

ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CIRO JOSÉ ALVES

**Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas à diversas condições de temperatura e ambiente.**

São Paulo

2005

CIRO JOSÉ ALVES

**Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas à diversas condições de temperatura e ambiente.**

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

Área de concentração: Engenharia Mecânica.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado.

São Paulo

2005

## **DEDICATÓRIA**

A Emaria Luiza Grecco, minha esposa, com amor, admiração e gratidão, por seu eterno carinho, apoio, paciência e compreensão ao longo deste e outros tantos trabalhos. Certamente a vida ao seu lado é muito melhor do que algum dia eu pude sonhar.

A Cecil José Alves, exemplo de pai e pessoa a ser seguido, seu apoio, carinho e dedicação por todos estes anos, possibilitaram esta e tantas outras realizações, espero que no futuro eu possa dedicar aos meus filhos ao menos uma parcela de tudo que recebi do senhor.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Sr. Lourenço Agnelo Orichio, que possibilitou e incentivou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sr. Pedro A. Sarubo, por seu interesse, participação e apoio irrestrito em todas as fases de desenvolvimento e testes.

Ao Sr Antonio Claudinei N. Almodóvar, por sua amizade, participação, apoio e profundo conhecimento sobre o tema, que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

A Sra. Maria Cristina B. Bastos, por sua participação, colaboração e conhecimentos a mim transmitidos durante toda a fase de preparação e ensaios.

A Profa.Dra. Izabel Fernanda Machado, por sua atenção e dedicação durante todo o processo de orientação.

Ao Sr. Marcos Basile Teixeira, por sua amizade, apoio e compreensão ao longo destes anos do curso de mestrado.

Ao Sr. Walter Mena, pela colaboração nas definições iniciais do presente trabalho.

A Sabó Indústria e Comércio de Autopeças Ltda, onde foram realizados todos os ensaios.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **RESUMO**

As borrachas nitrílicas têm grande aplicação na indústria automobilística. Estas borrachas são utilizadas na fabricação de retentores, juntas, mangueiras e etc. A avaliação do envelhecimento destas borrachas é muito importante, pois durante o uso o material degrada, mas deve ser dimensionado de forma a atender as especificações da aplicação durante toda sua vida projetada, mesmo com a alteração de suas propriedades originais. Os objetivos deste trabalho são projetar e construir dispositivos especiais de ensaio para avaliar o envelhecimento da borracha nitrílica em diferentes temperaturas, períodos de tempo, pressões e ambientes (óleo ou ar). Bem como desenvolver uma metodologia de ensaios, utilizando estes dispositivos especiais, para tentar extrapolar o comportamento da borracha nitrílica em uso. Os resultados mostraram que a temperatura e a pressão são os fatores que mais influenciam no processo de envelhecimento acelerado dessas borrachas. A partir desses resultados podemos concluir que tanto os dispositivos como a metodologia adotada foi bem sucedida.

## **ABSTRACT**

The nitrile rubbers, which are used as holder keeper, connections and hoses, have been widely used in automotive industry. The evaluation of aging is very import because the loss of materials properties in using. The material must follow some requirements to have a useful life even its properties have been changed. The main objective of this work is to design and construct special experimental devices to evaluate the aging of nitrile rubber at different temperatures, after long periods of time, in different applied pressures and environments (air and oil). These experimental devices made possible to develop a methodology to estimate the rubber behavior in using. The results showed that temperature and pressure are import parameters to be analyzed to determine the useful life of the rubber. As a conclusion the methodology developed was successful to estimate the nitrile behavior after being exposed to high temperatures and pressure.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Formação de polímero sintético
- Figura 2 – Estrutura de uma cadeia linear
- Figura 3 – Estrutura de uma cadeia tridimensional
- Figura 4 – Fórmula geral dos polímeros de adição
- Figura 5 – Homopolímero
- Figura 6 – Copolímero
- Figura 7 – Fórmula geral dos polímeros de condensação
- Figura 8 – Reação química da formação de baquelite
- Figura 9 – Principal rota de produção de borrachas
- Figura 10 – Propriedades de polímeros NBR em relação a quantidade de acrilonitrila
- Figura 11 – Ilustração das placas
- Figura 12 – Dispositivo completamente montado
- Figura 13 – Desmontagem do dispositivo para retirada dos corpos-de-prova
- Figura 14 – Fotos do dispositivo: (a) fechado, (b) desmontado para retirada dos C.P.
- Figura 15 – Fotos das estufas utilizadas para os testes de envelhecimento
- Figura 16 – Registrador de temperatura utilizado, marca Arucomp
- Figura 17 – Unidade de controle de pressão e filtragem do ar
- Figura 18 – Linhas de pressão e respiro no interior de uma estufa de teste
- Figura 19 – Medidor de espessura, marca Mitutoyo
- Figura 20 – Durômetro Shore A, montado em suporte para leitura
- Figura 21 – Balança utilizada para a avaliação da densidade e volume dos C.P.
- Figura 22 – Equipamento para ensaios de tração, marca EMIC
- Figura 23 – Dispositivos e corpos-de-prova no interior da estufa. Três meios de teste



## **LISTA DE ILUSTRAÇÕES (continuação)**

Gráfico 01 – Compression set, teste em ar.

Gráfico 02 – Dureza, teste em ar.

Gráfico 03 – Tensão de ruptura, teste em ar.

Gráfico 04 – Alongamento relativo, teste em ar.

Gráfico 05 – Variação de volume, teste em ar.

Gráfico 06 – Compression set, teste a 100°C.

Gráfico 07 – Dureza, teste a 100°C.

Gráfico 08 – Tensão de ruptura, teste a 100°C.

Gráfico 09 – Alongamento relativo, teste a 100°C.

Gráfico 10 – Variação de volume, teste a 100°C.

Tabela 01 – Principais tipos e aplicações de borrachas sintéticas.

## **SUMÁRIO**

### **1 INTRODUÇÃO**

### **2 OBJETIVOS**

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Polímeros**

#### **3.2 Borrachas**

#### **3.3 A borracha nitrílica**

#### **3.4 Testes físicos em vulcanizados**

### **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **4.1 Borracha**

#### **4.2 Preparação dos corpos-de-prova**

#### **4.3 Dispositivos de teste**

#### **4.4 Estufas de teste**

#### **4.5 Registrador gráfico de temperatura**

#### **4.6 Linha de pressão**

#### **4.7 Linha de respiro**

#### **4.8 Equipamentos para medição e ensaios**

#### **4.9 Metodologia de teste**

### **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1 Influência da temperatura na degradação do material**

#### **5.2 Influência do meio na degradação do material**

### **6 CONCLUSÕES**

### **REFERÊNCIAS**

### **ANEXOS**

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos produtos, tarefa que esta presente em todos os ramos da atividade econômica, é fundamental para o pleno atendimento aos requisitos e expectativas de um mercado consumidor cada vez mais exigente e em constante modificação. Para a indústria de autopeças este é um desafio de grandes proporções, pois se junta aos requisitos técnicos, a necessidade de rápida implementação dos novos produtos e a busca por redução de custos, tanto nos produtos a serem comercializados como na própria atividade de desenvolvimento dos mesmos, o que em geral resulta em maior competitividade no mercado onde se atua.

O presente trabalho é direcionado à fase de testes dos novos produtos. Esta etapa é responsável por boa parte do custo total do desenvolvimento e também pela validação de todos os esforços feitos na fase de concepção do novo. Como citado anteriormente, vive-se uma busca incessante por redução nos custos e prazos de desenvolvimento, e para tal lança-se mão de diversas ferramentas com este objetivo. Dentre as ferramentas está o uso de ensaios acelerados de durabilidade onde, conforme o próprio nome, procura-se predizer em curto espaço de tempo o comportamento de determinado item ao longo de sua vida útil.

Os ensaios acelerados de durabilidade em geral são baseados nas seguintes técnicas, que levam o produto (peça) ao envelhecimento precoce:

- O aumento da frequência de exposição às solicitações a que o produto é submetido naturalmente;
- O aumento das solicitações a que o produto é submetido naturalmente;
- Ou a combinação das duas anteriores.

Esta pesquisa se concentra no estudo das variáveis envolvidas para o envelhecimento de material elastomérico de uma peça produzida com a finalidade de prover vedação dinâmica de óleo em uma transmissão automotiva. O material alvo do estudo trata-se de uma borracha nitrílica voltada para a vedação de determinado óleo mineral em condições específicas de uso, de acordo com a necessidade declarada pelo cliente (indústria automobilística).

As principais variáveis que atuam no envelhecimento do citado componente são: rotação; excentricidade; temperatura; pressão e interação com o meio (óleo e ar). Podemos classificá-las em variáveis de interação mecânica e em variáveis de interação química. É justamente neste segundo grupo que fixamos o trabalho. Com o devido conhecimento do comportamento de cada variável, pode-se utilizá-las de forma a propor novas rotinas de testes, objetivando a redução da duração dos mesmos, sem perda na fidelidade dos resultados obtidos versus à realidade de uso.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Desenvolvimento e validação de metodologia para ensaios simultâneos.**

Elaboração de dispositivos e metodologia de teste que permitam o ensaio simultâneo de corpos de prova em diferentes ambientes sob uma mesma temperatura.

### **2.2 Obtenção de dados experimentais quanto ao comportamento do material envelhecido em condições controladas de tempo, temperatura, meio e pressão.**

Ensaio em laboratório podem ser utilizados para monitorar a influência de variáveis como tempo, temperaturas e meios diferentes no envelhecimento de corpos-de-prova de material polimérico. Estes ensaios permitem estabelecer correlações entre as variáveis descritas e a degradação do material. São também avaliadas as propriedades físicas do material que apresentam maior sensibilidade para detecção de seu envelhecimento.

### **2.3 Extrapolação dos resultados experimentais, visando novas rotinas de testes acelerados.**

A partir dos ensaios em laboratório poderão ser propostas novas rotinas de testes, onde serão confrontados os resultados obtidos com os resultados históricos em peças testadas anteriormente sob condições regulares, isto é, ensaios exigidos pelo cliente e/ou normatizados. Os resultados dos ensaios também permitirão estabelecer rotinas diferenciadas de ensaios acelerados, em tempos ainda mais curtos, o que implicaria em redução do tempo para desenvolvimento de novos produtos.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Polímeros

Até 1920 propriedades apresentadas pela borracha, como a elevada viscosidade e a alta elasticidade, eram explicadas pela existência de agregados coloidais formados pela associação das pequenas moléculas, sob a ação de forças intermoleculares. (FÍSICO\_QUÍMICA, 1987; MORTON, 1981). Hermann Staudinger em 1920, demonstrou que esses supostos agregados na verdade eram enormes moléculas, onde milhares de átomos estão ligados covalentemente, formando macromoléculas. (FÍSICO\_QUÍMICA, 1987).

Os polímeros podem ser definidos como substâncias constituídas de macromoléculas formadas de uma mesma unidade estrutural, chamada de monômero<sup>1</sup>, repetida um grande número de vezes, e que estão ligadas entre si covalentemente. (ANDRADE, 1995).

---

<sup>1</sup> Monômero é a substância simples, constituída de pequenas moléculas, que dá origem ao polímero, ou seja, monômero é a substância base que dá origem a macromolécula chamada de polímero. (SUDHEVEA, 1987).

