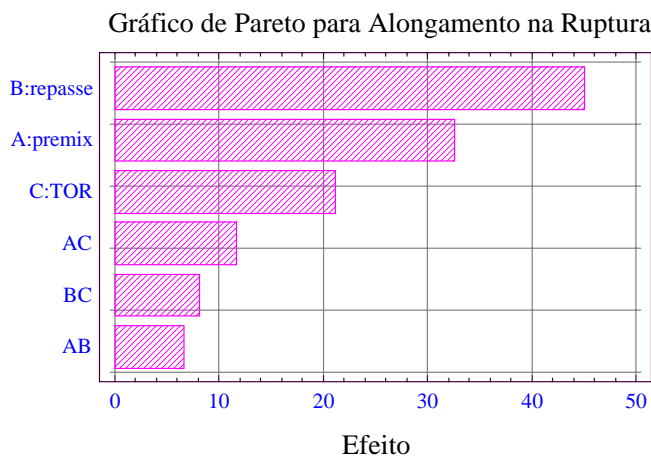


Figura 39- Gráfico de Pareto para valores de Alongamento na Ruptura

A Figura 40 apresenta o gráfico dos efeitos principais para Alongamento na Ruptura. Observa-se que o aumento nos tempos de Premix e de Repasse aumenta os valores de Alongamento na Ruptura e que o aumento no teor de TOR diminui esta propriedade.

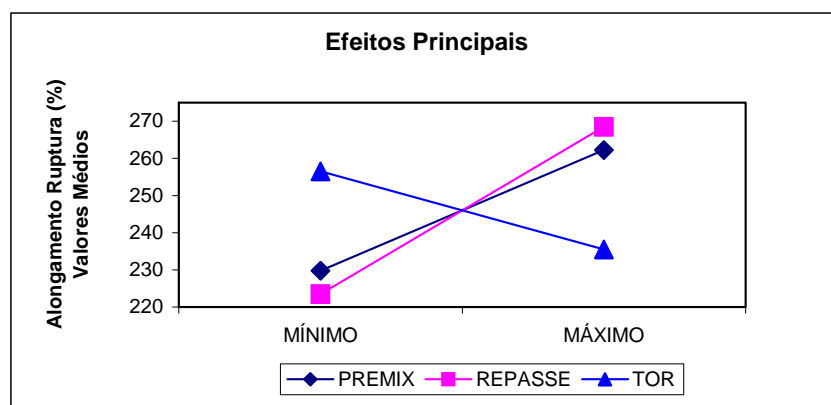


Figura 40 – Efeitos principais para valores Alongamento na Ruptura

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas (premix, repasse e TOR), aquela que tem maior influência sobre o valor Alongamento na Ruptura é o repasse, o que pode ser observado nos gráficos das Figuras 39 e 40. O aumento nos valores de premix e repasse causa aumento na Carga de Ruptura, enquanto que o aumento do teor de TOR diminui o valor desta propriedade.

A equação de regressão para relacionar as variáveis em estudo com o Alongamento na Ruptura é apresentada na Equação 23.

$$\text{Along. Rup.} = 212,33 + (5,42 \times \text{PREMIX}) + (1,0 \times \text{REPASSE}) - (1,4 \times \text{TOR}) \quad \text{Eq. 23}$$

Através desta equação foram geradas curvas de superfície de resposta. As Figuras 41 a 43 são alguns exemplos destas curvas.

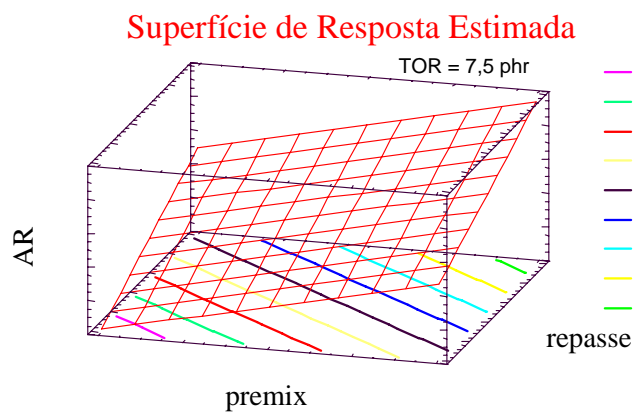


Figura 41- Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x Repasse (TOR – ponto médio = 7,5 phr)

A Figura 41 mostra que a variação do Alongamento na Ruptura é maior em relação à variação do tempo de Repasse do que em relação ao tempo de Premix, considerando um valor de TOR = 7,5 phr.

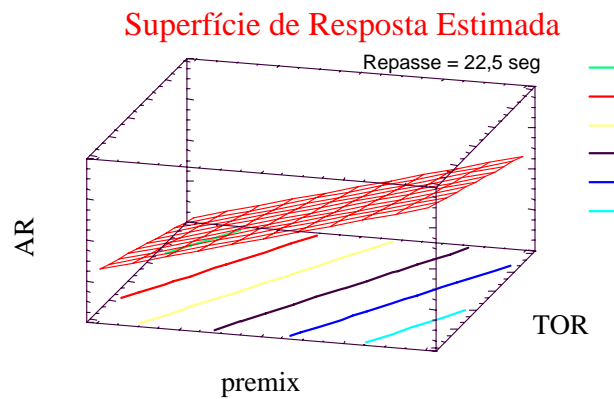


Figura 42 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x TOR (Repasse – ponto médio = 22,5 seg)

A Figura 42 mostra o aumento nos valores de Alongamento na Ruptura quando se aumenta o tempo de Premix e a diminuição desta propriedade quando se aumenta o teor de TOR, considerando o tempo de Repasse = 22,5 segundos.

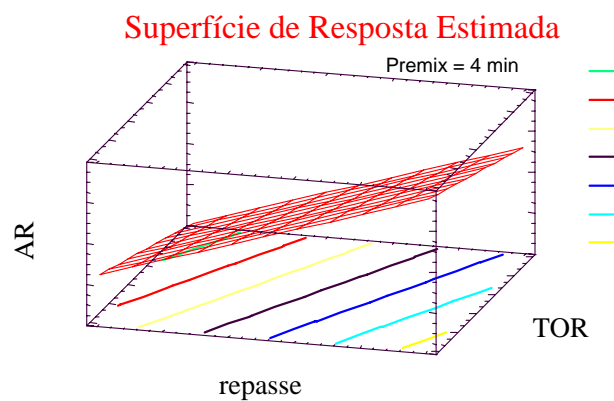


Figura 43 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura – Repasse x TOR (Premix – ponto médio = 4 min)

A Figura 43 mostra o aumento nos valores de Alongamento na Ruptura quando se aumenta o tempo de Repasse e a diminuição desta propriedade quando se aumenta o teor de TOR, considerando o tempo de Premix = 4 minutos.

A equação de regressão obtida foi testada, utilizando os compostos de borracha 9, 10 e 11 (Tabela 9). Os resultados obtidos nos testes de Alongamento na Ruptura destas amostras

foram comparados aos valores calculados pela Equação 23. A Tabela 22 apresenta os resultados experimentais, calculados e o erro porcentual para cada amostra.

Tabela 22 – Verificação da equação de regressão para Alongamento na Ruptura

	Composto 9	Composto 10	Composto 11
Along. na Ruptura (calculado)	248,42	281,25	262,00
Along. na Ruptura (experimental)	271,00	308,00	277,00
Erro (%)	8,33	8,69	5,42

Os resultados apresentados na Tabela 22 serão discutidos juntamente com os resultados da verificação das equações de regressão para os dados de Viscosidade Mooney e de Carga de Ruptura, no item 4.3.4.

4.3.4 Avaliação das equações de regressão obtidas

Avaliando os dados obtidos com a verificação das equações de regressão, pode se observar claramente que o erro médio entre o valor predito pela equação e o valor experimental para a Viscosidade Mooney (2,58%) é menor do que os valores encontrados para Carga de Ruptura (10,41%) e Alongamento na Ruptura (7,48%).

O laboratório realiza um controle dos equipamentos, no qual uma amostra padrão tem seus valores de carga de ruptura, alongamento na ruptura e viscosidade Mooney avaliados diariamente. Foi feito um levantamento do erro médio das leituras feitas em um período de 12 meses e obtiveram-se os seguintes resultados:

- Erro porcentual para medida de Carga de Ruptura = 4,99%
- Erro porcentual para medida de Alongamento na Ruptura = 5,00%
- Erro porcentual para medida de Viscosidade Mooney = 0,61%

Com base nestes valores, pode-se concluir que o fato de ter encontrado um erro maior relacionado à verificação das equações de regressão dos dados dinamométricos (carga e alongamento na ruptura) pode ser devido ao maior erro intrínseco associado à metodologia de análise.

5 CONCLUSÕES

De acordo com o exposto nos capítulos anteriores, podemos concluir através dos resultados de DMA que a blenda de NR/SBR é imiscível, mas pode ser compatibilizada com uso do agente compatibilizante trans-poliocetenileno e através da compatibilização mecânica. Apesar de ainda não ter determinado os parâmetros de análise que melhor se aplicam no caso deste estudo, pôde-se observar a presença de duas T_g s bastante próximas nas curvas de DMA, o que indica claramente que os polímeros foram compatibilizados.

A presença do TOR e o aumento no tempo de processamento dos compostos de borracha levaram a uma diminuição da dureza IRHD.

Os valores de carga e energia de rasgamento tiveram seus valores reduzidos pela presença do compatibilizante.

A resiliência dos compostos sofreu alterações pouco significativas em função da presença do compatibilizante e do aumento do tempo de processamento.

O planejamento fatorial 2^3 foi executado para estudo do comportamento da carga e do alongamento na ruptura e da viscosidade Mooney de compostos de NR/SBR compatibilizadas com diferentes tempos de processamento e diferentes teores de compatibilizante. Este tipo de planejamento foi uma ferramenta muito prática e eficiente na determinação das variáveis que influenciam as propriedades estudadas. Também tornou possível o levantamento de equações de regressão capazes de prever o comportamento do material, com relação às propriedades estudadas, quando se modificam os níveis das variáveis utilizadas no estudo.

Para as propriedades dinamométricas, o tempo de processamento tem influência maior que a concentração de compatibilizante. O aumento do tempo de processamento é responsável pelo aumento no valor das propriedades mecânicas. Esta melhoria das propriedades é devida à morfologia mais fina obtida.

No caso da viscosidade Mooney, observou-se que a concentração de TOR tem efeito muito maior do que o tempo de processamento. Neste caso, o aumento de qualquer uma das variáveis é responsável pela diminuição da viscosidade do composto de borracha.

APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DA ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

Muitos pesquisadores têm utilizado a técnica de DMA na caracterização de blendas de elastômeros, mas infelizmente, nem sempre as condições de análise são citadas.^{57, 69, 59}

Foram feitos vários testes para obter a melhor condição de análise, evitando o mascaramento de fenômenos por escolha incorreta de parâmetros de análise.

Existem diferentes formas de se determinar a T_g de polímeros por DMA. Alguns pesquisadores preferem utilizar os máximos das curvas do módulo de perda^{60, 61}, outros utilizam o início da queda do módulo de armazenamento ou então o máximo da curva de Tan Delta^{62, 63}. Neste trabalho, o pico máximo da curva de Tan Delta será considerado a temperatura de transição vítrea (T_g).

De uma forma geral, as curvas de Tan Delta obtidas para os diversos compostos de borracha apresentaram apenas dois picos de T_g , que são associados às transições vítreas da NR e do SBR. A T_g do TOR, que se encontra em concentração muito menor que os outros dois componentes, provavelmente encontra-se sobreposta pela T_g da NR, devido a proximidade das duas transições. A seguir, são apresentados os testes feitos.

As primeiras análises foram feitas nas seguintes condições:

CONDIÇÃO 1

Taxa de aquecimento:	2°C/min (-130 a 100°C)
Amplitude:	5 μ m
Frequência:	0,2 Hz

Os resultados obtidos nestas condições são apresentados nas Figuras A.1 a A.8.

