

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA BORRACHA NATURAL PARA  
UTILIZAÇÃO EM PERÍODOS DE ENTRE-  
SAFRA NUM MESMO COMPOSTO**

**Autor: Márcia Regina da Costa Alves**

**Orientador : Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos**

**Dissertação de Mestrado apresentada  
à faculdade de Engenharia Química  
como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química.**

**Campinas – São Paulo  
2004**

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

AL87e           Alves, Márcia Regina da Costa  
                  Estudo da borracha natural para utilização em períodos  
de entre-safra num mesmo composto. / Márcia Regina da  
Costa Alves.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

                  Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos  
                  Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

                  1. Borracha. 2. Polímeros. I. Campos, João Sinézio de  
Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the natural rubber for use in period between the  
harvest time in the same compound

Palavras-chave em Inglês: Rubber, Polymer

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

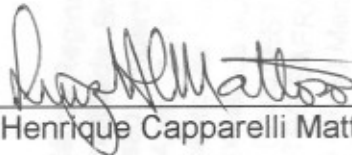
Banca examinadora: Julio Roberto Bártoli, Luiz Henrique Mattoso

Data da defesa: 29/11/2004

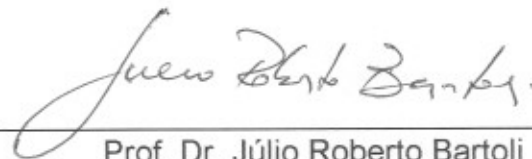
Dissertação de Mestrado defendida por Márcia Regina da Costa Alves e aprovada em 29/11/2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (orientador)



Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli

200709285

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



---

Prof. Dr João Sinézio de Carvalho Campos – Orientador

Ao meu querido esposo Washington, à minha filhinha tão amada Maria Eduarda, e em especial à minha família pelo apoio aos estudos e incentivos constantes.

## Agradecimentos

- Ao prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campo pela confiança, dedicação e colaboração na realização deste trabalho;
- À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, em especial ao Departamento de Tecnologia de Polímeros pela oportunidade profissional e colaboração para a realização deste trabalho;
- Aos professores da DTP/FEQ pela atenção e ensino tão eficaz;
- À PIRELLI PNEUS SA, pela confiança profissional na realização deste trabalho;
- Aos funcionários do laboratório pela ajuda na realização dos testes e análises necessárias neste estudo;
- Aos meus amigos de trabalho que sempre me ajudaram nas muitas dúvidas ao realizar este projeto, e aos meus amigos de forma geral por acreditar no meu desenvolvimento;
- À minha amada família que em todos os momentos me incentivaram nos estudos e no meu crescimento;
- Ao meu querido esposo, Washington, pela paciência e incentivo nos momentos de desânimo e dificuldade;
- Á Maria Eduarda, que tão pequena me faz tão forte;
- E à Deus, pela inspiração e oportunidade de viver nesta época;

***“A glória de Deus é a inteligência”  
D&C 93:36***

***“ ... Se houver qualquer coisa virtuosa, amável, de boa fama ou louvável, nós a procuraremos.”***

***parte da 13ª Regras de Fé***

## Resumo

Esta pesquisa trata da caracterização e comparação entre as principais borrachas naturais utilizadas em pneumáticos, GEB-1, STR, SMR-20 e RSS-3, utilizando-se um único composto e alterando-se apenas a borracha. A caracterização e comparação foram feitas medindo-se as propriedades mecânicas (dinamométricas), reométricas, queima, viscosidade, densidade e dureza.

O composto estudado foi uma mistura típica contendo borracha natural, negro de fumo, óleo plastificante, auxiliares de processamento, antioxidantes, adesivante, acelerante e vulcanizante, todos numa quantidade pré-estabelecida.

Antes de iniciar o trabalho de mistura dos compostos do estudo, foi realizada a caracterização das borrachas utilizadas. Desta caracterização, a borracha RSS-3 (Ribbed Smoked Sheet) se difere das demais principalmente pela viscosidade e pelo PRI que são maiores. As borrachas SMR-20, GEB-1 e STR são semelhantes e no composto final isto pôde ser observado.

Na análise dinamométrica, o módulo de alongamento à 100% e tensão de ruptura foram mais altos para o composto com a borracha RSS-3, porém com menor dispersão em comparação às demais. A Borracha GEB-1 apresentou um desvio padrão maior entre as várias análises efetuadas. O alongamento à ruptura ficou menor com a borracha RSS-3.

A borracha RSS-3 conferiu maior viscosidade ao composto final, já esperado uma vez que sua viscosidade e PRI são maiores que as outras três borrachas estudadas. Concluindo que para obtenção dos mesmos valores de viscosidade, que é um parâmetro importante no processamento do composto, o ciclo de confecção deste composto deveria ser alterado, para isto é aconselhado um novo estudo.

Para todas as borrachas a densidade apresentou valores semelhantes, com dispersão também uniforme, concluindo que a mistura dos compostos em todos os casos estavam homogêneas e que o ciclo de confecção utilizado foi suficiente para garantir a boa mistura.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que nos períodos de entre-safra pode-se utilizar outras borrachas em substituição à indisponível, desde que o ciclo de confecção seja alterado e que uma pequena alteração das características do composto final sejam permitidas.

**Palavras-chaves:** borracha natural e polímeros.



## Abstract

The present research concerns the characterization and comparison among the main natural rubber used in tires, GEB-1, STR, SMR-20 and RSS-3, utilizing one compound and altering only the rubber. Both characterization and comparison were made by measuring the mechanical properties (dynamometric, rheometric, burning, viscosity, density and hardness).

The studied compound was a typical mixture containing natural rubber, carbon black, plasticizing oil, processing auxiliaries, antioxidants, adhesives, accelerants and vulcanizer, all in a specific pre-established quantity.

Prior to initiating the process of the mixture of the compounds, a characterization of the used rubbers was carried out. In the course of this characterization it was observed that the RSS-3 rubber (Ribbed Smoked Sheet) differs from the others, mainly due to its viscosity and by the PRI, which are higher. The MST-20, GEB-1 and STR rubbers are similar, fact which was observed in the final composition.

In the dynamometric analysis, the stretch module at 100% and load of rupture were higher for the RSS-3 compound, although with a lower dispersion if compared with the other rubbers. The GEB-1 rubber presented a standard deviation, the highest among the several analyses that were performed. The stretch to the rupture was lower with the RSS-3 rubber.

The RSS-3 rubber presented more viscosity to the final composition, which was expected since its viscosity and PRI are higher than the other three studied rubbers. Therefore, in order to obtain the same values of viscosity, which is an important parameter in the compound process, the cycle of confection of this compound must be altered. Such alteration would require a new study.

The density presented similar results to all rubbers, also with a uniform dispersion, concluding that the mixture of the compounds in all cases were homogenous and that the cycle utilized was sufficient to guarantee a good mixture. From the obtained results one concludes that during the between-harvest seasons one can use other rubbers as a substitution to the available one, as long as the cycle of confection is modified and that a small alteration of the characteristic of the final composition be allowed.

Key-words: natural rubber and polymer

## Sumário

Dedicatória -----	i
Agradecimentos -----	ii
Epígrafe -----	iii
Resumo -----	iv
Abstract -----	v
Sumário -----	vi
Lista de Tabelas-----	viii
Lista de Figuras -----	ix
Lista de Abreviaturas -----	x
<b>CAPÍTULO 1 – Introdução</b> -----	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura</b> -----	<b>3</b>
2.1 – História da Borracha -----	3
2.2 – Plantação de Borracha -----	4
2,3 – Principais tipos de Borrachas -----	4
2.4 – A indústria moderna da borracha -----	9
2.5 – Produção e Cultivo de Hevea -----	10
2.6 – Processamento do Látex -----	11
2.7 – Especificação para TSR -----	12
2.8 – Outras formas de Borracha Natural -----	14
2.9 – Propriedades da Borracha Natural bruta -----	16
2.10 – Substâncias Não-Gomosas -----	17
2.11 - Propriedades Físicas -----	19
2.12 – Vulcanização da Borracha Natural -----	22
2.13 – Processamento da Borracha Natural -----	24
2.14 – Propriedades dos Vulcanizados -----	25
2.15 – Aplicações do Produto -----	27
2.16 – Formulações de Composição dos Produtos -----	30
<b>CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos</b> -----	<b>31</b>
3.1 – Composto utilizado no estudo -----	31

	11
3.2 – Confeção do composto -----	33
3.3 – Análises realizadas -----	37
<b>CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões -----</b>	<b>46</b>
4.1 – Resultado da avaliação realizada em vários tipos de Borracha Natural -----	46
4.2 – Plasticidade da Borracha Natural, utilizada no estudo -----	46
4.3 – Viscosidade da Borracha Natural, utilizada no estudo -----	48
4.4 – Avaliação do composto final -----	50
<b>CAPÍTULO 5 – Conclusões -----</b>	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO 6 – Sugestões para Próximos Trabalhos -----</b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 7 – Referências Bibliográficas -----</b>	<b>59</b>
Anexos -----	66

## Lista de Tabelas

2.1 – Produção mundial da Borracha Natural (1983) -----	9
2.2 – Especificações para a Borracha Malasiana Padrão -----	13
2.3 – Composição típica de látex fresco e borracha seca -----	17
2.4 – Propriedades da Borracha Natural influenciada por substâncias não – gomosas -----	18
2.5 – Razões de intumescimento e valores do gel da Borracha Natural -----	20
2.6 – Massas moleculares da Borracha natural solúvel -----	21
2.7 – Enxofre (S) e Acelerante (A) de diferentes sistemas de vulcanização para Borracha Natural -----	22
2.8 – Estruturas e Propriedades dos vulcanizados -----	23
2.9 – Consumo mundial da Borracha Natural -----	27
2.10 – Uso da Borracha Natural em produtos -----	28
2.11 – Receitas Padrão para estudo da cura da Borracha Natural -----	30
3.1 – Formulação do composto em estudo -----	31
3.2 – Pesagem especificada de materiais 1ª fase -----	35
3.3 - Pesagem especificada de materiais 2ª fase -----	36
3.4 – Ciclo de processamento especificado 1ª fase -----	35
3.5 - Ciclo de processamento especificado 2ª fase -----	36
3.6 – Condições finais de processamento real 1ª fase -----	36
3.7 - Condições finais de processamento real 2ª fase -----	37
4.1 – Tabela de caracterização das Borrachas Naturais realizadas em 2002 -----	46
4.2 - Tabela de caracterização das Borrachas Naturais realizadas em 2003 -----	47
4.3 – Plasticidade da Borracha Natural -----	48
4.4 – Formulação do composto em estudo -----	50
4.5 – Reometria do composto com a borracha GEB-1 -----	66
4.6 - Reometria do composto com a borracha SMR-20 -----	67
4.7 - Reometria do composto com a borracha STR -----	68
4.8 – Reometria do composto com a borracha RSS-3 -----	69

## Lista de Figuras

2.1 – Estrutura do reticulado da borracha natural vulcanizada com -----	22
3.1 – Esquema de um banbury -----	34
3.2 – Curva de vulcanização -----	43
3.3 – Curva reométrica padrão -----	44
4.1 – Gráfico da média do PRI das borrachas utilizadas no estudo -----	49
4.2 – Viscosidade da Borracha Natural utilizada no estudo -----	49
4.3 – Tensão de Alongamento à 100% dos compostos estudados -----	51
4.4 – Tensão de Ruptura dos compostos estudados -----	52
4.5 – Alongamento à Ruptura dos compostos estudados -----	52
4.6 – Dureza dos compostos estudados -----	53
4.7 – Densidade dos compostos estudados -----	53
4.8 – Viscosidade dos compostos estudados -----	54
4.9 – Gráfico da média da curva reométrica dos compostos estudados -----	55
4.10 – Gráfico da queima dos compostos estudados -----	56

## Lista de Abreviaturas e/ou Siglas e/ou Listas de Símbolos

ML – Torque mínimo

MH – Torque máximo

T10 – Tempo de pré-vulcanização ( 10% de vulcanização)

T50 – Tempo ótimo de vulcanização (50% de vulcanização)

CA1 – Tensão de alongamento à 100%

CR – Tensão de ruptura

AR – Alongamento à ruptura

P0 – Plasticidade inicial da borracha

P30 – Plasticidade da borracha envelhecida

PRI – Índice de retenção da plasticidade

GEB-1 – Granulado escuro brasileiro

STR – Standard Tayland Rubber

SMR-20 – Standard Malasyan Rubber

RSS-3 – Ribbed Smoked Sheet

Dm – Decímetro

$\pi$  - 3,1416

Vr – Viscosidade Mooney

PHR – A cada 100 partes de borracha

Mpa – MegaPascal

NR – Borracha natural

CBS - N-cicloexilbenzotiazol – 2 – sulfenamida

DCBS – Diciclohexil benzotiazol sulfenamida

DTDM - N, N – ditiobismorfolina

MBT - 2 - mercaptobenzotiazol

OBS - N – oxidietileno benzotiazol – 2 -sulfenamida

TBBS - N – t – butilbenzotiazol – 2 - sulfenamida

TBTD - Dissulfeto de tetrabultiltiuram

TMTD - Dissulfeto de tetrabultiltiuram

DM-PPD – Dimetil butil fenil – p-fenilenodiamina

IRHD – Dureza (Escala internacional para medidas de dureza de borracha)

S – Enxofre

n - Viscosidade intrínseca

PM – Massa Molar média do elastômero

k - Constante que depende exclusivamente do elastômero

a - Grau de emaranhamento da molécula

m - Massa

d - Densidade teórica ( $\text{g/cm}^3$ )

V - Volume ( $\text{cm}^3$ )

A - Área da cavidade do estampo ( $\text{cm}^2$ )

h - Altura do estampo (cm)

mr - Massa real da amostra

map - Massa aparente da amostra

Ash – Teor de cinzas

Dirt – Grau de sujeira presente na borracha

TSR – borrachas especificadas tecnicamente

$\sigma$  - sigma, neste caso, utilizado como desvio padrão

OENR – Borracha natural extendida em óleo

OESBR – Borracha de Estireno – butadieno extendida em óleo

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Quase 2000 espécies de árvores, arbustos ou trepadeiras das regiões tropicais e temperadas produzem látex, do qual pode-se obter a borracha natural ou uma substância estreitamente relacionada a ela. Entretanto, o látex das árvores de *Hevea brasiliensis* é a única fonte comercial importante de borracha natural. A árvore é nativa do vale da Amazônia, BLOW (1996).

A árvore *Hevea* cresce melhor em regiões tropicais com uma temperatura média de 25-30 °C e uma precipitação pluviométrica de pelo menos 2000 mm por ano, distribuída ao longo do ano. Contudo, a China foi bem sucedida, atualmente, no cultivo de borracha num clima mais frio. A árvore cresce satisfatoriamente na maioria dos solos numa altitude inferior a 300 m. Ela pode crescer até uma altura superior a 40 m se não for sangrada, LEBRAS (1997). A vida econômica da árvore é de cerca de 25 a 30 anos, idade na qual sua altura é inferior a 2 m. As folhas são trifoliadas e renovam-se uma vez por ano no processo chamado “invernação”. O fruto é uma bolsa com três sementes, cada uma ligeiramente maior que uma bolota, HOFMAN (1987).

O látex encontra-se nos vasos de látex contidos no córtex, principalmente na camada com 2 a 3 mm de espessura mais próxima ao câmbio. Eles tem diâmetros internos de aproximadamente 2 m. Eles percorrem a árvore em espiral a um ângulo de aproximadamente 4° com a vertical, formando assim, uma espiral orientada para a direita. As árvores produzem látex o ano inteiro, porem a produção geralmente diminui durante a estação invernal, BLOW (1996).

O látex é obtido dos vasos, sem danificar as árvores, pelo processo chamado “sangria”. Uma fatia de casca é cortada com uma faca especial, até uma profundidade que apenas toca a camada do câmbio. O corte é feito a um ângulo de 25-30 graus com a horizontal, para cortar o maior número de vasos de látex. A sangria é feita antes do nascer do sol, quando a pressão de turgescência (pressão dos vasos de dilatação) na árvore é máxima e a produção de látex também. O látex flui pelo corte ao longo de um tubo de metal e cai numa caneca de vidro ou de cerâmica vitrificada. A sangria é feita a intervalos iguais, reabrindo-se o corte de cima para baixo, DAL (1979).



Fica evidente que a produção de borracha natural é artesanal, e como se trata de um produto da natureza, este está sujeito as variações climáticas que ocorrem ao longo do ano e em épocas diferentes dependendo da região de plantio.

O plantio de borracha no Brasil não atende a demanda, RICHARDS (2003), principalmente nas épocas de entre-safra, que pode ocorrer de maio à outubro de cada ano, dependendo da região de plantio, por isso é necessário as substituições de borracha natural por outros tipos existentes e disponíveis no mercado.

Existem hoje muitos tipos de borracha natural, tanto nacional quanto importada, sendo que as principais e as mais utilizadas são: GEB-1 (borracha granulada escura brasileira), STR (Borracha Tailandesa Especificada Tecnicamente), SMR-20 (Borracha Malasiana Especificada Tecnicamente) e RSS-3 (Borracha de Folha Fumada). Estes quatro tipos compõem as mais utilizadas, devido à viabilidade econômica e disponibilidade no mercado.

O que este estudo visa apresentar é justamente as alterações que ocorrem nos compostos devido as trocas de borrachas e o que as características individuais de cada borracha interfere no composto final, uma vez que quando se altera a borracha, altera-se também o tipo de composto.

O objetivo deste estudo é verificar se é possível substituir a borracha natural de um composto, mantendo a sua formulação original.

## CAPÍTULO 2

# REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 - HISTÓRIA DA BORRACHA

A borracha natural é conhecida pelos habitantes da América do Sul há séculos. Cristóvão Colombo é considerado o primeiro europeu a descobri-la, durante sua segunda viagem no período de 1493 a 1496. Ele encontrou os nativos do Haiti brincando com bolas feitas da exsudação de uma árvore chamada “cau-uchu” ou “madeira chorosa”. O termo “borracha” foi cunhado por John Priestly em 1770, quando ele percebeu que o material podia apagar marcas de lápis.

A borracha foi apresentada ao mundo ocidental por Charles de la Condamine, o qual enviou amostras do Peru para a França em 1736 e publicou os resultados de suas observações em 1745. No final do século dezoito, a Europa e a América estavam utilizando algumas toneladas de borracha por ano. Contudo, os usuários achavam difícil trabalhar com a borracha sólida. Além do mais, os artigos feitos de borracha natural tornavam-se pegajosos no calor e enrijecidos no frio, JUVE (1998)

Dois importantes desenvolvimentos no século dezenove possibilitaram a solução destes problemas e assentaram as bases para a moderna indústria multibilionária da borracha. Em 1820, Thomas Hancock inventou uma máquina chamada “mastigador” que permitiu que a borracha sólida fosse amolecida, misturada e moldada. Em 1839, Charles Goodyear descobriu o processo de vulcanização. Ele descobriu que o aquecimento de uma mistura de borracha e enxofre produzia produtos que tinham propriedades muito melhores que a borracha bruta, BLOW (1996).

Logo, uma variedade de artigos de borracha começou a entrar no mercado e a demanda de borracha cresceu rapidamente. As exportações de borracha bruta do Brasil aumentaram de algumas centenas de toneladas em 1846 para quase 10.000 toneladas em 1880.

Ficou logo evidente que o Brasil não seria capaz de atender a futura demanda. Os ingleses consideraram a possibilidade de cultivar borracha na Ásia. Em 1876, Henry Wickhman recolheu centenas de sementes do Brasil e enviou-as ao Kew Gardens para germinação. Das mais de 2000 sementes que germinaram, a maioria foi enviada ao Ceilão (Sri Lanka) e algumas a Singapura e Malaya (Malásia). Posteriormente foram feitas

remessas as Índias Orientais (Indonésia). Até 1880, as mudas de *Hevea* estavam amplamente distribuídas na Ásia. BLOW (1996).