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, em relação: à sua ocorrência, à sua estrutura, à natureza de sua cadeia, ao seu comportamento mecânico, à disposição espacial de seus monômeros, à sua morfologia e ao tipo de reação que lhe deu origem. (ALMEIDA, 2004).

### **3.1.1 Ocorrência de polímeros**

Em relação à sua ocorrência, os polímeros podem ser: naturais ou sintéticos. Os naturais são aqueles que podemos encontrar na natureza, como a borracha natural, as proteínas, a celulose, o amido, etc. Os polímeros sintéticos são compostos produzidos pelo homem através de uma reação de polimerização de moléculas simples. Dentre estes polímeros estão o PVC, o Nylon, o polietileno, entre outros. Os polímeros sintéticos são obtidos pela união de monômeros à molécula em crescimento, um de cada vez, como no exemplo mostrado a seguir na figura 1, onde o etileno (monômero) origina o polietileno (polímero sintético). A sua produção é feita através de um processo de polimerização, de modo a formarem-se as longas cadeias de moléculas orgânicas. (SALVADOR, 2000).



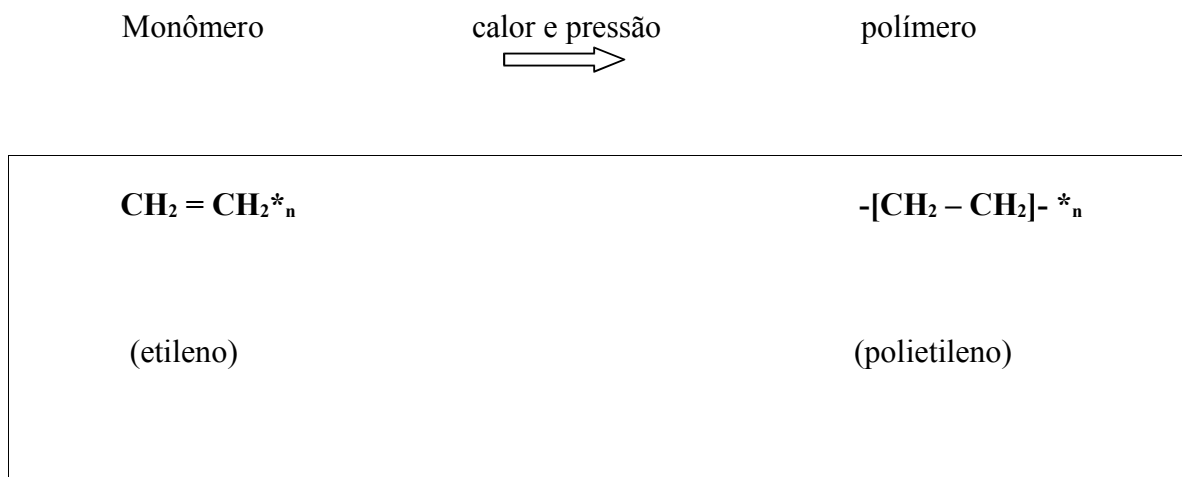


Figura 1 – Formação de polímero sintético (SALVADOR, 2000).

### 3.1.2 Estrutura dos polímeros

Em relação à estrutura final dos polímeros, estes podem ser: lineares, ramificados ou tridimensionais (reticulados).

Os polímeros lineares possuem uma estrutura de cadeia linear (estrutura unidimensional) como exemplificada na figura 2. Um polímero é considerado linear mesmo que a cadeia apresente ramificações. No entanto essas ramificações não podem ligar uma cadeia à outra próxima (SALVADOR, 2000; KROSCWITZ, 1985). Os polímeros lineares dão origem a materiais termoplásticos, ou seja, plásticos que apresentam amolecimento

quando aquecidos e endurecem quando resfriados. Esses plásticos podem ser moldados sucessivamente. (ANDRADE, 1995).

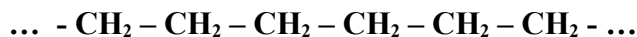


Figura 2 - Estrutura de uma cadeia linear (polietileno). (ANDRADE, 1995).

Os polímeros podem formar uma rede tridimensional, como ilustrados na figura 3. Essa rede se expande em todas as direções, ou seja, entre as cadeias adjacentes existem ligações através de átomos das mesmas. (SALVADOR, 2000; VAN VLACK, 1970). Estes tipos de polímeros são geralmente termoestáveis e dão origem a polímeros termoendurecíveis, ou seja, são polímeros permanentemente duros, não podendo ser reaproveitados industrialmente na moldagem de novos objetos. Devendo assim, a última fase de produção ser feita simultaneamente com a moldagem da peça. (SALVADOR, 2000; ANDRADE, 1995; KROSCWITZ, 1985).

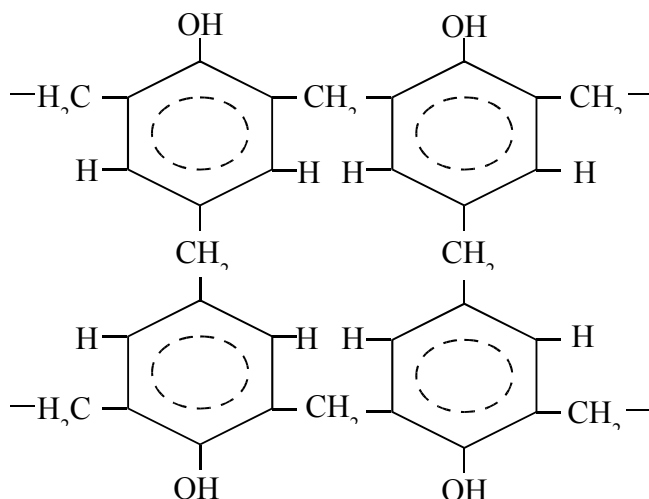


Figura 3 – Estrutura de uma cadeia tridimensional. (ANDRADE, 1995).

### **3.1.3 Natureza da cadeia de polímeros**

Quanto à natureza da cadeia dos polímeros, estas podem ser: de cadeia homogênea ou de cadeia heterogênea. Os polímeros de cadeia homogênea são aqueles em que o esqueleto da cadeia é formado apenas por átomos de carbono. Os polímeros de cadeia heterogênea são aqueles em que no esqueleto da cadeia possuem átomos diferentes dos de carbono. (SALVADOR, 2000; KROSCWITZ, 1985).

### **3.1.4 Comportamento mecânico dos polímeros.**

Quanto ao comportamento mecânico os polímeros podem ser classificados em: elastômeros, plásticos e resinas.

Elastômero é definido pela norma ASTM D1566 como “um material macromolecular que retorna rapidamente as dimensões e forma aproximadamente inicial, após substancial deformação produzida por uma fraca tensão e relaxamento da mesma”.

O plástico é definido pela norma ASTM D883 como “um material que contém como ingrediente essencial uma ou mais substâncias poliméricas orgânicas de grande

massa molecular, é sólido em seu estado acabado e em algum estágio de sua manufatura ou processamento em artigos acabados, pode ser conformado por escoamento”. A mesma norma defini resina como “um material orgânico sólido, semi-sólido ou pseudo-sólido, que tem massa molecular indefinida e freqüentemente elevada, exhibe uma tendência a escoar quando submetida à tensão, apresenta usualmente um intervalo de amolecimento ou fusão”.

### **3.1.5 Disposição espacial dos monômeros**

Quanto à disposição espacial dos monômeros os polímeros podem ser classificados como: táticos e atáticos. Nos polímeros táticos, os monômeros ao longo da cadeia polimérica dispõem-se de uma maneira organizada. Estes podem ser ainda subdivididos em isotáticos e sindiotáticos. Nos primeiros os monômeros distribuem-se ao longo da cadeia de tal forma que unidades sucessivas podem ser exatamente superpostas, após rotação e translação. Já nos polímeros sindiotáticos, a rotação e translação de uma unidade monomérica, em relação a seguinte, reproduz a imagem especular desta última.

Os polímeros atáticos são aqueles em que os monômeros se dispõem ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja, desordenadamente. Estes polímeros têm a consistência das borrachas, são amorfos e poucos resistentes.(SALVADOR, 2000).

### **3.1.6 Morfologia dos polímeros**

Em relação a sua morfologia os polímeros podem ser classificados como: amorfos e semicristalinos.

Os amorfos são aqueles que apresentam uma completa desordem entre as macromoléculas. Já os semicristalinos, geralmente chamados de polímeros cristalinos, são polímeros constituídos por regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares estão perfeitamente ordenadas, e regiões amorfas. (KROSCHWITZ, 1985).

### 3.1.7 Tipo de reação que origina o polímero.

Os polímeros podem ainda ser classificados pelo tipo de reação de polimerização que os originou: polimerização por adição ou polimerização por condensação.

Os polímeros são produzidos sinteticamente através da reação de polimerização de seus monômeros. A polimerização é uma reação na qual pequenas moléculas de uma substância se combinam entre si, formando um composto de peso molecular elevado com ou sem formação de subprodutos de baixo peso molecular (ANDRADE, 1955). A formação do polietileno, através do etileno é um exemplo de reação de polimerização. (RUSSEL, 1981). Neste domínio, podemos agrupar os polímeros em dois grandes grupos: polímeros de adição, formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas, e polímeros de condensação, formados por eliminação de pequenas moléculas como a água. A fórmula geral dos polímeros de adição esta representada na figura a seguir:

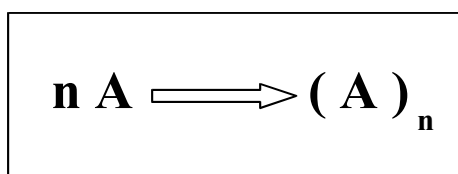
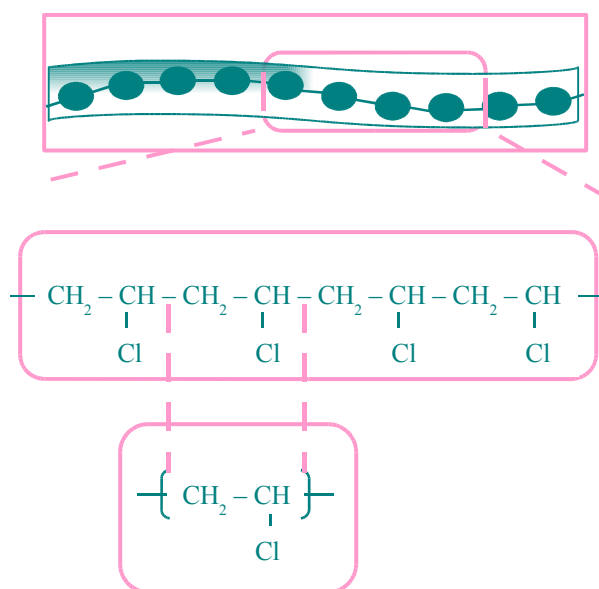


Figura 4 – Fórmula geral dos polímeros de adição.

Estas reações dão-se com compostos insaturados, os quais contem ligações duplas ou triplas, em especial C=C e C≡C. (CLARK, 1971). Essas ligações vão se romper e originar ligações simples, portanto, a polimerização ocorre sem a formação de subprodutos. A polimerização do cloreto de vinila (PVC) constitui um exemplo de polimerização por adição. Esses polímeros são termoplásticos. (SALVADOR, 2000).