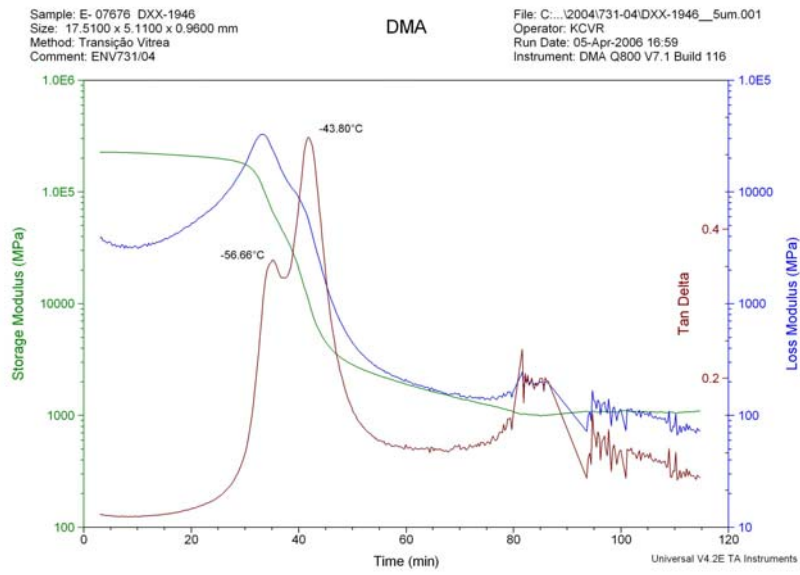


Figura A.1 – Curva de DMA do Composto de Borracha 1

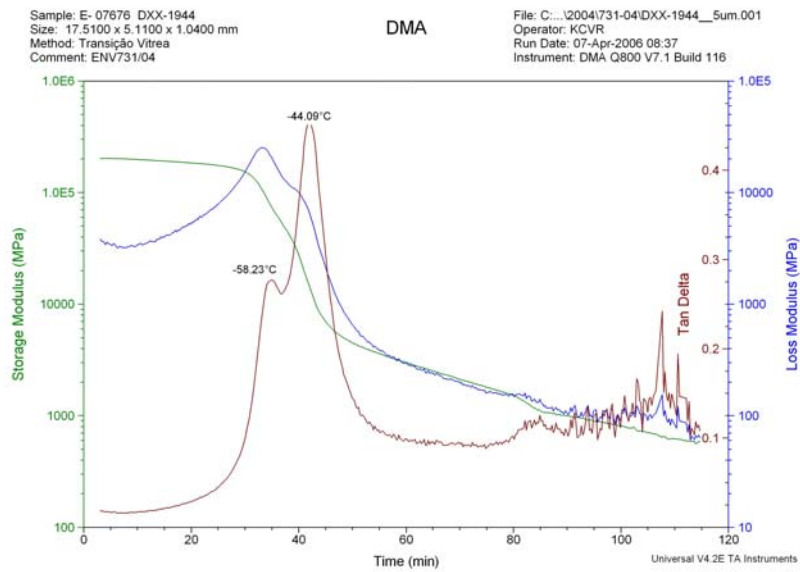


Figura A.2 - Curva de DMA do Composto de Borracha 2

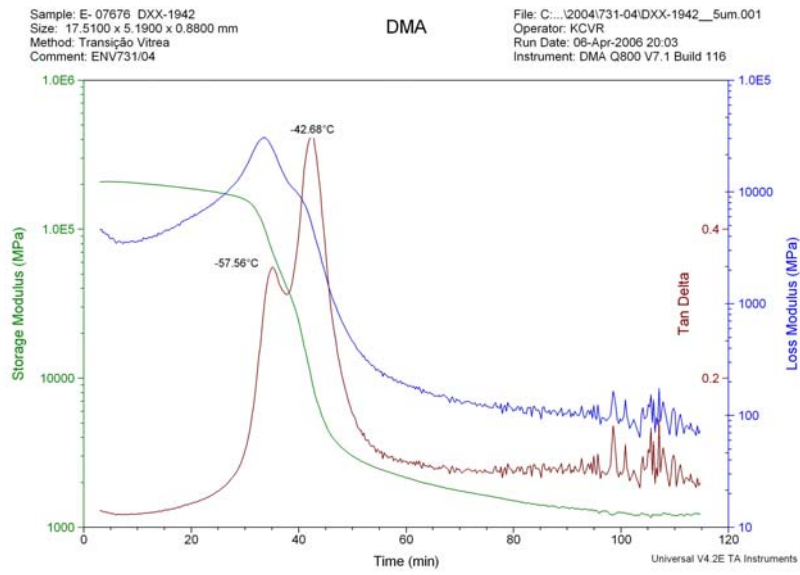


Figura A.3 - Curva de DMA do Composto de Borracha 3

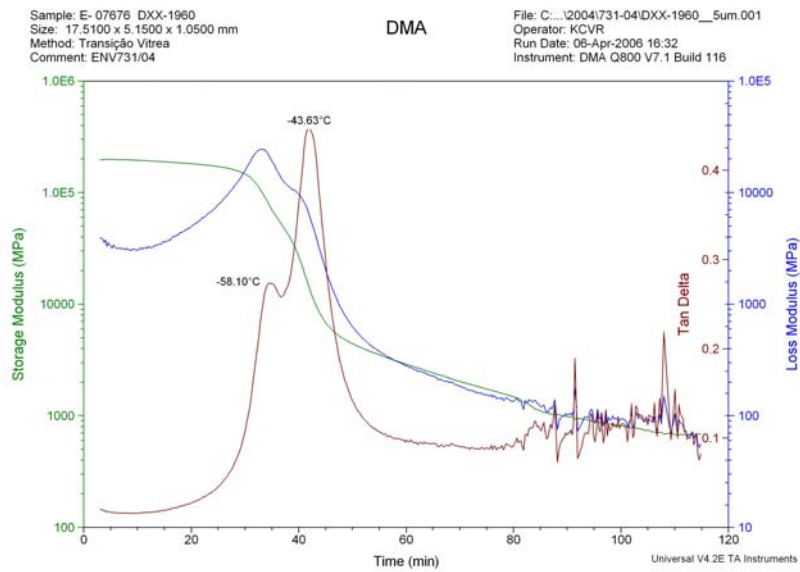


Figura A.4 - Curva de DMA do Composto de Borracha 4

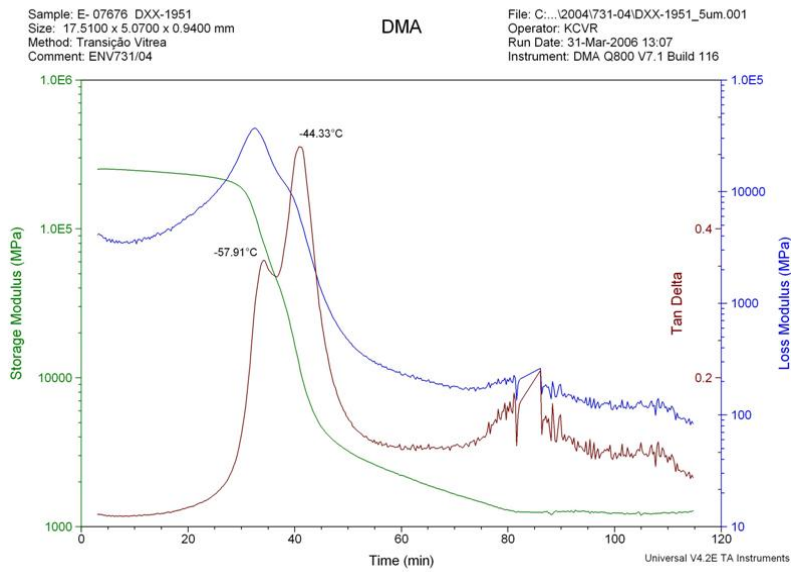


Figura A.5 - Curva de DMA do Composto de Borracha 5

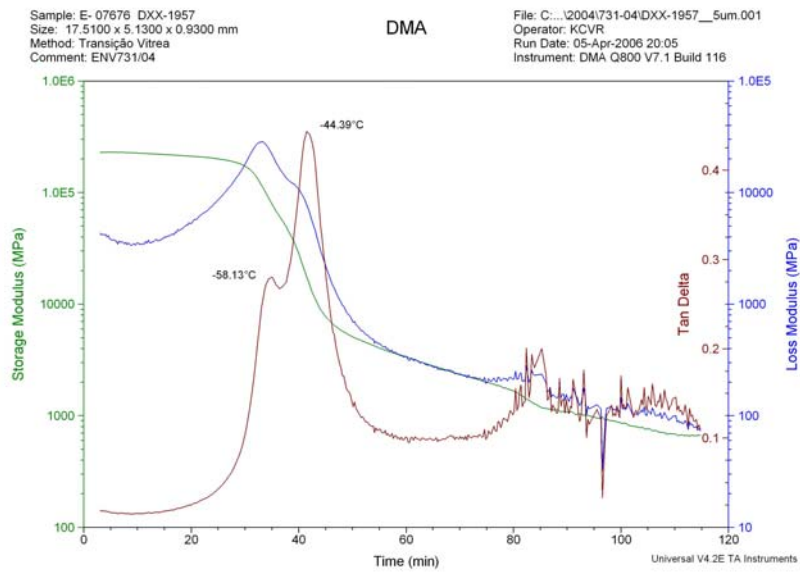


Figura A.6 - Curva de DMA do Composto de Borracha 6

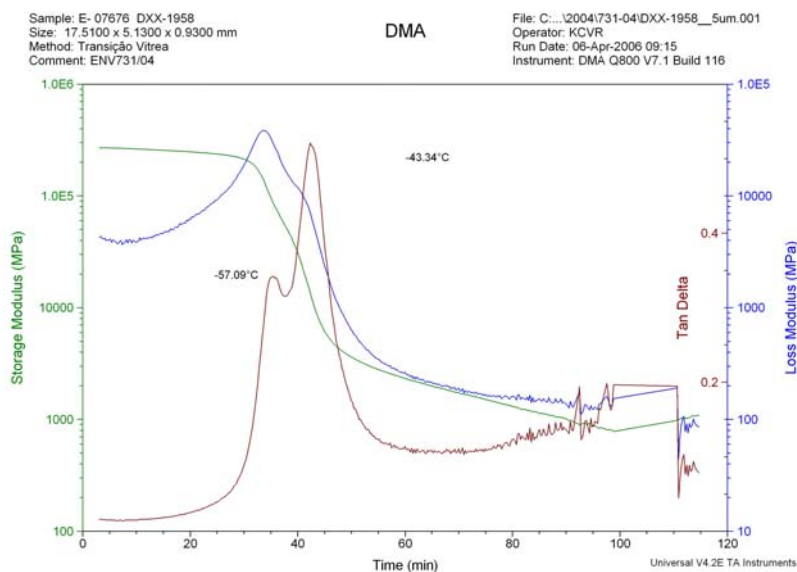


Figura A.7 - Curva de DMA do Composto de Borracha 7

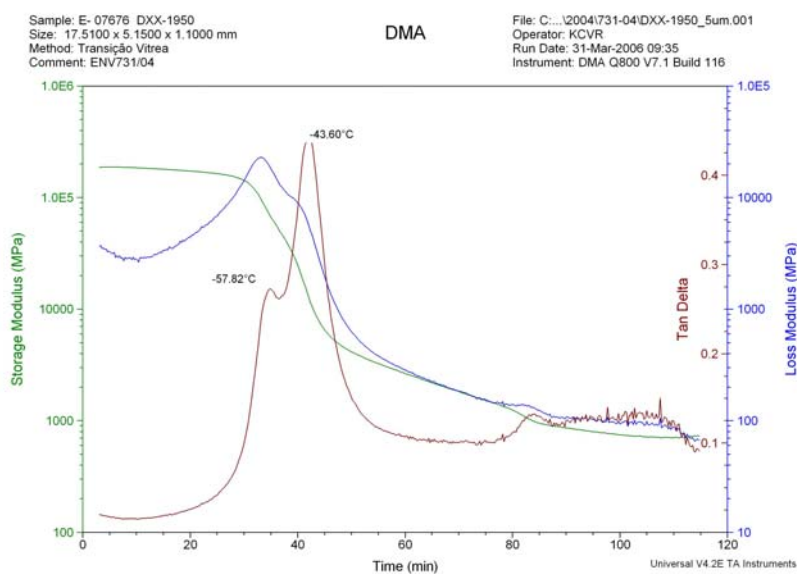


Figura A.8 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8

As amostras originais estavam acondicionadas em laboratório em temperatura controlada ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) havia 18 meses. Para assegurar que não havia interferência do envelhecimento das amostras, foram refeitas quatro massas para repetição dos testes de DMA. As condições de análise foram as mesmas. Foram escolhidas quatro amostras, que representam pontos extremos do planejamento, para esta verificação. Os resultados destes compostos são apresentados nas Figuras A.9 a A.12.

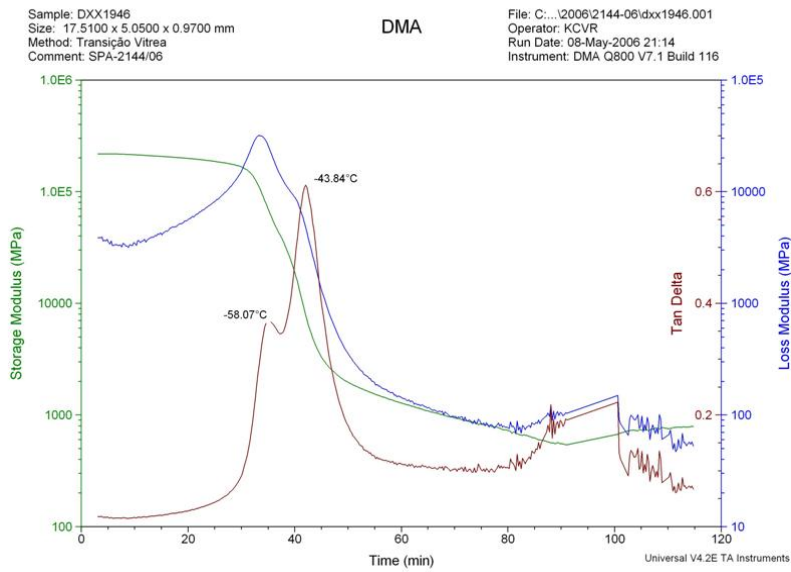


Figura A.9 – Curva de DMA do Composto de Borracha 1 (teste de envelhecimento)

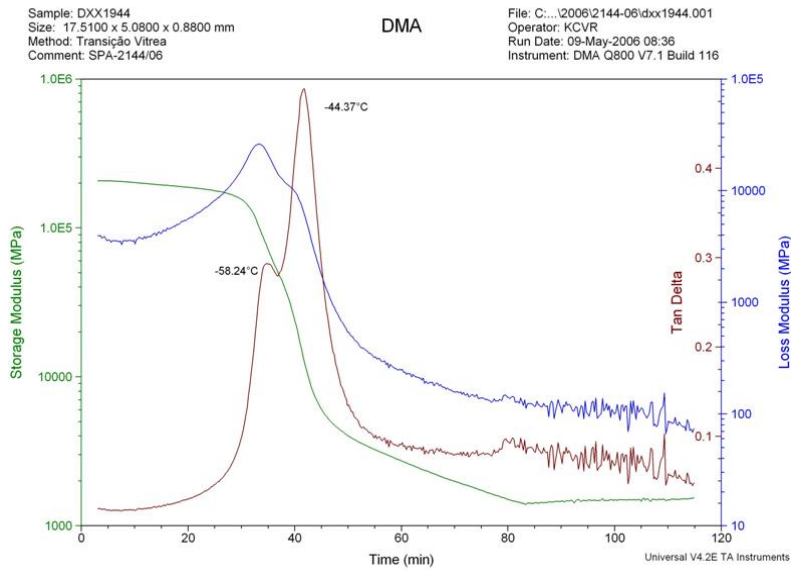


Figura A.10 - Curva de DMA do Composto de Borracha 2 (teste de envelhecimento)

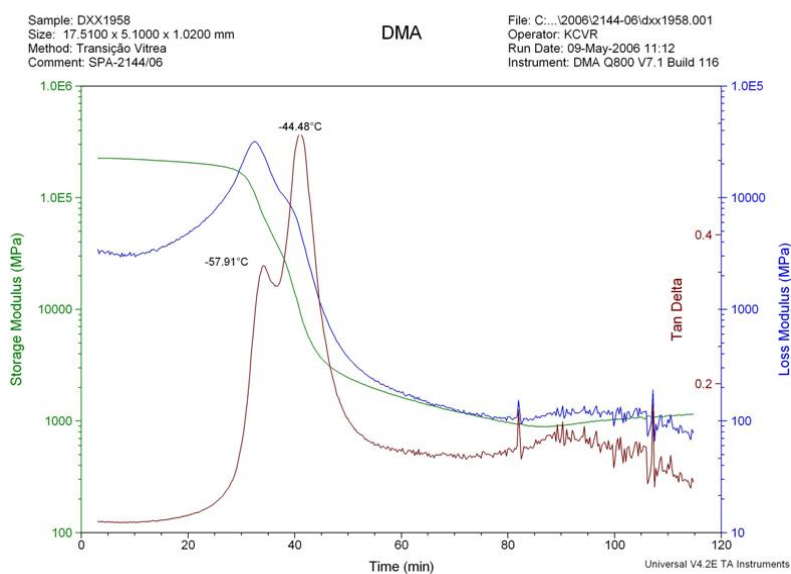


Figura A.11 - Curva de DMA do Composto de Borracha 7 (teste de envelhecimento)