## 2.2 - PLANTAÇÃO DE BORRACHA

Dez anos se passaram antes que as plantações de *Hevea* começassem a aparecer; a exploração comercial começou somente no final do século. Henry N. Ridley, na década de 1890-1899, trabalhando em Singapura, planejou um método eficaz e econômico de obtenção de látex de árvores de *Hevea* por uma excisão da casca. Este método, chamado “sangria”, causada menor dano a árvore e produzia mais látex do que a prática sul-americana de fazer um corte na casca. O uso de ácido para coagular o látex e produzir lâminas que eram então secas com fumaça, foi a descoberta de John Perkins em 1899. a invenção do pneumático em 1888, por John Dunlop, levou à estrondosa demanda de borracha com início da era automobilística no começo do século vinte.

A produção de borracha na Ásia cresceu rapidamente e superou a produção de borracha natural do Brasil por volta de 1913. O sudeste da Ásia passou a ser, desde então, a região predominante na produção de borracha natural, CONANT (1984).

Muitas variações tem sido usadas no tamanho e formato dos cortes e na frequência de sangria. Um método muito comum é sangrar cada árvore ao redor de meia circunferência em dias alternados. Depois de aproximadamente 5 anos, a porção sangrada é deixada descansando e a casca começa a se regenerar, HANDS (1984).

Imediatamente após a sangria, o látex flui rapidamente, depois diminui até uma velocidade uniforme e desacelerada até finalmente parar. A parada do fluxo deve-se a “obstrução” dos vasos de látex causada pelo coágulo formado na abertura dos cortes.

## 2.3 – PRINCIPAIS TIPOS DE BORRACHAS

*Lâminas Defumadas com Nervuras (RSS)*. A massa do látex de campo é convertida em RSS. O látex misturado é diluído com água até conteúdo de aproximadamente 15% de borracha seca e coagulado com ácido fórmico. Antes que a coagulação ocorra, peças de alumínio são inseridas verticalmente no tanque de coagulação. Após o armazenamento de 1 a 18 horas, as lâminas gelatinosas espessas e moles são comprimidas ao passarem por quatro a seis rolos para remoção da água e produção de lâminas com cerca de 5 mm de espessura. O ultimo par de rolos é sulcado e,

conseqüentemente, produz as marcas de nervuras entrecruzadas características. Isto aumenta a área superficial e facilita a secagem. As lâminas de borracha são secadas durante 4-7 dias em galpões chamados defumadores, os quais são aquecidos até aproximadamente 60 °C pela fumaça de madeira queimada, com a função de eliminar toda umidade presente, JUVE (1993). As lâminas secas são acondicionadas em fardos de 113 kg (250 lb); os fardos são cobertos com talco para evitar sua aderência uns aos outros.

**Lâminas secadas ao Ar (ADS).** Estas são produzidas de maneira semelhante, porém são secadas numa corrente de ar quente sem o uso de fumaça. As ADS são de cor âmbar claro.

**Lâmilas Michelin.** Estas são preparadas e secadas como as RSS, porém as lâminas molhadas são deixadas secando a temperatura ambiente por 1 ou 2 dias antes de serem levadas aos galpões de secagem. Acredita-se que este processo de maturação cause alterações nas substâncias não-gomosas da borracha natural e leve a efeitos benéficos durante a vulcanização.

**Crepe de Cor Clara.** A cor natural da borracha de crepe é amarelo claro devido a presença de B-carotenos. O crepe claro é um tipo de borracha especial de cor clara da qual foram removidos os pigmentos amarelos. Ele é usado em produtos para os quais a suavidade da cor é importante, NIELSON (1982).

Os crepes claros são feitos de látices selecionados que produzem borracha com alta viscosidade e com um baixo teor de pigmentos e baixa tendência a escurecer por reações enzimáticas. Tais látices são primeiramente diluídos até obter um teor de cerca de 20% de borracha seca e os pigmentos amarelos são descorados com 0,05% de mercaptano de tolueno. Alternativamente, os pigmentos são removidos por coagulação fracionada. Primeiramente adiciona-se uma pequena quantidade de ácido; após cerca de 3 horas, aproximadamente 10% da borracha coagula-se. Na prática, usa-se uma combinação dos dois métodos. O látex tratado é então coagulado e aberto em placas que são, depois passadas oito ou nove vezes por rolos diferenciais sulcados com lavagem liberal. Os crepes finos resultantes, com aproximadamente 1-2 mm de espessura, são secados ao ar quente a cerca de 40 °C por 2 semanas. O crepe claro é acondicionado em fardos de 102 kg (224 lb) cobertos com talco, ou embalados em películas de polietileno e fechados em sacos de papel, WINDSPEAR (1988).

**Crepes de Sola.** Estes são usados pela indústria de calçados, e são feitos através da laminação de fibras de crepe claro até a espessura desejada e consolidados por laminação

manual e, finalmente, através de rolos compressores com velocidade uniforme, WIRIAT (1982).

*Crepes Marrons e de Tapete.* Os crepes marrons são feitos de massas de caneca (látex que fica pingando depois de retirada a maior quantidade) e rendas de árvore (fibras que se misturam com o látex). Estes dois materiais são mergulhados em água para remoção da sujeira da superfície e, depois, são limpos e misturados por laminação através de um conjunto de rolos compressores movidos à velocidade de fricção. A mistura correta é feita nos rolos compressores para obter uma cor uniforme. Os crepes são secados e acondicionados como na produção do crepe de cor clara, BLOW (1996).

Os crepes de tapete são fabricados a partir de uma mistura de pedaços de RSS, placas molhadas de coágulo formado durante o manuseio do látex, lâminas não defumadas, massa de caneca, etc.

As matérias-primas utilizadas para a produção de crepe marrom também são usadas para fabricar TSR (borrachas especificadas tecnicamente); estes tipos estão tornando-se mais escassos atualmente.

As formas convencionais de borracha natural são classificadas de acordo com o “Green Book”, o qual estabelece os Padrões Internacionais de Qualidade e Embalagem dos Tipos Naturais. A classificação é feita por exame visual e baseia-se na presença ou ausência de matéria estranha (sujeira), bolhas, uniformidade e intensidade de cor, manchas de mofo e de ferrugem e assim por diante. Deste modo, as formas convencionais de borracha natural são classificadas em 8 tipos constituídos de um total de 35 qualidades diferentes.

O teor de sujeira dos tipos especiais é geralmente baixo, e isto normalmente se reflete em suas melhores propriedades tecnológicas. Contudo, a maioria dos outros critérios visuais não tem um padrão definido.

As borrachas especificadas tecnicamente (TSR) foram introduzidas no mercado, pela primeira vez, em 1965 pela Malásia, como sendo a Borracha Malasiana Padrão (SMR). O atendimento aos padrões estabelecidos foi seguido por outros países produtores como Indonésia, com sua Borracha Indonésiana Padrão (SIR), e outros.

As TSR (borrachas especificadas tecnicamente) não são classificadas visualmente, mas de acordo com a fonte da borracha (látex ou coágulo de campo) e suas propriedades. O fardo é reduzido até um peso conveniente de 33 1/3 Kg (75 lb). Os fardos são acondicionados em folhas de polietileno para impedir a contaminação. A borracha é

transportada em estrados de uma tonelada feitos de madeira ou plástico corrugado, STERN (1987)

A introdução das TSR exigiu mudanças revolucionárias nos métodos de processamento. A borracha é preparada na forma granulada ou em fragmentos, em vez de lâminas ou crepes; isto permite limpeza mais fácil, principalmente dos tipos inferiores. O novo processo é automatizado, e a crescente utilização de maquinário exige fábricas com grandes produções, o que confere maior uniformidade ao produto final. A secagem é feita a uma temperatura de 100°C ou ligeiramente mais alta; isto reduz o tempo de processamento, de uma semana para 2 dias. O método também permite maior controle das propriedades da borracha através de tratamento químico adequado, referenciado na ASTM.

Há dois processos principais empregados na redução do tamanho da borracha coagulada para fragmentos.

O processo Heveacrum (fragmentos de Hevea) é baseado num método mecanoquímico, que usa um óleo incompatível, tal como óleo de mamona, como agente de fragmentação. Cerca de 0,5% (ou menos) de óleo de mamona é adicionado ao látex antes da coagulação, ou é borrifado sobre o coágulo molhado como uma emulsão durante a formação do crepe. Depois de passar pelos rolos compressores, a borracha quebra-se em fragmentos finos.

O processo de *Trituração* não usa aditivos. A redução do tamanho para fragmentos é feita por meios mecânicos, como máquinas de corte em cubos, cortadores rotatórios, dispositivos de pré-ruptura, moinhos e martelo, extrusoras, granuladores, desfibradores, ou equipamentos semelhantes, BASSI (1978).

**SMR L.** Esta é uma borracha de cor clara. O látex de campo é preservado com amônia ou com uma mistura de amônia e ácido bórico. Aproximadamente 0.05% de metabissulfeto de sódio é adicionado logo após a formação da massa, para impedir o escurecimento enzimático. O látex é coagulado sem diluição, a um pH de valor 5, usando-se ácido fórmico. O coágulo é deixado amadurecendo durante 6-12 horas e depois é convertido na forma granular. A secagem dos fragmentos é feita num vaso fundo através de secadores de circulação a 100 °C durante 4 a 5 horas. Os “biscoitos” são comprimidos e transformados em blocos de tamanho padrão (33 1/3 kg) medindo 66 x 33 x 18 cm, embalados em polietileno e colocados em engradados de uma tonelada, prontos para o transporte, CLAXTON (1988)..

**SMR CV.** Esta é uma borracha estabilizada por viscosidade. Ela é fabricada adicionando-se 0,15% por peso de sulfato neutro de hidroxilamina ao látex de campo preservado com amônia, antes da coagulação com ácido. A borracha é processada e secada como a SMR L. A hidroxilamina inibe a reação de endurecimento na armazenagem da borracha natural (veja a seguir) que leva ao aumento de sua viscosidade Mooney. Há três tipos disponíveis na variação Mooney de 45-55, 55-65 e 65-75 unidades. Um tipo de SMR LV de viscosidade mais baixa, contendo 4% de óleo de processo não-machante, também está disponível em a variação Mooney de 45-55 unidades.

**SMR WF.** Esta é semelhante à SMR L, porém de cor mais escura. Geralmente, a SMR L que não passa no teste de cor Lovibond e classificada como SMR WF.

**SMR GP.** Este é um tipo de borracha de uso geral, estabilizada pela viscosidade, adequada para o uso em pneus sem mistura com outros tipos. Ela é feita de uma mistura de 60% de borracha tipo látex e 40% de coágulo de campo (látex retirado cerca de 4 h após iniciada a sangria). O conteúdo de 60% de borracha tipo látex pode ser na forma de lâmina não-defumadas ou de látex, ou uma mistura dos dois. A hidroxilamina é geralmente adicionada na forma de borrifos durante a formação de crepe.

Exceto pelo tipo L, as borrachas acima estão disponíveis somente sob o nome SMR. As borrachas a seguir estão disponíveis sob o esquema geral TSR.

**TSR 5.** esta é feita de látex, como no processo da SMR L (sem tratamento com metabissulfeto de sódio). Para a SMR 5, contudo, a fonte do material está restrita a lâminas obtidas a partir do processo convencional; a RSS preparada por métodos convencionais, por exemplo, também pode ser classificada como SMR 5 se atender as especificações, GEHMAN (1977).

*TSR 10, TSR 20 e TSR 50.* estas são feitas de material de coágulo de campo, mas podem também incluir pedaços de RSS. Num processo típico, as matérias-primas são imersas em água e depois é feita a redução do tamanho inicial, DERRINGER (1999).

## 2.4 - A INDÚSTRIA MODERNA DA BORRACHA

As terras com cultivo de borracha, e a produção de borracha natural, cresceram constantemente, exceto durante a Segunda Guerra Mundial. Em 1983, mais de 7,5 milhões de hectares de terra no mundo cultivavam borracha e cerca de 4 milhões de toneladas de borracha foram produzidas. A região do sudeste asiático foi responsável por cerca de 80% da produção total. A tabela 2.1 identifica a produção de borracha natural em 1991, nesta pode ser verificado que a Malásia foi o maior produtor (39%), seguida pela Indonésia e Tailândia.

**Tabela 2.1 Produção Mundial de Borracha Natural (2004)**

País	Toneladas (x 1000)	TSR como % de NR Total
Malásia	1562	46
Indonésia	997	71
Tailândia	587	13
Índia	168	1
China	159	-
Sri Lanka	140	4
Filipinas	75	-
Libéria	65	-
Outros	257	-
Total	4010	

O cultivo de borracha é feito em grandes propriedades rurais (plantações de mais de 40 hectares) ou em pequenas propriedades (fazendas com menos de 40 hectares). O



tamanho médio das grandes propriedades rurais na Malásia é de 700 hectares, enquanto que a pequena propriedade média tem apenas 2 hectares. Cerca de 76% da extensão em acres total plantada na Malásia, 80% na Indonésia e 95% na Tailândia são pequenas propriedades. Na Malásia, a produtividade do setor das grandes propriedades é de 1500 kg de borracha por hectare por ano, comparada a aproximadamente 1000 kg nas pequenas propriedades, CONANT (2002).

## 2.5 – PRODUÇÃO E CULTIVO DE HEVEA

A produção de Hevea é feita através de reprodução vegetativa a partir de árvores de alta produção, e pelo uso de sementes selecionadas de tais árvores originadas da fertilização cruzada. A reprodução vegetativa é geralmente realizada através do enxerto de brotos.

Nesta técnica, um broto de uma árvore de alta produção é retirado e inserido sob a casca do caule inferior de uma árvore nova – o rizoma. Depois que o broto tiver germinado, o caule do rizoma é retirado acima do ponto de crescimento. O broto começa a crescer e finalmente tornar-se o tronco da árvore madura. Todas as árvores que se originam de reprodução vegetativa, a partir de uma única árvore-mãe, são conhecidas como *clones*. Cada clone tem suas próprias características de crescimento, produção, resistência a doenças, etc. Algumas das propriedades do látex e da borracha também são características clonais.

As plantas jovens são deixadas crescendo num viveiro durante o primeiro ano e, depois, são transplantadas no campo. Uma plantação madura pode ter uma densidade de 250 a 400 árvores por hectare. A fertilidade do solo é mantida pelo uso de fertilizantes e pelo cultivo de sementeiras de cobertura tais como legumes. Também são tomadas medidas para impedir que peste e doenças danifiquem as árvores.

As doenças comum da *Hevea* envolvem as raízes e folhas. Todas estas podem ser controladas, exceto a “Praga Sul Americana das Folhas”, uma doença fúngica, a qual não se conhece a cura. Esta doença destruiu as plantações de *Hevea* no Brasil, no início deste século. Felizmente, a Ásia e a África estão livres dela, CLAMROTH (1983).

As árvores estão prontas para a sangria em 5-7 anos, quando a circunferência atinge cerca de 50 cm e quando está à aproximadamente 60 cm do solo, BLOW (1996).

As plantações originais de *Hevea* produziam apenas cerca de 500 kg de borracha por hectare, por ano. Através de programas de reprodução e seleção executados em institutos de pesquisa na Indonésia e principalmente na Malásia, a produtividade da árvore

tem aumentado espantosamente com o passar dos anos. Os modernos clones de *Hevea* são capazes de produzir mais de 2500 kg por hectare por ano. A maioria das terras de plantio na Malásia tem sido plantadas com clones de alta produtividade. Tais programas de replantio estão agora sendo implementados no setor dos pequenos produtores e também nos outros países produtores.

Outros desenvolvimentos horticolas e fisiológicos estão sendo feitos continuamente. Por exemplo: enxertando-se um outro clone num estagio mais avançado, produz-se uma árvore de três partes ou “germinada em coroa” com uma boa produção e característica secundárias. Certas propriedades da borracha destas árvores compostas, tal como a viscosidade Mooney, tem um valor intermediário entre aquelas dos clones componentes. Assim, escolhendo-se adequadamente os clones do tronco e coroa, é possível produzir uma árvore capaz de produzir borracha com valores de viscosidade especificados.

Um maior aumento na produção de látex é obtido através do uso de substancias químicas chamadas *estimulantes de produção*. Estes estimulantes, quando aplicados à casca, prolongam o fluxo do látex porque retardam o mecanismo de obstrução. O estimulante de produção mais eficaz é o ácido 2-cloroetano fosfônico (“Ethrel” ou “Ethephon”), cujo principio ativo é o etileno. Em alguns clones as produções podem ser duplicadas em curtos períodos de tempo, pelo uso desse estimulante. Usando-se os estimulantes de produção juntamente com cortes de sangria mais curtos (1 a 2 mm de comprimento ou, ainda, alfinetadas) ou uma freqüência de sangria reduzida, alguns clones podem produzir tanto látex quanto as árvores não estimuladas e com sangria convencional. Tais métodos modernos de sangria é estímulo da produção e podem dar boas produções com menos mão-de-obra e consumo da casca, BLOW (1996).

Uma faca mecanizada que permita a sangria de mais árvores por hora também está em estudo atualmente.

## **2.6 - PROCESSAMENTO DO LÁTEX**

Cerca de 3 a 4 horas após a sangria, o látex é colhido da árvore, tratado para evitar a coagulação prematura e levado à uma fábrica ou a um pequeno centro de processamento. Amônia (aproximadamente 0,05%) é o estabilizador mais comum adicionado ao látex, embora outros, como sulfeto de sódio formaldeído, também sejam usados. Estabilizadores mistos, tais como ácido bórico-amônia e hidroxilamina-amônia, são usados para fabricar certos tipos de borrachas especiais para exportação ou processamento local. Quando o látex

em si tiver que percorrer grandes distâncias, são usadas concentrações de amônia mais altas. Na coleta inicial (3 a 4 horas), cerca de 80-85% do látex produzido pela árvore é recolhido na forma de látex (látex de campo).

O látex continua a exsudar muito lentamente durante varias horas após a coleta inicial. Este látex é deixado coagulando-se espontaneamente na caneca para formar o coagulo de campo ou massa de caneca; uma pequena quantidade de látex também coagula-se na forma de uma fina camada sobre o corte de sangria para formar rendas de árvore. Estas são colhidas no próximo dia de sangria e constituem cerca de 15-20% da produção total.

Depois de chegar a fábrica, o látex é peneirado e misturado. O látex de campo é concentrado pela remoção de parte da água para dar o “concentrado de látex”, ou deliberadamente coagulado e processado transformando-se em borracha sólida seca. Todas as massas de caneca são processadas para transformar-se em borracha seca.

Cerca de 7-10% da borracha natural no mundo todo é convertida em concentrado de látex; mais de 75% dela vem da Malásia. A concentração é obtida por centrifugação (o mais comum), transformação em creme, ou evaporação. O látex centrifugado é transportado na forma de concentrado de látex contendo 60% de borracha seca, O’CONNOR (1978).

O resto do látex e coagulo de campo é processado transformado em tipos convencionais de borracha, tais como lâminas defumadas com nervuras (RSS), crepes de cor pálida e crepes marrons, ou nas novas formas de borrachas em blocos (TSR).

## **2.7 – ESPECIFICAÇÃO PARA TSR**

As especificações básicas para a SMR (Borracha Malasiana Padrão) atualmente são dadas na Tabela 2.2. As propriedades especificadas são: sujeira, resíduo mineral, teor de nitrogênio, matéria volátil, Índice de Retenção da Plasticidade (PRI) e plasticidade “rápida” Wallace. Além disso, é especificada a cor para o tipo SMR L e a viscosidade Mooney para os tipos SMR CV, LV e GP.

A qualidade da borracha é assegurada por um certificado de teste emitido com cada remessa.

Tabela 2.2 Especificações para a Borracha Malasiana Padrão

<i>Parâmetro</i>	<i>SMR L</i>				
	<i>SMR WF</i>		<i>SMR 10</i>	<i>SMR 20</i>	<i>SMR 50</i>
	<i>SMR CV</i>	<i>SMR 5</i>	<i>SMR GP</i>	<i>SMR 20</i>	<i>SMR 50</i>
	<i>SMR LV</i>	<i>SMR 5</i>	<i>SMR GP</i>	<i>SMR 20</i>	<i>SMR 50</i>
Sujeira retida em “mesh” de					
40 Dm (peso % Max.)	0,03	0,05	0,10	0,20	0,50
Teor de resíduo mineral					
(peso % Max.)	0,50	0,60	0,75	1,00	1,50
Teor de nitrogênio					
(peso %Max.)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Matéria volátil					
(peso % Max.)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Plasticidade rápida Wallace,					
Po (min)	30	30	30	30	30
PRI (% min.)	60	60	50	40	30
Cor (Lovibond Max.)	6,0	-	-	-	-
Viscosidade Mooney					
(ML 1 + 4, 100 °C)	-	-	-	-	-
Cura	R	-	R	-	-

Um dos importantes parâmetros especificados é o Índice de Retenção da Plasticidade. Ele é medido pela razão  $P^{30}/P^0$ , onde  $P^0$  é a plasticidade Wallace inicial e  $P^{30}$  é a plasticidade Wallace após o envelhecimento por meia hora à 140 °C. Esta razão é geralmente expressa como uma porcentagem. Ela é uma medida da resistência da borracha bruta a oxidação após o aquecimento, O’CONOR (1978), BUSKIRK (1985).