O resultado da polimerização de uma só classe de monômeros, como é apresentado na figura 5, é um homopolímero.(ANDRADE, 1995).



Unidade de Cloreto de Vinila

Figura 5 – Homopolímero (ANDRADE, 1995).

No entanto se forem polimerizados dois ou mais tipos diferentes de monômeros o polímero recebe a denominação de copolímero, como na figura 6. (ANDRADE, 1995).

Os copolímeros são materiais de fácil sintetização e fabricação. Além disso, possuem as propriedades de cada um dos polímeros que o compõem. (ANDRADE, 1995).

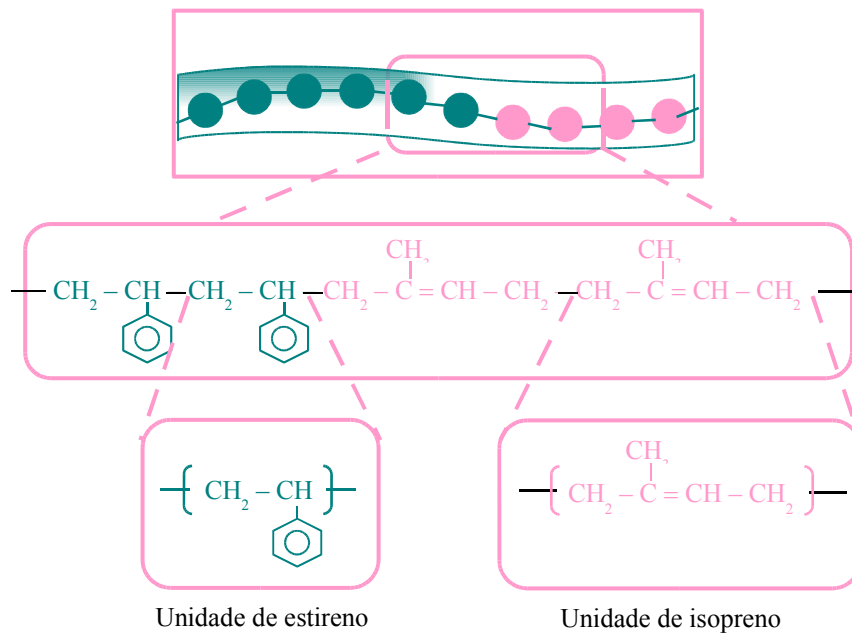


Figura 6 – Copolímero (ANDRADE, 1995).

A polimerização por condensação consiste na formação de uma macromolécula a partir de monômeros que reagem entre si com a eliminação de água ou de outras pequenas moléculas que não participam de reações posteriores. Na figura 7 está representada a formula geral de polímeros de condensação. Esses polímeros são termoestáveis (termoendurecidos), depois da cura transformam-se num produto praticamente insolúvel. (VAN VLACK, 1970).

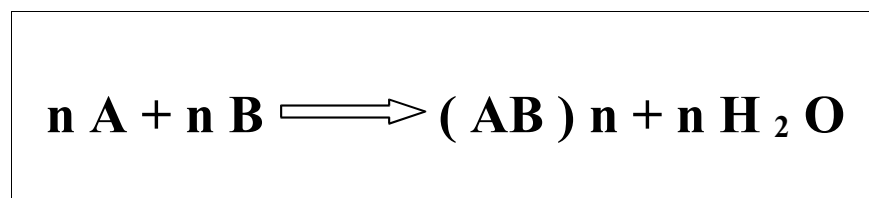


Figura 7 – Fórmula geral dos polímeros de condensação.



Os primeiros plásticos foram produzidos condensando-se formolaldeído com fenol obtendo-se uma resina fenólica, mais conhecida por baquelite, pode-se ver a fórmula de sua reação química na figura 8. (CLARK, 1971).

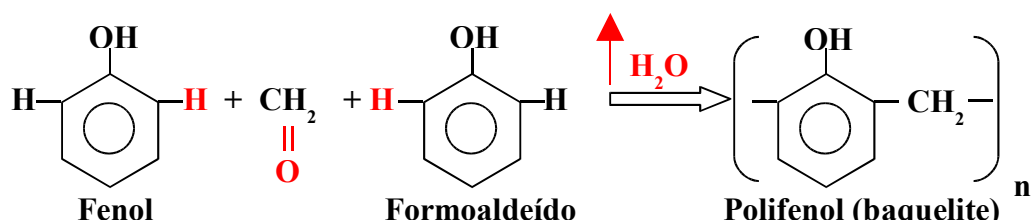


Figura 8 – Reação química da formação da baquelite. (Rocha, 1999).

## 3.2 Borrachas

### 3.2.1 Breve histórico da borracha

A palavra borracha teve sua origem numa das primeiras aplicações úteis deste produto, dada pelos portugueses, quando foi utilizada para a fabricação de botijas, em substituição às chamadas borrachas de couro que os portugueses usavam no transporte de vinhos. Charles de la Condamine foi o primeiro a fazer um estudo científico sobre a borracha, que ele conheceu durante viagem ao Peru, em 1735. Embora a borracha já fosse conhecida dos índios na América. Em 1525, P. d'Anghieria relatou ter visto os índios mexicanos jogarem com bolas elásticas. A borracha foi definida pelo engenheiro francês Fresnau, que la Condamine havia encontrado na Guiana, como "uma espécie de óleo resinoso condensado". (PETROFLEX, 2004).

Em 1820 um industrial inglês, Nadier, fabricou fios de borracha e procurou utilizá-los em acessórios de vestuário. Por essa época começou a reinar na América a febre da borracha: os calçados impermeáveis dos índios faziam sucesso. Produziam-se tecidos impermeáveis e botas de neve na Nova Inglaterra. Em 1832 foi criada a fábrica de Rosburg. Infelizmente, as alterações que os artefatos de borracha natural não vulcanizada sofriam sob a influência do frio, tornando-se quebradiços, e o inconveniente de aderirem-se uns aos outros se fossem expostos aos raios de sol, desinteressaram os consumidores. Após tentar desenvolver por longo tempo um processo para o melhoramento das qualidades da borracha (incorporação de ácido nítrico, por exemplo) e ser levado à ruína. Goodyear descobriu acidentalmente, em 1840, a vulcanização. Mac Intosh descobriu o emprego da benzina como solvente e Hancock preconizou a prévia "mastigação" e aquecimento, para obter uma perfeita dissolução da borracha. Hancock descobriu também a fabricação de bolas elásticas. Por fim, Hancock, em 1842, de posse da borracha vulcanizada de Goodyear, procurou e encontrou o segredo da vulcanização, fazendo enorme fortuna.

Em 1845 R.W. Thomson inventou o pneumático, a câmara de ar e até a banda de rodagem ferrada. Em 1850 fabricavam-se brinquedos de borracha, bolas ocas e maciças (para golfe e tênis). Finalmente, Bouchardt realizou a polimerização do isopreno, entre 1879 e 1882, obtendo produtos de propriedades semelhantes à borracha. O primeiro pneumático para bicicleta data de 1830. Em 1895 Michelin teve a idéia audaciosa de adaptar o pneu ao automóvel. Desde então a borracha passou a ocupar um lugar preponderante no mercado mundial.

Sendo a borracha importante matéria-prima e dado o papel que vem desempenhando na civilização moderna, cedo foi despertada a curiosidade dos químicos

para conhecer sua composição e, posteriormente, sua síntese. Desde o século XIX vêm sendo feitos trabalhos com esse objetivo, logo se esclarecendo que a borracha é um polímero do isopreno. Os russos e os alemães foram os pioneiros nos trabalhos de síntese da borracha. Mas os produtos obtidos não suportaram a concorrência da borracha natural. Somente com a Primeira Guerra Mundial a Alemanha, premida pelas circunstâncias, teve de desenvolver a industrialização de seu produto sintético. Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas, ou elastômeros, no mundo.

### **3.2.2 A borracha natural.**

A Borracha Natural é o produto sólido obtido pela coagulação de látices de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis*. Essa matéria-prima vegetal, proveniente da planta conhecida vulgarmente como seringueira, é nativa da Amazônia. Embora seja grande o número de espécies que por uma incisão na casca exsudam secreção de aspecto semelhante ao látex, somente algumas produzem quantidade e qualidade suficientes para exploração em bases econômicas.

Por quase cinquenta anos, da segunda metade do século XIX até a segunda década do século XX, a borracha natural sustentou um dos mais importantes ciclos de desenvolvimento do Brasil. Naquela época, a revolução industrial se expandia velozmente e o mundo vivia período histórico de prosperidade e descobertas que se refletiam em todos os setores. A produção amazônica chegou a 42 mil toneladas anuais e o Brasil domina o mercado mundial de borracha natural. No final dos anos 20, depois dos problemas com a concorrência dos ingleses o Brasil teria a ajuda de um parceiro inusitado: o industrial norte-americano Henry Ford, idealizador de uma nova forma de produzir que marcaria a indústria para sempre - a linha de montagem - e responsável, na época, por 50% da produção mundial de veículos. Com a intenção de acabar com o controle do mercado de borracha - a preciosa matéria prima dos pneus - pelas colônias inglesas do Sudeste Asiático, Ford plantou nada menos que 70 milhões de mudas de seringueira numa área de um milhão de hectares no Pará. No entanto, a Ásia dominou o suprimento mundial de borracha natural, com mais de 90% da produção. Mudanças importantes, no entanto, têm redistribuído a produção entre os principais concorrentes.

A Malásia, que em 1985 respondia por 1/3 da produção mundial, reduziu sua participação. Isso decorreu da mudança no seu perfil de produção, que passou a dar ênfase em investimentos não-agrícolas. A Tailândia ocupou o lugar de maior produtor mundial de NR. A Indonésia - com vantagens de área e mão-de-obra disponíveis - tem mantido participação relevante na produção mundial desde a década de 80. Outros países que vêm se valendo, com sucesso, do potencial de mão-de-obra barata e disponibilidade de terras para crescimento nesse setor são a Índia e a China. O consumo de borracha natural representou, em 2001, cerca de 40% do total de borrachas consumidas no mundo. (PETROFLEX, 2004).

### **3.2.3 A borracha sintética**

O declínio da produção de borracha natural no Brasil coincide com o período da Primeira Guerra Mundial (1914-1918) e com a necessidade de se obter produto mais barato, com suprimento mais seguro para a fabricação de pneus. A pressão decorrente da tomada das plantações asiáticas pelos japoneses levou ao desenvolvimento de uma borracha que, embora de estrutura diferente da natural, satisfazia extraordinariamente a alta demanda requerida pelas tropas na época.

Foi assim que surgiu a GR-S, Buna S, Hycar OS ou SBR, um copolímero de estireno e butadieno. Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas. O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando no carro-chefe da indústria da borracha mundial, apesar de suas propriedades não corresponderem a todas as qualidades da natural. A Segunda Guerra Mundial, mudou o cenário desse mercado, havendo grande ampliação na produção de borracha sintética.