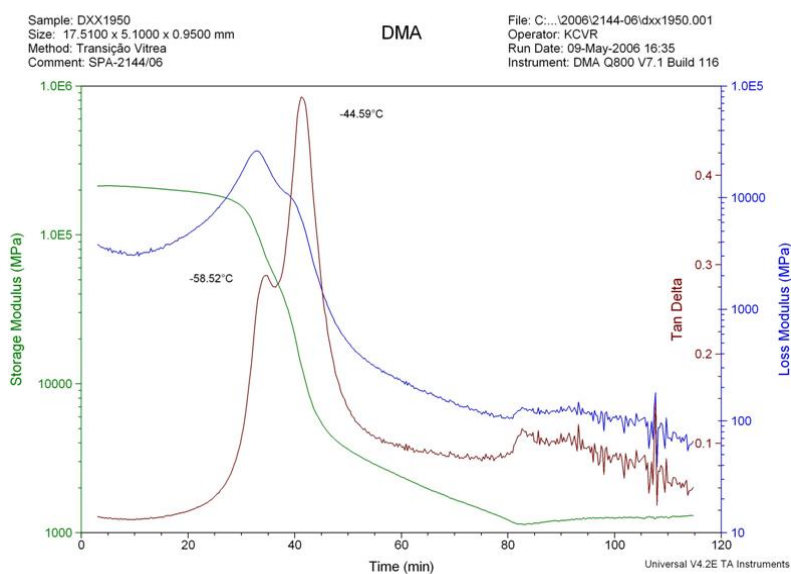


Figura A.12 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (teste de envelhecimento)

Os resultados obtidos não mostraram grandes variações nos picos de T_g . Pode-se observar nas figuras anteriores que todos os compostos apresentaram um pico mais alto (referente à T_g do SBR) com um ombro numa temperatura inferior (referente à T_g da NR). Independentemente do tempo de processamento e da presença ou não do compatibilizante na blenda, o método utilizado não conseguiu mostrar nenhuma diferença com relação aos picos de T_g .

O Composto 8 (teoricamente mais compatibilizado) sofreu um reprocessamento, que consistiu na mistura da amostra crua em misturador de cilindros por 5 minutos. O objetivo era verificar se, ao aumentar o tempo de processamento, o ombro referente à T_g da NR tenderia a desaparecer ou diminuir. O resultado obtido apresentado na Figura A.13, mostra que este fenômeno não ocorreu. A curva obtida é semelhante àquelas apresentadas anteriormente.

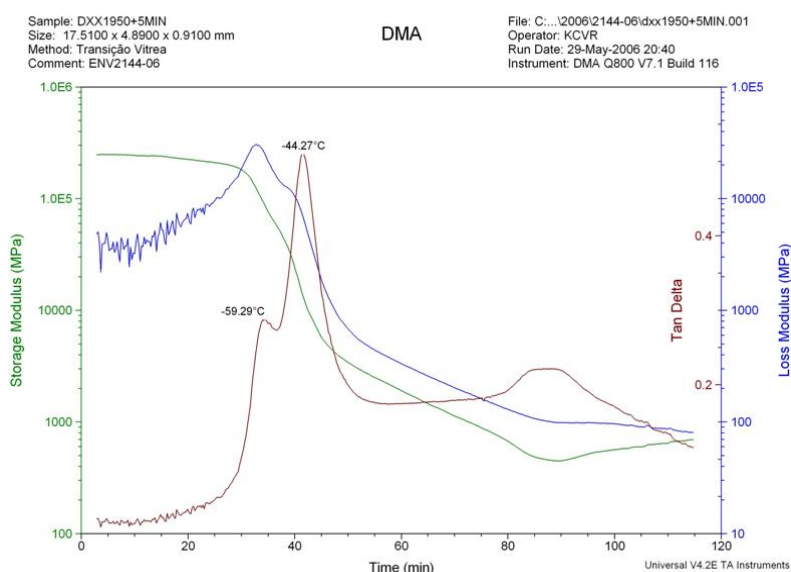


Figura A.13 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 após reprocessamento.

Após verificar que o envelhecimento e o re-processamento não resultaram em mudanças expressivas no comportamento dinâmico mecânico do composto de borracha, decidiu-se promover alterações nas condições de análise, tentando encontrar uma condição ideal para visualizar as diferenças de compatibilização existentes entre os compostos estudados.

Num primeiro momento, foram alterados os valores de frequência e amplitude de oscilação simultaneamente. As condições deste primeiro teste, realizado no Composto 8, foram as seguintes:

CONDIÇÃO 2

Taxa de aquecimento: 2°C/min (-130 a 100°C)
 Amplitude: 50 µm
 Frequência: 1 Hz

O resultado obtido é apresentado na Figura A.14. Pode-se observar que o ombro relacionado à T_g da NR diminuiu sensivelmente e a T_g do SBR ocorre em temperatura superior àquela encontrada na Condição 1.

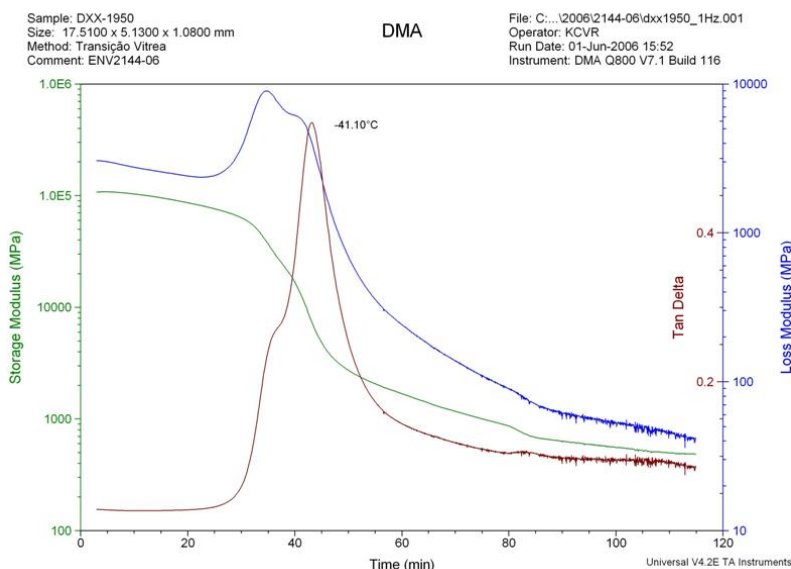


Figura A.14 - Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (50 μ m; 1Hz)

Para tentar determinar qual dos parâmetros de análise (amplitude ou frequência) teve maior influência na modificação da curva dinâmico-mecânica, foram feitos outros dois testes, variando um parâmetro por vez. Para os dois testes utilizou-se o composto 8. O primeiro teste foi feito nas seguintes condições:

CONDIÇÃO 3

Taxa de aquecimento: 2°C/min (-130 a 100°C)
 Amplitude: 50 μ m
 Frequência: 0,2 Hz

O resultado obtido é apresentado na Figura A.15. Nesta condição, a curva tem a mesma aparência da curva obtida com a Condição 2, mas a T_g do SBR voltou à uma temperatura inferior, como os resultados obtidos nas análises feitas na Condição 1 (5 μ m e 0,2 Hz).

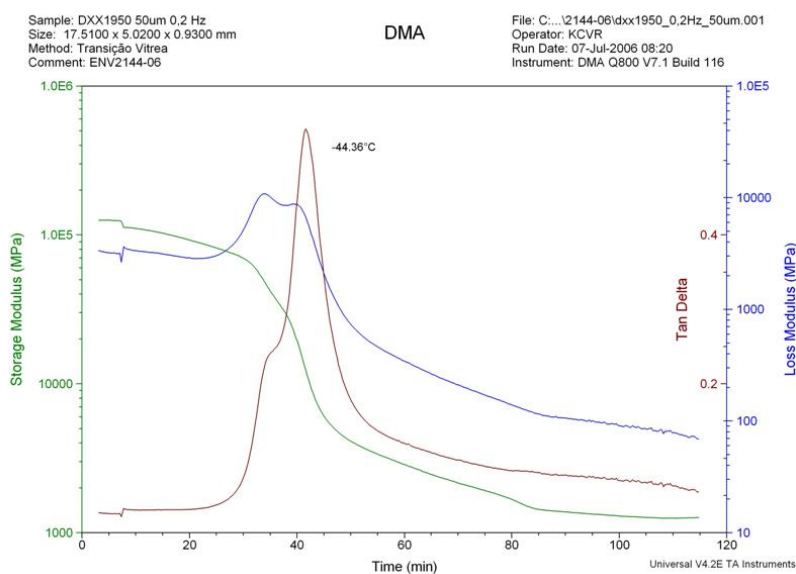


Figura A.15 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (50 μ m; 0,2Hz)

O segundo teste utilizou as seguintes condições de análise:

CONDIÇÃO 4

Taxa de aquecimento: 2 $^{\circ}$ C/min (-130 a 100 $^{\circ}$ C)

Amplitude: 5 μ m

Frequência: 1 Hz

O resultado é mostrado na Figura A.16. Nota-se que o ombro relacionado à T_g da NR aumenta um pouco e a T_g do SBR aumenta novamente. Todas estas conclusões são relativas às Condições 2 e 3 (50 μ m e 1 Hz; 50 μ m e 0,2Hz), anteriormente testadas.

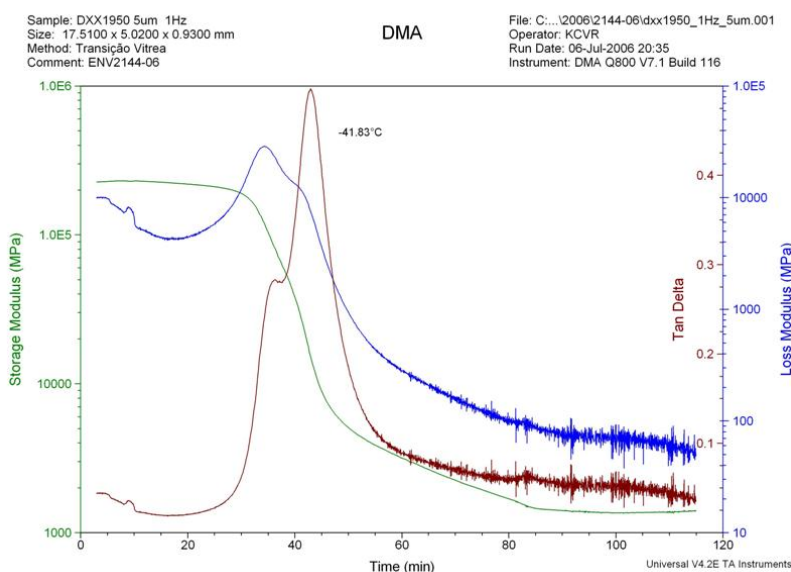


Figura A.16 – Curva de DMA do Composto de Borracha 8 (5 μ m; 1Hz)

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos para o Composto 8, nas quatro condições testadas, podemos concluir que os testes feitos em amplitude mais baixa (5 μ m) apresentam um nível de ruído maior a temperaturas acima da T_g dos polímeros e conseguem separar de forma um pouco mais satisfatória as T_g s da NR e do SBR. Quando a frequência de oscilação aumenta, a T_g também é deslocada para temperaturas mais altas.

Alguns pesquisadores têm observado este comportamento de deslocamento da T_g para temperaturas mais altas com o aumento da frequência de análise. De acordo com BONHOMME *et al.*, *apud* Guimarães⁶⁸ esta diferença está relacionada à maior frequência de excitação a que a amostra é submetida. A T_g corresponde à temperatura em que as moléculas passam de um estado de congelamento para um estado borrachoso, onde ocorrem reorganizações moleculares. Quando se promove o ensaio em frequências acima das frequências internas de movimentação natural, as moléculas têm dificuldade para se deslocar de forma ordenada. Por isto, esta transição ocorre em temperaturas mais altas do que quando se utilizam frequências mais baixas.

APÊNDICE B – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

1. RESULTADOS DOS TESTES

As respostas (variáveis dependentes) Viscosidade Mooney (Mooney), Carga de Ruptura (MPa) e Alongamento na Ruptura (%) tiveram seus valores avaliados em função dos seguintes fatores (variáveis independentes): Tempo de Premix, A (minutos), Tempo de Repasse, B (segundos) e Concentração de TOR, C (phr). Para facilitar a didática da apresentação dos resultados, adotaremos as letras A, B e C para definir os fatores.

Os valores dos níveis dos fatores foram definidos com base em valores reais e estimativas obtidas através de experiências anteriores. Desta forma, o planejamento fatorial e os resultados médios obtidos nos experimentos são apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Planejamento fatorial e resultados médios obtidos

Observação N ^o	Fatores			Viscosidade (Mooney)	Carga Ruptura (Mpa)	Along. Ruptura (%)
	A	B	C			
1	-	-	-	63,2	11,2	237
2	+	-	-	63,5	11,9	239
3	-	+	-	63,3	11,8	255
4	+	+	-	61,0	16,3	295
5	-	-	+	56,4	9,1	184
6	+	-	+	52,8	12,0	234
7	-	+	+	54,3	12,1	243
8	+	+	+	49,9	15,6	281

A = PREMIX (minutos)		B = REPASSE (segundos)		C = TOR (phr)	
-	+	-	+	-	+
1	7	0	45	0	15

De posse dos resultados obtidos nas análises de viscosidade Mooney, carga e alongamento na ruptura, foram ajustadas equações de regressão de primeira ordem. O tratamento estatístico dos dados para ajuste das equações foi realizado através de regressão linear múltipla, pelo método dos mínimos quadrados do software estatístico Statgraphics Plus versão 2.1.

1.1. Resposta: Viscosidade Mooney

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas (premix, repasse e TOR), aquela que tem maior influência sobre o valor da Viscosidade Mooney é a concentração de TOR, o que pode ser observado nas Figuras B.1 e B.2. O aumento nos valores de todas as variáveis causa a diminuição da viscosidade.