Na mistura a alta temperatura, o comportamento de ruptura da borracha é influenciado pela viscosidade inicial e pelo PRI. Os tipos de látex geralmente tem valores de PRI acima de 60%. Para valores de PRI abaixo de 60%, o PRI está correlacionado ao aumento de calor e envelhecimento dos vulcanizados, e com a inversão durante a cura.

### **2.7.1 - Vantagens da TSR sobre os Tipos Convencionais**

Os fabricantes descobriram vantagens nos tempos de mastigação/mistura total, usando TSR, pois estas geralmente tem viscosidades mais baixas do que os tipos convencionais. Usando-se os tipos estabilizados pela viscosidade, tais como SMR CV e SMR GP, a pré mastigação pode ser dispensada em muitos casos, reduzindo, assim, os custos de mistura. As TSR são, também mais uniformes em suas propriedades. Afirma-se, às vezes, que algumas propriedades dos vulcanizados, tal como a resistência à tração a temperaturas elevadas, dos tipos TSR são equivalentes. As diferenças são geralmente marginais e não são significativas. A produção de TSR continua aumentando anualmente. Em 2002, 48% da borracha Malasiana e 71% da borracha indonésia foram vendidas como sendo TSR.

## **2.8 - OUTRAS FORMAS DE BORRACHA NATURAL**

Muitas outras formas de borracha natural que apresentam velocidades de cura variáveis, dependendo da técnica usada para converter látex em borracha seca. Três tipos por marca estão disponíveis: borrachas de cura lenta, média e rápida, respectivamente.

### **A) Borracha Natural Diluída em óleo (OENR)**

A OENR é uma borracha que contem 20 a 30% de um óleo de processo aromático ou naftênico.

### **B) Borracha de Pneus**

Esta é feita de uma mistura de 30 partes de borracha (na forma de látex), 30 partes de borracha em lâminas, 40 partes de massa de caneca e 10 partes de um óleo de processo aromático. Ela é estabilizada pela viscosidade e não requer pré-mastigação: é semelhante à SMR GP, exceto pelo óleo.

### **C) Borracha Natural Desproteïnizada (DPNR)**

A DPNR é preparada diluindo-se o látex e fazendo-o reagir com uma enzima que remove a maioria das proteínas da borracha natural. As propriedades de baixa fluência e relaxação da tensão é módulo altamente reprodutível, da DPNR, tornam-se adequada para uso em componentes de engenharia.

#### **D) Borracha Peptizada**

Esta é uma borracha com baixa viscosidade, preparada adicionando-se um peptizador ao látex antes da coagulação, ou a própria borracha seca.

#### **E) Borracha em Pó**

Esta é uma borracha natural seca por vulcanização, contendo 8-10 partes de agentes de separação adequados, disponível na forma de um pó de fluxo livre. Seu atual uso final é em adesivos de solução.

#### **F) Borracha Skim**

O látex Skim é o sub-produto da centrifugação do látex. Ele é coagulado (geralmente com ácido sulfúrico) e transformado em lâmina, crepe espesso ou borracha granulada. Ele contém uma proporção maior de não-gomosos, principalmente de proteínas, do que os tipos médios, e é de cura rápida.

#### **G) Borrachas de Processamento Superior (SP)**

Estas são feitas misturando-se o látex normal e látex pré-vulcanizado, antes da coagulação, e fazendo-se a secagem pelos métodos convencionais. O látex pré-vulcanizados é feito adicionando-se, ao látex de borracha natural, uma dispersão vulcanizante contendo enxofre, óxido de zinco e acelerante e aquecendo-o até 82-85 °C durante algumas horas. PA 80 contém 80% de borracha pré-vulcanizada e 20 % de borracha não-vulcanizada. PA 57 é semelhante a PA 80, mas contém, ainda, 30% de um óleo de processamento não-manchante. As borrachas SP conferem propriedades de extrusão superiores, tais como melhor uniformidade da superfície e menor inchamento do extrudado, quando misturadas com borrachas naturais e sintéticas, JUVE (1993).

#### **H) Borrachas MG Heveaplus (MG)**

Estas são feitas polimerizando-se o monômero metil-metacrilato na presença de látex de borracha natural. As cadeias de polimetilmetacrilato (PMMA) são, então, enxertadas as moléculas de borracha. O látex resultante é coagulado e transformado em crepe. Dois produtos estão disponíveis: MG 30 e MG 49, conteúdo, respectivamente, 30% e 49% de PMMA. Elas são usadas em adesivos e moldagens rígidas.

### **I) Borrachas Natural Epoxidada (ENR)**

Esta talvez seja a modificação de borracha natural mais importante já feita. Ela é produzida epoxidando-se a borracha natural no estágio de látex, pela reação com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. As ENR 10, ENR 25 e ENR 50 contém, respectivamente, 10 moles %, 25 moles % e 50 moles % de grupos epóxido. A introdução dos grupos epóxido aumenta progressivamente a temperatura de transição vítrea da borracha natural e altera notavelmente algumas de suas propriedades.

### **J) Borrachas Naturais Termoplásticas (TPNR)**

Estas são misturas físicas de borracha natural e polipropileno, misturadas em proporções diferentes para dar borrachas com diferentes propriedades de rigidez. A mistura é feita a 180 °C ou mais. As TPNR também podem conter um terceiro polímero: polietileno. Elas não estão disponíveis comercialmente, mas podem ser facilmente produzidas na fábrica do consumidor. Elas são adequadas para a moldagem por injeção em produtos para aplicações automotivas como protetores de visor flexíveis e componentes de pára-choques.

Muitas outras formas de borracha natural quimicamente modificadas podiam ser encontradas no passado. Estas incluíam borracha ciclotizada, borracha clorada, borracha hidrociorada, borracha isomerizada ou anti-cristalizante, e borracha despolimerizada. Estas não são mais comercialmente significativas pois pode-se comprar equivalentes sintéticos a preços mais baixos, BLOW (1996).

## **2.9 - PROPRIEDADES DA BORRACHA NATURAL BRUTA**

O látex de borracha natural consiste de partículas de hidrocarboneto de borracha e não-gomosos, suspensos numa fase de soro aquoso. A tabela 2.3 identifica a composição típica do látex. O conteúdo médio de látex na borracha seca pode variar entre 30% e 45%. Uma composição típica de látex fresco é mostrada na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3 Composição Típica de Látex Fresco e Borracha Seca**

	<b>Látex, %</b>	<b>Borracha Seca</b>
Hidrocarboneto de borracha	36	93,7
Proteína	1,4	2,2
Carboidratos	1,6	0,4
Lipídeos neutros	1,0	2,4
Glicolipídeos + Fosfolipídeos	0,6	1,0
Componentes inorgânicos	0,5	0,2
Outros	0,4	0,1
Água	58,5	-

## 2.10 – SUBSTÂNCIAS NÃO GOMOSAS

Durante a preparação da borracha seca, grande parte das substâncias não-gomosas solúveis em água é perdida, mas quase todos os lipídeos são retidos juntos com mais da metade das proteínas e pequenas quantidades de sais inorgânicos e outras substâncias. Cada uma destas classes de não-gomosos consiste de muitas substâncias individuais. Os lipídeos, por exemplo, consistem de mono-, di- e triglicerídeos, esterol e ésteres de esterol, tocotrienóis e seus ésteres, ácidos graxos livres, glicolipídeos e fosfolipídeos,. A borracha natural facilmente contém mais de 100 compostos químicos individuais. Algumas destas substâncias não-gomosas, influenciam muito nas propriedades da borracha natural, tanto no estado bruto quanto no estado vulcanizado. As propriedades afetadas pelas substâncias não-gomosas estão resumidas na Tabela 2.4.



**Tabela 2.4 Propriedades da Borracha Natural, Influenciadas por Substâncias Não-Gomosas**

<i>Propriedades</i>	<i>Influências dos Não-Gomosos</i>
Estabilidade do látex	Carboidratos agem como substratos p/ o crescimento de bactérias – leva ao aumento da formação de ácido volátil e a uma estabilidade mais baixa.
Cor	Amarela: causada por B-carotenos. Escura: reação enzimática da oxidase de polifenol.
Cura	Fosfolipídeos e algumas proteínas são acelerantes naturais; ácidos graxos são ativantes.
Oxidação	Tocotrienóis são antioxidantes naturais. Íons de cobre, manganês e ferro são pro-oxidantes.
Endurecimento na armazenagem	Proteínas e aminoácidos livres reagem com grupos anormais na borracha.
Cristalização	Velocidade de cristalização sem estiramento aumentada pelo ácido esteárico; algumas substâncias solúveis em água retardam a velocidade.
Fluência e relaxação da tensão	Altos teores de proteínas e resíduo mineral levam à absorção de umidade, a qual resulta em alta fluência e relaxação da tensão nos vulcanizados.
Modulo	Aumentado pelas proteínas.
Efeito da carga	Proteínas agem como reforçantes. Uma parte de proteína equivale a 3 partes de negro-de-fumo HAF.

Acumulo de calor	O acumulo de calor no ensaio do flexômetro Goodrich é diminuído pelos ácidos graxos e aumentado pelas proteínas.
Resistência ao rasgamento	Aumentada pelas proteínas.
Crescimento dinâmico das rachaduras	Resistência aumentada pelas proteínas.

---

## 2.11 – PROPRIEDADES FÍSICAS

O hidrocarboneto de borracha no látex recém-sangrado é quase totalmente solúvel (mais de 95%) em solventes comuns como o tolueno e o tetrahidrofurano. Ele tem uma estrutura química de quase 100% de unidades de cis-1,4-poliisopreno.

### **2.11.1 - Endurecimento na Armazenagem**

A viscosidade Mooney ( $V_r$ ) da borracha recém-preparada varia de 50 a 90 unidades (ML 1 + 4 à 100 °C), dependendo da mistura de látices clonais usada na preparação. Durante a armazenagem, a borracha endurece ou enrijece espontaneamente e a viscosidade aumenta. A reação de endurecimento durante a armazenagem é aumentada pelas condições de temperatura mais alta e umidade mais baixa. Acredita-se que esta reação seja causada por grupos anormais, provavelmente aldeídicos, presentes nas moléculas de borracha. Estes grupos é de apenas aproximadamente  $5 - 10 \times 10^{-6}$  moles por grama de borracha, equivalente a apenas 1 ou 2 grupos por molécula. Estes grupos podem ser desativados e a ação de endurecimento na armazenagem pode ser inibida, fazendo-se a borracha reagir com 0,15% de sal de hidroxilamina. Tais tipos CV estabilizados por viscosidade apresentam um aumento médio de apenas 4-8 unidades na viscosidade, após 4-5 anos de armazenagem a temperatura ambiente, BUSKIRK (1985).

### **2.11.2 - Teor de Gel**

A borracha natural recém-preparada tem um alto teor de gel, de aproximadamente 5-10%. Durante a armazenagem esse teor aumenta e pode chegar a 50%, ou mais se o

período de armazenagem for longo. O aumento do teor de gel envolve principalmente o endurecimento na armazenagem, mas também pode, em parte, ser devido as reações dos radicais livres. O gel não é um verdadeiro reticulado e o teor de gel depende da qualidade do solvente usado. A tabela 2.5 identifica a razão de inchamento em tolueno e a % de gel.

**Tabela 2.5 Razões de Intumescimento e Valores do Gel Na Borracha Natural**

<i>Tipo</i>	<i>Gel, %</i>	<i>Razão do Inchamento em Tolueno</i>
RSS 1	11	84
SMR CV	3	111
SMR 10	28	84

O gel na borracha rompe-se facilmente durante a mastigação. A borracha mastigada é totalmente solúvel em solventes aromáticos e alifáticos comuns, hidrocarbonetos clorados, tetrahidrofuran e dissulfeto de carbono. Cetonas inferiores, álcoois, e ésteres inferiores, não são solventes.

### **2.11.3 - Massa Molecular**

A distribuição do peso molecular do hidrocarboneto de borracha na borracha natural recém-preparada é uma distribuição bimodal ou unimodal assimétrica, dependendo do clone. Uma mistura aleatória das borrachas clonais comuns teria um peso molecular médio de  $1-1,5 \times 10^6$  e um número médio de  $3,5 \times 10^5$ . O peso molecular dos tipos comerciais de borracha é um pouco incerto por causa da presença de gel. A Tabela 2.6 mostra os pesos moleculares médios da parte solúvel de alguns tipos comerciais de borracha. As antigas amostras de borracha, exceto os tipos Cv, geralmente tem uma distribuição unimodal assimétrica, MYTERS (1998).

Tabela 2.6 Massa Molecular da Borracha Natural Solúvel

---

<i>Tipo</i>	<i>Mw x 10<sup>-6</sup> de GPC</i>	<i>Mn x 10<sup>-5</sup> de GPC</i>
<i>RSS 1</i>	<i>1,0-2,3</i>	<i>2,3-4,5</i>
<i>SMR 5</i>	<i>0,95-2,7</i>	<i>2,2-5,6</i>
<i>SMR CV</i>	<i>0,80-2,0</i>	<i>1,8-3,7</i>
<i>SMR 20</i>	<i>0,92-2,2</i>	<i>2,1-4,0</i>

---

#### 2.11.4 - Cristalização

Devido à sua alta regularidade, a borracha natural cristaliza-se espontaneamente quando armazenada á baixas temperaturas ou quando estirada.

A borracha não-estirada tem uma velocidade máxima de cristalização a aproximadamente  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Mas mesmo a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a borracha natural pode cristalizar-se em algumas semanas. O máximo grau de cristalinidade atingido é de apenas 25-30%, KAINRADL (1989).

A borracha não-estirada cristalizada funde-se numa faixa de alguns graus. O ponto de fusão depende da temperatura de cristalização. Estima-se, para a borracha não-estirada, uma temperatura de fusão de equilíbrio de mais de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A cristalização leva a um enrijecimento da borracha. Este é diferente do endurecimento por armazenagem e é reversível ao aquecer a borracha. As amostras de borracha natural armazenadas em almosarifados em temperaturas ambientes com climas temperados cristalizam-se e devem ser fundidas num ambiente quente antes que possam ser misturadas e compostas. A cristalização pode ser inibida isomerizando-se alguns dos grupos *cis*- para grupos *trans*- ao se tratar a borracha com dióxido de enxofre.

A rápida cristalização sob estiramento da borracha natural, promove a exclusiva alta resistência a tração e resistência ao rasgamento na borracha pura ou nos vulcanizados não reforçados. A cristalização que ocorre durante a extrusão através de uma matriz, mesmo a temperaturas acima de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pode ás vezes, levar a problemas de processamento, WIRIAT (1982).

## 2.12 - VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

### 2.12.1 - Vulcanização com Enxofre

A vulcanização com enxofre ainda é o método de reticulação da borracha natural mais amplamente usado. Nos compostos de borracha natural, exceto na ebonite, a quantidade de enxofre usada pode ser variada de 3,5 phr até apenas 0,4 phr. Os sistemas acelerados de vulcanização com enxofre podem ser classificados em três tipos:

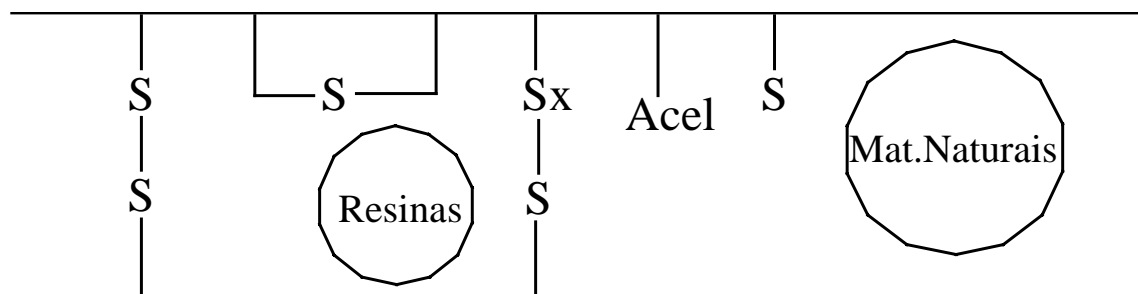
1. Sistemas convencionais contendo altas razões de enxofre/acelerante;
2. Sistemas eficientes (EV) contendo altas razões de acelerante/enxofre; e
3. Sistemas semi-EV que são intermediários entre (a) e (b)

Uma divisão arbitrária destes é dada na tabela 2.7

**Tabela 2.7 - Enxofre (S) e Acelerante (A) de Diferentes Sistemas de Vulcanização para Borracha Natural.**

	<i>phr de S</i>	<i>phr de A</i>	<i>A/S</i>
Convencional	2,0-3,5	1,2-0,4	0,1-0,6
Semi-EV	1,0-1,7	2,5-1,2	0,7-2,5
EV	0,4-0,8	5,0-2,0	2,5-1,2

A Figura 2.1 mostra as características estruturais do reticulado obtido na acelerada vulcanização com enxofre da borracha natural. A Tabela 2.8 mostra típicas estruturas de vulcanizados em instantes de cura ótimos e algumas propriedades.



**Figura 2.1 - Estrutura do reticulado da borracha natural vulcanizada com enxofre.**

**Tabela 2.8 Estruturas e propriedades dos Vulcanizados.**

	<i>Convencional</i>	<i>Semi-EV</i>	<i>EV</i>
Ligações cruzadas poli dissulfidicas, %	95	50	20
Ligações cruzadas monossulfidicas, %	5	50	80
Concentração de sulfeto cíclico	Alta	Média	Baixa
Resistência a cristalização a baixa temperatura	Alta	Média	Baixa
Resistência ao envelhecimento pelo calor	Baixa	Média	Alta
Resistência à inversão	Baixa	Média	Alta
Assentamento por compressão, 22h a 70°C, %	30	20	10

Os sistemas convencionais resultam em vulcanizados que possuem excelentes propriedades iniciais, como resistência, resiliência e resistência à fadiga e abrasão, e são satisfatórios para muitas aplicações. Contudo, suas propriedades de resistências ao envelhecimento pelo calor, fluência e relaxação da tensão são menos satisfatórias. Para uma boa resistência ao envelhecimento pelo calor e um baixo ajuste por compressão, um sistema EV é essencial; ou pode-se escolher um sistema semi-EV como um compromisso entre custo e performance. Os sistemas EV também podem ser vulcanizados em temperaturas mais altas (180-200 °C) e são menos antagônicos para os antioxidantes do que os sistemas convencionais, WEBER (1998).

Os sistemas EV e semi-EV solúveis usam 2-etilhexanoato de zinco em vez de ácido esteárico, este último levando a formação de estearato de zinco insolúvel nos vulcanizados e afetando as propriedades. Além disso, o enxofre é limitado a 0,8 phr. Os sistemas EV solúveis superam alguns dos problemas dos sistemas EV, tais como a alta fluência física e a baixa resiliência. Eles são ideais para utilização em componentes de engenharia que requerem baixo ajuste por compressão, baixa fluência, baixa relaxação da tensão e alta reprodutibilidade em módulo e resistência.

### **2.12.2 - Vulcanização com Uretano**

A vulcanização da borracha natural pode ser executada por uma nova classe de reagentes vendidos sob o nome comercial “Novor”. Eles são basicamente diuréticos,

estáveis nas temperaturas de processamento, mas que dissociam-se em suas espécies componentes de nitrosfenóis e di (isocianatos) nas temperaturas de vulcanização. Os nitrosfenóis livres reagem com as moléculas de borracha, dando grupos aminofenolicos pendentos que são, depois, cruzados pelo di (isocianato), BASSI (1978).