Apesar de a borracha sintética ser obtida de diversas maneiras, a maior parte advém da rota espelhada na figura a seguir:

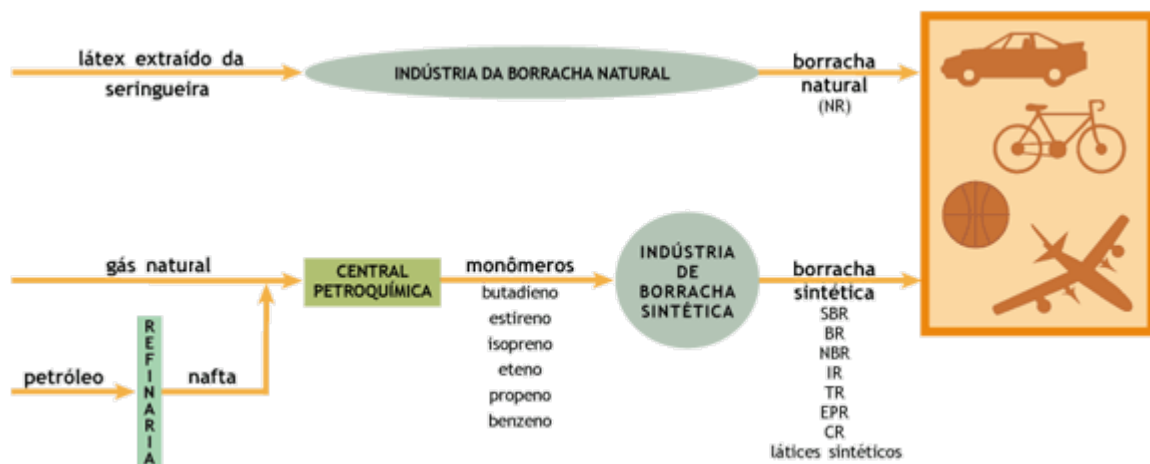


Figura 9 – Principal rota de produção de borrachas (PETROFLEX, 2004).

Uma variedade muito ampla de borrachas sintéticas foi desenvolvida desde a descoberta do produto. O emprego da borracha é muito amplo, pois as características e propriedades que os elastômeros reúnem fazem com que alcancem praticamente todos os setores da economia. Por serem as mais empregadas na produção de pneus, as SBR's e as BR's são as borrachas de maior consumo entre as sintéticas. A tabela apresenta os principais tipos de borrachas e suas aplicações.

**Tabela 1: Principais tipos e aplicações de borrachas sintéticas: (PETROFLEX, 2004)**

Nomenclatura	Tipo de Borracha	Modificações de Asfalto	Calçados	Adesivos	Peças Técnicas
eSBR	Estireno-Butadieno em emulsão		X	X	X
sSBR	Estireno-Butadieno em Solução	X	X	X	X
BR	Polibutadieno		X		X
NBR	Nitrílica		X		X
EPDM	Eteno-Propeno	X			X
IIR	Butílica			X	X
CR	Policloropropeno	X	X	X	X
TR	Termoplásticas	X	X	X	
Látex	Diversos tipos de látex	X	X		X

Nomenclatura	Tipo de Borracha	Pneus	Bandas de Recauchutagem	Modificações de Plástico
eSBR	Estireno-Butadieno em emulsão	X	X	
sSBR	Estireno-Butadieno em Solução	X	X	
BR	Polibutadieno	X	X	X
NBR	Nitrílica			X
EPDM	Eteno-Propeno	X		X
IIR	Butílica	X		
CR	Policloropropeno			
TR	Termoplásticas			X
Látex	Diversos tipos de látex		X	

### **3.2.4 Preparação da borracha**

Uma variedade de materiais deve ser adicionada a borracha para melhorar suas propriedades, adquirindo, desta forma, melhores propriedades e maior valor comercial. A adição destes ingredientes à borracha, de forma a produzir o melhor produto possível, e assegurar a eficiência do mesmo sem problemas de manufatura, é conhecida como formulação ou o termo em inglês “compounding” . (LAYER, 1990).

Para facilitar o trabalho durante o desenvolvimento de um composto de borracha, os vários ingredientes a serem utilizados são compilados em uma “receita”. Cada receita contém um número de componentes, tendo cada um uma função específica quanto ao processamento, vulcanização, ou uso do produto final. (STEPHENS, 1981).

A seleção mais adequada do elastômero e aditivos (componentes), entre os diversos produtos disponíveis no mercado, deve ser baseada nas seguintes áreas da tecnologia e da química da borracha:



#### **3.2.4.1 Propriedades individuais de cada elastômero.**

A formulação da borracha começa pela seleção do próprio elastômero, onde as propriedades intrínsecas e únicas de cada elastômero, como: resistência ao óleo de uma NBR (Nitrile Butadiene Rubber), a resistência à degradação por ozônio da EPDM (Ethylene Propylene Diene Methylene) ou a alta resiliência da borracha natural (NR ou Natural Rubber), entre outras, determinam o material mais adequado para cada aplicação. (LAYER, 1990).

#### **3.2.4.2 Materiais de modificação, que afetam o custo, a processabilidade e as propriedades da vulcanização.**

Os materiais que atuam como modificadores das borrachas, alterando suas propriedades, podem ser divididos basicamente em três grupos distintos:

- Auxiliares de processo: são materiais usados para modificar a borracha melhorando suas propriedades durante as etapas de mistura e processamento, ou de maneira mais específica facilitando as operações de extrusão, calandragem e moldagem.
- Amolecedores (ou plastificantes): qualquer material adicionado à borracha para auxiliar na mistura, promover maior elasticidade, ou estender (devolver) uma parte dos hidrocarbonetos da borracha (sem perda nas propriedades físicas), podem ser classificados como amolecedores.
- Outros ingredientes: materiais que podem ser adicionados à borracha com propósitos específicos, mas que não são normalmente requeridos para sua composição. Entre eles podemos citar: pigmentos, abrasivos, fragrâncias e retardadores. (STEPHENS, 1981).

#### **3.2.4.3 Sistemas de cura.**

Os sistemas de cura são compostos basicamente de agentes de vulcanização e aceleradores. Agentes de vulcanização são aqueles materiais necessários para promover as reações químicas que definem as ligações cruzadas (vulcanização) as quais propiciam a melhoria nas propriedades físicas da borracha. Aceleradores são materiais que se combinam com os agentes de vulcanização, reduzindo o tempo de vulcanização devido a um aumento

no grau da reação de vulcanização, e na maioria dos casos melhorando também as propriedades físicas do produto final. (STEPHENS, 1981).

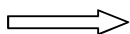
#### **3.2.4.4 Antidegradantes.**

Todas as borrachas são afetadas por processos naturais ou acelerados de envelhecimento, tanto que se faz necessária à adição de materiais capazes de retardar este tipo de deterioração. A estes materiais damos o nome de antidegradantes. Os antidegradantes usados devem ser capazes de reagir com os agentes causadores do envelhecimento para prevenir ou retardar a falha do material, estendendo a vida útil do produto envolvido. (STEPHENS, 1981). Os principais agentes de degradação da borracha são: oxigênio, ozônio, luz, calor, radiação e intempéries. (LAYER, 1990; FÍSICO-QUÍMICA, 1987). Particularmente a degradação por oxidação pode afetar dramaticamente a vida útil de um produto em serviço. Conseqüentemente todos os produtos devem ser formulados com materiais antioxidantes que reduzam este tipo de degradação.(LAYER, 1990).

A degradação de um polímero por oxidação é uma reação em cadeia, autocatalítica, de radicais livres. Ela é iniciada sempre que as cadeias poliméricas da borracha são quebradas, formando radicais livres. Isto ocorre durante a manufatura ou em serviço, sempre que a borracha é misturada, flexionada, esticada ou aquecida. Uma vez

iniciada a reação em cadeia estes radicais rapidamente se combinam com oxigênio (passo 1), formando radicais de peróxido (passo 2), este por sua vez extrai um hidrogênio da borracha, formando um hidroperóxido e regenerando o radical para continuação do ciclo (passo 3). Além disso, o hidroperóxido formado se decompõe em dois radicais com oxigênio (passo 4), que irão aumentar a propagação da reação (passo 5 e 6), como mostrado a seguir:

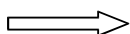
Iniciação:



1-) RH (borracha)

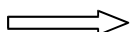
$R^* + HO_2$

Propagação:



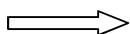
2-)  $R^* + O_2$

$ROO^*$



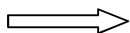
3-)  $ROO^* + R'H$

$ROOH + R^*$



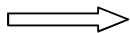
4-)  $ROOH$

$RO^* + HO^*$



5-)  $RO^* + R''H$

$ROH^* + R'''$



6-)  $OH^* + R'''H$

$H_2O^* + R''''$

Vale notar que os polímeros insaturados, como as borrachas nitrílicas, oxidam mais prontamente que os polímeros saturados.

A degradação por ozônio também tem lugar de destaque no envelhecimento de materiais poliméricos. A pequena quantidade de ozônio presente na atmosfera irá causar trincas na maioria das borrachas se estas sofrerem alongamento. Na maioria dos casos, as trincas são tão extensas que podem tornar os produtos inutilizáveis. O ozônio é gerado na atmosfera e sua concentração depende primeiramente da quantidade de luz solar disponível. Ao contrário da oxidação, a degradação por ozônio não pode ser acelerada com o aumento da temperatura de teste. O ozônio reage diretamente com, e separando, as ligações duplas da borracha. Portanto, apenas borrachas com cadeias insaturadas serão trincadas pelo ozônio. Além disso, as trincas irão crescer apenas em borrachas alongadas (esticadas). Sem alongamento as camadas mais internas de ligações duplas não serão expostas ao ozônio. Portanto, as trincas não irão crescer, permanecendo apenas na camada superficial do material. (LAYER, 1990; BUDRUGEAC, 1994).

#### **3.2.4.5 Procedimentos de mistura.**

A mistura dos componentes na indústria de borracha é realizada basicamente em dois tipos de equipamentos: Misturadores Internos (tipo Banbury) ou Misturadores Abertos (tipo cilindro), (STEPHENS, 1981) é nestes equipamentos que são controladas as condições de mistura, como temperatura, número de revoluções e etc. Não só a quantidade, mas também a seqüência e o tempo para mistura de cada componente são de extrema importância para as propriedades do composto final e desta forma são controlados com bases em padrões de processo que garantem uma dispersão adequada de cada componente objetivando uma massa com homogeneidade ótima. (STEPHENS, 1981).

### 3.2.5 Vulcanização

Em torno de 1800, a borracha ganhou aceitação universal em função da descoberta da vulcanização. Antes desse período a borracha apresentava dois grandes problemas: os usuários encontravam dificuldades em trabalhar com a borracha sólida e os artefatos tornavam-se moles e pegajosos quando submetidos ao calor. Em tempo frio, tornavam-se progressivamente duros e rígidos e quase completamente inflexíveis. Além disso, desenvolviam odores desagradáveis após um curto período de tempo.(IISRP, 1973).

Vulcanização é o termo usado para descrever o processo através do qual a borracha reage com um agente de cura para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, formando uma estrutura tridimensional. Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido.(IISRP, 1973).

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. A vulcanização da borracha provoca uma melhora nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado.