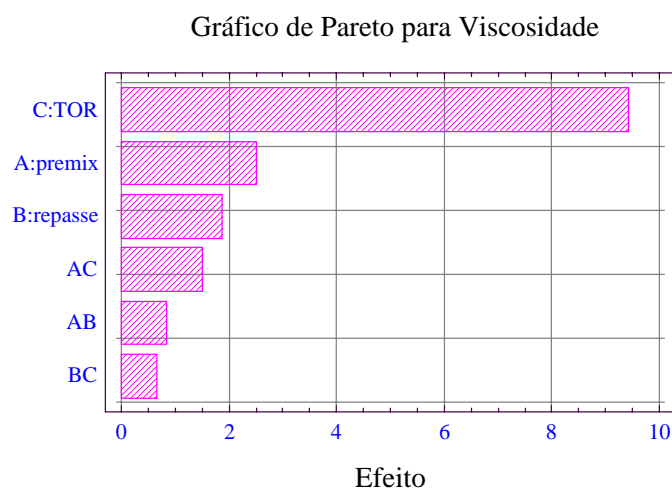


Figura B.1 – Gráfico de Pareto para valores de viscosidade Mooney

O gráfico de Pareto é uma ferramenta que visa facilitar a visualização de uma situação, dispondo os valores das informações partindo dos valores mais altos para os mais baixos. O intuito é visualizar, de maneira mais rápida, quais são os fatores que têm maior efeito na resposta em questão.⁷⁰ Ele apresenta os valores absolutos dos efeitos de cada variável e suas combinações em forma de barras horizontais.

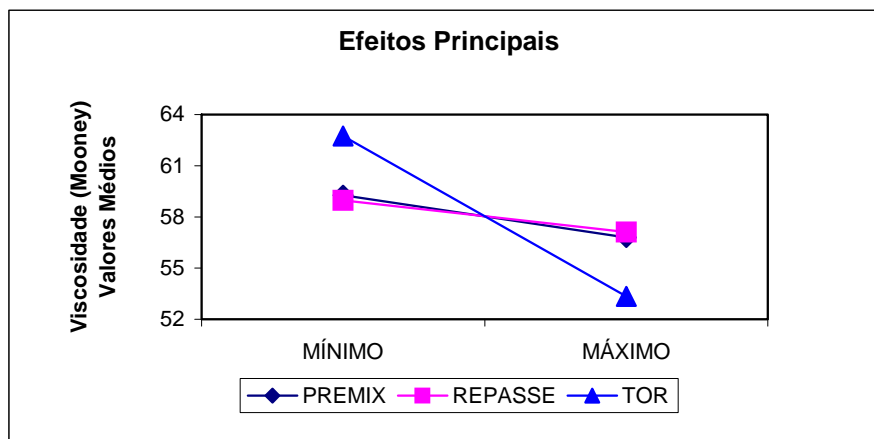


Figura B.2 – Efeitos principais para valores de viscosidade Mooney

No gráfico de efeitos principais, são apresentados os valores médios de viscosidade nos pontos mínimo e máximo de cada uma das variáveis estudadas. Desta forma observa-se que, quanto maior a inclinação da reta de determinada variável, maior é a influência da mesma no resultado da análise. Quando a reta tende a ficar na posição horizontal, significa que, independente da variação no valor desta variável, o resultado tende a manter-se constante.

Os valores dos efeitos são apresentados na Tabela B.2. Para avaliação dos resultados apresentados, são considerados os valores absolutos dos efeitos. Neste caso o maior efeito é do TOR (9,41). Os valores negativos significam que a variável é responsável por uma diminuição da resposta.

Tabela B.2 – Efeitos estimados para Viscosidade Mooney

VARIÁVEL	EFEITO
Média	58.04 ± 0.22
A: premix	-2.48 ± 0.44
B: repasse	-1.85 ± 0.44
C: TOR	-9.41 ± 0.44
AB	-0.82 ± 0.44
AC	-1.49 ± 0.44
BC	-0.64 ± 0.44

Foram avaliados, também, os efeitos das possíveis interações entre as variáveis em questão. Observando a Tabela B.2, nota-se que os valores dos efeitos das interações são

menores que os valores dos efeitos das variáveis principais. Isto mostra que não existem interações que possam causar efeitos estatisticamente significativos nos valores de viscosidade Mooney. Esta característica de não interação é comprovada nos gráficos das Figuras B.3, B.4 e B.5. Quando as linhas do gráfico de interação são paralelas ou tendem ao paralelismo, isto indica não existência de interação, ou seja, o efeito da primeira variável é praticamente o mesmo nos dois níveis da segunda variável e vice-versa.

Para obtenção dos gráficos de interação, o nível da variável 1 é fixado no limite inferior e calcula-se a média das respostas quando a variável 2 está nos limites inferior e superior. Em seguida, a variável 1 é fixada no limite superior e calcula-se a média das respostas quando a variável 2 está nos limites inferior e superior. Este procedimento é resumido na Tabela B.3.

Tabela B.3 – Tabela resumo do procedimento para geração do gráfico de interação

	Variável 1 (-)	Variável 1 (+)
Variável 2 (-)	Média 1(-) e 2(-)	Média 1(+) e 2(-)
Variável 2 (+)	Média 1(-) e 2(+)	Média 1(+) e 2(+)

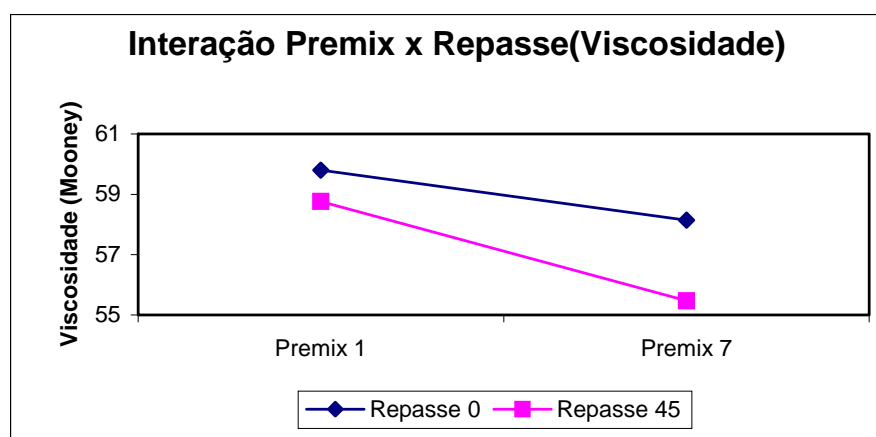


Figura B.3 – Gráfico de interação Premix x Repasse para valores de viscosidade Mooney

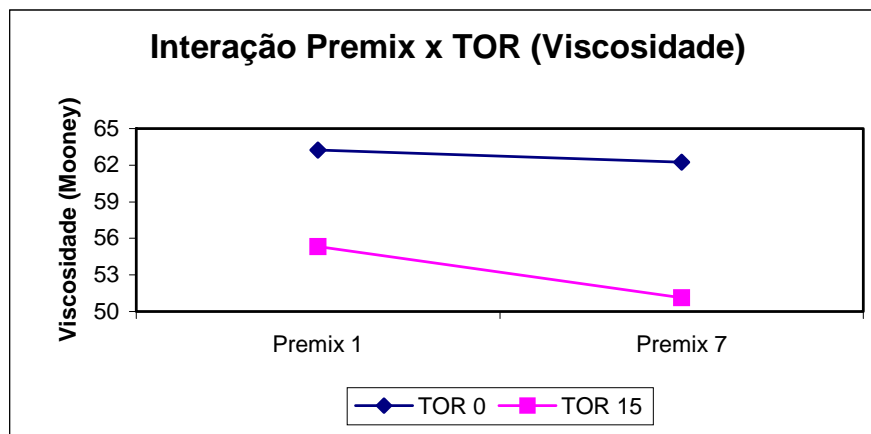


Figura B.4 - Gráfico de interação Premix x TOR para valores de viscosidade Mooney

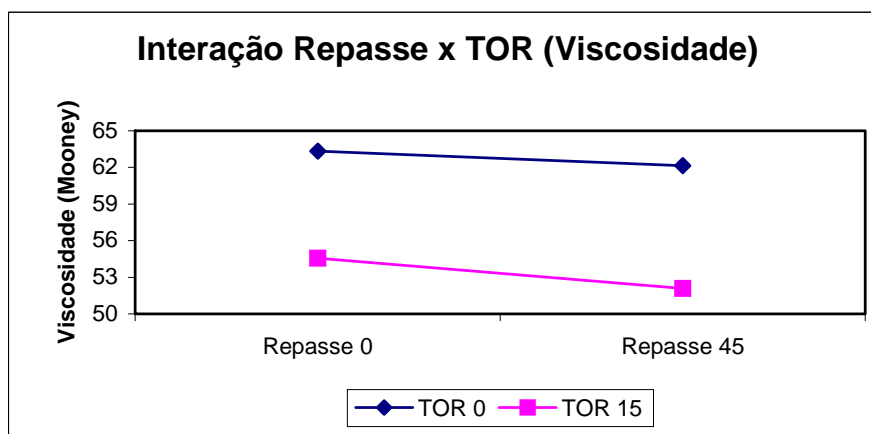


Figura B.5 - Gráfico de interação Repasse x TOR para valores de viscosidade Mooney

Foi realizada uma análise de variância, para se verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente. Foram considerados apenas os efeitos principais. De acordo com esta análise, comprovou-se que apenas a concentração de TOR tem significância estatística num intervalo de confiança de 95%. Além disso, a equação assumida explica 96.58% da variabilidade nos valores de Viscosidade Mooney.

A regressão linear dos valores obtidos gerou uma equação que se ajusta aos dados experimentais. Nesta equação, utilizaram-se apenas os efeitos das variáveis principais, devido ao fato das interações não terem significância estatística no resultado da Viscosidade Mooney.

A Equação B.1 apresenta a equação de regressão para valores de Viscosidade Mooney, usando valores codificados.

$$Visc. Mooney = 58.04 - (1.24 \times premix) - (0.92 \times repasse) - (4.71 \times TOR) \quad \text{Eq. B.1}$$

A Tabela B.4 apresenta os coeficientes obtidos para a equação B.1, o desvio padrão e o nível de significância de cada coeficiente.

Tabela B.4 – Coeficientes estimados para equação B.1

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	Nível de Significância
Constante	58.04	0.47	0.000
Premix	-1.24	0.47	0.056
Repasse	-0.92	0.47	0.119
TOR	-4.71	0.47	0.001

Consideram-se válidos os coeficientes com nível de significância inferior a 5% (0,05). O nível de significância menor que 5% significa que o coeficiente é válido dentro de um intervalo de confiança de 95%. Quanto maior o nível de significância, menor o intervalo de confiança. O desvio padrão de 0,47 é aceitável para todos os parâmetros, à exceção do repasse, que também apresenta nível de significância elevado.

A Tabela B.5 apresenta a análise de variância para o ajuste da equação B.1, acrescida do coeficiente de correlação múltipla R^2 , e os valores da estatística F calculada (F_c) e tabelada (F_t), para um nível de significância de 0,05.

Tabela B.5– Análise de variância para o ajuste da equação B.1

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio
Ajuste	196.21	3	65.40
Resíduo	6.95	4	1.74
Total	203.16	7	
	$R^2 = 96.58$	$F_c = 37.63$	$F_t = 6.59$

Como $F_c > F_t$, conclui-se que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância superior a 95%.

Extraiu-se o coeficiente relacionado ao repasse, mas manteve-se o coeficiente relacionado ao premix, apesar deste último ser ligeiramente superior a 0,05. Isto porque, quando se extraíram os dois coeficientes superiores a 0,05, o valor do coeficiente de correlação da equação ficou menor que 93,23. Desta forma, a equação B.1 foi reduzida à equação B.2.

$$\text{Visc. Mooney} = 58.04 - (1.24 \times \text{premix}) - (4.71 \times \text{TOR}) \quad \text{Eq. B.2}$$

A análise de variância para a equação B.2 é apresentada na Tabela B.6.

Tabela B.6 - Análise de variância para a equação B.2

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio
Ajuste	189.40	2	94.70
Resíduo	13.76	5	2.75
Total	203.16	7	
	R² = 93.23	F_c = 34.41	F_t = 5.79

Como $F_c > F_t$, conclui-se que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância superior a 95%

Para concluir o teste, a análise dos resíduos foi efetuada, como mostrado nas figuras B.6 e B.7.

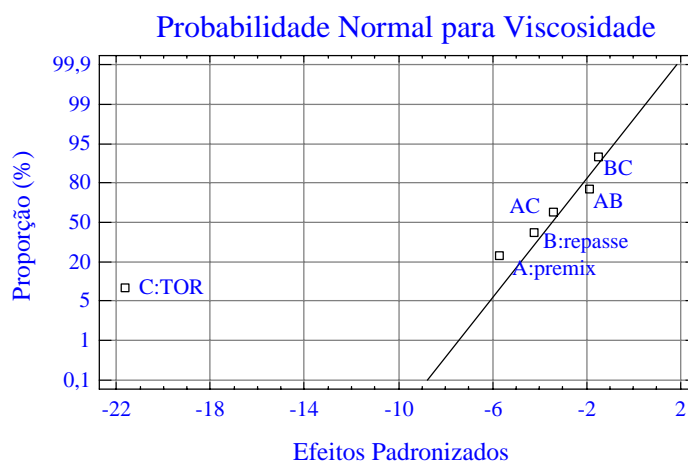


Figura B.6 – Gráfico de probabilidade normal para dados de viscosidade

O gráfico de probabilidade normal para dados de viscosidade mostra que, à exceção do TOR, todas as outras variáveis e interações estão posicionadas muito próximas à reta. Partindo do ponto que o erro experimental tem distribuição normal, os pontos correspondentes aos valores centrais devem se localizar aproximadamente sobre a reta. Os pontos distantes representam os fatores que têm significância estatística. Neste caso, apenas o efeito do TOR e o premix são estatisticamente significativos.

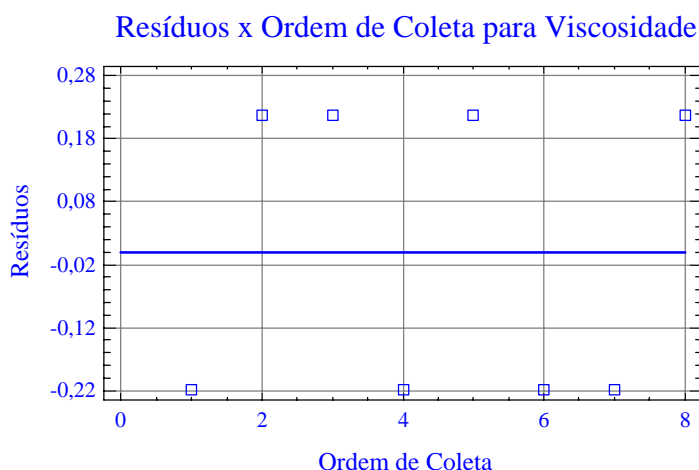


Figura B.7 – Gráfico de resíduos contra ordem de coleta para dados de viscosidade

O gráfico de resíduos contra ordem de coleta de dados mostra que a distribuição de resíduos é aleatória em torno do eixo horizontal e independente da ordem de coleta. Estes dois últimos gráficos validam a análise de variância feita para os dados de viscosidade Mooney.