As cadeias de borracha natural, cruzadas com uretano, apresentam um sensível aumento da resistência a fadiga durante o envelhecimento, em comparação a maioria dos sistemas de enxofre. A vulcanização pode ser realizada a 200 °C sem perda das propriedades de módulo e tração. Contudo, estes sistemas são caros e podem, ainda, ter problemas de queima. Na pratica, eles são usados como agentes de co-vulcanização com sistemas de enxofre.

### **2.13 - PROCESSAMENTO DA BORRACHA NATURAL**

A borracha natural geralmente tem boas propriedades de processamento. Embora seja dura e robusta. Com temperaturas bem inferiores a 100 °C, ela se rompe facilmente e adquire uma plasticidade utilizável. Em geral, ela pode ser adaptada a qualquer técnica de fabricação da industria da borracha. Os tipos de borracha natural estabilizados pela viscosidade geralmente não requerem uma pré-mastigação antes da incorporação de cargas e outros ingredientes de composição. Para os tipos não-estabilizados, um curto período de mastigação antes da composição é uma pratica comum.

A eficiência de mastigação é mínima a aproximadamente 100 °C. A mastigação é melhor executada abaixo de 80 °C (misturador aberto bem refrigerado) ou acima de 120 °C (misturador interno), CONANT (1984). Os peptizadores químicos permitem que a mastigação seja executada nas temperaturas mais baixas sendo assim, úteis para aumentar o rendimento da mesma. A viscosidade inicial tende a se romper mais rapidamente. O comportamento de ruptura também depende dos valores de PRI das borrachas. Por isso nota-se, geralmente, que as borrachas do tipo látex, tais como RSS 1 e SMR L (com altos valores de PRI), rompem-se mais lentamente que os tipos de massa de caneca, tal como a SMR 20 (com valores de PRI mais baixos), e, portanto, requerem mais mastigação.

Embora a processabilidade da borracha natural não possa ser prevista através de qualquer parâmetro, a viscosidade ainda continuará a ser a medida da qualidade de processamento mais amplamente usada. Durante a mistura, um bom controle da viscosidade do composto dentro de limites bastante restritos é essencial para garantir uma operação regular durante o processamento posterior, como extrusão e moldagem por

injeção. Para a borracha natural, existe uma correlação relativamente boa entre a viscosidade do lote misturado e a viscosidade da borracha bruta, se as viscosidades não forem demasiadamente baixas ou demasiadamente.

Na extrusão de um lote totalmente misturado, a viscosidade do lote é o principal fator que controla o inchamento do extrudado e a tensão desenvolvida. O tipo de borracha tem uma influência menor. Assim sendo, a viscosidade é um guia útil para o comportamento do processamento de borrachas mastigadas a níveis de viscosidade intermediários. Entretanto, isto ocorre para os tipos estabilizados pela viscosidade. Uma borracha mastigada tem propriedades de extrusão melhores que uma borracha não-mastigada de mesma viscosidade.

Os compostos de borracha natural não-vulcanizados tem uma resistência a cru e uma adesividade de feitiço superiores, em comparação a outros elastômeros .

## **2.14 - PROPRIEDADES DOS VULCANIZADOS**

As propriedades físicas dos vulcanizados de borracha natural dependem, como outros elastômeros, de varias variáveis como: viscosidade do composto, tipo e quantidade de reforçantes, grau de dispersão da carga, grau e tipo de cruzamento, etc.

### **2.14.1 - Resistência**

A borracha natural é famosa pelas propriedades de resistência de seus vulcanizados. A resistência à tração dos vulcanizados de borracha varia de 17 a 24 Mpa, enquanto a dos vulcanizados reforçados com negro-de-fumo varia de 24 a 32 Mpa. A resistência também pode ser caracterizada como resistência ao rasgamento (isto é, a força necessária para induzir o rasgamento) ou como resistência ao crescimento do corte, nas quais a borracha natural é excelente, CONANT (1984). Esta alta resistência da borracha natural deve-se, certamente, a sua capacidade de resistir a cristalização induzida por esforço. A resistência diminui rapidamente com o aumento da temperatura, mas ainda é melhor do que em outros elastômeros.

### **2.14.2 - Abrasão e Desgaste**

A borracha natural tem uma excelente resistência à abrasão, principalmente sob condições abrasivas brandas. A resistência à abrasão, dos compostos naturais, é melhorada pela mistura com uma pequena proporção de polibutadieno. A resistência ao desgaste, das



bandas de rodagem dos pneus, depende da temperatura de sua superfície. Abaixo de aproximadamente 35 °C, a borracha natural apresenta melhor resistência ao desgaste do que o SBR (borracha sintética de estireno-butadieno), ao passo que, acima de 35 °C, o SBR é melhor, BLOW (1996).

### **2.14.3 - Resistência a Derrapagem**

A resistência à derrapagem dos compostos de bandas de rodagem de mesma dureza, depende de suas propriedades viscoelásticas. Assim, os compostos de borracha natural altamente resilientes apresentam uma resistência a derrapagem menor que a do SRB a temperaturas acima de 0 °C. A resistência da borracha natural à derrapagem em superfícies molhadas acima de 0 °C pode ser melhorada pela diluição com óleo durante a mistura, ou pelo uso de OENR. As bandas de rodagem de OENR são tão boas quanto de OESBR em estradas molhadas, e são superiores em estradas cobertas de gelo. Assim sendo, a OENR misturada com polibutadieno é adequada para bandas de rodagem de pneus de inverno.

### **2.14.4 - Propriedades Dinâmicas**

A borracha natural tem alta resiliência, com valores que ultrapassem 90% nos vulcanizados de borracha bem curados. Contudo, exceto para a DPNR, os valores são 1-2% inferiores aos dos *cis*- 1,4-poli (isopreno) sintético. Nos vulcanizados reforçados com negro-de-fumo, as diferenças são menores.

Em grandes esforços, a vida útil da borracha natural é superior da SBR; o inverso é verdadeiro para esforços menores. A boa resistência à flexão e fadiga, juntamente com a alta resiliência, tornam a borracha natural útil em aplicações onde esta envolvida uma tensão cíclica, BELL (1991).

### **2.14.5 - Assentamento por Compressão**

O assentamento por compressão, e os processos a ele relacionados, tal como fluência, são piores na borracha natural do que no poli (isopreno) sintético. Esta vantagem do ultimo deve-se ao efeito das substâncias não-gomosas, e a DPNR apresenta propriedades muito melhores. O assentamento por compressão é reduzido por uma boa cura.

### 2.14.6 - Envelhecimento

Pode-se dar, aos vulcanizados de borracha natural, uma adequada resistência ao envelhecimento pelo calor, escolhendo-se sistemas de vulcanização adequados e usando-se antioxidantes de amina ou fenólicos. Do mesmo modo, a baixa resistência ao ozônio sob condições estáticas e dinâmicas pode ser melhorada usando-se ceras e antiozonantes do tipo p-fenileno-diamina.

### 2.15 - APLICAÇÕES DO PRODUTO

Com sua ampla gama de propriedades úteis, a borracha natural pode ser usada numa grande variedade de aplicações. Apesar disto, a participação da borracha natural no mercado dos elastômeros diminuiu progressivamente. (Tabela 2.9). Isto deve-se, em parte, aos preços mais altos da borracha natural em relação ao SBR e, em parte, aos fornecimentos inadequados. O aumento na participação da borracha natural nestes últimos anos deve-se a grande mudança para pneus radiais nos Estados Unidos e em outros países. A Tabela 2.10 mostra o uso aproximado de borracha natural em produtos.

**Tabela 2.9 Consumo Mundial de Borracha Natural (Revista Borracha Atual Jul 2003)**

<i>Ano</i>	<i>NR (x1000 toneladas)</i>	<i>Participação da NR nos Elastômeros Totais (%)</i>
<i>1940</i>	<i>1130</i>	<i>100</i>
<i>1950</i>	<i>1750</i>	<i>75</i>
<i>1960</i>	<i>2100</i>	<i>52</i>
<i>1970</i>	<i>2990</i>	<i>35</i>
<i>1978</i>	<i>3730</i>	<i>29,8</i>
<i>1980</i>	<i>3760</i>	<i>31,2</i>
<i>1990</i>	<i>3970</i>	<i>32,5</i>
<i>2001</i>	<i>5740</i>	<i>38,5</i>

**Tabela 2.10 Uso de Borracha Natural em Produtos**

<i>Produto</i>	<i>Porcentagem</i>
Pneus e produtos para pneus	70 - 72
Produtos mecânicos	9 - 10
Produtos de látex	7 - 8
Calçados	4 - 5
Produtos de engenharia	3 - 4
Adesivos	1 - 2
Outros	2 - 3

### **2.15.1 - Pneus**

Quase nenhuma borracha natural é usada nas bandas de rodagem de pneus de carros de passeio nos E.U.A, na Europa Ocidental e no Japão, devido as características melhores de resistência a derrapagem molhada e desgaste, das misturas de SBR/BR (ESTIRENO BUTADIENO E POLIBUTADIENO). Uma pequena quantidade de NR (BORRACHA NATURAL) é usada em bandas de rodagem de pneus de inverno. Nos pneus com lona diagonal, para carros de passeio, a borracha natural é usada somente na carcaça, onde a resistência ao rasgamento pelo calor, a aderência e a adesividade da borracha natural são usadas favoravelmente. Nos pneus com lona radial, para carros de passeio, a borracha natural é usada na carcaça e no flanco, devido a superior resistência à fadiga e ao baixo acúmulo de calor da borracha natural.

Em veículos comerciais, a quantidade de borracha natural usada aumenta com o tamanho do pneu. Nos grandes pneus de escavadeiras, por exemplo, quase 100 % de borracha natural é usada, devido aos requisitos de baixa geração de calor e alta resistência ao corte, DEASON (1989).

A borracha natural é usada em misturas com borrachas halogenobutílicas na camada interna de pneus sem câmara de ar.

### **2.15.2 - Artigos Mecânicos (Produtos Industriais)**

Estes incluem uma grande variedade de produtos, como mangueiras, esteiras transportadoras, revestimentos de borracha, gaxetas, vedações, cilindros de borracha, fibras emborrachadas, etc. Nestes produtos, a escolha do elastômero é feita com base na melhor conciliação entre preço e performance. A borracha natural é usada em alguns produtos, somente porque tem certas propriedades que não podem ser alcançadas por qualquer outra borracha.

### **2.15.3 - Produtos de Engenharia**

Os produtos de engenharia merecem uma menção especial como sendo uma classe especial de produtos industriais. A borracha é um material de engenharia único porque, diferentemente de outros sólidos de engenharia, tem uma alta deformabilidade elástica e um valor quase teórico para a razão de Poisson (0,5). A rigidez de um componente de borracha natural em diferentes sentidos pode ser variada independentemente, pelo uso criterioso dos efeitos das formas, BARKER (1997). Em aplicações dinâmicas como molas, montagens anti-vibração, buchas, etc., a alta resistência à fadiga, a boa resistência e a durabilidade são pontos adicionais a favor da borracha natural. Entretanto, a borracha natural não é adequada se em contato com óleo. Em outras aplicações, tais como mancais de pontes, fatores como resistência as intempéries, resistência ao ozônio e flexibilidade a baixa temperatura também são importantes. A borracha natural é hoje aceita como adequada para o uso em mancais de pontes em vez de, por exemplo, neopreno.

### **2.15.4 - Produtos de Látex**

O látex de borracha natural foi largamente substituído pelo poliuretano na espuma para estofamentos e subestruturas. O látex é usado principalmente em produtos banhados, espuma, forro de carpete, linhas e adesivos.

### **2.15.5 - Calçados**

A borracha natural é extremamente adequada para a fabricação de calçados de borracha. Seu uso é limitado somente pelo custo.

## 2.16 - FORMULAÇÕES DE COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS

Quando a borracha natural é recebida na fábrica, suas propriedades de cura são geralmente testadas num reômetro, usando-se uma das receitas de ensaio padrão apresentadas na Tabela 2.11. A assim chamada receita ACS-1 tem sido a formulação mais amplamente usada e ainda continua sendo popular. Contudo, o uso de MBT (acelerante) não é típico de formulações de fábrica. O sistema baseado em TBBS (acelerante) é uma boa alternativa, porém é bem menos estabelecido como uma receita de ensaio. Nas formulações de borracha, a receita ACS-1 mostra maior sensibilidade ao discriminar entre os tipos de borracha natural que apresentam pequenas diferenças no comportamento da cura.

**Tabela 2.11 - Receitas Padrão para Estudo da Cura da Borracha Natural (em PHR)**

<i>Ingredientes</i>	<i>ACS-1</i>	<i>TBBS</i>	<i>Negro-de-Fumo</i>
Borracha	100	100	100
ZnO	6	5	5
Acido esteárico	0,5	2	2
Enxofre	3,5	2,25	2,25
MBT	0,5	-	-
TBBS	-	0,70	0,70
IRB N° 4	-	-	35

As formulações de composição usadas em produtos específicos variam ligeiramente de fábrica para fábrica. Algumas formulações típicas para uso da borracha natural numa variedade de produtos são dadas nas Tabelas 2.12 – 2.17, em anexo. Os produtos incluem pneus, esteiras transportadoras, mangueiras, peças mecânicas em geral, componentes de engenharia e calçados. Estas foram extraídas principalmente dos Boletins Técnicos da Borracha Natural (“Natural Rubber Technical Information Sheets”), publicados pela Associação de Pesquisa dos Produtores de Borracha da Malásia (“Malaysian Rubber Producers Research Association”).

## CAPÍTULO 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os principais materiais e métodos utilizados para a realização do experimento, os materiais utilizados se encontram na tabela abaixo com suas principais características.

A seguir são descritos os procedimentos experimentais adotados na preparação dos compostos contendo as borrachas naturais e outros materiais utilizados para análise.

Todas as análises realizadas foram de acordo com normas ASTM, específicas.

### 3.1 – COMPOSTO UTILIZADO NO ESTUDO

Para iniciar o estudo com os diferentes tipos de borracha, foi criado um composto similar aos utilizados em pneus. Na tabela 3.1 é mostrado a receita do composto utilizado no estudo.

**Tabela 3.1 – Formulação do composto em estudo**

<b>Material</b>	<b>PHR</b>	<b>Centesimal (%)</b>
Borracha Natural	100,00	55,021
Negro de Fumo – N220	60,00	33,012
Acelerante - DCBS	1,25	0,688
Óleo Plastificante Aromático	2,50	1,376
Óxido de Zinco	10,00	5,502
Ácido Esteárico	0,50	0,275
Vulcanizante - Enxofre	6,00	3,301
Antioxidante – DM-PPD	1,50	0,825
Total	181,75	100

### 3.1.1 – Características de cada composto na formulação da receita utilizada

**Elastômeros:** Componente básico de todos os compostos de borracha, ele pode estar na forma de borracha somente, ou de misturas principais “de óleo” de borracha, negro-de-fumo de borracha ou negro-de-fumo de óleo de borracha, borracha regenerada ou elastômeros termoplásticos, BLOW (1996). As combinações ou misturas como aquelas dadas na receita da banda de rodagem sintética são muito comuns. Os elastômeros são selecionados a fim de se obter propriedades físicas específicas no produto final.

#### **Principais análises realizadas na borracha:**

- Viscosidade
- PRI
- Cinzas
- Voláteis
- Acetona
- Nitrogênio
- Grau de sujidade

Para as análises de Cinzas, Voláteis, Nitrogênio e Grau de sujidade, utilizam-se os métodos ASTM. Neste estudo estas análises somente foram realizadas no início, para caracterização das borrachas .

**Auxiliares de Processamento:** São os materiais usados para modificar a borracha durante as etapas de mistura ou processamento, ou para auxiliar de maneira específica nas operações de extrusão, calandragem ou moldagem . São ácidos sulfônicos solúveis em óleo, ou algum sal de zinco de pentaclorotiofenol, mercaptãs, BAKER (1997). A maioria possuem grupos ativos –SH. Agindo provavelmente como agentes terminadores de reação com os radicais livres que se formam por cisão das macromoléculas de borracha durante a mastigação.

**Enxofre - Agentes de Vulcanização:** Excetuando-se os elastômeros termoplásticos, estes materiais são necessários para vulcanização já que sem as reações químicas cruzadas envolvendo estes agentes podem não ocorrer melhorias nas propriedades físicas das misturas de borracha..

**DCBS - Acelerantes:** Em combinação com os agentes de vulcanização, estes materiais reduzem o tempo de vulcanização (tempo de cura), aumentando a velocidade de vulcanização, BLOW (1996). Na maioria dos casos, as prioridades físicas dos produtos também são melhoradas.

**Óxido de Zinco e Ácido Esteárico - Ativadores dos Acelerantes:** Estes ingredientes formam complexos químicos com os acelerantes e, assim, auxiliam na obtenção do proveito máximo de um sistema acelerante, aumentando as velocidades de vulcanização e aperfeiçoamento as propriedades do produto final, LEBRAS (1997).

**Agentes Anti-envelhecimento (Antidegradantes):** Antioxidantes, antiozonantes e outros materiais usados para reduzir os processos de envelhecimento em vulcanizados. Eles funcionam retardando a deterioração dos produtos de borracha. A deterioração ocorre através de reações com materiais que catalisam as deficiências da borracha, como por exemplo: oxigênio, ozônio, luz, calor, radiação e assim por diante.

**Negro de Fumo - Agentes Reforçantes:** Estes materiais são usados para reforçar ou modificar propriedades físicas, conferir certas propriedades de processamento ou para reduzir custos. O negro de fumo é composto essencialmente por carbono elementar em forma de partículas agregadas de dimensões coloidais.

### **3.2 – CONFEÇÃO DO COMPOSTO**

A mistura foi realizada em banbury (misturador fechado) do tipo F-270. Na figura 3.3 tem o esquema da máquina banbury, utilizado no estudo. O banbury é uma máquina complexa, que possui sistema de pesagem e dosagem automático. Os misturadores abertos servem para melhorar a homogeneização do composto, trabalhando a uma temperatura mais baixa (cerca de 80°C). O sistema de resfriamento serve para descarregar o composto em forma de mantas na temperatura ambiente.



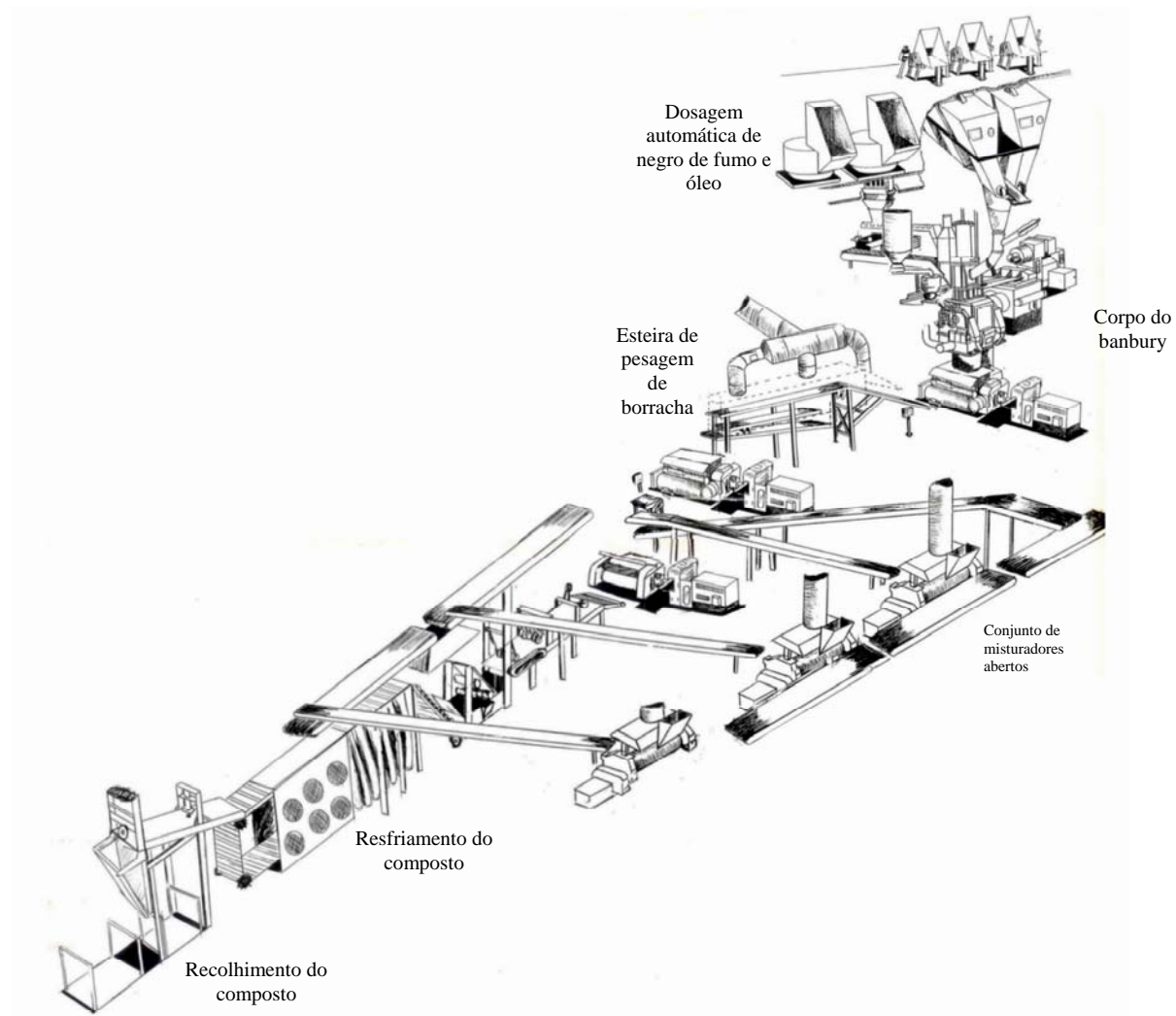


Figura 3.1 – Esquema de um Bambury

A confecção do composto foi realizada em duas fases:

Na primeira fase foram adicionados: borracha natural, negro de fumo, óleo plastificante, óxido de zinco, ácido esteárico e antioxidante, controlando-se o peso dos materiais, tempo e temperatura. Na segunda fase foram adicionados a primeira fase, acelerante e agente de vulcanização, controlando-se os pesos, tempo e temperatura.