### **3.3 A borracha nitrílica (NBR)**

#### **3.3.1 Propriedades e aplicações**

As borrachas nitrílicas, ou NBR (Nitrile Butadiene Rubber), constituem uma complexa família de copolímeros de acrilonitrila e butadieno. Através da seleção de um elastômero com a quantidade apropriada de acrilonitrila em conjunto com outras propriedades, o formulador de borrachas pode usar a borracha nitrílica em aplicações de diversas áreas onde é requerida resistência química, a óleo e a combustíveis. Na área automotiva, a borracha nitrílica é usada em mangueiras para condução de: óleo, combustível e água, e em vedações em geral. Com uma temperatura de trabalho de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $125^{\circ}\text{C}$ , as borrachas nitrílicas podem resistir as mais severas aplicações da indústria automotiva. Já nas aplicações industriais as borrachas nitrílicas são encontradas em: mangueiras hidráulicas, esteiras rolantes, vedações para todos tipos de encanamentos, entre outras utilizações. É esperado que este ano o consumo mundial de borrachas nitrílicas alcance 368.000 toneladas. (ACRYLONITRILE, 2002).

Como a maioria dos elastômeros insaturados, as borrachas nitrílicas requerem uma formulação com a adição de ingredientes e processos específicos, para a fabricação de artigos adequados ao uso. Os ingredientes tipicamente adicionados são: cargas de reforço, plastificantes, antidegradantes e sistemas de cura. O processamento para produção de artigos acabados inclui: a mistura, pré-formação, aplicação em outros componentes (substratos), extrusão, e vulcanização. A mistura é normalmente realizada em misturadores

abertos (cilindro de mistura) ou em misturadores internos (tipo banbury). São encontrados no mercado produtos produzidos por processo de injeção ou moldagem por transferência, como exemplos temos retentores e juntas, produtos extrudados como mangueiras ou ainda calandrados como pisos e correias. (LAYER, 1990; STEPHENS, 1981)

### **3.3.2 Processo químico de manufatura**

A borracha nitrílica é produzida em um sistema de polimerização por emulsão. A água, emulsificante, monômeros (butadieno e acrilonitrila), ativadores e outros ingredientes são introduzidos em um “recipiente de polimerização” sob pressão. O processo de emulsão produz um látex, que é coagulado com o uso de vários materiais, para formar farelos (flocos) de borracha que são secos e comprimidos em fardos. A maioria dos produtores de borracha nitrílica disponibilizam ao menos 20 variações (convencionais) de elastômero. Para necessidades específicas, quanto a resistência ao óleo, combustíveis e baixa temperatura, temos uma variedade de elastômeros que diferem entre si em função da variação na quantidade relativa de Acrilonitrila (ACN) e butadieno (BD). Alguns elastômeros de NBR são hidrogenados, o que reduz a reatividade química da cadeia polimérica, e melhora de maneira significativa a resistência a altas temperaturas (conhecido como HNBR). (ACRYLONITRILE, 2002; MORRILL, 1981).

A quantidade de acrilonitrila (ACN) é o primeiro de dois critérios utilizados para definição de cada tipo específico de NBR. A quantidade de ACN, devido à polaridade, determina algumas propriedades fundamentais do material, como resistência a óleo, solventes, flexibilidade em baixas temperaturas, temperatura de transição vítrea e resistência à abrasão. Altos níveis de ACN propiciam melhora na resistência a óleos,



solventes e abrasão. A seguir, na figura 10, temos um resumo das propriedades mais comuns em polímeros NBR, em função da quantidade de acrilonitrila em sua formulação. As setas indicam o aumento/melhora nos valores da propriedade: (ACRYLONITRILE, 2002).

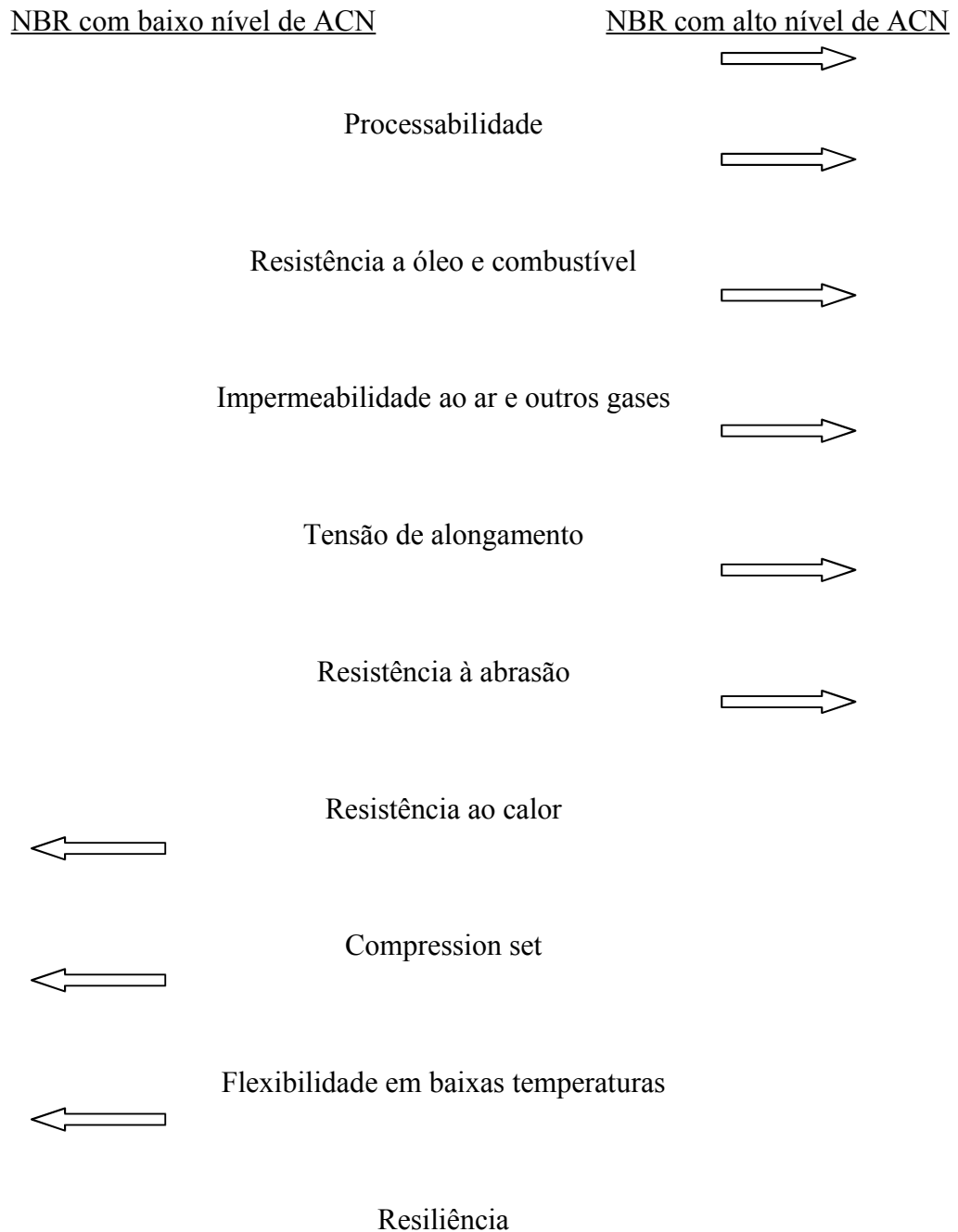


Figura 10 – Propriedades de polímeros NBR em relação à quantidade de acrilonitrila. (MORRILL, 1981).

O segundo critério utilizado para definição de um polímero NBR é a viscosidade Mooney. A viscosidade de Mooney é expressa em uma unidade arbitrária e é o padrão corrente para caracterização de polímeros, provendo informações medidas sobre uma condição de teste rigorosamente definida. São utilizados equipamentos específicos que garante o atendimento as condições estabelecidas. A viscosidade de Mooney normalmente está relacionada ao comportamento do material durante o processamento. Materiais com baixa viscosidade Mooney (30 a 50) são adequados para processos de injeção, enquanto materiais com alta viscosidade (60 a 80) podem ser ainda utilizados em processos de extrusão e moldagem por compressão.

### **3.4 Testes físicos em vulcanizados**

#### **3.4.1 Ensaio de tração**

O ensaio de tração consiste em tracionar um corpo de prova de dimensões padronizadas até a sua ruptura. Os ensaios de tração permitem determinar propriedades do material como a tensão ruptura e o alongamento do mesmo. Essas propriedades são

importantes tanto para avaliação do material produzido como do mesmo em serviço. O método para realização de ensaios de tração acha-se descrito na norma ASTM D412. (CONTROLE, 1987; ASTM D412, 1998).

O ensaio de tração é um ensaio básico para os elastômeros e é imprescindível, não só para determinar as características de uma composição, como para um efetivo controle de fabricação. (WISE, 1981)

### **3.4.2 Dureza**

Define-se dureza como a medida da resistência oposta a penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada.

Os aparelhos mais comuns para essa determinação são os durômetros Shore A, calibrados numa escala arbitrária de 0 a 100. Neste tipo de 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 comprimi-lo contra o corpo de prova, a agulha tenderá a entrar na caixa, comprimindo a mola. Este movimento é transmitido ao ponteiro da escala, quanto mais difícil for a penetração mais será dura a amostra e maior será a leitura na escala.

Os durômetros podem ser portáteis ou montados sobre uma base, permitindo desta maneira, leituras mais corretas. A leitura da dureza deve ser feita um segundo após o aparelho ser comprimido contra a amostra. A medida da dureza em polímeros não é muito precisa, devendo haver sempre uma tolerância de +/- 5 unidades nas suas especificações ou +/- 3 unidades para as mais rigorosas. (ASTM D2240, 2001; WISE, 1981)

### **3.4.3 Densidade e variação de volume**

Densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume do material, expressa em  $\text{g/cm}^3$ . A densidade do material elastomérico é uma característica importante, pois representa, mesmo que de forma qualitativa, a sua constituição. Além disso, permite o cálculo das unidades de volume. A avaliação da densidade e volume do material é feita através de pesagem do mesmo em condições determinadas pela norma ASTM D471.

### **3.4.4 Compression set.**

“Compression set” é o termo em inglês (usualmente utilizado) para avaliação da deformação permanente causada por compressão, em determinado material elastomérico. Denomina-se deformação permanente a distensão residual apresentada por uma peça de borracha 30 minutos após ter sido removida a carga que a produziu.

Existem dois métodos para se determinar a deformação permanente por compressão segundo a ASTM D395: método A - sob carga constante, ou método B - sob deflexão constante. Esses métodos têm por finalidade verificar a capacidade das composições de borracha de reterem suas propriedades elásticas, após ações prolongadas de esforços e compressão.(MORRELL et al, 2003) O tempo e a temperatura de ensaio podem ser escolhidos segundo a norma ASTM D1349 ou conforme aplicação. O resultado deste teste é dado pela porcentagem de perda do retorno elástico do material em relação à capacidade original de manter sua dimensão após compressão.

#### **3.4.5 Testes de envelhecimento.**

Os testes de envelhecimento são feitos para determinar a estabilidade dos compostos de borracha aos efeitos de oxidação quando submetidos a processos de envelhecimentos tais como:

- envelhecimento por ação de oxigênio;
- envelhecimento por ação do ar;
- envelhecimento por ação do ozônio;

- envelhecimento por ação do calor;
- envelhecimento pela intempérie e luz solar.