Foram levantadas as superfícies de resposta para diferentes condições, buscando verificar o comportamento da viscosidade Mooney em relação às variáveis em níveis diversos.

As curvas de superfície de resposta foram obtidas a partir da equação gerada pela regressão linear que considera as três variáveis do estudo (premix, repasse e TOR). Elas fixam uma das três variáveis em um determinado valor e plotam o efeito das outras duas variáveis nos eixos X e Z, contra os valores da resposta no eixo Y. Esta combinação de valores gera um plano ou uma curva, que mostra o comportamento estimado da resposta sob análise em função das variáveis envolvidas na equação. As linhas plotadas sob a curva limitam as áreas dentro das quais o valor estimado da resposta é conhecido e constante. Por exemplo: na Figura B.8, qualquer que seja a combinação de tempos de premix e repasse, cuja intersecção se encontre entre as linhas amarela e vermelha, o valor estimado da viscosidade estará compreendido entre 58 e 59 Mooney (considerando o valor de TOR = 7,5 phr). As superfícies de resposta para valores de viscosidade Mooney são apresentadas nas Figuras B.8 a B.12.

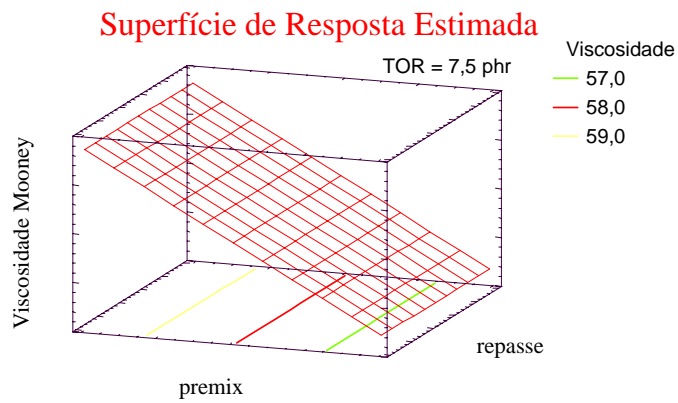


Figura B.8 - Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Premix x Repasse (TOR – ponto médio = 7,5 phr)

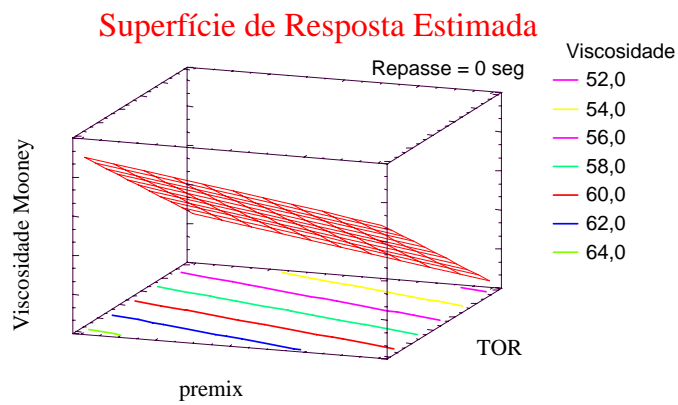


Figura B.9 – Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Premix x TOR (Repass = 0)

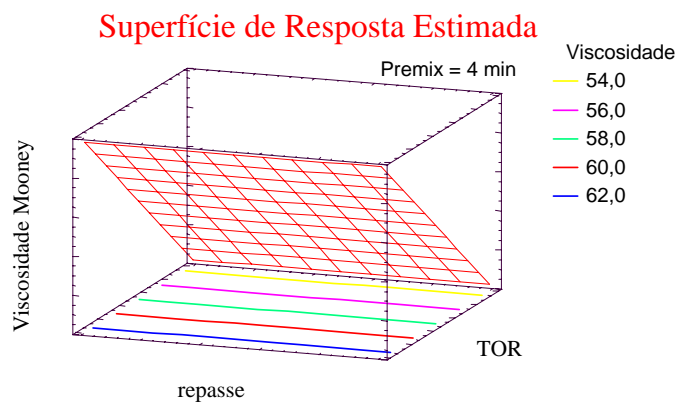


Figura B.10 – Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Repasse x TOR (Premix – ponto médio = 4 min)

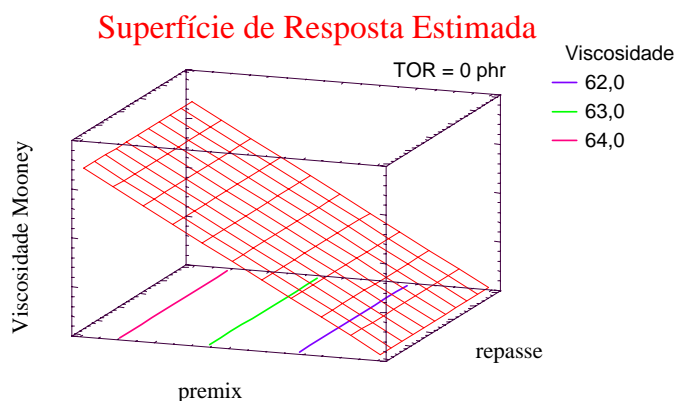


Figura B.11 – Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Premix x Repasse (TOR = 0: condição de maiores valores de viscosidade)

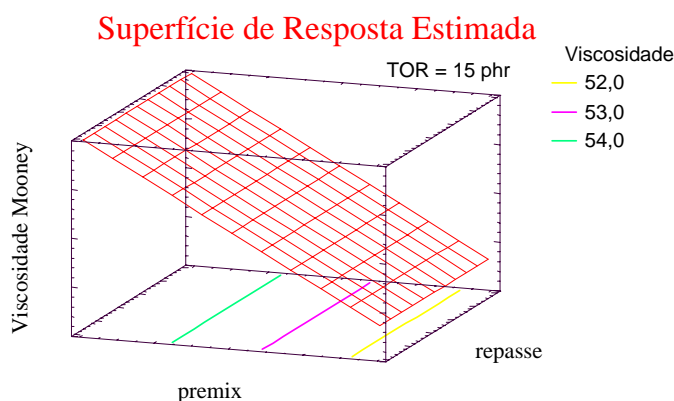


Figura B.12 – Superfície de Resposta p/ Visc. Mooney - Premix x Repasse (TOR = ponto máximo : condição de menores valores de viscosidade)

Até este ponto, todo o estudo estatístico e as equações foram feitos utilizando dados codificados. O motivo é padronizar os valores das variáveis que têm grandezas bastante diferentes. Para facilitar a utilização da equação de regressão obtida, a mesma equação foi reescrita, utilizando valores das variáveis nas suas unidades originais. Para fazer esta transformação utilizam-se as equações 18, 19 e 20. Desta forma, a equação de regressão apresentada na Equação B.2, é equivalente à apresentada na Equação B.3, que utiliza valores originais das variáveis:

$$\text{Visc. Mooney} = 64.40 - (0.41 \times \text{PREMIX}) - (0,63 \times \text{TOR})$$

Eq. B.3

Para utilizar este modelo, basta substituir os valores de Premix pelo tempo em minutos e de TOR pela concentração em phr, que se deseja utilizar para a determinação da viscosidade Mooney teórica.

Para avaliação do modelo, foram confeccionados compostos de borracha com valores intermediários das variáveis em estudo. Estes compostos tiveram a Viscosidade Mooney determinada e os valores obtidos foram comparados àqueles calculados pela equação de regressão. Na Tabela B.7 os compostos utilizados para validação do método são apresentadas.

Tabela B.7 – Formulação dos compostos de borracha para validação das equações de regressão

Ingrediente (phr)	Composto A	Composto B	Composto C
NR	45,0	45,0	45,0
SBR	40,0	40,0	40,0
TOR	2,0	18,0	5,0
Negro Fumo	54,0	54,0	54,0
Enxofre	3,4	3,4	3,4
Ác. Esteárico	1,5	1,5	1,5
Óx. Zinco	5,0	5,0	5,0
Antioxidante	2,0	2,0	2,0
Acelerante	1,3	1,3	1,3
Premix (min)	1,7	9,3	4,0
Repasse (seg)	15,0	50,0	35,0

Os resultados obtidos nos testes de viscosidade Mooney destas amostras foram comparados aos valores calculados pela Equação B.3. A Tabela B.8 apresenta os resultados práticos, calculados e o erro porcentual para cada amostra.

Tabela B.8 – Verificação da equação de regressão para Viscosidade Mooney

	Composto A	Composto B	Composto C
Viscosidade Mooney (calculado)	52,92	55,23	59,61
Viscosidade Mooney (experimental)	51,56	53,91	57,96
Erro (%)	2,57	2,39	2,77

1.2. Resposta: Carga de Ruptura

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas (premix, repasse e TOR), aquela que tem maior influência sobre o valor da Carga de Ruptura é o repasse, seguido do premix, o que pode ser observado nos gráficos das Figuras B.13 e B.14. O aumento nos valores de premix e repasse causa aumento na Carga de Ruptura, enquanto que o aumento do teor de TOR diminui o valor desta propriedade.

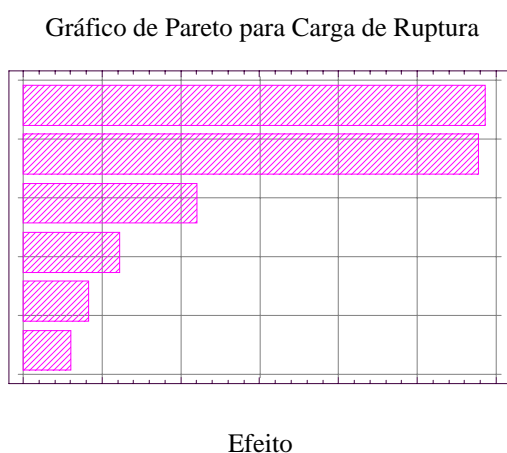


Figura B.13 – Gráfico de Pareto para valores de Carga de Ruptura

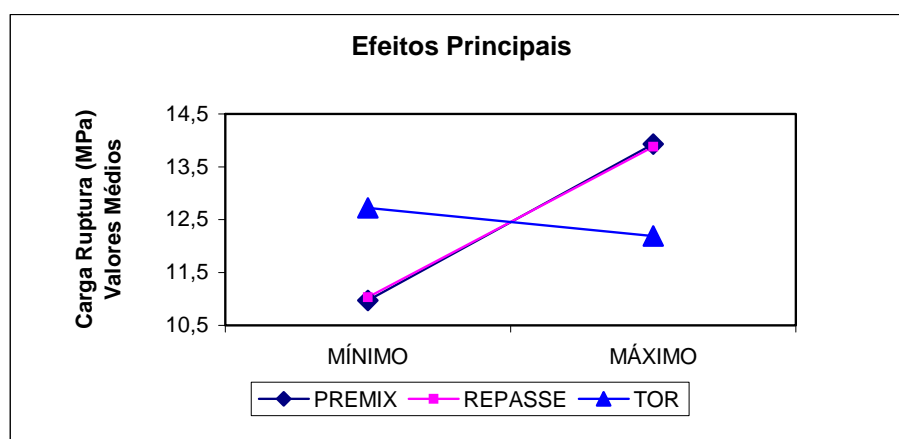


Figura B.14 – Efeitos principais para valores de Carga de Ruptura

Os valores dos efeitos são apresentados na Tabela B.9.

Tabela B.9 – Efeitos estimados para Carga de Ruptura

VARIÁVEL	EFEITO
Média	12.49 ± 0.42
A: premix	2.89 ± 0.84
B: repasse	2.93 ± 0.84
C: TOR	-0.61 ± 0.84
AB	1.10 ± 0.84
AC	0.30 ± 0.84
BC	0.41 ± 0.84

Foram avaliados também, os efeitos das possíveis interações entre as variáveis em questão, apresentados na Tabela B.9. Observa-se que a interação premix x repasse tem efeito considerável, maior até que o efeito do TOR sozinho, o que mostra que esta interação pode causar mudanças estatisticamente significativas nos valores de Carga de Ruptura. As interações entre as variáveis são apresentadas nas Figuras B.15, B.16 e B.17.

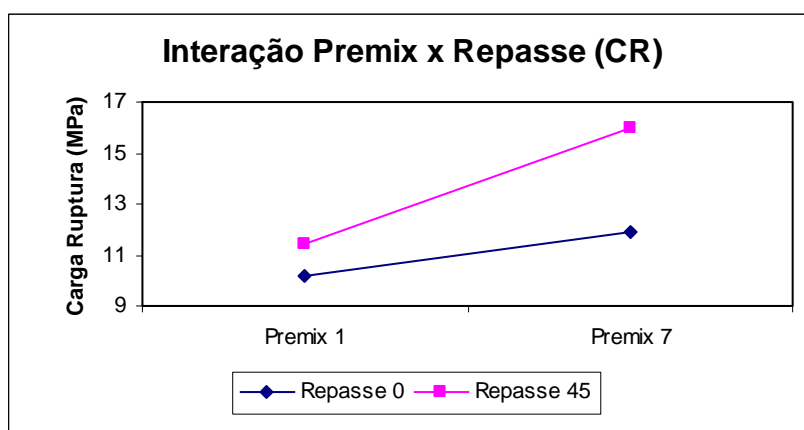


Figura B.15 - Gráfico de interação Premix x Repasse para valores de Carga de Ruptura

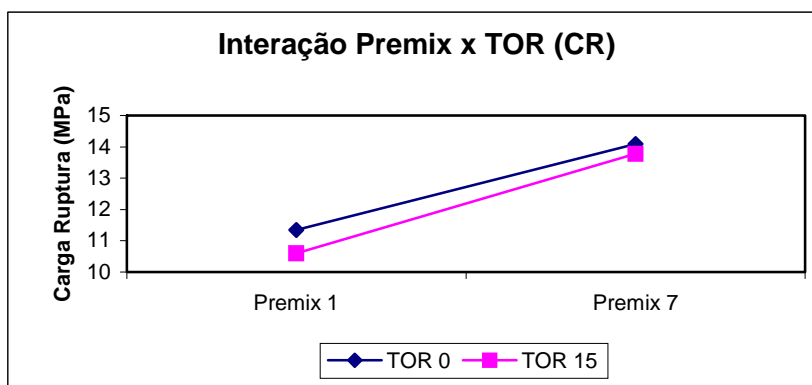


Figura B.16 - Gráfico de interação Premix x TOR para valores de Carga de Ruptura

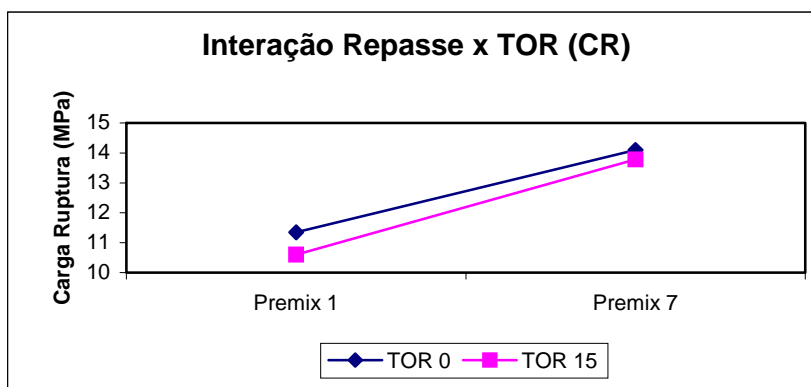


Figura B.17 – Gráfico de interação Repasse x TOR para valores de Carga de Ruptura

Foi realizada uma análise de variância, para verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente. Observando o gráfico de interação “premix x repasse”, observa-se uma tendência à intersecção das curvas. Como esta tendência não é muito acentuada, apesar de ter apresentado um efeito superior à concentração de TOR, esta interação, bem como as outras duas não foram consideradas na análise estatística.