### 3.2.1 – CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DO COMPOSTO

As tabelas 3.2 e 3.3 mostram as pesagens dos materiais utilizados no estudo. Estas pesagens foram baseadas na receita original, conforme a tabela 3.1, adequando os pesos ao tamanho do by. As tabelas 3.4 e 3.5 mostram o ciclo de confecção especificado para o composto. Tanto a pesagem especificada quanto o ciclo especificado, foram os mesmos para todas as borrachas, nos três lotes.

As tabelas 3.6 e 3.7 mostram a média do ciclo real de cada borracha para cada lote, sendo cada lote composto de 11 batches, confeccionados, acompanhados e analisados separadamente.

**Tabela 3.2 - Pesagem especificada de materiais 1ª fase**

<b>Material</b>	<b>Peso Parcial (kg)</b>	<b>Peso Acumulado (kg)</b>
<b>Borracha</b>	<b>114,610</b>	<b>114,610</b>
<b>Negro de Fumo</b>	<b>68,770</b>	<b>183,380</b>
<b>Óleo Plastificante</b>	<b>2,870</b>	<b>186,250</b>
<b>Antioxidante</b>	<b>1,720</b>	<b>187,970</b>
<b>Ácido Esteárico</b>	<b>0,570</b>	<b>188,540</b>
<b>Óxido de Zinco</b>	<b>11,460</b>	<b>200,000</b>
<b>Total</b>	<b>200,000</b>	<b>200,000</b>

**Tabela 3.4 - Ciclo de processamento especificado 1ª fase**

<b>Ciclo</b>	<b>Tempo de introdução (s)</b>	<b>Temperatura de descarga (°C)</b>	<b>Energia Final (KWH)</b>
<b>1- Entrada borrachas + ingredientes à:</b>	<b>001</b>	<b>170</b>	<b>24,0</b>
<b>2- Entrada de negro de fumo à:</b>	<b>010</b>		
<b>3- Entrada de óleo à:</b>	<b>030</b>		
<b>4- Limpeza à:</b>	<b>090</b>		
<b>5- Descarregada à:</b>	<b>120</b>		

Tabela 3.3 - Pesagem especificada de materiais 2ª fase

Material	Peso Parcial (kg)	Peso Acumulado (kg)
1ª fase	192,020	192,020
Acelerante	6,600	198,620
Vulcanizante	1,380	200,000
Total	200,000	200,000

Tabela 3.5 - Ciclo de processamento especificado da 2ª fase

Ciclo	Tempo de introdução (s)	Temperatura de descarga (°C)	Energia Final (KWH)
1- Entrada 1ª fase à:	001	105	6,0
2- Entrada de acelerante + vulcanizante à:	003		
3- Limpeza à:	090		
4- Descarregada à:	105		

Tabela 3.6 - Condições Finais de Processamento Real 1ª fase

Borracha	1º lote			2º lote			3º lote		
	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Energia (KWH)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Energia (KWH)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Energia (KWH)
GEB-1	122	170	24,0	121	171	24,0	122	169	24,0
STR	126	172	24,0	123	170	24,0	127	171	24,0
SMR-20	121	169	24,0	120	170	24,0	122	171	24,0
RSS-3	132	176	24,2	130	175	24,0	134	177	24,2

**Tabela 3.7 – Condições Finais de Processamento Real 2ª fase**

<b>Borracha</b>	<b>1º lote</b>			<b>2º lote</b>			<b>3º lote</b>		
	<b>Tempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Energia (KWH)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Energia (KWH)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Energia (KWH)</b>
<b>GEB-1</b>	<b>105</b>	<b>114</b>	<b>6.0</b>	<b>105</b>	<b>110</b>	<b>6.0</b>	<b>106</b>	<b>112</b>	<b>6.0</b>
<b>STR</b>	<b>108</b>	<b>110</b>	<b>6.0</b>	<b>107</b>	<b>108</b>	<b>6.0</b>	<b>107</b>	<b>109</b>	<b>6.0</b>
<b>SMR-20</b>	<b>104</b>	<b>110</b>	<b>6.0</b>	<b>105</b>	<b>109</b>	<b>6.0</b>	<b>105</b>	<b>106</b>	<b>6.0</b>
<b>RSS-3</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>6.2</b>	<b>111</b>	<b>121</b>	<b>6.1</b>	<b>111</b>	<b>118</b>	<b>6.0</b>

### **3.3 – ANÁLISES REALIZADAS**

As análises realizadas nos materiais foram:

- Borracha natural: Viscosidade e PRI
- Composto final: Viscosidade, Reometria, Dinamometria, Queima, Dureza e Densidade.

#### **3.3.1 – Procedimentos Analíticos**

##### **3.3.1.1 – Viscosidade da borracha natural e do composto final**

###### **- Preparação da Amostra de Borracha Natural**

As amostras foram acondicionadas de acordo com a ASTM D 1485, até que ela atinja a temperatura de  $23 \pm 2$  °C , por no mínimo 30 minutos. Foi cortado uma amostra da borracha de aproximadamente 60x150x6 mm. Do material a ser ensaiado retirou-se duas amostras ( $27 \pm 2$  g) suficiente para preencher completamente as cavidades das matrizes do viscosímetro.

###### **- Preparação da Amostra do Composto**

As amostras foram acondicionadas de acordo com a ASTM D 1485, até que ela atinja a temperatura de  $23 \pm 2$  °C , por no mínimo 30 minutos. Do material a ser ensaiado retirou-se duas amostras ( $27 \pm 2$  g) suficiente para preencher completamente as cavidades das matrizes do viscosímetro.

- **Equipamento – Viscosímetro Mooney**

O viscosímetro Mooney determina a viscosidade do elastômero puro, e/ou do composto não-vulcanizado, em função da resistência oferecida ao cisalhamento. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição.

A viscosidade está intimamente ligada ao peso molecular do elastômero e é dada pela seguinte fórmula:

$$n = PM^a \cdot K, \text{ onde}$$

n = viscosidade intrínseca

PM = massa molecular médio do elastômero

k = constante que depende exclusivamente do elastômero

a = grau de reticulação da molécula

Os valores das constantes **k** e **a** são determinadas experimentalmente. Assim, pode-se observar através da fórmula que, à medida que se aumenta o peso molecular médio, aumenta-se também a viscosidade.

O viscosímetro Mooney consiste essencialmente de um rotor plano acionado por um motor que gira a uma velocidade de 2 rpm.

**Existem dois tipos de rotores:**

- rotor grande (L) com diâmetro 38,10 mm +/- 0,03 mm: usado para polímeros e composições de menor viscosidade;
- rotor pequeno (S) com diâmetro 30,48 mm +/- 0,03 mm: usado para polímeros e composições de maior viscosidade.

A temperatura do ensaio é normalmente de 100°C, porém também se pode usar outras temperaturas.

O resultado da determinação da viscosidade Mooney é apresentado da seguinte maneira:

**50 – ML 1 + 4 (100°C)**

50 – indica a viscosidade em unidades Mooney

M - indica Mooney

L – indica o tipo de rotor usado

1 – indica o tempo de pré-aquecimento em minutos

4 – indica o tempo em minutos, contado após a partida do rotor

100°C – indica a temperatura do ensaio

### 3.3.1.2 – Índice de Retenção da Plasticidade – PRI

O teste de plasticidade indica, com razoável segurança, o processamento de uma borracha, medindo sua deformação quando sob a ação de uma força externa.

Pode ser determinada por plastômetro de placas paralelas ou plastômetro Firestone

O plastímetro de placas paralelas baseia-se na medida de resistência do elastômero puro e/ou do composto não-vulcanizado à compressão, medindo a plasticidade e a recuperação.

A plasticidade é medida através da espessura em milímetros, multiplicada por 100, de uma amostra cilíndrica com aproximadamente 13 mm de diâmetro e cerca de 8,4 mm de altura, depois de ter sido submetida a uma força de compressão de 5 Kg, a tempo e temperatura determinados. A recuperação é a diferença em milímetros, multiplicada por 100, entre a espessura da amostra ao ser retirada do plastímetro e após determinado período de repouso.

Foi utilizado o plastímetro de placas paralelas - Wallace.

P0 – símbolo da plasticidade no seu estado original

P30 – símbolo da plasticidade após envelhecimento de 30 minutos a 140 °C.

$$\text{Índice de Retenção de Plasticidade (IRP)} = \frac{P30}{P0} \times 100$$

Relação percentual entre os valores obtidos de plasticidade com a borracha envelhecida (P30) e com a borracha no seu estado original (P0).

#### - **Equipamento – Plastímetro WALLACE**

De pratos paralelos de 10 mm de diâmetro. A temperatura dos pratos fixada em  $100 \pm 1^\circ\text{C}$  e o plastímetro possui um temporizador capaz de garantir um período inicial de condicionamento de  $15 \pm 1$  s, durante o qual a amostra fica comprimida a  $1,00 \pm 0,01$  mm, e uma previsão de ensaio de  $15 \pm 1$  s, sob uma força de compressão de  $100\text{N} \pm 1\text{N}$ . O aparelho também possui um dispositivo para medir a espessura com resolução de  $0,01$  mm.

Além do plastímetro, faz parte do ensaio a preparação do corpo de prova que necessita de um vazador de corpo de prova, com diâmetro interno de  $13 \pm 1$  mm. Uma estufa com ar circulante, para uso a  $140,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e tempo de recuperação de temperatura de 6 minutos, no máximo, após a colocação do corpo de prova. Pratos ou bandeijas leves de alumínio, para envelhecimento do corpo de prova, papel de cigarro de cerca de  $25 \times 40$  mm, e espessura de  $0,030 \pm 0,005$  mm. E um medidor de espessura – micrômetro com resolução de  $0,1$  mm, diâmetro de sapata de  $6,3 \pm 0,1$  mm, para exercer uma pressão sobre o corpo de prova de  $22 \text{ Kpa} \pm 5 \text{ Kpa}$ , o que corresponde a um peso de  $70,0 \pm 15,5$  g.

#### - **Preparação da amostra**

Tomou-se cerca de 30 g da amostra homogeneizada e a fez passar três vezes entre os cilindros do moinho ajustada a temperatura de  $27 \pm 3^\circ\text{C}$ . A manta final ficou com espessura aproximada de  $3,4 \pm 0,2$  mm, uma textura uniforme, e uma manta isenta de furos ou bolhas de ar.

A partir da manta dobrada, com um vazador, cortou-se 10 corpos de prova, dividindo-se ao acaso, em 2 grupos de 5 corpos de prova cada: um grupo para ensaio da amostra original e outro para ensaio após o envelhecimento.

#### **3.3.1.3 – Scorch (queima) Mooney**

A prova consiste em determinar o início da reticulação em uma massa crua a uma determinada temperatura por meio do tempo de queima em base a medições de viscosidade mooney.

Por queima se entende o tempo T5, em minutos, necessário para aumentar de cinco unidades a viscosidade mínima expressa em unidade mooney, a uma determinada temperatura. Nas mesmas condições pode-se medir também o tempo T35, tempo necessário

para aumentar de 35 unidades a viscosidade mínima; a diferença entre T35 e T5 representa um índice da velocidade inicial de reticulação.

O equipamento e a preparação dos corpos de provas são iguais para a análise de viscosidade.

A prova é executada com o rotor pequeno. A temperatura do teste foi de 127 °C +/- 0,5 °C. O resultado é expresso em minutos.

### 3.3.1.4 – Densidade

A densidade é a relação entre a massa e o volume da amostra. O volume é determinado pela diferença entre a massa real e a massa aparente do corpo de prova. Massa aparente é obtida pela pesagem do corpo de prova da amostra imerso em água destilada 23 °C +/- 2°C.

#### - Equipamentos

- balança semi-analítica com resolução de 0,1 g
- prensa para vulcanização
- cortadeira rotativa
- balança analítica com resolução de 0,001 g
- becker

#### - Preparação do corpo de prova e operação

Foi utilizado uma amostra com cerca de 100 g da massa crua, e calculo-se a massa do corpo de prova para vulcanização, como segue:

$$m = d \times V + l$$

$$V = A \times h$$

Onde:

m = massa

d = densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>)

V = volume (cm<sup>3</sup>)

l = excesso

A = área da cavidade do estampo (cm<sup>2</sup>)

h = altura do estampo (cm)



$$A = \frac{\pi x d^2}{4}$$

d = diâmetro da cavidade do estampo (cm)

As amostras foram pesadas, a massa calculada na balança semi-analítica. Os corpos de prova foram vulcanizados e cortados na cortadeira rotativa retirando-se os discos de 44,5 mm +/- 0,2 mm de diâmetro. O corpo de amostra foi emergido num becker com álcool, preso num fio de nylon e fixado na balança analítica. Novamente o corpo de prova foi emergido em água destilada e fixado na balança, obtendo desta forma a massa aparente (map)

O cálculo da densidade foi obtido da seguinte expressão:

$$d = mr / V \text{ e } V = mr - map$$

Onde:

d = densidade (g/cm<sup>3</sup>)

V = volume (cm<sup>3</sup>)

mr = massa real da amostra (g)

map = massa aparente da amostra

Os resultados são expressos em g/cm<sup>3</sup>

### 3.3.1.5 – Dureza ISO Campana

Define-se dureza como a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. Os aparelhos mais comuns para esta determinação são os durômetros Shore A, no caso deste estudo utilizou-se um durômetro campana onde sua leitura é realizada em IRHD, todos possuem escala arbitrária de 0 a 100. No durômetro existe uma agulha de formato tronco cônico que sobressai da caixa do aparelho e é mantida na posição zero da escala, por ação de uma mola

Ao ser comprimida contra o corpo de prova, a agulha tende a entrar na caixa, comprimindo a mola, e este movimento é transmitido ao ponteiro da escala. Portanto, quanto mais dura for a amostra, maior será a leitura na escala.

A leitura é realizada diretamente no aparelho.

### 3.3.1.6 – Reometria

Este método é usado para determinar as características de processamento e de vulcanização de um composto de borracha.

Pode-se avaliar os seguintes parâmetros em uma curva reométrica:

-ML = torque mínimo

-MH = torque máximo

-t10 = tempo de pré-vulcanização ( 10% de vulcanização)

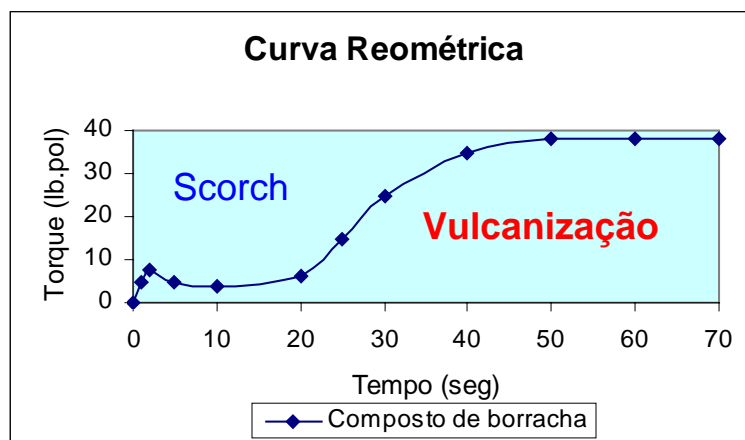
-t50 = tempo ótimo de vulcanização (50% de vulcanização)

Utilizou-se um Reômetro MDR 2000 da Monsanto, que opera numa frequência de 1,67 Hz e amplitude de oscilação de +/- 0,5 °. A temperatura utilizada foi de 195°C em 2 minutos de teste.

Através da curva reométrica, verifica-se o grau de vulcanização de um composto de borracha.

A amostra obtida de um composto cru deve ter o peso aproximadamente de 5 gramas +/- 0,5 g.

Na figura 3.2 e 3.3 abaixo, é possível verificar um exemplo de curva de vulcanização em reômetro e um exemplo de queima. O início da curva é mais lento e sobe a medida que a massa vulcaniza, até o limite máximo de vulcanização onde todo o enxofre disponível no composto foi consumido. Uma melhor visualização pode ser observada na figura 3.3, onde cada etapa do processo é apresentada.



**Figura 3.2– Curva de vulcanização**

### Fases do processo de vulcanização:

**Fase 1:** Fase de segurança do processo (ML). Os dados obtidos permite avaliar a viscosidade da massa crua, sua processabilidade. Determina a força requerida para extrudar/calandrar o material.

**Fase 2:** Vulcanização (T10 e T50). O torque aumenta em função do tempo. A velocidade com que isto ocorre (taxa de vulcanização), determina o tempo necessário na temperatura padrão do instrumento, para se atingir o estágio final de vulcanização. Este tempo é influenciado pela eficiência do sistema de vulcanização pré-determinada na receita do composto.

**Fase 3:** Estado Final de Vulcanização (MH). O estágio final de vulcanização é obtido quando se atinge o máximo valor de torque, o qual pode ser diretamente relacionado às propriedades dinamométricas (módulo, dureza, carga de ruptura e alongamento a ruptura) do material já vulcanizado.

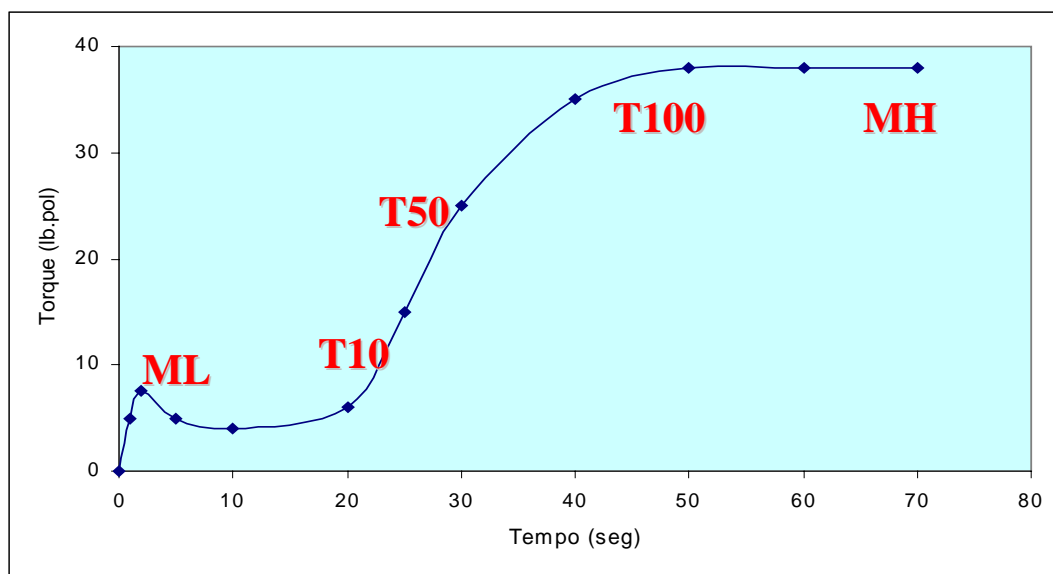


Figura 3.3 – Curva reométrica padrão

#### 3.3.1.7 – Ensaios Mecânicos

O objetivo desta análise é determinar as propriedades relativas à tensão / deformação de materiais elastoméricos. O princípio do método é tracionar o corpo de prova tipo anel em dinamômetro com velocidade de alongamento constante até a sua ruptura.