Não existe uma correlação exata entre a taxa de deterioração obtida com os diferentes ensaios de envelhecimento e a vida útil do artefato quando em serviço, pois esta vida varia muito, dependendo das condições de exposição ao calor, luz, ar, entre outros. No entanto, os resultados devem ser considerados como elementos de comparação entre as diferentes composições ensaiadas. Esses resultados são geralmente expressos como variações percentuais sobre os valores das propriedades em análise, exceto no caso da dureza, em que sua variação é dada nas unidades de escala na qual é medida.

Um dos métodos para se avaliar o envelhecimento de uma borracha é o método de envelhecimento em oxigênio, que consiste em submeter às amostras cujas propriedades físicas (módulo de tensão de ruptura, alongamento e dureza) foram previamente determinadas, ao efeito de uma pressão elevada de oxigênio, temperatura também elevada, por períodos especificados. Após o ensaio são medidas estas mesmas propriedades, verificando-se sua variação, além do exame visual. Da mesma maneira que o ensaio de envelhecimento em oxigênio, o envelhecimento em presença do ar consiste em submeter os corpos de prova a exposição por períodos especificados, a uma temperatura elevada, sob ar a pressão atmosférica. As propriedades do material, bem como outras características são medidas antes e após o ensaio, para verificar sua variação. Nestes ensaios, utilizam-se no mínimo três e no máximo cinco corpos-de-prova, para cada amostra. O início desses ensaios não deverá se dar antes de 24 horas

após a vulcanização dos corpos de prova. A determinação das propriedades físicas originais deverá ser feita num intervalo de tempo não superior a 96 horas do início do período de envelhecimento, e das propriedades após o envelhecimento, entre 16 e 96 – horas após a retirada dos corpos-de-prova da estufa ou da câmara de oxigênio (ASTM D573, 1999).

Um artefato de borracha quando submetido ao contato com um produto químico pode sofrer alguns efeitos negativos. O mais evidente é a alteração de suas dimensões, porém na maioria dos casos, é a deterioração das propriedades físicas originais do artefato que se torna mais evidente. Devido às grandes variações nas condições de serviço, não existe uma correlação direta entre as provas de laboratório e o desempenho do artefato em serviço. Porém, para testes comparativos entre diversas composições devem ser usados os fluidos de referência descritos na norma ASTM D471 tais como os óleos ASTM números 1, 2, 3 e 5.

A fim de determinar as especificações, esses testes devem ser realizados empregando como líquido de imersão, aquele com o qual o artefato estará em contato quando em serviço. As condições de temperatura deverão ser escolhidas de acordo com a norma ASTM 471 ou conforme aplicação. Os períodos de imersão deverão ser escolhidos entre os seguintes: 22 – 70 – 166 e 670 horas, dependendo da natureza do líquido de imersão e da temperatura de ensaio.

Após a realização do ensaio do corpo imerso em líquido, são determinados:

- Variação em peso sofrido pela decomposição (%);

- Variação da Dureza (unidades da escala de medida empregada);
- Variação de tensão de ruptura (%);
- Variação do modulo (%);
- Variação do alongamento (%);
- Variação de volume (%).



## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Borracha**

Para o estudo em questão foi utilizada uma NBR (Nitrile Butadiene Rubber) ou borracha nitrílica. A escolha desta borracha se deu por ser um material largamente empregado na indústria de vedação, o que nos propicia vasto conhecimento do material em uso cotidiano. Além disso, também por suas características de facilidade de preparação e custo não elevado, possibilitando os diversos testes a serem realizados, e ainda por suas características de aplicação como temperatura de trabalho e etc.

A preparação da “massa”, como assim é chamado o composto inicial, para posterior vulcanização dos corpos-de-prova, é feita, como citado anteriormente, a partir da mistura de vários componentes os quais definem as propriedades do composto final quanto: a resistência ao desgaste, alongamento, dureza, interação química com fluídos entre outras. Desta forma para cada aplicação temos um composto específico para atender os requisitos necessários, garantindo o desempenho do material durante o tempo de vida pré-determinado para cada peça.(LAYER, 1990).

A seguir temos a formulação básica utilizada para confecção dos corpos-de-prova:

- ✓ 50% - Polímero NBR;
- ✓ 20% - Negro de fumo ;
- ✓ 25% - Carga branca;
- ✓ 05% - Sistema de cura.

## **4.2 Preparação dos Corpos-de-prova**

Uma vez preparada a massa, passamos a fase de vulcanização do material que dará origem aos corpos-de-prova.

A vulcanização é o processo pelo qual damos forma ao material preparado e definimos o grau de cura do mesmo, comprimindo o material em um molde (conforme nossa necessidade) e fornecendo energia térmica ao material por determinado tempo, este passa por transformações em sua estrutura molecular que garantem uma estabilidade de forma do produto e propicia as características requeridas do mesmo, tais como elasticidade, compressibilidade, dentre outros (GUERREIRO, 2003).

Para o estudo em questão foram utilizados basicamente dois tipos de corpos-de-prova: Corpo de prova tipo gravata e corpo de prova cilíndrico.

Os corpos-de-prova tipo gravata se destinam aos ensaios de tração, dureza e volume, já os corpos-de-prova cilíndricos se destinam à avaliação da deformação permanente por compressão, que neste trabalho iremos chamar de “compression set”, termo em inglês, mais utilizado para descrição da propriedade em questão.

Os corpos-de-prova tipo gravatas foram preparados a partir de placas vulcanizadas conforme norma ASTM D3182 e cortados no formato de gravata conforme norma DIN 53504, gravata tamanho S2.

Os corpos-de-prova cilíndricos foram moldados diretamente no formato padronizado na norma ASTM D395 para utilização no método B que se refere à avaliação do material quanto à compressão a partir da aplicação de uma deformação constante.

É importante salientar que todos os corpos-de-prova (placas e cilindros) foram produzidos (vulcanizados) a partir de um mesmo lote controlado de massa, no mesmo equipamento e condições de vulcanização, minimizando assim possíveis variações de processo e conseqüente variações de propriedades entre os corpos- de- prova.

### **4.3 Dispositivos de teste**

Para viabilizar a metodologia de teste foram criados basicamente dois tipos de dispositivos de teste, que depois de montados são introduzidos nas estufas de teste, como segue:

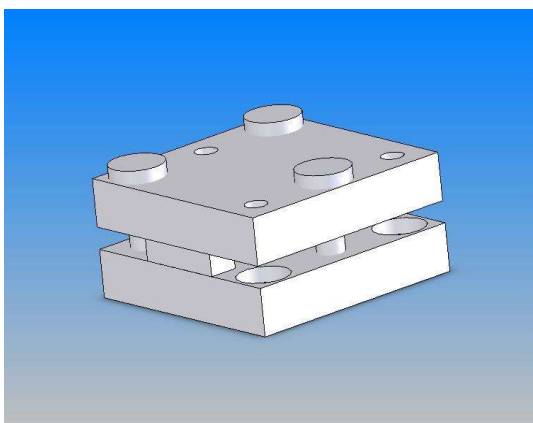
#### **4.3.1 – Dispositivo para “compression set”**

Dispositivo idealizado de acordo com a norma ASTM D395 método B, composto por placas retificadas, parafusos para compressão, e calços padrões. Tais dispositivos foram idealizados de maneira a serem montados em camadas, contendo três corpos-de-prova em cada camada, permitindo uma retirada seqüencial dos corpos-de-prova conforme determinado na preparação inicial para teste, impedindo assim a mistura de corpos-de-prova e conseqüente erro nos resultados obtidos.

Na fase de preparação para teste, todos os corpos-de-prova têm sua altura dimensionada, e são agrupados segundo este critério para posterior determinação da altura dos respectivos calços e seqüência de montagem.

A montagem se inicia pelos três últimos corpos-de-prova a serem retirados do teste, ou seja, os espécimes que permanecerão até o fim do teste, e assim sucessivamente são montadas as camadas até chegarmos na última camada que contém os corpos-de-prova que ficarão o menor período em teste (conforme metodologia).

A seguir na figura 11 temos uma ilustração das placas, na figura 12 a foto do dispositivo completamente montado e na figura 13 a foto da desmontagem de uma camada (retirada de corpos-de-prova submetidos a um intervalo pré-determinado de tempo).



Figuras 11 – Ilustração das placas.



Figura 12 – Dispositivo completamente montado.



Figura 13 – Desmontagem do dispositivo para retirada dos corpos-de-prova.

#### **4.3.2 – Dispositivo para teste em imersão e ar pressurizado**

Conforme a metodologia desenvolvida se faz necessária a exposição dos corpos-de-prova a determinado fluido (no caso óleo) e a ar pressurizado, e esta exposição deve ocorrer de forma controlada, de acordo com as normas de teste, sem riscos de vazamento para a câmara das estufas, ou seja, o recipiente deve conter o óleo e permitir a saída dos gases formados pelo aquecimento do mesmo e no caso de ar pressurizado permitir o acompanhamento e controle da pressão.(ASTM D471, 1998).

Para tal fim foi idealizado um dispositivo cilíndrico contendo: tampa aparafusada permitindo acesso para colocação e retirada dos corpos-de-prova, vedação da tampa através de anel o'ring e engate rápido para conexão de linha de pressão ou linha de respiro. Este dispositivo foi elaborado em duas versões, uma para uso com corpos-de-prova em formato gravata e outra para dispositivos de compressão (conforme descrito anteriormente).A seguir na figura 14 temos fotos do dispositivo e de sua aplicação em teste:



(a)



(b)

Figura 14 – Fotos do dispositivo: (a) fechado e (b) desmontado para retirada de corpos-de-prova.

#### 4.4 Estufas de teste

Para o desenvolvimento da metodologia proposta foram utilizadas estufas de câmara, figura 15, conforme recomendações das normas ASTM D573 - Envelhecimento de borracha em estufas de ar quente e ASTM E145 - Especificações para estufas de convecção por gravidade e ventilação forçada.

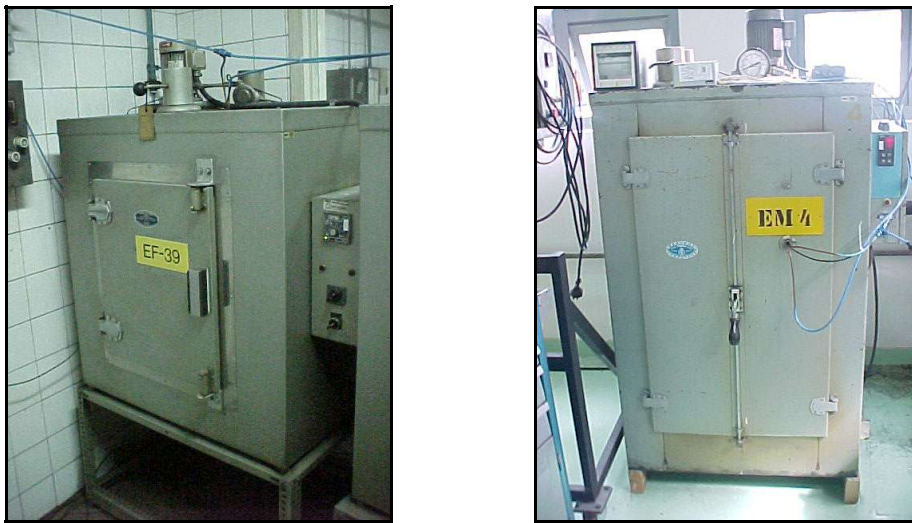


Figura 15 – Fotos das estufas utilizadas para os testes de envelhecimento.