De acordo com a análise de variância, comprovou-se que apenas premix e o repasse têm significância estatística num intervalo de confiança de 95%. Mesmo assim, observando os valores dos coeficientes de correlação das análises de variância com e sem a variável TOR, optou-se por manter esta última, que apresenta um coeficiente de correlação superior, de forma que a equação de regressão assumida explica 88,84% da variabilidade nos valores de Carga de Ruptura.

A regressão linear dos valores obtidos gerou uma equação que se ajusta aos dados experimentais. A equação B.4 apresenta a equação de regressão para valores de Carga de Ruptura, usando valores codificados.

$$Carga\ Ruptura = 12.49 + (1.44x\ premix) + (1.46\ x\ repasse) - (0.30\ x\ TOR) \quad \text{Eq. B.4}$$

A Tabela B.10 apresenta os coeficientes obtidos para a equação B.4, o desvio padrão e o nível de significância de cada coeficiente. Consideram-se válidos os coeficientes com nível de significância inferior a 5% (0,05):

Tabela B.10 – Coeficientes estimados para equação B.4

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	Nível de Significância
Constante	12.49	0.37	0.000
Premix	1.44	0.37	0.017
Repasse	1.46	0.37	0.017
TOR	-0.30	0.37	0.457

A Tabela B.11 apresenta a análise de variância para o ajuste da equação B.4, acrescida do coeficiente de correlação múltipla R^2 , e os valores da estatística F calculada (F_c) e tabelada (F_t), para um nível de significância de 0,05.

Tabela B.11 – Análise de variância para o ajuste da equação B.4

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio
Ajuste	34.49	3	11.50
Resíduo	4.33	4	1.08
Total	38.82	7	
	$R^2 = 88.84$	$F_c = 10.62$	$F_t = 6.59$

Como $F_c > F_t$, conclui-se que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância superior a 95%.

Extraindo-se os coeficientes com nível de significância superior a 0,05, a equação B.4 é reduzida à equação B.5.

$$Carga\ Ruptura = 12.49 + (1.44 \times premix) + (1.46 \times repasse) \quad \text{Eq. B.5}$$

A análise de variância para o ajuste da equação B.5 é apresentada na Tabela B.12.

Tabela B.12 - Análise de variância para o ajuste da equação B.5

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio
Ajuste	33.76	2	16.88
Resíduo	5.06	5	1.01
Total	38.82	7	
	$R^2 = 86.96$	$F_c = 16.67$	$F_t = 5.79$

Como $F_c > F_t$, conclui-se que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância superior a 95%.

Para concluir o teste, a análise dos resíduos foi efetuada, como mostrado nas Figuras B.18 e B.19.

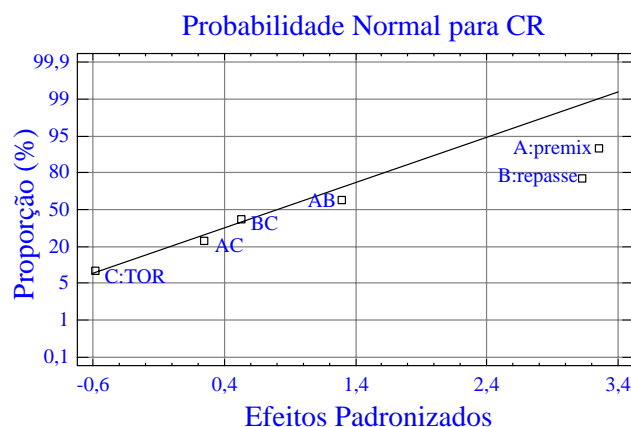


Figura B.18 – Gráfico de probabilidade normal para dados de carga de ruptura

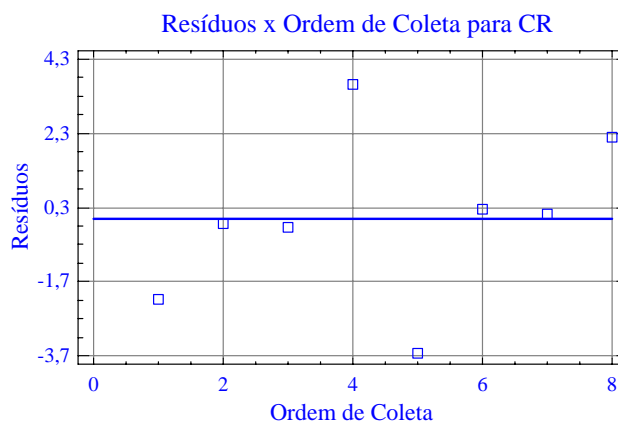


Figura B.19 - Gráfico de resíduos contra ordem de coleta para dados de carga de ruptura

Foram levantadas as superfícies de resposta para diferentes condições, buscando verificar o comportamento da Carga de Ruptura em relação às variáveis em níveis diversos. Estas superfícies de resposta são apresentadas nas Figuras B.20 a B.24.

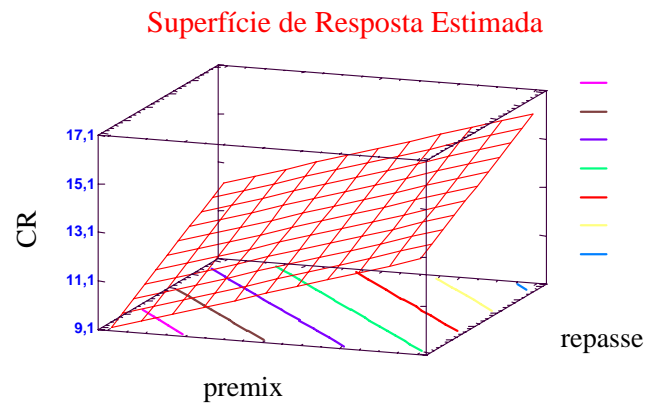


Figura B.20 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Repasse x Premix (TOR = 0)

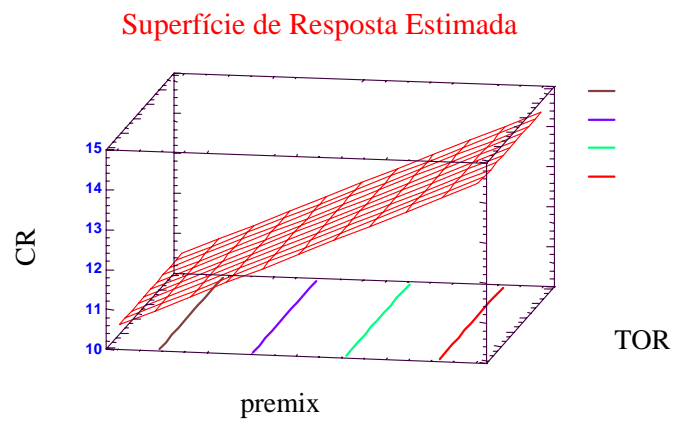


Figura B.21 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Premix x Tor (Repasse – ponto médio = 22,5 seg)

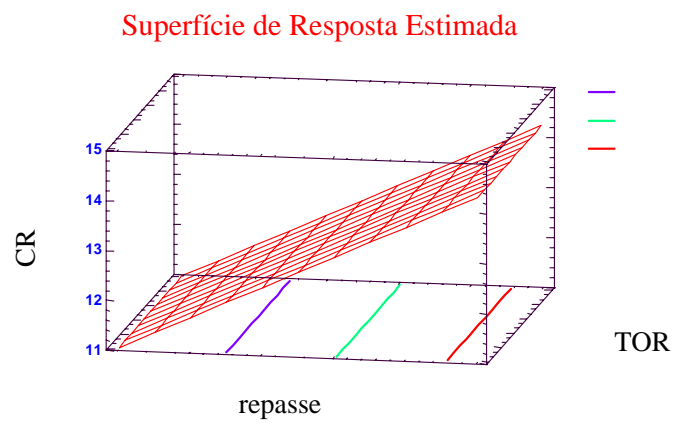


Figura B.22 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Repasse x Tor (Premix – ponto médio = 4 min)

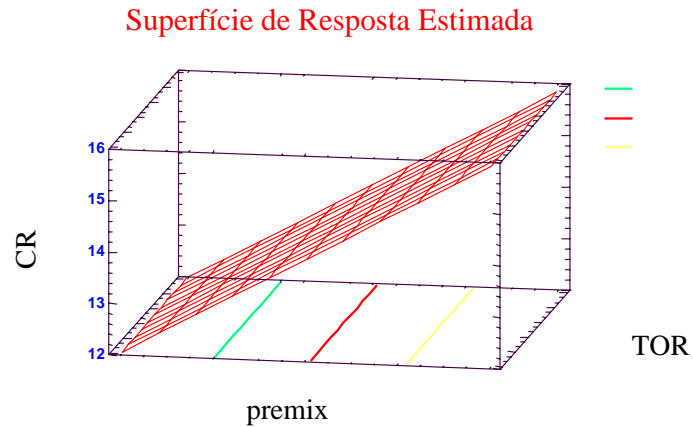


Figura B.23 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura - Premix x TOR (Repasse = ponto máximo = 45 seg)

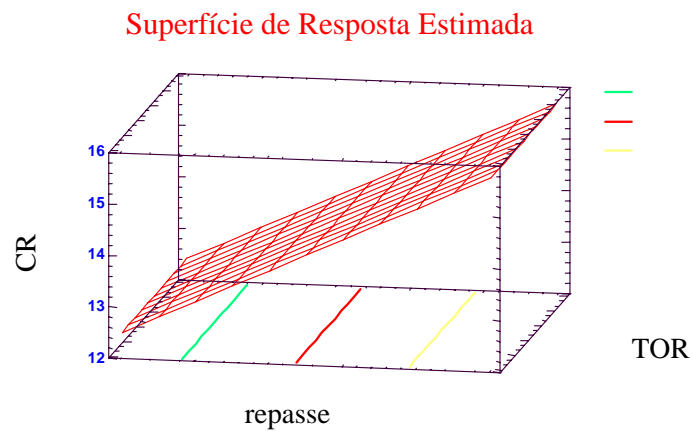


Figura B.24 - Superfície de Resposta p/ Carga de Ruptura – Repasse x TOR (Premix = ponto máximo = 7 min)

Para facilitar a utilização da equação de regressão obtida, a mesma equação foi reescrita, utilizando valores das variáveis nas suas unidades originais, de acordo com as equações 18, 19 e 20. Desta forma, a equação de regressão apresentada na Equação B.5, é equivalente à apresentada na Equação B.6, que utiliza valores originais das variáveis:

$$Carga\ Ruptura = 9.10 + (0,48 \times premix) + (0,07 \times repasse) \quad \text{Eq. B.6}$$

Para avaliação do modelo, utilizaram-se os mesmos compostos apresentados na Tabela B.7. Os resultados obtidos nos testes de carga de ruptura destas amostras foram comparados aos valores calculados pela Equação B.6. A Tabela B.13 apresenta os resultados práticos, calculados e o erro porcentual para cada amostra.

Tabela B.13 – Verificação da equação de regressão para Carga de Ruptura

	Composto A	Composto B	Composto C
Carga de Ruptura (calculado)	13,45	15,39	13,30
Carga de Ruptura (experimental)	12,10	13,75	12,30
Erro (%)	11,19	11,93	8,12

1.3. Resposta: Alongamento na Ruptura

De acordo com a análise estatística, verificou-se que dentre as variáveis estudadas (premix, repasse e TOR), aquela que tem maior influência sobre o valor Alongamento na Ruptura é o repasse, o que pode ser observado nos gráficos das Figuras B.25 e B.26. O aumento nos valores de premix e repasse causa aumento na Carga de Ruptura, enquanto que o aumento do teor de TOR diminui o valor desta propriedade.

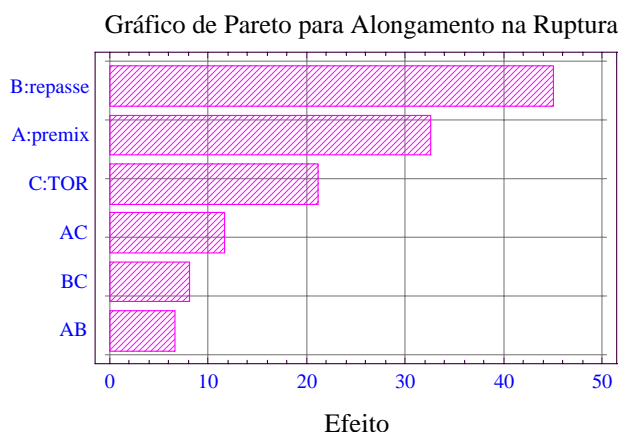


Figura B.25 - Gráfico de Pareto para valores de Alongamento na Ruptura

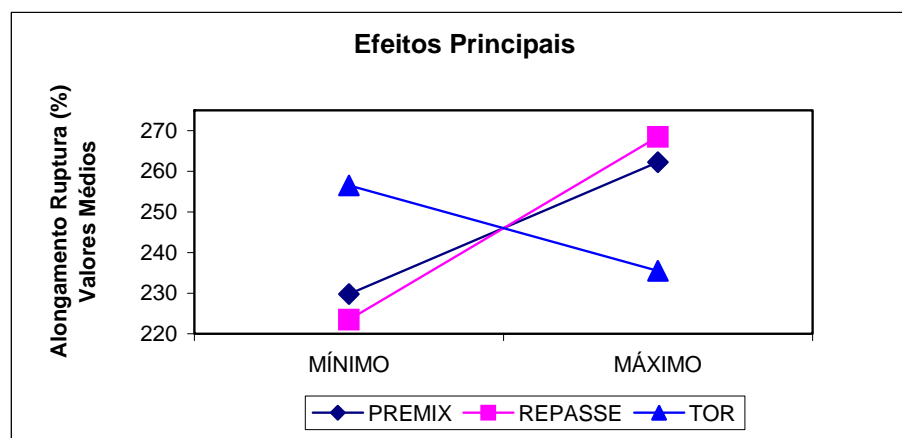


Figura B.26 – Efeitos principais para valores Alongamento na Ruptura

Os valores dos efeitos são apresentados na Tabela B.14.