Através da tração de anéis utilizando-se um dinamômetro foi possível obter:

- Carga de Ruptura, que representa a carga, em MPa, necessária para romper o material

- Alongamento à Ruptura, que representa o alongamento que o material sofreu ao romper-se
- Módulo, que representam a carga necessária, em MPa, para conferir ao material um alongamento pré-determinado.

- **Preparação do corpo de prova e operação**

Para a vulcanização do corpo de prova deve utilizar uma prensa hidráulica com capacidade de exercer pressão de até 70 Kgf/cm<sup>2</sup> +/- 10 Kgf/cm<sup>2</sup> com platôs construídos em aço com superfícies planas e paralelas de dimensões 600 x 600 mm aproximadamente e com sistema de aquecimento com óleo com tolerância de +/- 1 °C.

O tempo de vulcanização dos corpos de provas foi de 140 °C e 60 minutos. Os corpos de provas foram preparados em forma de disco e após a vulcanização em prensa hidráulica, ficaram descansando por 12 horas antes da tração.

Os discos foram cortados em forma de anéis com uma cortadeira de lâminas rotativas. O disco obtidos apresentaram as seguintes dimensões:

- espessura = 4,0 +/- 0,2 mm
- diâmetro interno = 44,5 +/- 0,2 mm
- diâmetro externo = 52,5 +/- 0,2 mm

Os corpos de provas foram então tracionados.

- **Equipamento**

No estudo foi utilizado um Dinamômetro tipo CRE (Constant Rate of Speciment Extension) e roldanas para encaixe do anel 6,5 voltas / minuto. A velocidade de tração utilizada foi de 50 cm/minuto.

## CAPÍTULO 4

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresenta-se a seguir os resultados experimentais obtidos neste trabalho, os quais visam estudar o comportamento dos diferentes tipos de borracha em um único composto.

Foram realizados vários estudos, entre os quais será mostrado a caracterização inicial das borrachas naturais. Esta caracterização foi realizada em outro estudo (Laboratório Pirelli – Engenharia de Materiais, 2002 e 2003) e aproveitada aqui.

### 4.1 – Resultados da Avaliação realizada em vários tipos de BORRACHA NATURAL

Para início dos estudos foi necessário conhecer as características químicas das borrachas para verificar a variabilidade ao longo do ano. Para tanto, foram utilizados lotes de borracha do ano de 2002 e início de 2003

Tabela 4.1 - Caracterização das borrachas naturais realizadas em 2002

Identification		Acetonic Extract (Max. 3.5%)	Ash (Max. 0.75%)	Dirt (Max. 0.1%)	Nitrogen (Max. 0.6%)	P0 (Min. 30)	P30	PRI (Min. 50%)	Volatils (Max. 0.8%)	Mooney ML(1+4) (87 +/- 7)	
GEB-1	1	Clone PB-235	2,9	0,22	0,05	0,41	29	13	45	0,61	56,4
	2	Clone GT-1	3,3	0,23	0,04	0,38	35	28	80	0,56	63,8
	3	Clone RRIM-600	2,7	0,23	0,07	0,36	35	26	74	0,54	66,6
	4	Blending Clones	2,3	0,18	0,06	0,28	37	23	62	0,54	71,6
	5	Mn	3,2	0,25	0,05	0,20	38	27	71	0,33	94,0
	6	TTR-20	2,4	0,53	0,07	0,23	44	32	73	0,48	93,4
	7	GEB-1 NP	3,0	0,31	0,02	0,21	45	29	64	0,47	91,3
	13	SMR-20 (CI)	2,9	0,30	0,05	0,24	41	28	68	0,48	92,1
	14	SMR-20 (BY)	3,1	0,37	0,12	0,24	41	22	54	0,44	90,3
	15	SIR-20 (SED)									
RSS	16	SIR-20 (SCC)	2,1	0,70	0,08	0,34	45	32	71	0,67	92,2
	8	Clone PB-235	4,3	0,44	0,03	0,40	54	33	62	1,15	95,7
	9	Clone GT-1	4,1	0,40	0,05	0,44	54	34	63	1,05	97,5
	10	Clone RRIM-600	3,1	0,28	0,04	0,34	56	40	71	0,90	101,8
	11	FFB NP (Blending Clones)	3,4	0,26	0,01	0,32	54	38	70	0,77	100,0
	12	RSS-3 NP	2,1	0,39	0,06	0,35	50	38	78	0,61	92,1

Tabela 4.2 - Caracterização das borrachas naturais realizada em 2003

			Acetonic Extract (Max. 3,5%)	Ash (Max. 0,75%)	Dirt (Max. 0,1%)	Nitrogen (Max. 0,6%)	P0 (Min. 30)	P30	PRI (Min. 50%)	Volatils (Max. 0,8%)	Mooney ML(1+4) (87 +/- 7)
GEB-1	1	Clone PB-235	3.9	0.20	0.08	0.27	30	12	40	0.44%	69.2
	2	Clone GT-1	3.2	0.21	0.06	0.42	40	29	73	0.39%	78.9
	3	Clone RRIM-600	2.9	0.21	0.05	0.36	41	28	68	0.36%	81.4
	4	Blending Clones	2.5	0.20	0.03	0.40	41	24	59	0.47%	87.2
	5	Mn	3.1	0.26	0.01	0.24	40	27	68	0.35%	99.3
	6	TTR-20	2.2	0.52	0.10	0.47	47	34	72	0.38%	78.6
	7	GEB-1 NP	3.1	0.34	0.05	0.30	47	28	60	0.48%	88.5
RSS	8	Clone PB-235	4.4	0.45	0.07	0.58	52	33	63	1.05%	99.4
	9	Clone GT-1	4.1	0.58	0.04	0.57	53	36	68	1.06%	96.8
	10	Clone RRIM-600	3.2	0.28	0.10	0.45	57	39	68	0.88%	104.0
	11	FFB NP (Blending Clones)	3.1	0.24	0.09	0.25	55	39	71	0.78%	99.8
	12	RSS-3 NP	1.9	0.38	0.06	0.39	52	40	77	0.57%	98.4
SMR	13	SMR-20 (CI)	2.7	0.29	0.05	0.21	43	27	63	0.43%	84.3
	14	SMR-20 (BY)	2.9	0.41	0.06	0.43	40	22	55	0.45%	94.0
SIR	15	SIR-20 (SED)									
	16	SIR-20 (SCC)	1.8	0.63	0.10	0.32	46	32	70	0.67%	93.8

As borrachas em evidência neste estudo são:

**GEB-1, SMR-20 CI, TTR-20 (STR) e RSS-3**

Analisando os resultados obtidos de 2002 em relação à 2003, através das tabelas 4.1 e 4.2, as principais análises e observações importantes são:

- O extrato acetona abaixou para todas as borrachas, com exceção da GEB-1 que subiu;
- O resultado de cinzas (Ash) abaixou para as borrachas STR e RSS-3 e subiu para as borrachas GEB-1 e SMR-20
- A sujidade aumentou nas borrachas STR e GEB-1 e se manteve nas borrachas SMR-20 e RSS-3;
- O índice de nitrogênio subiu para todas as borrachas, com exceção da SMR-20;
- O P0 subiu em todas as borrachas, e o PRI abaixou também para todas;
- Os materiais voláteis subiram para as borrachas GEB-1 e SMR-20 e abaixou para a STR e RSS-3;
- A viscosidade abaixou muito para todas as borrachas com exceção da RSS-3 que subiu.

Estas alterações são aceitáveis, devido as variações climáticas e diversas modificações realizadas a cada ano na tentativa de melhorar a produtividade.

O que chama a atenção é a variabilidade da viscosidade, isto prova as diversas dificuldades de processamento observadas ao longo do ano. Os ciclos de misturas precisam ser alterados com muita frequência, para evitar os problemas de processamento dos compostos.

#### 4.2 – Plasticidade da BORRACHA NATURAL, utilizada no estudo

A tabela 4.3 mostra a média, o desvio e os valores máximos e mínimos encontrados para a plasticidade das borrachas utilizadas no estudo. A borracha com maior dispersão foi a borracha GEB-1. Os maiores valores foram encontrados na borracha RSS-3.

Tabela 4.3 – Plasticidade da Borracha Natural

**Plasticidade da Borracha Natural**

**Características Físico - Químicas**

		PERÍODO ESTUDO : Mai/03 à Out/03			
		MÉDIA	DESVIO	MÁX.	MIN.
GEB-1	PRI	60.33	7.24	73.00	45.00
STR	PRI	61.76	3.21	68.00	54.00
SMR-20	PRI	67.13	3.74	78.00	58.00
RSS-3	PRI	88.18	3.86	97.00	81.00

Na figura 4.1 são mostrados as médias dos valores encontrados nos lotes analisado, para cada borracha. A dispersão dos valores de PRI ocorre ao longo do tempo, ou seja, para cada lote de borracha analisado não é possível prever qual o resultado para PRI.

### PRI - Média

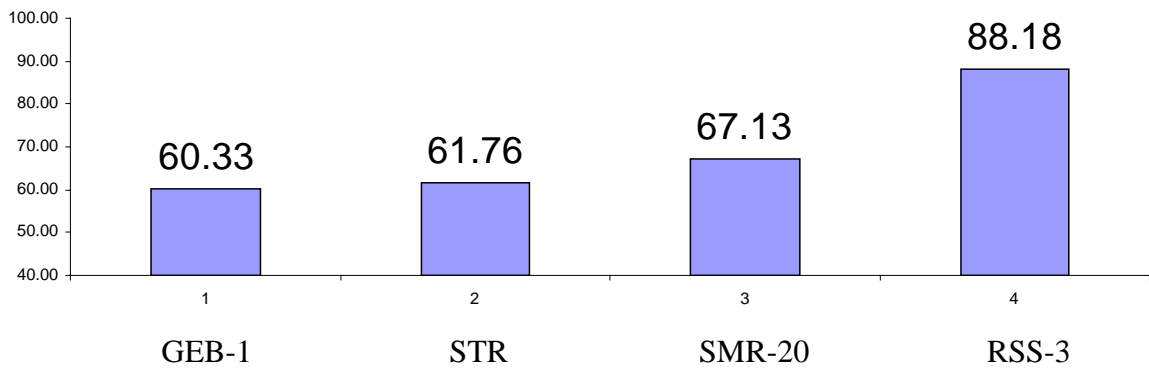


Figura 4.1 – Gráfico da média do PRI das borrachas utilizadas no estudo

### 4.3 – Viscosidade da BORRACHA NATURAL, utilizada no estudo

A viscosidade por ser um dos parâmetros mais importantes de processabilidade da borracha natural foi analisada também ao longo do estudo, conforme mostra a figura 4.2.. Cada dia de análise representa um lote de borracha, sendo um total de 14 lotes diferentes para cada tipo de borracha.

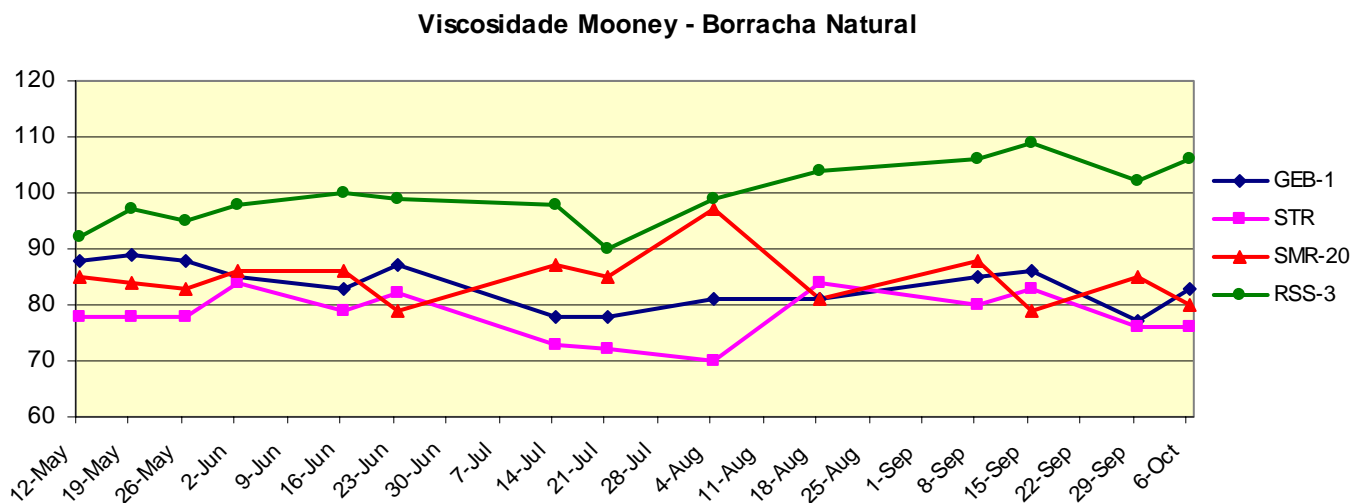


Figura 4.2 – Viscosidade da Borracha Natural utilizada no estudo.

Através dos resultados acima, verifica-se que a borracha com maior viscosidade é a borracha RSS-3 e de menor viscosidade é a STR. Teoricamente a borracha STR teria um



menor tempo de mistura e incorporação dos demais ingredientes, enquanto a RSS-3 um maior tempo, comprovado no estudo.

#### 4.4 – Avaliação do composto final

O composto utilizado no estudo foi proposto baseado em uma típica formulação de massa para confecção de pneus.

Os ingredientes utilizados na preparação da mistura foram rigorosamente selecionados e garantidos sua aprovação em laboratório de controle de qualidade de matéria-prima, baseados em especificações dos fornecedores.

O composto utilizado foi uma mistura combinada de materiais, conforme a tabela 4.4 e baseado em formulações especificadas para pneus , já apresentado na tabela 3.2.

Tabela 4.4 – Formulação do composto em estudo

<i>Material</i>	<i>PHR</i>	<i>Centesimal (%)</i>
Borracha Natural	100,00	55,021
Negro de Fumo – N220	60,00	33,012
Acelerante - DCBS	1,25	0,688
Óleo Plastificante	2,50	1,376
Óxido de Zinco	10,00	5,502
Ácido Esteárico	0,50	0,275
Vulcanizante - Enxofre	6,00	3,301
Antioxidante – DM-PPD	1,50	0,825

A confecção do composto foi feita em duas etapas para garantir a boa mistura dos ingredientes acima. Todos os ingredientes, exceto o enxofre e acelerante, foram adicionados na primeira etapa. O controle de peso, tempo e temperatura foram checados a cada lote de confecção, conforme mostrado nas tabelas 3.2 à 3.7. Foram realizados três lotes para cada borracha, sendo 2 lotes de 11 batchs (cargas) e 1 lote de 12 batchs (cargas), em diferentes datas.

O composto foi produzido em misturador fechado - bambury tipo F270 Farrel. Numa quantidade de 220 Kg cada batch (carga), conforme mostrado na figura 3.1. Após os testes o material foi reutilizado em bambury sendo diluídos em outros compostos.

Os resultados desta avaliação são apresentados abaixo. Para um melhor entendimento e análise estatística, mesmo que breve, dos resultados obtidos foram utilizados como regra para dinamométricas, viscosidade e densidade, a média e  $3\sigma$  (desvio padrão).

#### 4.4.1 - Tensão de alongamento à 100 %

A tensão de alongamento é um parâmetro que indica a força necessária para alongar o composto à 100% do seu tamanho original. Na figura 4.3, são mostrados os valores médios da Tensão de Alongamento à 100%, separados por lote de borracha.

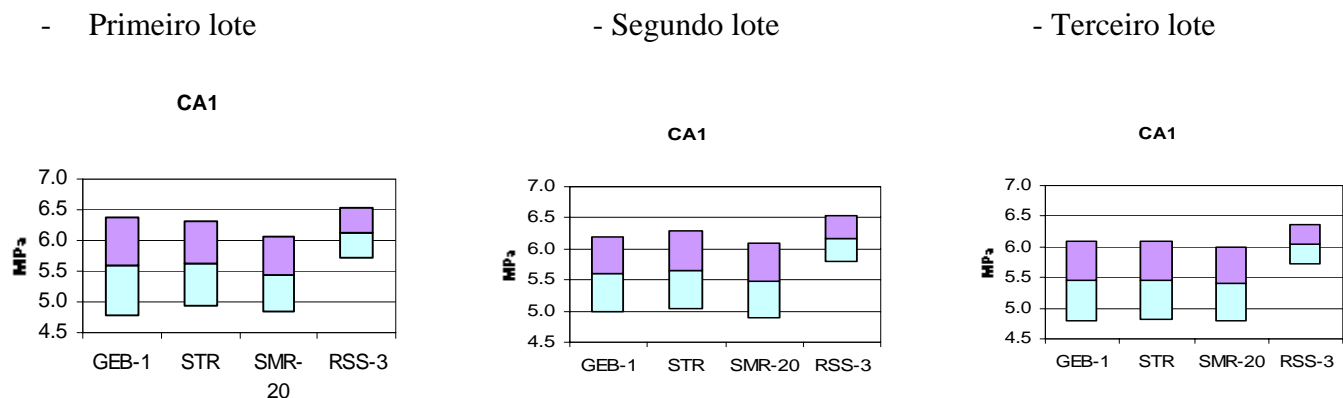


Figura 4.3 – Tensão de Alongamento à 100% dos compostos estudados

Conforme esperado, é possível observar na figura 4.3 que o composto com a borracha RSS-3, obteve uma tensão de alongamento a 100% maior que os demais, porém com desvio / variabilidade significativamente menor. O maior desvio ficou com o composto que utilizou a borracha GEB-1 (observado no primeiro lote). Os compostos com as borrachas SMR-20 e STR ficaram muito semelhantes, inclusive os desvios.

#### 4.4.2 – Tensão de Ruptura e Alongamento à Ruptura

A tensão de ruptura indica a força necessária para romper o composto e o alongamento à ruptura indica o quanto o composto se alongou até romper-se. Nas figuras 4.4 e 4.5, são mostrados os valores médios da Tensão de Ruptura e Alongamento à Ruptura dos compostos estudados.