#### 4.5 Registrador gráfico de temperatura

Para monitoramento das temperaturas foi utilizado um registrador gráfico de temperaturas com seis canais de monitoramento, como mostrado a seguir na figura 16.



Figura 16 - Registrador de temperatura utilizado, marca Arucomp; escala de 0 a 350 °C; um canal por estufa.

#### 4.6 Linha de pressão

Para pressurização dos dispositivos de testes internamente as estufas foram utilizadas tubulações em cobre e mangueiras de flúor, externamente às estufas foram utilizadas conexões e mangueira para ar comprimido marca Festo. Foram ainda utilizados: uma unidade para regulagem de pressão e filtragem de ar marca Festo, mostrada na figura 17, escala do regulador de 0 a 6 bar, e um manômetro aferido, escala 0 a 6 bar, para monitoramento.



Figura 17 – Unidade de controle de pressão e filtragem do ar.



#### 4.7 Linha de respiro

Para respiro dos dispositivos de testes contendo óleo, de maneira similar a linha de pressão, temos: internamente às estufas tubulações em cobre e mangueiras em flúor, externamente às estufas foram utilizadas conexões e mangueira para ar comprimido marca Festo. Na figura 18 podemos visualizar as linhas de pressão e respiro no interior da estufa.



Figura 18 – Linhas de pressão e respiro no interior de uma estufa de teste.

#### 4.8 Equipamentos para medição e ensaios

- Para determinação da altura dos corpos-de-prova foi utilizado um medidor de espessura, como mostrado na figura 19. Marca Mitutoyo, Japão. Capacidade de medição: 0 a 10 mm (com graduação a cada 0,01 mm).



Figura 19 – Medidor de espessura marca Mitutoyo.

- Para determinação da dureza conforme norma ASTM D2240 foi utilizado um durômetro shore A. Marca Zwick, Alemanha. Escala: 0 a 100 shore A (graduação a cada 1,0 ponto de dureza shore A). Figura 20.



Figura 20 – Durômetro Shore A, montado em suporte para leitura.

- Para determinação da densidade e volume foram utilizadas as normas ASTM D297 e ASTM D471, e conforme orientação das mesmas foi utilizada um balança de precisão. Figura 21. Marca Sauter, Alemanha. Capacidade de medição: 0 a 200 g (graduação: 0,0001g).



Figura 21 – Balança utilizada para avaliação da densidade e volume dos corpos-de-prova.

- Para ensaios de tração conforme norma ASTM D412, foi utilizado um equipamento de tração marca EMIC, modelo DL 2000, Brasil. Capacidade máxima para ensaios 20 KN. Foto do equipamento utilizado, a seguir na figura 22.



Figura 22 – Equipamento para ensaios de tração marca EMIC.

#### 4.9 Metodologia de teste

A metodologia proposta está baseada na comparação das propriedades medidas nos corpos-de-prova submetidos à determinada temperatura e ambiente por um período pré-estabelecido de tempo, ou seja, fazer uma avaliação quanto à evolução da degradação de uma propriedade característica do material (de importância para sua aplicação) quando submetido a diferentes condições de meio (ar circulante, imersão em óleo e ar pressurizado), temperatura e tempo.

Através dos dispositivos de teste desenvolvidos (citados anteriormente) é possível em uma mesma estufa, ajustada à determinada temperatura, submeter os corpos-de-prova aos três meios propostos de forma simultânea, ou seja, em determinada estufa podemos testar peças expostas ao envelhecimento em: ar circulante (interior da estufa), ar pressurizado (recipiente pressurizado no interior da estufa) e óleo (recipiente com óleo no interior da estufa e respiro para o exterior da estufa, evitando contaminação dos demais corpos-de-prova). Na figura 23, temos fotos da instalação feita em uma estufa, com os dispositivos de teste e os corpos-de-prova expostos ao próprio ambiente da estufa.

Uma vez que todos os corpos-de-prova foram gerados a partir de um mesmo lote de massa e também vulcanizados em lote único em condições rigorosamente controladas, reduzimos o risco de variações de processo, e podemos desta forma assumir que as características iniciais dos corpos-de-prova são idênticas. Desta maneira estabelecemos, conforme solicitado em norma, a medição das propriedades originais de cinco (5) corpos-de-prova para documentação e posterior comparação com os dados obtidos em teste.



Figura 23 – Dispositivos e corpos-de-prova no interior da estufa. Três diferentes meios de teste.

Para determinação dos períodos de duração de testes, partimos inicialmente do padrão adotado pela indústria que são: 72h; 168h; 336h; 504h e 1008h, mas ao longo do desenvolvimento e baseados em artigos relacionados ao tema (BUDRUGEAC, 1994; MORRELL et al., 2002) que indicavam grande variação das propriedades nas primeiras 72 horas de teste, percebemos a importância de avaliarmos o comportamento do material neste período e para tal realizamos um pré-teste de envelhecimento em ar a 100 °C com períodos de 12h; 24h; 36h; 48h; 60h e 72h, o qual confirmou a necessidade de melhor estudo neste período devido às variações encontradas. Foram assim determinados para realização dos testes comparativos os períodos de: 12h; 24h; 36h; 48h; 60h; 72h; 168h; 336h; 504h e 1008h.

Conforme orientação das normas técnicas relacionadas, determinamos a retirada de três corpos-de-prova para avaliação a cada período de tempo estabelecido e para cada tipo de exposição ou teste a ser realizado. Desta maneira foram geradas tabelas como podem ser vistas no anexo A.

## **5 RESULTADOS**

Como citado anteriormente foram realizados cinco ensaios para cada condição de envelhecimento, os quais nos forneceram as seguintes propriedades do material:

- Compression set;
- Dureza Shore A;
- Tensão de ruptura;
- Alongamento;
- Variação de volume.

Para melhor compreensão da forma que cada variável de estudo afeta o envelhecimento do material os resultados foram divididos nas seguintes abordagens:

### **5.1 Influência da temperatura na degradação do material**

Para esta abordagem fixamos como meio de exposição o ar a pressão atmosférica, de forma a permitir uma análise, nesta condição, da influência das diversas temperaturas de teste sobre a degradação das propriedades do material ao longo do tempo.

Como pode ser visto no gráfico 01, nas temperaturas de 80°C e 100°C, temperaturas estas dentro da faixa de trabalho a qual o material se destina, o material apresenta uma perda gradual de sua capacidade de suportar a compressão (mantendo seu retorno elástico), fato importante quando se refere a vedações, que dependem desta reação do material para atendimento a sua finalidade. Já nas temperaturas de 125°C e 150°C tem-se a perda total desta propriedade em 935 e 285 horas respectivamente, indicando uma rápida degradação do material quando submetido a temperaturas elevadas, fora de sua faixa normal de atuação.

Como resultado deste ensaio pode-se afirmar que o compression set é uma propriedade extremamente sensível ao envelhecimento sob influência de temperatura e ainda que, conforme esperado, a temperatura exerce grande influência na degradação do material ao longo do tempo.



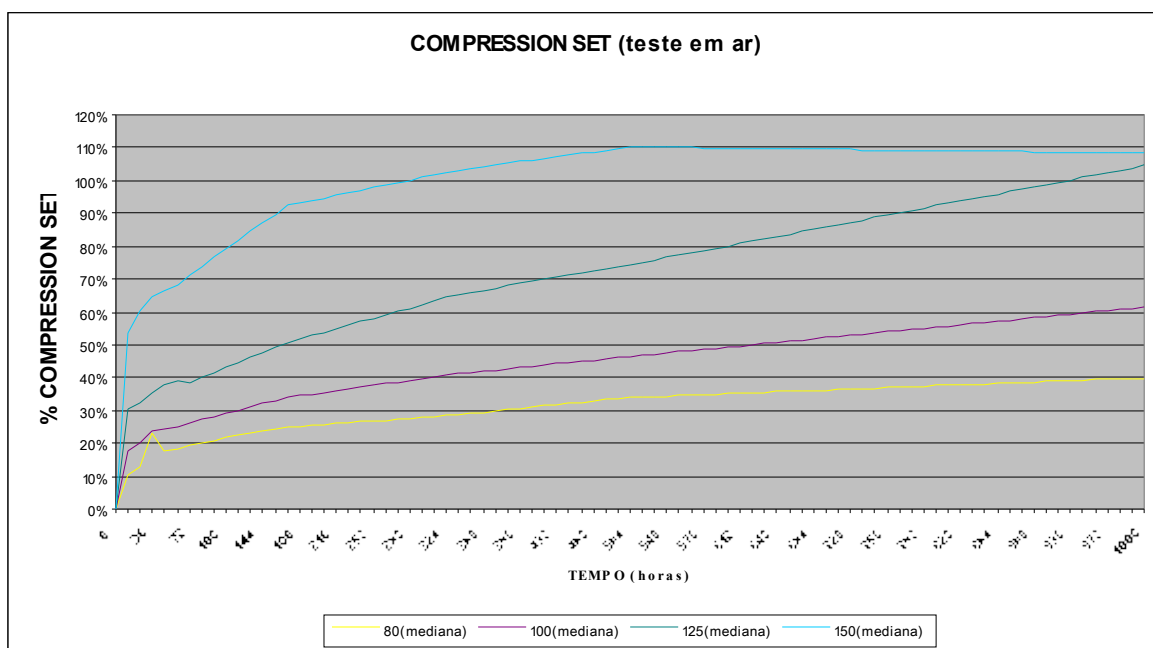


Gráfico 01 – Compression Set, teste em ar.

Quando a variação na dureza do material é avaliada, gráfico 02, pode-se novamente perceber a grande influência das altas temperaturas já nas primeiras horas de teste, porém esta propriedade não demonstra a mesma continuidade nos valores como apresentado no gráfico 01. Segundo Pedrinha (2005), esta “descontinuidade” nos valores pode ser atribuída à própria origem da propriedade, medida de uma forma indireta através da penetração no material, aliada ao fato de termos à formação de uma camada superficial (proveniente da rápida oxidação superficial) mais dura que o interior do material, que pode variar conforme a disposição do corpo de prova durante o envelhecimento. (informação verbal)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Fornecida por Isabela Pedrinha em São Paulo, 2005.