Tabela B.14 – Efeitos estimados para Alongamento na Ruptura

VARIÁVEL	EFEITO
Média	246.00 ± 6.25
A: premix	32.50 ± 12.50
B: repasse	45.00 ± 12.50
C: TOR	-21.00 ± 12.50
AB	6.50 ± 12.50
AC	11.50 ± 12.50
BC	8.00 ± 12.50

Foram avaliados, também, os efeitos das possíveis interações entre as variáveis em questão. Observando a Tabela B.14, nota-se que os valores dos efeitos das interações são menores que os valores dos efeitos das variáveis principais. Isto mostra que não existem interações que possam causar efeitos estatisticamente significativos nos valores de Alongamento na Ruptura. De acordo com os gráficos apresentados nas Figuras B.27, B.28 e B.29, o uso concomitante de duas variáveis não terá um efeito potencializado, em relação aos efeitos individuais destas variáveis.

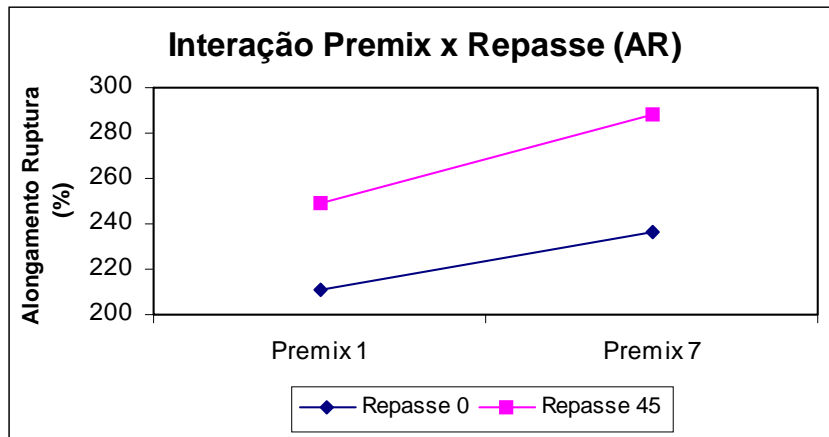


Figura B.27 – Gráfico de interação Premix x Repasse para valores de Alongamento na Ruptura

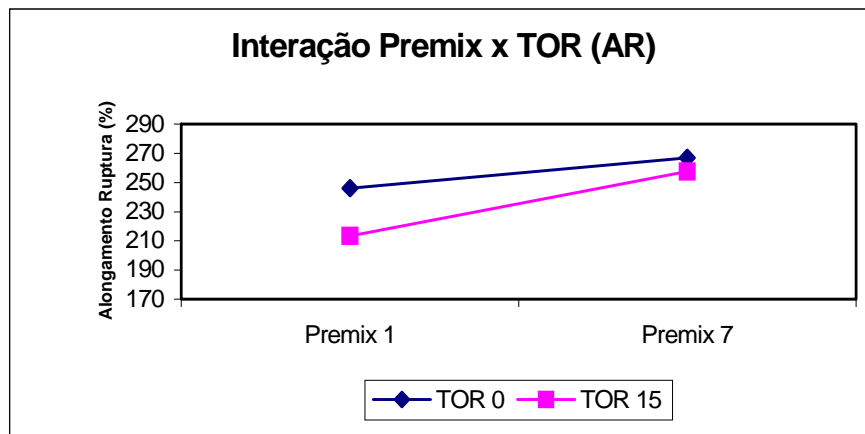


Figura B.28 - Gráfico de interação Premix x TOR para valores de Alongamento na Ruptura

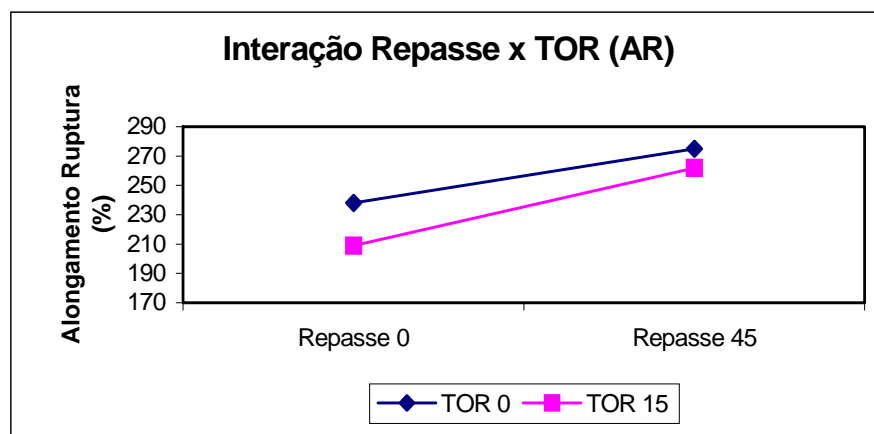


Figura B.29 - Gráfico de interação Repasse x TOR para valores de Alongamento na Ruptura

Foi realizada uma análise de variância, para se verificar a significância estatística dos efeitos determinados anteriormente. De acordo com esta análise, comprovou-se que o premix e o repasse têm significância estatística num intervalo de confiança de 95%. Além disso, a

equação de regressão assumida explica 89.92% da variabilidade nos valores de Alongamento na Ruptura.

A regressão linear dos valores obtidos gerou uma equação que se ajusta aos dados experimentais. Nesta equação, utilizaram-se apenas os efeitos das variáveis principais, devido ao fato das interações não terem significância estatística no resultado do Alongamento na Ruptura. A equação B.7 apresenta a equação de regressão para valores de Alongamento na Ruptura, usando valores codificados.

$$\text{Along. Rup.} = 246 + (16.25 \times \text{premix}) + (22.5 \times \text{repass}) - (10.5 \times \text{TOR}) \quad \text{Eq. B.7}$$

A Tabela B.15 apresenta os coeficientes obtidos para a equação B.7, o desvio padrão e o nível de significância de cada coeficiente. Consideram-se válidos os coeficientes com nível de significância inferior a 5% (0,05):

Tabela B.15 – Coeficientes estimados para equação B.7

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	Nível de Significância
Constante	246.0	4.97	0.000
Premix	16.25	4.97	0.031
Repass	22.5	4.97	0.011
TOR	-10.5	4.97	0.102

A Tabela B.16 apresenta a análise de variância para o ajuste da equação B.7 acrescida do coeficiente de correlação múltipla R^2 , e os valores da estatística F calculada (F_c) e tabelada (F_t), para um nível de significância de 0,05.

Tabela B.16 – Análise de variância para o ajuste da equação B.7

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio
Ajuste	7044.5	3	2348.17
Resíduo	789.5	4	197.375
Total	7834.0	7	
	$R^2 = 89.92$	$F_c = 11.90$	$F_t = 6.59$

Como $F_c > F_t$, conclui-se que o ajuste da equação é significativo a um nível de significância superior a 95%.

Extraindo-se os coeficientes com nível de significância superior a 0,05, a equação B.7 é reduzida à equação B.8.

$$\text{Along. Rup.} = 246 + (16.25 \times \text{premix}) + (22.5 \times \text{repass}) \quad \text{Eq. B.8}$$

A análise de variância para o ajuste da equação B.8 é apresentada na Tabela B.17.

Tabela B.17 - Análise de variância para o ajuste da equação B.8

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio
Ajuste	6162.5	2	3081.25
Resíduo	1671.5	5	334.3
Total	7834.0	7	
	$R^2 = 78.66$	$F_c = 9.22$	$F_t = 5.79$

Para concluir o teste, a análise dos resíduos foi efetuada, como mostrado nas Figuras B.30 e B.31.

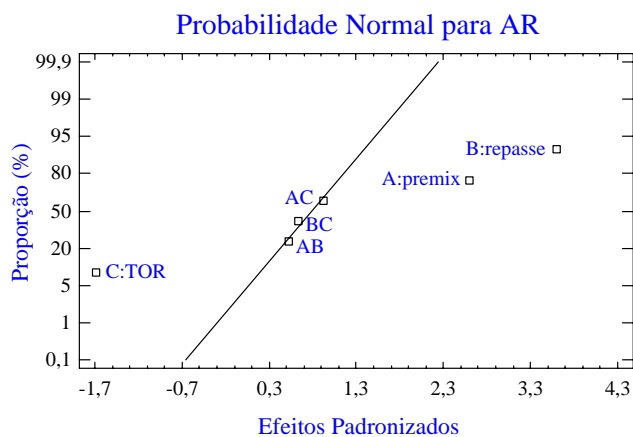


Figura B.30 - Gráfico de probabilidade normal para dados de alongamento na ruptura

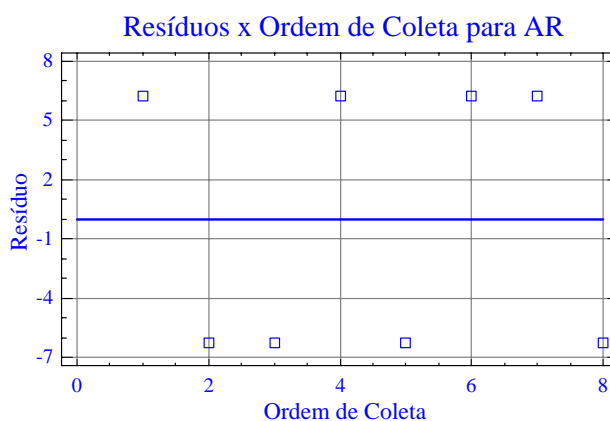


Figura B.31 – Gráfico de resíduos contra ordem de coleta para dados de alongamento na ruptura

Após fazer o ajuste da equação B.7, uma grande diminuição no valor do coeficiente de correlação foi observada. Por este motivo e também após a observação do gráfico de probabilidade normal (Figura B.30) que mostra a variável TOR muito afastada da reta, optou-se por manter a equação de regressão apresentada na Equação B.7.

Foram levantadas as superfícies de resposta para diferentes condições, buscando verificar o comportamento Alongamento na Ruptura em relação às variáveis em níveis diversos. Estas superfícies de resposta são apresentadas nas Figuras B.32 a B.36.

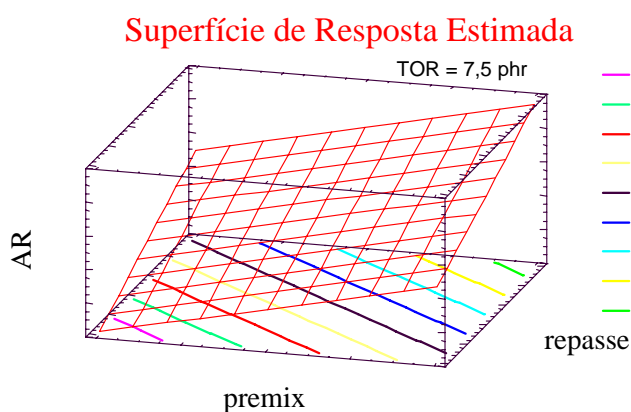


Figura B.32 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x Repasse (TOR – ponto médio = 7,5 phr)

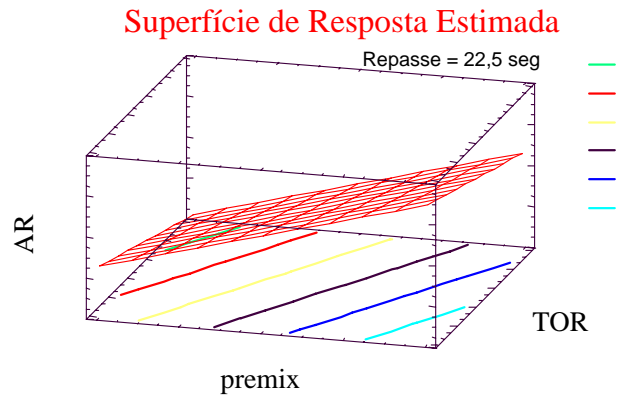


Figura B.33 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x TOR (Repasse – ponto médio = 22,5 seg)

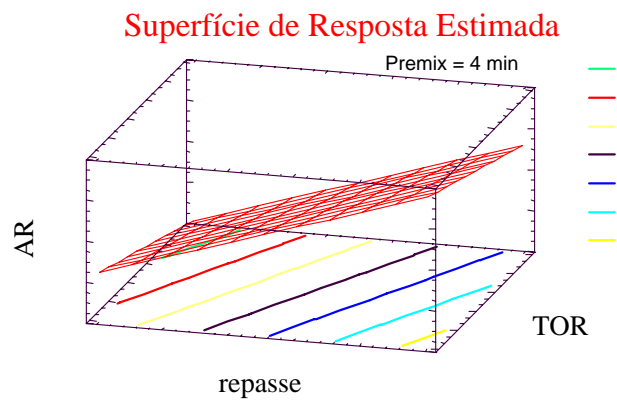


Figura B.34 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura – Repasse x TOR (Premix – ponto médio = 4 min)

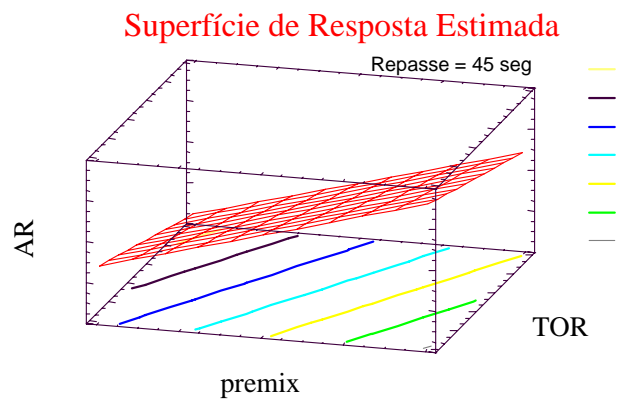


Figura B.35 - Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura - Premix x TOR (Repasse = ponto máximo = 45 seg)

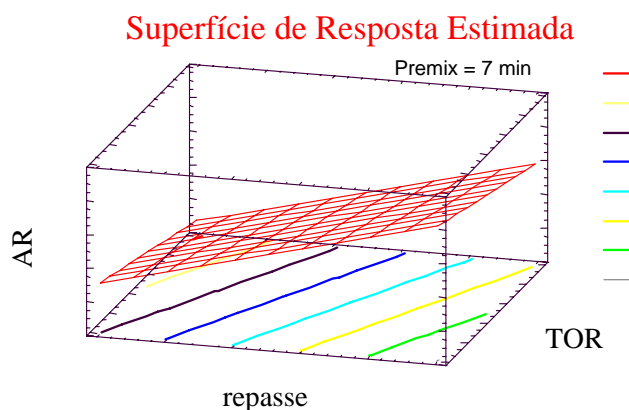


Figura B.36- Superfície de Resposta p/ Along. Ruptura – Repasse x TOR (Premix = ponto máximo = 7 min)

A exemplo do que foi feito para as outras duas variáveis, a equação B.7 foi reescrita, utilizando os valores das variáveis nas suas unidades de origem, de acordo com as equações 18, 19 e 20. Desta forma, a equação de regressão apresentada na Equação B.7, é equivalente à apresentada na Equação B.9, que utiliza valores originais das variáveis:

$$\text{Along. Rup.} = 212,33 + (5,42 \times \text{premix}) + (1,0 \times \text{repasse}) - (1,4 \times \text{TOR}) \quad \text{Eq. B.9}$$

Para avaliação da equação de regressão, utilizaram-se os mesmos compostos apresentados na Tabela B.7. Os resultados obtidos nos testes de alongamento na ruptura destas amostras foram comparados aos valores calculados pela Equação B.9. A Tabela B.18 apresenta os resultados práticos, calculados e o erro percentual para cada amostra.