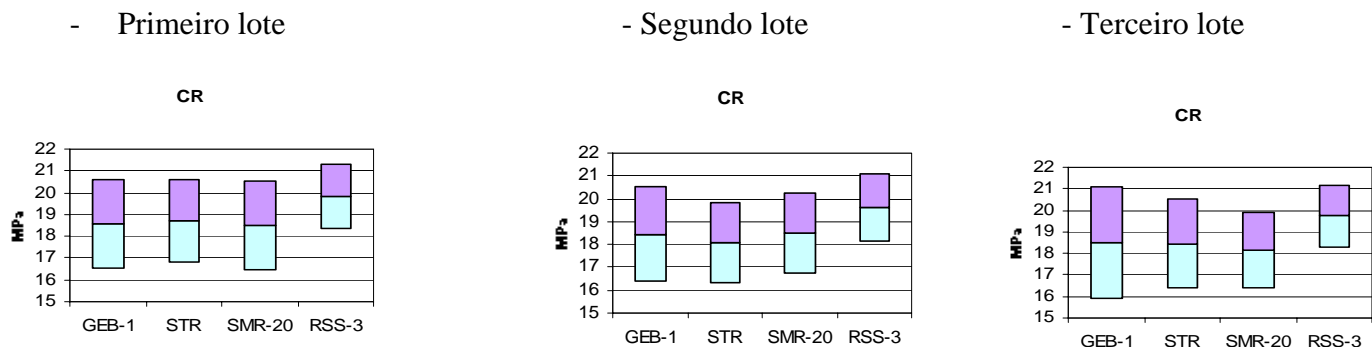


Figura 4.4 – Tensão de Ruptura dos compostos estudados

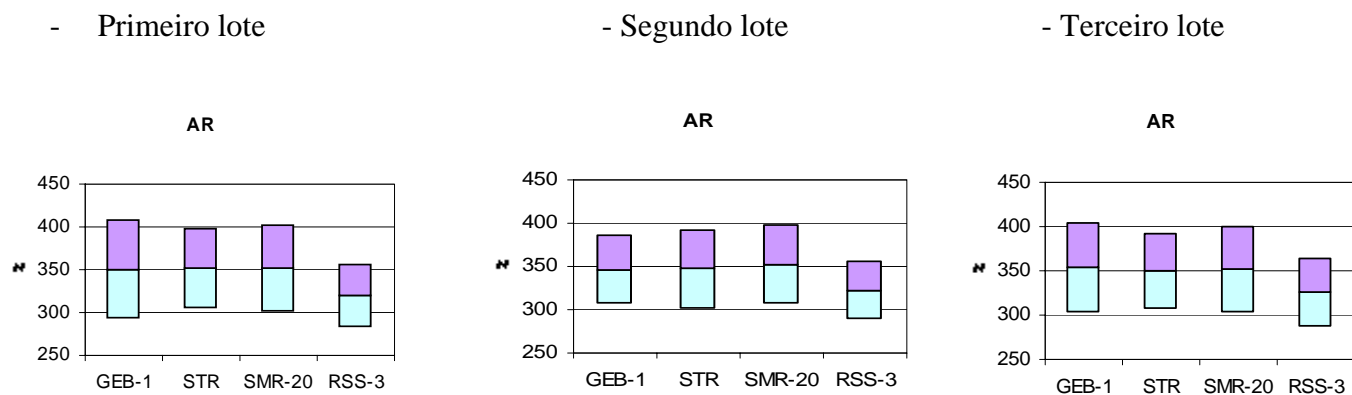


Figura 4.5 – Alongamento à Ruptura dos compostos estudados

Conforme observado nas figuras 4.4 e 4.5, o composto com borracha RSS-3 obteve Carga de Ruptura maior e Alongamento menor que os demais compostos, com desvio também menor. Quando a Carga de Ruptura aumenta o Alongamento diminui. Utilizando o mesmo ciclo de confecção, conforme tabelas 3.4 e 3.5, a borracha RSS-3 precisaria de um tempo maior de processamento para obtenção dos mesmo valores de tensão de ruptura, esta verificação não foi realizada por não fazer parte deste estudo.

#### 4.4.3 – Dureza

A dureza de um composto esta relacionada, principalmente, a incorporação dos ingredientes, ou seja a homogeneidade do composto. É possível observar estas variações na figura 4.6.

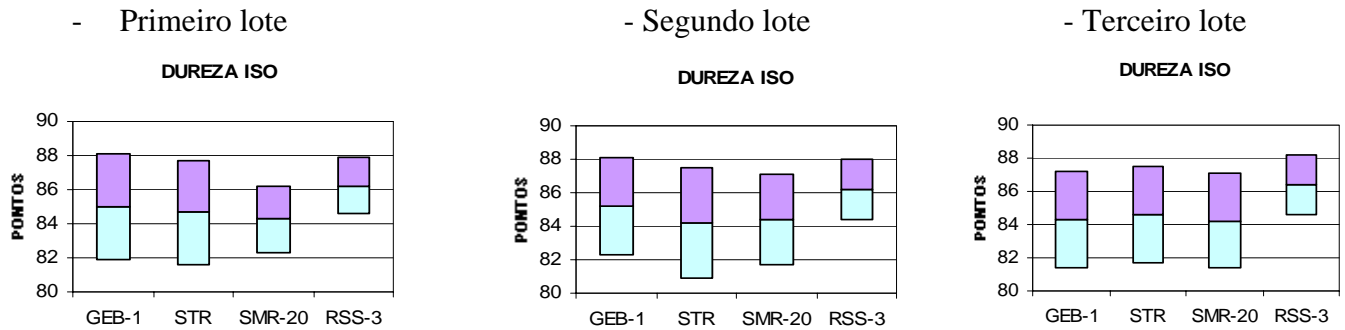


Figura 4.6 – Dureza dos compostos estudados

Seguindo o mesmo raciocínio acima, a dureza também é maior para o composto com a borracha RSS-3. Para obtenção da mesma dureza é necessário uma mistura maior (controlando tempo e temperatura) para cada composto.

#### 4.4.4 – Densidade

A densidade avalia a quantidade de materiais dosados no composto. A variação da densidade dos compostos estudados são mostrados na figura 4.7.

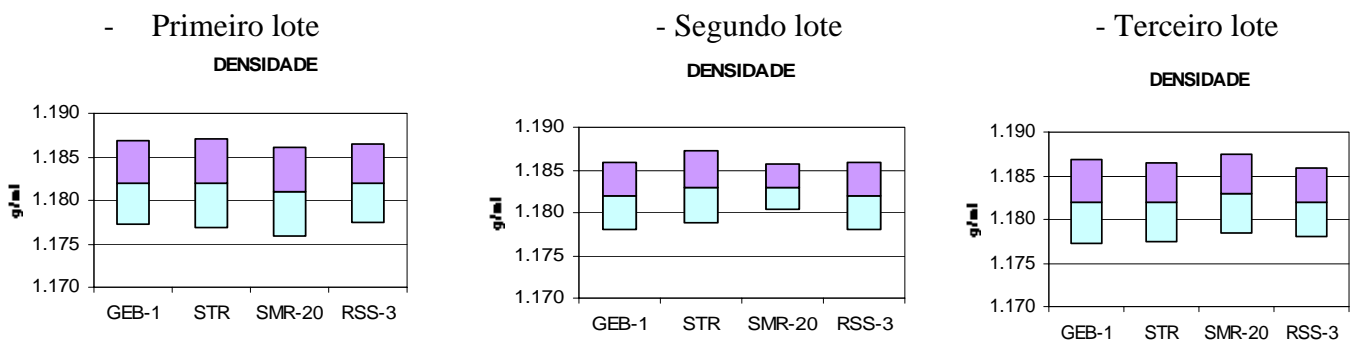


Figura 4.7 – Densidade dos compostos estudados.

A análise de densidade em todos os casos foram semelhantes, a dispersão dos resultados também foram uniformes, isto demonstra que a mistura dos compostos foram homogêneas e o ciclo de confecção do material (tempo, temperatura) foram suficientes para garantir esta boa mistura. A análise de densidade foi realizada, principalmente para verificar se a dosagem de ingredientes da receita estavam corretos.

#### 4.4.5 – Viscosidade

A viscosidade é essencial para a processabilidade na fase seguinte, como extrusora, calandra, moldagem, entre outros. Os resultados da avaliação efetuada nos lotes são mostrados na figura 4.8. Esta medida de viscosidade é do composto final.

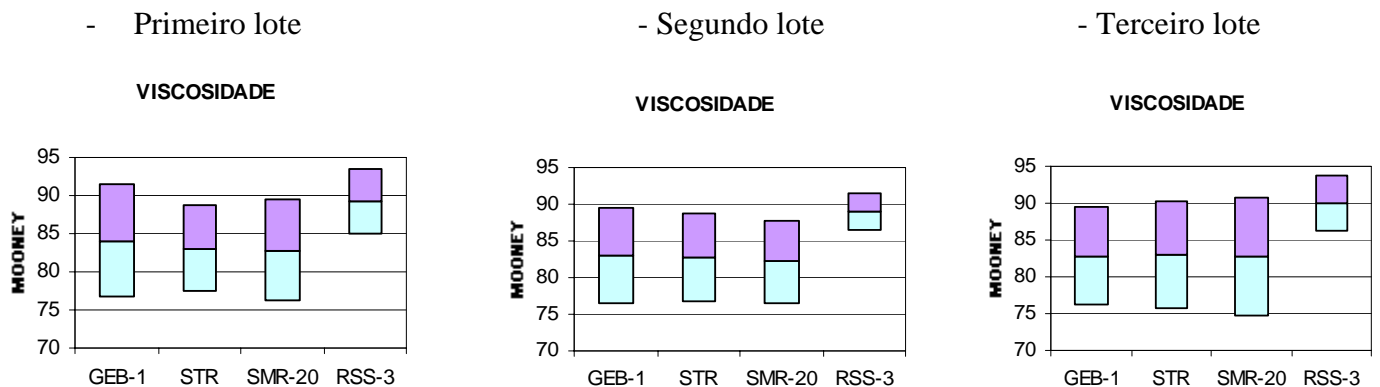


Figura 4.8 – Viscosidade dos compostos estudados.

A utilização da borracha RSS-3 conferiu maior viscosidade ao composto final, já esperado uma vez que sua viscosidade é maior que as outras três borrachas. Conclui-se que para obtenção do mesmo valor de viscosidade neste composto, seria necessário alteração do ciclo de confecção, para isto é aconselhado um novo estudo. Sabe-se, porém, que para utilização deste composto no processo seguinte algumas alterações são necessárias, como alteração de velocidade e tempo, entre outras.

#### 4.4.6 – Reometria

Na figura 4.9 são mostrados de forma resumida, os valores médios de reometria dos compostos estudados. Nesta figura as unidades de ML e MH são lb/pol e as unidades para T10 e T50 são em segundos. As tabelas encontram-se em anexo.

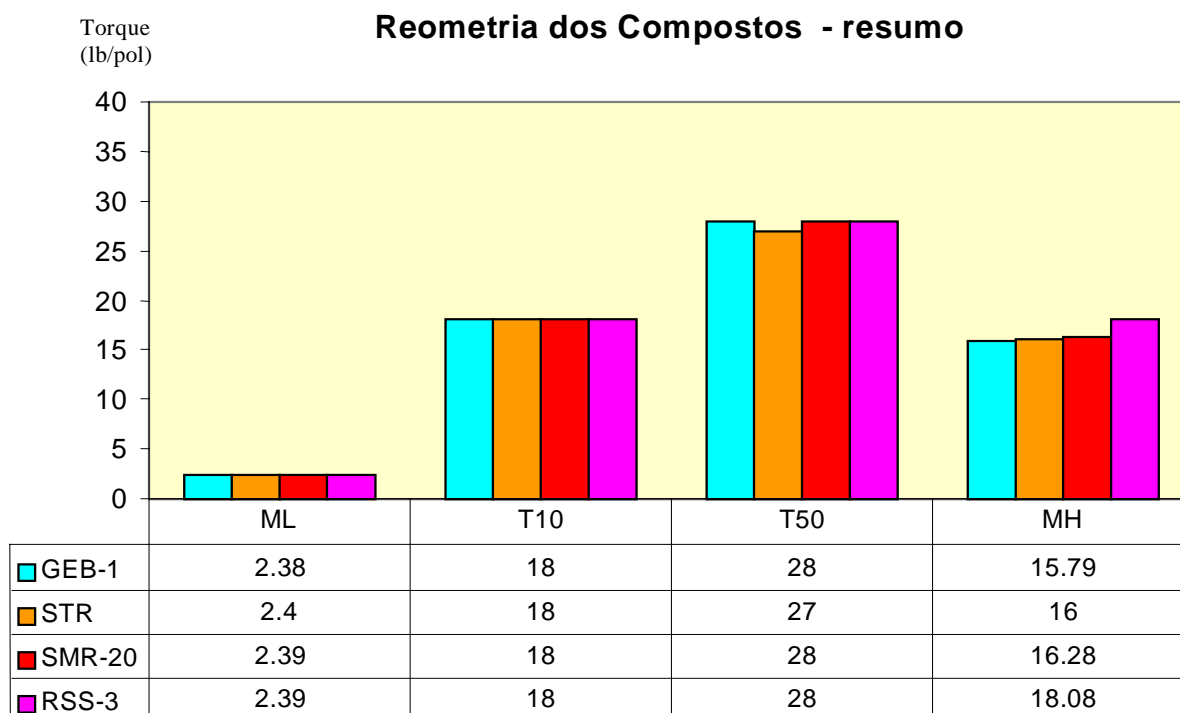


Figura 4.9 – Gráfico da média da curva reométrica dos compostos estudados

De acordo com os resultado da análise reométrica, os comentários mais importantes são:

- ML, T10, e T50 possuem resultados analíticos semelhantes.
- MH, resultados semelhantes para todos os compostos, exceto para a mistura contendo a borracha RSS-3.

A análise de MH (módulo alto), dá uma boa noção dos resultados de tração de anéis (análise dinamométrica), uma vez que também mede o módulo do composto, comprovado através dos resultados já mostrados em dinamometria. A boa mistura de um composto também pode ser observado na análise reométrica, observando a

dispersão das curvas. O tempo de vulcanização de todos os compostos em todos os lotes são semelhantes, observados nos resultados de T10 e T50.

#### 4.4.7 – Queima

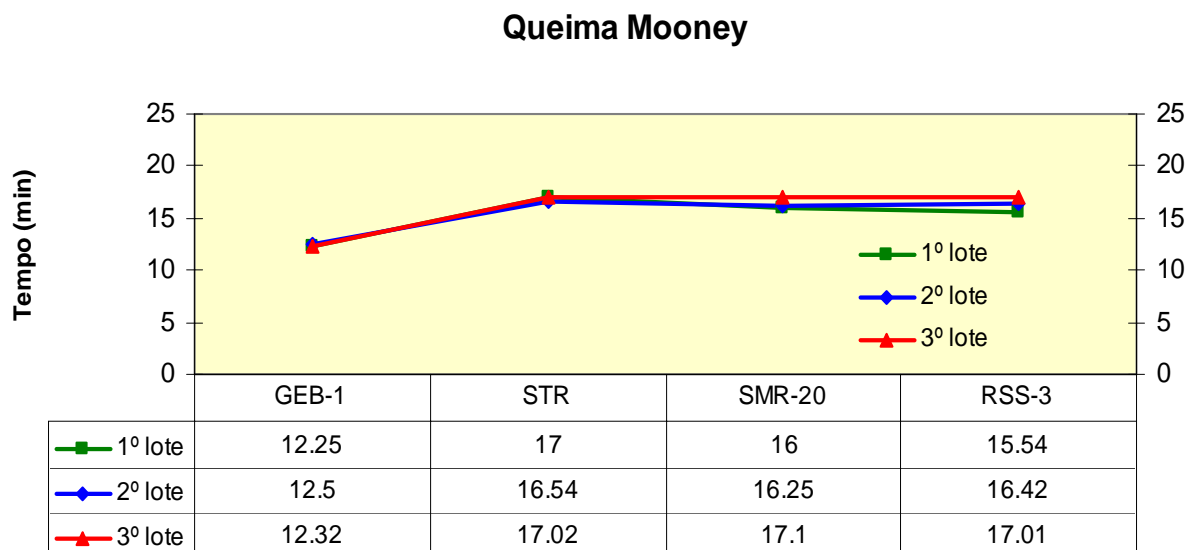


Figura 4.10 – Gráfico da queima dos compostos estudados

Na figura 4.10 Gráfico de queima, foi verificado que o composto com a borracha GEB-1 obtiveram valores menores, demonstrando que no processo de utilização deste composto a pré-vulcanização inicia-se antes que as demais. É necessário neste caso um novo estudo, já que a pré-vulcanização pode interferir diretamente no processo de utilização de um composto. Outra conclusão possível neste caso, é que nem sempre os composto com maiores viscosidades darão uma queima maior. Para processar um material com baixa queima é necessário abaixar a temperatura no processo, nem sempre possível, pois pode envolver outras características importantes como tempo e velocidade, interferindo na produtividade. Um novo estudo aqui é proposto.

## CAPÍTULO 5

# CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no estudo da utilização das borrachas naturais GEB-1, STR, SMR-20 e RSS-3, é possível concluir que:

- O processamento do látex, interfere na caracterização da borracha e conseqüentemente na sua posterior utilização;
- As borrachas obtidas através do processo de defumação, possuem melhores características de processabilidade em misturadores fechado, tipo bambury;
- As borrachas defumadas (RSS-3) mantêm melhor suas propriedades intrínsecas;
- A borracha RSS-3 quando utilizada em compostos e processada nas mesmas condições que as outras borrachas deste estudo, dão resultados de tensão (módulo) de alongamento a 100% maiores que as demais;
- As borrachas SMR-20, GEB-1 e STR, quando trabalhadas num mesmo composto dão resultados semelhantes nas características de tensão de alongamento à 100%, tensão de ruptura e alongamento à ruptura;
- A densidade de um composto está ligada diretamente as dosagens dos materiais utilizados neste composto e não do tipo de borracha utilizada;
- A borracha RSS-3 dá ao composto final uma menor variabilidade entre resultados e entre lotes de produção;
- De acordo com os resultados apresentados, nos períodos de entre-safra das borrachas, ocorridas todo ano, a substituição pode ser feita aleatoriamente com as borrachas GEB-1, SMR-20 e STR. Para a utilização da borracha RSS-3, é necessário uma modificação no ciclo de confecção para obtenção dos mesmos valores de reometria, dinamometria e viscosidade. Se estas características não forem importantes na obtenção do composto final, esta borracha também poderá ser utilizada;
- Os valores de viscosidade da borracha não interferem significativamente nos resultados de queima dos compostos estudados;



## CAPÍTULO 6

# SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Através do estudo realizado em estas quatro borrachas, é sugerido alguns estudos futuros:

- Verificar alteração do ciclo de confecção para obtenção das mesmas propriedades em um composto final, principalmente viscosidade;
- Utilizar em processo os compostos confeccionados para verificação das propriedades na utilização;
- Estudar as causas da variabilidade de queima das borrachas utilizadas neste trabalho;
- Verificar o ganho ou redução da produtividade na alteração dos ciclos de confecção e correlacionando-os com as borrachas deste estudo;
- Verificar alteração de custo com a utilização de borrachas diferentes, para os períodos de entre-safra;
- Estudar a influência da dureza no composto final;
- Verificar a uniformidade dos composto em outros tipos de misturadores, como misturador aberto;
- Estudar os motivos da alta variabilidade das borrachas e de suas propriedades GEB-1, SMR-20 e STR;
- Efeito na borracha dos raios UV, IR e ozônio;
- Estudar o ângulo de contato sobre os diversos tipos de borracha;
- Análise da variância – tratamento estatístico para os dados apresentados;
- Avaliar viscosidade x queima em consequência dos parâmetros de processo;

## CAPÍTULO 7

# BIBLIOGRAFIA

“1998 Book of ASTM Standards”(Livro de Normas ASMT de 1997), Parte 9.1: “Rubber, Carbon Black, Gaskets” (*Borracha, Negro-de-Fumo, Gaxetas*), American Society for Testing and Materials, 1998

*Ali Amash, Martin Bogun and Robert-H. Schuster, Udo Görl and Martin Schmitt*, New Concepts for the Continuous Mixing of Powder Rubber, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V., Eupener Straße 33, 30519 Hannover, Germany, Pulver Kautschuk Union GmbH (PKU), 45772 Marl, Germany, International Rubber Conference, IRC 2001 - 12 - 14 June 2001 - ICC, Birmingham, UK

ALLIGER, G. e SJOTHUN, I.J. “Vulcanization of Elastomers”(Vulcanização e Elastômeros), Reinhold, New York, 1994.

BARKER, R. I., HANNA, G. L. and ROGERS, E. R., Documento N° 70, apresentado num congresso da Rubber Division, ACS, San Francisco, 4-8 de Outubro, 1996; Documento N° 30, apresentado na International Rubber Conference, Institution of the Rubber Industry, Brighton, UK, Maio de 1997.

BASSI, A.C., “Dinamic Modulus of Rubber by Impact and Robound Measurements”, *Polymer Eng. and Sci.* 18, 750 (1999).

BEATTY, J.R. and STUDEBAKER, M.L., “Physical Properties Required of a Rubber Compound”, *Elastomerics*, p. 33, Agosto 1997.

BELL, C.L.M., STINSON, D. and THOMAS, A.G., “Measurement of Tensile Strength of Natural Rubber Vulcanizates at Elevated Temperatures”, *Rubber Chem. Technol.* 55, 66 (1991).

BENETT, F.N.B. "Wallace Optical Extensimeter", H.W. Wallace & Co., Croydon, Surrey, UK, 1978

BERGSTROM, E.W., "Environmental Aging of Elastomers", *Elastomerics* 109, 21 (Março, 1997).

BERRY, J. P., SAMBROOK, R. W. and BEESLEY, J. *Plast. Rubber Process* 2, 97 (1977); J. P. Berry e R. W. Sambrook, Documento N° 28, apresentado na International Rubber Conference, Institution of the Rubber Industry, Brighton, UK, Maio de 1987.

BLOW, C.M. "Rubber Technology and Manufacture" 2ª Ed., Butterworth Scientific, London, 1996.

BROW, R.P. and READ, B.E., eds., *Measurement Technique for Polymeric Solids*, Elsevier, New York (1994).

BRYDSON, J.A, "Rubber Materials and their Compounds", Elsevier Appl. Sci., N. Y., 1988.

BUIST, J.M., "Physical Testing of Rubber", em *The Applied Science of Rubber*, W.J.S. Nauton, ed., Edward Arnold Ltd., Londres, 1961.

BUSKIRK, P.R. and TURETZKY, S.B. Gunberg, *Rubber Chem. Technol.* 48, 577 (1985).

CLAMROTH, R. and RUETA, L., "Stress Relaxation Measurement as a High Speed Method for Predicting the Long Term Behavior of Vulcanized Rubber", *Rubber Chem. Technol.* 56, 31 (1983).

CLAXTON, W.E., HOLDEN, H.C. and LISKA, J.W., "A Blend Optimizer for the Rubber Industry", *Rubber World* 159 (3), 47 (1988).

COLLINS, E.A, BARES, J. e BILLMEYER, F.W., "Experiments in Polymer Science", J. Wiley & Sons, N.Y., 1973

Collaborative Testing Services, Inc. 8343-A, Greensboro Drive, McLean, VA 22102, 1978

CONANT, F.S., "The Effect of State of Cure on Vulcanizate Properties", em "Vulcanization of Elastomers", G. Alliger e I.J. Sjothun, eds.m, Reinhold, New York, 1984.

CONANT, F.S., "A Study of Stiffness Testing of Elastomers at Low Temperatures", ASTM Bulletin, Julho 2002, pp. 67-73 (TR 145).

DAL, J., "Results of Investigation on Vulcanized Rubber Aging by the Effect of Atmospheric Ozone and Service Life Determination", *Proc. Int. Rubber Conf.*, 1979, pp. 980-989.

DANIELS, F., HARRIMAN, J.E. Harriman, "Experimental Physical Chemistry, McGraw Hill Book Company, N.Y., 7<sup>a</sup> ed., 1970.

DEASON, W. R. and WISE, R. W., Documento N° 19, apresentado num congresso da Rubber Division, ACS, Los Angeles, Maio, 1969. Resumo em *Rubber Chem, Technol.* 42, 1481 (1989).

DECKER, G.E., WISE, R.W. and GUERRY, D., "Oscillating Disc Rheometer", *Rubber World* 147 (3), 68 (1982); *Rubber Chem. Technol.* 36, 451 (1983).

DEBRICK, A.R. and PATERSON, D.A., "Accelerated Aging Tests on Elastomeric Sheeting: An Inter-Location Correlation", *J. Elastomers Plast.* 7, 3, 315-28 (1975).

DERRINGER, G.C., "Predicting Rubber Properties With Accuracy", Documento N° 8, ACS Div. Of Rubber Chemistry, Los ANGELES, 30 DE Abril, 1999.

DILLON, J.H. Dillon, PRETTYMAN, I.B. and HALL, G.L., "Hysteric and Elastic Properties of Rubberlike Materials Under Dynamic Shear Stresses", *J. Appl. Phys.* 15,309 (1984).

EDWARDS, A.C. and FARRAND, G.N.S., "Elasticity and Dynamic Properties of Rubber", em *The Applied Science of Rubber*, W.J.S Nauton, ed., Edward Arnold Ltd., Londres, 1981.

FLORY, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Cornell, 1953.

FREAKLEY, P.K and PAYNE, A.R., *Theory and Practique o engineering ith Rubber*, Applied Science Publishers, Londres, 1989.

GEHMAN, S.D., "Dinamic Properties of Elastomers", *Rubber Chem. Technol.* 30, 1202 (1977).

HANDS, D. and HORSFALL, F., *Kautschuk und Gummi* 33, 440 (1980); Documento N° 11, apresentado num congresso da Rubber Division, ACS, Houston, Outubro 1983; HANDS, D. and NORMAN, R. H., "A New Cure Meter", apresentado na PRI Rubber Conference 84, Birmingham, UK, Março 1984.

HOFMAN, W. "Vulcanization and Vulcanization Agents" Palmerton, New York, 2002.

HEPPURN, C. and REYNOLDS, R.J., *Elastomers: Criteria for Engineering Design*, Applied Science Publishers, Londres, 1994.

HIGUSHI, T., LEEPER, H.M. and DAVIS, D.S., "Determination of Tensile Strenght of Natural Rubber and GR-S. Effect of Specimen Size", *Anal. Chem.* 20, 1029 (1968); *Rubber Chem. Technol.* 22, 1125 (1989).

JUVE, A.E., KARPER, P.W., SCHROYER, L.O. and VEITH, A.G., "The Viscurometer - An Instrument to Assess Processing Characteristics", *Rubber World* 149 (3), 43 (1993)

JUVE, A.E., "On Testing of Rubber" (Goodyer medal Awards Lecture), *Rubber Chem. Technol.* 37, XXIV ( Abril-Junho, 1998).

KAINRADL, P., "Critical Reflactions on Physical and Technological Test Methods in the Rubber Industry", *Rubber Chem. Technol.* 52. 232 (1989).

LEBRAS, J. "Rubber: Fundamentals of its Science and Technology" (*Borracha: Fundamentos de sua Ciência e Tecnologia*), Chemical Publishing Co., New York, 1997.

"Lectures from a Course in Basic Rubber Technology", dadas pelo Philadelphia Rubber Group, junto à Universidade Villanove, 2001, Palestra IV.

MARK, H.F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", J. Wiley & Sons, N.Y. Vol 5, 1986.

MYTERS, F.S. and WENRICK, J.D. , "A Comparison of Tensile Stress-Strain Data from Dumbbell, Ring, and Oval Specimens", *Rubber chem. Technol.* 47,1213 (1998).

NEWEL, W., PORTER, J. P. and JACOBS, H. L. Documento N° 32, apresentado num congresso da Rubber Division, ACS, Cheveland, OH, 6-9 de Maio , 1985. Resumo em *Rubber Chem. Technol.* 48, 1099 (1986).

NIELSON, L.E., *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, 1982,

O'CONNOR, G. E. and PUTMAN J. *Rubber Chem. Technol.* 51, 799 (1978).

PAWLOWSKI, H. A and PERRY, A L., "A New Automatic Curemeter", apresentado na PRI Rubber Conference 84, Birmingham, Uk, Março, 1999.

RABEK, J.F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry" J. Wiley & Sons, N.Y., 1980.

Revista Borracha Atual, edições: Junho de 2003, fevereiro 2004, Abril 2004

RODGER, E. R., "Determination of Cure Cycles from Laboratory Tests", apresentado num congresso do Akron Rubber Group em Janeiro, 1987.

ROYO, J., "Effect of Air Change Rate on Rubber Accelerated Ageing Tests in Hot Air", Pts. 1 e 2, *J. Polymer Testing* 3, 2 (1992).

"Rubber: Sampling and Testing", Federal Test Method Standard No. 601. General Services Administration, Business Service Center, Region 3. Seventh and D Streets, S.W., Washington, DC 20024, 1988

SPERLING, L.H., "Introduction to Physical Polymer Science", J.Wiley & Sons, N.Y., 1986.

STIEHLER, R.D., DECKER, G.E. and BULLMAN, G.W., "Determination of Hardness and Modulus of Rubber with Spherical Indentors", *Rubber Chem. Technol.* 52, 255 (1979).

STERN, H.J. "Rubber: Natural and Synthetic", 2<sup>a</sup> Ed., MacLaren and Sons, London, 1987.

"Test Methods", em *the Vanderbilt Handbook*, George G. Whipple, ed., R.T. Vanderbilt Co., New York, 1968

TOSAKI, C., ITO, K. and NINOMIYA, K., Documento N° 38, apresentado num congresso da Rubber Division, ACS, Denver, Outubro, 1984.

WINDSPEAR, G.G. “The Vanderbilt Rubber Handbook”(Manual da Borracha da Vanderbilt), Co., 1988.

WOOD, L.A., “Tables of Physical Constants o Rubber”, *Polymer Handbook*, J. Brandrup and E.H. Immergut, eds., Interscience (John Wiley & Sons), New York, 1985;

WIRIAT, A.Z., “How to Determine the Tensile Strength of Vulcanizates After Immersion in Liquids”, *Rubber Age*, p. 65, Fevereiro, 1982.

WEBER, J.R. and ESPINOL, H. R., “Cure State Analysis”, *Rubber Age* 100 (3), 55 (1998).

YOSHIDA, Y., apresentado no 13º Congresso Anual do IISRP, Kyoto, 1991. M. Umeno, *Nippon Gomu Kyokaiishi* (Japão) 46, 369 (1993).



## ANEXO 1 - Tabelas de Reometria das análises efetuadas

Tabela 4.5 – Reometria do composto com a borracha GEB-1

GEB-1	Test	ML	T10	T50	MH
		lb	s	s	lb
96568	09/11/2003	2.38	00:18	00:28	15.58
96568	09/11/2003	2.41	00:18	00:28	15.82
96568	09/11/2003	2.43	00:18	00:28	15.54
96568	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.53
96568	09/11/2003	2.43	00:18	00:28	15.89
96572	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.88
96572	09/11/2003	3.19	00:18	00:27	16.04
96572	09/11/2003	2.29	00:19	00:29	16.1
96572	09/11/2003	2.08	00:18	00:28	15.21
96572	09/11/2003	2.37	00:19	00:28	16.14
96576	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.01
96576	09/11/2003	2.33	00:18	00:28	15.78
96576	09/11/2003	2.28	00:18	00:28	15.9
96576	09/11/2003	2.27	00:19	00:28	15.83
96576	09/11/2003	2.25	00:19	00:28	15.85
96580	09/11/2003	2.73	00:17	00:27	16.67
96580	09/11/2003	2.2	00:19	00:28	15.83
96580	09/11/2003	2.25	00:18	00:28	15.71
96580	09/11/2003	2.26	00:19	00:29	15.77
96580	09/11/2003	2.21	00:18	00:28	15.71
96309	09/11/2003	2.4	00:19	00:28	15.78
96309	09/11/2003	2.37	00:18	00:28	15.58
96309	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.7
96309	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.56
96309	09/11/2003	2.39	00:19	00:28	15.81
96317	09/11/2003	2.26	00:18	00:28	15.81
96317	09/11/2003	2.34	00:18	00:28	15.8
96317	09/11/2003	2.23	00:19	00:29	15.87
96317	09/11/2003	2.31	00:18	00:28	16.14
96317	09/11/2003	2.34	00:19	00:28	16.17
96359	09/11/2003	2.45	00:18	00:28	15.71
96359	09/11/2003	2.51	00:18	00:28	15.98
96359	09/11/2003	2.53	00:18	00:28	16.2
96359	09/11/2003	2.54	00:18	00:28	16.22
96359	09/11/2003	2.51	00:18	00:27	16.15

GEB-1		ML	T10	T50	MH
		lb	s	s	lb
Number of measurements		34	34	34	34
Minimum		2.08	00:17	00:27	15.01
Maximum		3.19	00:19	00:29	16.67
<b>Mean value</b>		<b>2.38</b>	<b>00:18</b>	<b>00:28</b>	<b>15.79</b>
<b>Standard desviation</b>		<b>0.231</b>	<b>00:00</b>	<b>00:00</b>	<b>0.342</b>
Cp		0.54	2.121	2.031	1.675
CpK		0.357	1.06	1.381	0.301

Tabela 4.6 – Reometria do composto com a borracha SMR-20

SMR-20	Test	ML	T10	T50	MH
		lb	s	s	lb
96520	09/11/2003	2.35	00:18	00:28	16.25
96520	09/11/2003	2.33	00:18	00:28	15.97
96520	09/11/2003	2.32	00:18	00:28	16.07
96520	09/11/2003	2.47	00:19	00:28	16.41
96520	09/11/2003	2.4	00:19	00:28	16.29
96528	09/11/2003	2.35	00:19	00:28	16.28
96528	09/11/2003	2.36	00:18	00:28	16.13
96528	09/11/2003	2.45	00:18	00:28	15.34
96528	09/11/2003	2.28	00:18	00:28	15.7
96528	09/11/2003	2.39	00:19	00:29	16.07
96532	09/11/2003	2.36	00:18	00:28	15.79
96532	09/11/2003	2.44	00:19	00:28	16.07
96532	09/11/2003	2.47	00:19	00:28	16.27
96532	09/11/2003	2.68	00:17	00:26	17.07
96532	09/11/2003	2.35	00:18	00:28	15.35
96536	09/11/2003	2.44	00:19	00:29	16.48
96536	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	16.21
96536	09/11/2003	2.42	00:19	00:28	16.29
96536	09/11/2003	2.47	00:18	00:28	16.49
96536	09/11/2003	2.42	00:18	00:28	16.14
96540	09/11/2003	2.35	00:18	00:28	16.27
96540	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	16.33
96540	09/11/2003	2.47	00:19	00:29	16.46
96540	09/11/2003	2.39	00:19	00:28	16.4
96540	09/11/2003	2.45	00:18	00:28	16.39
96544	09/11/2003	2.25	00:18	00:29	16.5
96544	09/11/2003	2.33	00:19	00:29	16.73
96544	09/11/2003	2.31	00:19	00:29	16.67
96544	09/11/2003	2.4	00:19	00:29	16.86
96544	09/11/2003	2.47	00:18	00:28	15.46
96548	09/11/2003	2.25	00:18	00:28	16.5
96548	09/11/2003	2.39	00:19	00:29	16.71
96548	09/11/2003	2.39	00:18	00:28	16.62
96548	09/11/2003	2.37	00:19	00:29	16.66
96548	09/11/2003	2.36	00:18	00:28	16.47

SMR-20	ML	T10	T50	MH
	lb	s	s	lb
Number of measurements	34	34	34	34
Minimum	2.25	00:17	00:26	15.34
Maximum	2.68	00:19	00:29	17.07
<b>Mean value</b>	<b>2.39</b>	<b>00:18</b>	<b>00:28</b>	<b>16.28</b>
<b>Standard desviation</b>	<b>0.079</b>	<b>00:00</b>	<b>00:00</b>	<b>0.396</b>
Cp	1.592	1.807	2.198	1.448
CpK	1.113	0.841	1.269	0.671

Tabela 4.7 – Reometria do composto com a borracha STR

STR	Test	ML	T10	T50	MH
		lb	s	s	lb
96309	09/11/2003	2.4	00:19	00:28	15.78
96309	09/11/2003	2.37	00:18	00:28	15.58
96309	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.7
96309	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	15.56
96309	09/11/2003	2.39	00:19	00:28	15.81
96317	09/11/2003	2.26	00:18	00:28	15.81
96317	09/11/2003	2.34	00:18	00:28	15.8
96317	09/11/2003	2.23	00:19	00:29	15.87
96317	09/11/2003	2.31	00:18	00:28	16.14
96317	09/11/2003	2.34	00:19	00:28	16.17
96347	09/11/2003	2.35	00:17	00:27	16.12
96347	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	16.31
96347	09/11/2003	2.33	00:18	00:27	16.04
96347	09/11/2003	2.37	00:18	00:27	16.1
96347	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	16.17
96351	09/11/2003	2.35	00:18	00:27	16.14
96351	09/11/2003	2.34	00:18	00:27	16.01
96351	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	16.22
96351	09/11/2003	2.35	00:18	00:27	16.16
96351	09/11/2003	2.39	00:17	00:27	16.17
96355	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	16.06
96355	09/11/2003	2.47	00:17	00:27	15.98
96355	09/11/2003	2.34	00:18	00:27	16.04
96355	09/11/2003	2.43	00:18	00:28	16.23
96355	09/11/2003	2.52	00:18	00:27	16.24
96359	09/11/2003	2.45	00:18	00:28	15.71
96359	09/11/2003	2.51	00:18	00:28	15.98
96359	09/11/2003	2.53	00:18	00:28	16.2
96359	09/11/2003	2.54	00:18	00:28	16.22
96359	09/11/2003	2.51	00:18	00:27	16.15
96371	09/11/2003	2.43	00:19	00:28	15.79
96371	09/11/2003	2.41	00:18	00:28	16.02
96371	09/11/2003	2.49	00:18	00:28	16.13
96371	09/11/2003	2.41	00:18	00:28	15.84
96371	09/11/2003	2.46	00:18	00:28	15.69

STR	ML	T10	T50	MH
	lb	s	s	lb
Number of measurements	34	34	34	34
Minimum	2.23	00:17	00:27	15.58
Maximum	2.54	00:19	00:29	16.31
<b>Mean value</b>	<b>2.4</b>	<b>00:18</b>	<b>00:27</b>	<b>16</b>
<b>Standard desviation</b>	<b>0.073</b>	<b>00:00</b>	<b>00:00</b>	<b>0.207</b>
Cp	1.71	2.423	2.359	2.772
CpK	1.234	1.345	1.968	0.835

Tabela 4.8 – Reometria do composto com a borracha RSS-3

RSS3	Test	ML	T10	T50	MH
		lb	s	s	lb
95502	09/11/2003	2.4	00:17	00:28	17.68
95502	09/11/2003	2.42	00:18	00:28	17.69
95502	09/11/2003	2.46	00:18	00:28	17.78
95502	09/11/2003	2.47	00:18	00:28	17.58
95502	09/11/2003	2.49	00:18	00:28	17.79
95506	09/11/2003	2.41	00:17	00:28	17.79
95506	09/11/2003	2.46	00:18	00:28	17.72
95506	09/11/2003	2.39	00:17	00:27	17.55
95506	09/11/2003	2.4	00:17	00:28	17.82
95506	09/11/2003	2.41	00:17	00:28	17.39
95596	09/11/2003	2.47	00:17	00:27	17.19
95596	09/11/2003	2.55	00:17	00:28	17.59
95596	09/11/2003	2.48	00:17	00:27	17.29
95596	09/11/2003	2.24	00:17	00:26	16.1
95596	09/11/2003	2.45	00:17	00:28	17.4
96103	09/11/2003	2.29	00:17	00:28	18.11
96103	09/11/2003	2.4	00:17	00:27	17.59
96103	09/11/2003	2.33	00:18	00:29	18.32
96103	09/11/2003	2.36	00:18	00:29	18.73
96103	09/11/2003	2.4	00:18	00:28	18.03
96111	09/11/2003	2.44	00:18	00:28	17.78
96111	09/11/2003	2.47	00:18	00:28	17.68
96111	09/11/2003	2.44	00:18	00:28	17.8
96111	09/11/2003	2.42	00:17	00:28	17.72
96111	09/11/2003	2.45	00:18	00:28	17.63
96168	09/11/2003	2.41	00:18	00:28	18.15
96168	09/11/2003	2.48	00:18	00:29	18.86
96168	09/11/2003	2.49	00:17	00:29	19
96168	09/11/2003	2.47	00:17	00:29	18.93
96172	09/11/2003	2.52	00:18	00:29	19.42
96172	09/11/2003	2.47	00:17	00:28	18.12
96172	09/11/2003	2.42	00:17	00:29	18.56
96172	09/11/2003	2.45	00:18	00:29	19.47
96172	09/11/2003	2.46	00:17	00:29	19.69

RSS3		ML	T10	T50	MH
		lb	s	s	lb
Number of measurements		33	33	33	33
Minimum		2.06	00:17	00:26	16.1
Maximum		2.55	00:18	00:29	18.69
<b>Mean value</b>		<b>2.39</b>	<b>00:18</b>	<b>00:28</b>	<b>18.08</b>
<b>Standard desviation</b>		0.11	00:00	00:01	0.703
Cp		1.139	2.17	1.36	0.815
CpK		0.803	1.62	0.866	0.399