Tabela B.18 – Verificação da equação de regressão para Alongamento na Ruptura

	Composto A	Composto B	Composto C
Along. na Ruptura (calculado)	248,42	281,25	262,00
Along. na Ruptura (experimental)	271,00	308,00	277,00
Erro (%)	8,33	8,69	5,42

1.4. Avaliação das equações de regressão obtidas

Avaliando os dados obtidos com a verificação das equações de regressão, pode se observar claramente que o erro médio entre o valor predito pela equação de regressão e o valor experimental para a Viscosidade Mooney (2,58%) é menor do que os valores encontrados para Carga de Ruptura (10,41%) e Alongamento na Ruptura (7,48%).

O laboratório realiza um controle dos equipamentos, no qual uma amostra padrão tem seus valores de carga de ruptura, alongamento na ruptura e viscosidade Mooney avaliados diariamente. Foi feito um levantamento do erro médio das leituras feitas em um período de 12 meses e obtiveram-se os seguintes resultados:

- Erro percentual para medida de Carga de Ruptura = 4,99%
- Erro percentual para medida de Alongamento na Ruptura = 5,00%
- Erro percentual para medida de Viscosidade Mooney = 0,61%

Com base nestes valores, pode-se concluir que o fato de ter encontrado um erro maior relacionado à verificação das equações dos dados dinamométricos (carga e alongamento na ruptura) pode ser devido ao maior erro intrínseco associado à metodologia de análise.

6 REFERÊNCIAS ^[11]

- ¹ ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEPO, 2003. 348p.
- ² UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Munich; Vienna; New York: Hanser, 1989. 356p.
- ³ CHANG, Y. W.; SHIN, Y. S.; CHUN, H.; NAH, C. Effects of trans-polyoctylene rubber (TOR) on the properties of NR/EPDM blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 5, p. 749-756, 1999.
- ⁴ RUBBER Compounding. Reprinted from the **ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY**. Vol. 20, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1982.
- ⁵ HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. Munich: Hanser, 1994. 611p.
- ⁶ CURSO DE TECNOLOGIA DE BORRACHA FLEXSYS - PIRELLI, São Paulo, 2003
- ⁷ CABOT BRASIL IND. E COM. LTDA. **Negro de fumo para aplicações em borracha: catálogo**. São Paulo
- ⁸ SPERLING, L. H. **Polymeric Multicomponent Materials: an Introduction**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 516p.
- ⁹ UTRACKI, L. A. **Commercial Polymer Blends. 1st Ed.** London, Weinhein, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman e Hall, 1998. 658p.
- ¹⁰ DEMARQUETTE, N. R. **Interfacial tension in polymer blends: measurements and analysis**. 1993. 200f. Ph.D Thesis - McGill University, Montreal, Canadá, 1993.
- ¹¹ FOLKES, M. J.; HOPE, P. S. **Polymer Blends and Alloys**. London, New York: Chapman & Hall, 1993. 262p.
- ¹² LEE, J. K.; HAN, C. D. Evolution of a dispersed morphology from a co-continous morphology in immiscible polymer blends. **Polymer**, v. 40, n. 10, p.2521-2536, 1999.

[11] De acordo com: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 6023: informação e documentação: referências: elaboração**. Rio de Janeiro, 2002.

¹³ LEE, J. K.; HAN, C. D. Evolution of a dispersed morphology during compounding in an internal mixer. **Polymer**, v. 40, n. 23, p. 6277-6296, 1999.

¹⁴ YEE, M. **Estudo da influência da adição do copolímero estatístico P(S-CO-MMA) no comportamento reológico da mistura polimérica PMMA/PS**. 2003. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

¹⁵ ROLAND, C. M. Rubber Mixtures. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 62, n.3, p. 456-497, 1989.

¹⁶ CHO, Y. G.; KAMAL, M. R. Effect of the dispersed phase fraction on particle size in blends with high viscosity ratio. **Polymer Engineering and Science**, v.42, n.10, p. 2005-2015, 2002.

¹⁷ BONNER, J. G.; HOPE, P. S. **Compatibilization and reactive blending in "Polymer Blends and Alloys"**. 1st Ed. London, Glasglow, New, Tokio, Melbourne, Madras: Chapman & Hall, 1993. 262p.

¹⁸ LEPERS, J. C.; FAVIS, B. D.; TABAR, R. J. The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling of dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends. **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 14, p. 2271- 2280, 1997.

¹⁹ UTRACKI, L. A. Compatibilization of Polymer Blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 1008-1016, 2002.

²⁰ UTRACKI, L.A. **Rheology of Polymer Blends IUPAC**, 1982, p. 789

²¹ DEMARQUETTE, N. R. **Tensão interfacial entre polímeros**. 1999. 229f. Tese de Livre Docência - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

²² SOUZA, A. M. C. **Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas**. 2002. 179f. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

²³ CHATTARAJ, P.P.; TIWARI, D. N.; MUKHOPADHYAY, R.; TRIPATHY, D.K. Plasticising effect of trans-polyoctenylene on NR and SBR Compounds. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Jahrgang, v.46, n. 7, p.534-537, 1993.

-
- ²⁴ CHATTARAJ, P.P.; KALIDHAHA, A.K.; MUKHOPADHYAY, R.; TRIPATHY, D.K. Effect of trans-polyoctenylene on rheological properties of filled NR compounds and its interaction mechanism. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Jahrgang, v. 50, n.1, p.34-38, 1997.
- ²⁵ NAH, C. Effects of trans-polyoctylene rubber on rheological and green tensile properties of natural rubber/acrylonitrile-butadiene rubber blends. **Polymer International**. v. 51, n. 3, p.245-252, March 2002.
- ²⁶ NAH, C. Influences of trans-polyoctylene rubber on the physical properties and phase morphology of natural rubber/acrylonitrile-butadiene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n.1, p. 125-134, October 2002.
- ²⁷ KRUSE, J. Rubber Microscopy. Tradução George Leuca. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 46, n.3, p. 653-785, Jul-Aug 1973.
- ²⁸ SEWARD, R. J. Electron microscopy of rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 43, n.1, p. 1-21, Feb 1970.
- ²⁹ JEON, I. H.; KIM, H. ; KIM, S. G. Characterization of Rubber Micro-morphology by atomic force microscopy (AFM). **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 76, n.1, p. 1-11, Mar-Apr 2003.
- ³⁰ LAOKIJCHAROEN, P. ; CORAN, A . Y. The evolution of morphology in NR/HDPE blends. Part I. Microscopy for unvulcanized blends. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 71, n.5, p. 966-974, Nov-Dec 1998.
- ³¹ ZHAO, S.; ZOU, H. ; ZHANG, X. Structural morphology and properties of star styrene-isoprene-butadiene rubber and natural rubber/ star styrene-butadiene rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 336-341, 2004.
- ³² MAZICH, K. A.; SAMUS, M. A.; KILLGOAR Jr, P. C.; PLUMMER Jr, H. K. Dynamic mechanical thermal analysis and transmission electron microscopy of elastomer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 59, n.4, p. 623-633, Sep-Oct 1986.
- ³³ GEORGE, S. C.; NINAN, K. N.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Styrene-Butadiene Rubber/Natural Rubber blends: Morphology, transport behavior and dynamic mechanical and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 1280-1303, 2000.

-
- ³⁴ JOSEPH, S. ; THOMAS, S. Morphology, morphology development and mechanical properties of polystyrene/polybutadiene blends. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 115-125, 2003.
- ³⁵ KOSEKI, Y. ; LEE, M. S.; MAKOSCO, C. W. Encapsulation in ternary elastomer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 72, n.1, p. 109-118, Mar-Apr 1999.
- ³⁶ VARKEY, H. T.; AUGUSTINE, S.; GROENINCKX, G.; BHAGAWAN, S. S.; RAO, S. S. Morphology and mechanical and viscoelastic properties of natural rubber and styrene butadiene rubber latex blends. **Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 2189-2211, 2000.
- ³⁷ HESS, W. M., HERD, C. R. ; VEGVARI, P. C. Characterization of immiscible elastomer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 66, n.3, p. 329-375, Jul-Aug 1993.
- ³⁸ MAITI, S. ; DE, S. K ; BHOWMICK, A . K. Quantitative estimation of filler distribution in immiscible rubber blends by mechanical damping studies. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 65, n.2, p. 293-302, May-Jun 1992.
- ³⁹ CHATTARAJ, P. P., MUKHOPADHYAY, R. Effect of trans-polyoctenylene on crosslink structure of NR and SBR using solid state ¹³C NMR spectroscopy and RPA 2000. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 70, n.1, p. 90-105, 1997.
- ⁴⁰ HOURSTON, D. J., SONG, M. Qualitative characterization of interfaces in rubber-rubber blends by means of modulated-temperature DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, 1791-1798, 2000.
- ⁴¹ ISMAIL, H.; HAIRUNEZAM, H. M. The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 39-44, 2001.
- ⁴² MARSH, P. A., VOET, A., PRICE L. D. Electron microscopy of heterogeneous elastomer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 40, n. 2, p. 359-370, 1967
- ⁴³ SAWYER, L. C. ; GRUBB, D. T. **Polymer Microscopy**. London: Chapman and Hall, 1987. 350p.
- ⁴⁴ MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002. 300p.

-
- ⁴⁵ MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction**. New York: CRC Press LLC, 1992.
- ⁴⁶ WILLARD, H. H. **Instrumental Methods of Analysis**. 7th Ed. Belmont: Wadsworth Publishing Company, 1988. 895p.
- ⁴⁷ FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641p.
- ⁴⁸ SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1992. 594p.
- ⁴⁹ BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. (1978). **Statistics for experimenters**. New York: John Willey, 1978. 653p.
- ⁵⁰ WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Otimização estatística de processos : Como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996. 331p.
- ⁵¹ WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Como estabelecer conclusões com confiança : Entendendo inferência estatística**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996. 309p.
- ⁵² SILVA, O. C. **Otimização da moldagem por injeção de misturas PP/PEAD**. 2003. 219f. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ⁵³ WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Análise de Regressão : Como entender o relacionamento entre variáveis de um processo**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996. 289p.
- ⁵⁴ VESTENAMER: The rubber with unique properties. Catálogo Técnico. Degussa A.G.
- ⁵⁵ DEALY, J. M. **Rheometers for Molten Plastics**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1982. 302p.
- ⁵⁶ LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. **Metrologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEPO, 2003. 331p.

-
- ⁵⁷ CASTRO, D. F. Influence of additives incorporation sequence on NR/BR blend properties. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Jahrgang, v.56, n.1, p.49-54, 2003.
- ⁵⁸ SCHUSTER, R. H; MEIER, J.; KLUPPEL, M. The role of interphase in filler partition in rubber blends. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Jahrgang, v.53, n.11, p.663-674, 2000.
- ⁵⁹ RAMORINO, G. Developments in dynamic testing of rubber compounds: assessment of non-linear effects. **Polymer Testing**, V. 22, p. 681-687, 2003.
- ⁶⁰ VIGNOUD, L; DAVID, L.; SIXOU, G.; VIGIER, G. Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins. **Polymer**, v. 42, p. 4657-4665, 2001.
- ⁶¹ KUMNUANTIP, C.; SOMBATSOMPOP, N. Dynamic mechanical properties and swelling behavior of NR/reclaimed rubber blends. **Materials Letters**, V. 56, P. 3167-3174. 2003.
- ⁶² WIELAGE, B.; LAMPKE, T. H.; UTSCHICK, H.; SOERGEL, F. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 139, p. 140-146, 2003.
- ⁶³ VISCONTE, L. L. Y.; MARTINS, A. F.; NUNES, R. C. Misturas NR/SBR: Modos de preparação e Propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n.2, p. 76-81, 2001.
- ⁶⁴ RONINGER Jr, F. H. Microscopic examination of rubber and other technical products. **Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition**, v. 5, n.4, p. 251-253, 1933.
- ⁶⁵ SMITH, R. W.; ANDRIES, J. C. New methods for electron microscopy of polymer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 47, n. 1, p. 64-78, 1974.
- ⁶⁶ LEE, B.; SINGLETON, C. Experimental study of the relationship of processing to the morphology in blends of SBR and cis-Polibutadiene with carbon black. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 24, P. 2169-2183, 1979.
- ⁶⁷ MANGARAJ, D. Elastomer blends. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 75, n 3, p. 365-428, 2002.

⁶⁸ GUIMARÃES, R. C. O. **Blendas de borracha natural e poli(metacrilato de metila): influência da modificação química da borracha natural.** 2006. 188f. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2006.

⁶⁹ SCHUSTER, R. H; MEIER, J.; KLUPPEL, M. The role of interphase in filler partition in rubber blends. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, Jahrgang, v.53, n.11, p.663-674, 2000.

⁷⁰ WERKEMA, M. C. C. **Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos.** Belo Horizonte: UFMG, 1995. 404p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)