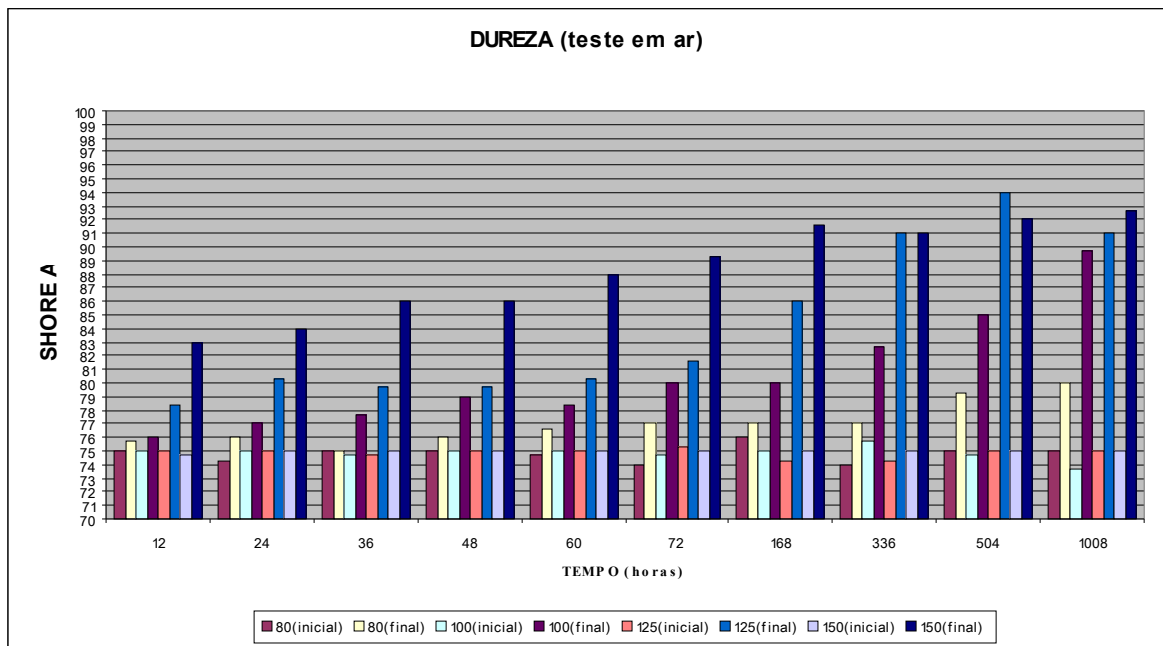


Gráfico 02 – Dureza, teste em ar.

A seguir podem ser visualizados os gráficos 03 e 04 que apresentam respectivamente a variação na tensão de ruptura/tempo e alongamento relativo/tempo, onde novamente é possível confirmar a grande influência das altas temperaturas na rápida degradação das propriedades do material.

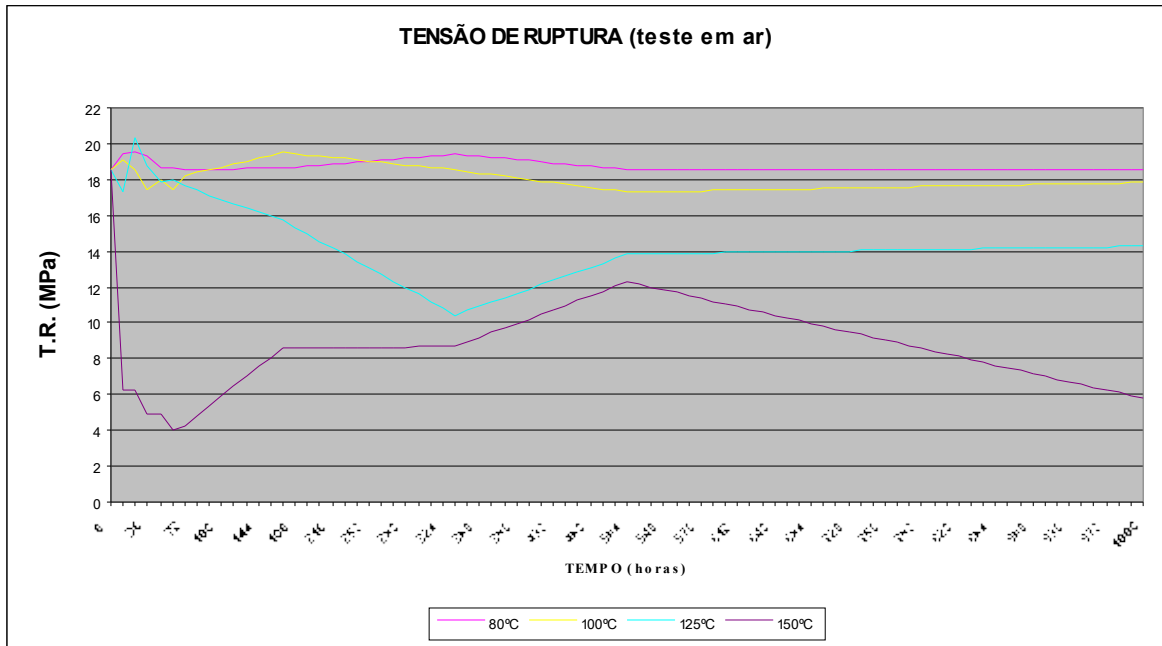


Gráfico 03 – Tensão de ruptura, teste em ar.

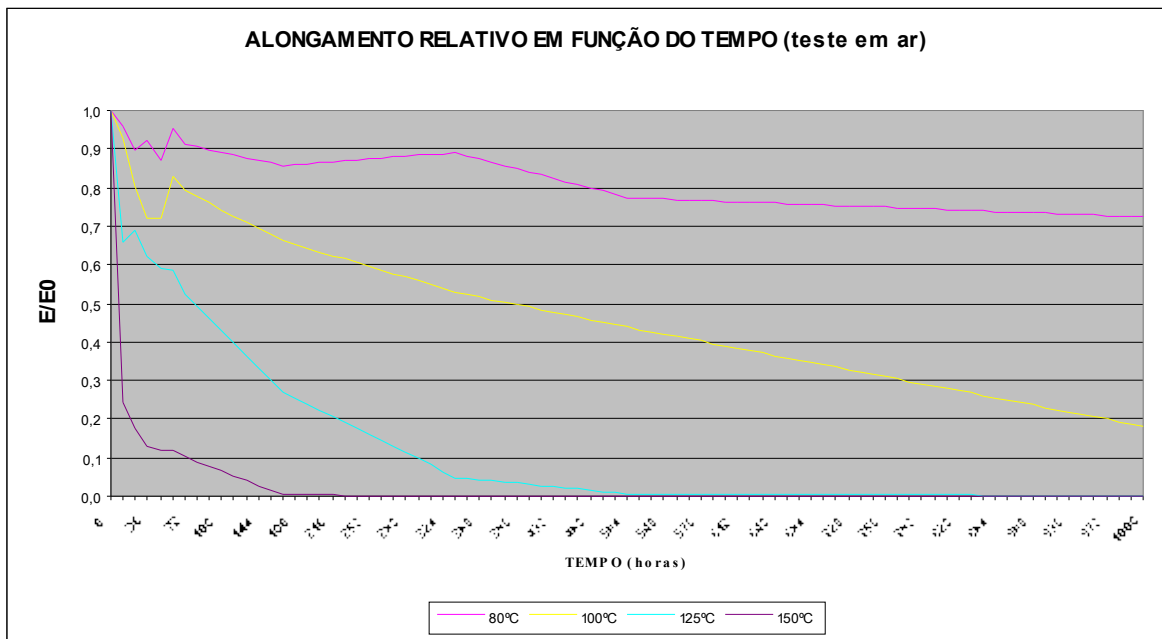


Gráfico 04 – Alongamento relativo, teste em ar.

Pode-se perceber que a tensão de ruptura, gráfico03, sofre grandes variações e não demonstra uma tendência clara da condição do material uma vez que apresenta oscilações em sua trajetória.

Já o alongamento relativo, ou seja, o alongamento obtido no corpo de prova envelhecido comparado ao alongamento inicial do material, gráfico04, apresenta uma tendência clara e gradual da condição de envelhecimento do material, e pode ser utilizado com segurança para avaliação desta condição.

Por fim temos a variação no volume dos corpos-de-prova (Gráfico05), que demonstra uma perda gradual de volume ao longo do tempo, sendo que nas temperaturas mais elevadas este efeito é acentuado atingindo a faixa de 5% de redução de volume logo nas primeiras horas de teste e sofrendo variação reduzida deste ponto em diante. Esta característica se deve provavelmente ao fato de ocorrer uma extração dos componentes voláteis do material já nas primeiras horas de teste, devido à sensibilidade dos mesmos a temperatura, ou seja, quanto mais elevada a temperatura mais rapidamente temos a extração destes componentes o que implica em rápida perda de volume, e posteriormente a esta fase, temos uma redução mais gradual própria da degradação do material.

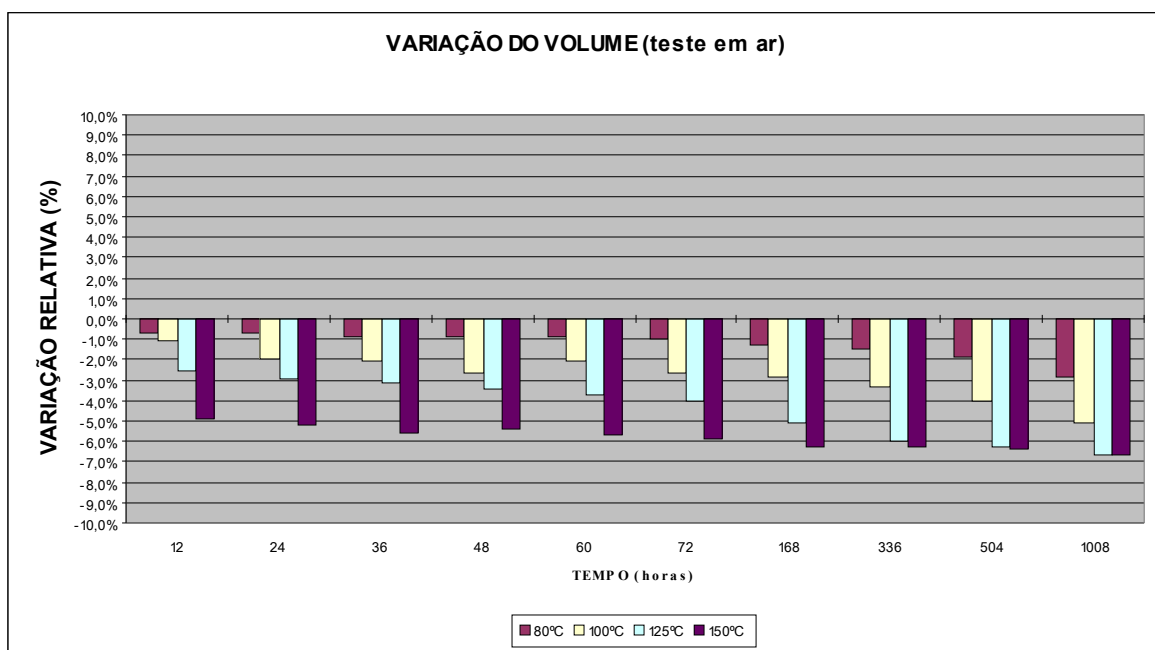


Gráfico 05 – Variação do volume, teste em ar.

## 5.2 Influência do meio na degradação do material

Para esta abordagem fixamos 100°C como temperatura de exposição, de forma a permitir uma análise, na condição de máxima temperatura de aplicação real do material, da influência dos diversos meios de teste sobre a degradação das propriedades do material ao longo do tempo.

Como pode ser observado no gráfico 06, temos um comportamento similar entre os três meios utilizados para teste, sendo que o óleo é o meio onde temos a degradação

mais moderada enquanto o ar pressurizado é o meio mais agressivo para a degradação desta propriedade. Este fato pode ser explicado com a possibilidade de termos a oxidação como principal mecanismo de degradação do material, conforme comprovado ao longo deste estudo. Desta forma temos este mecanismo potencializado quando impomos um aumento de pressão do ar, ao passo que o óleo atua como proteção a este mecanismo, uma vez que dificulta a oxidação direta do material.

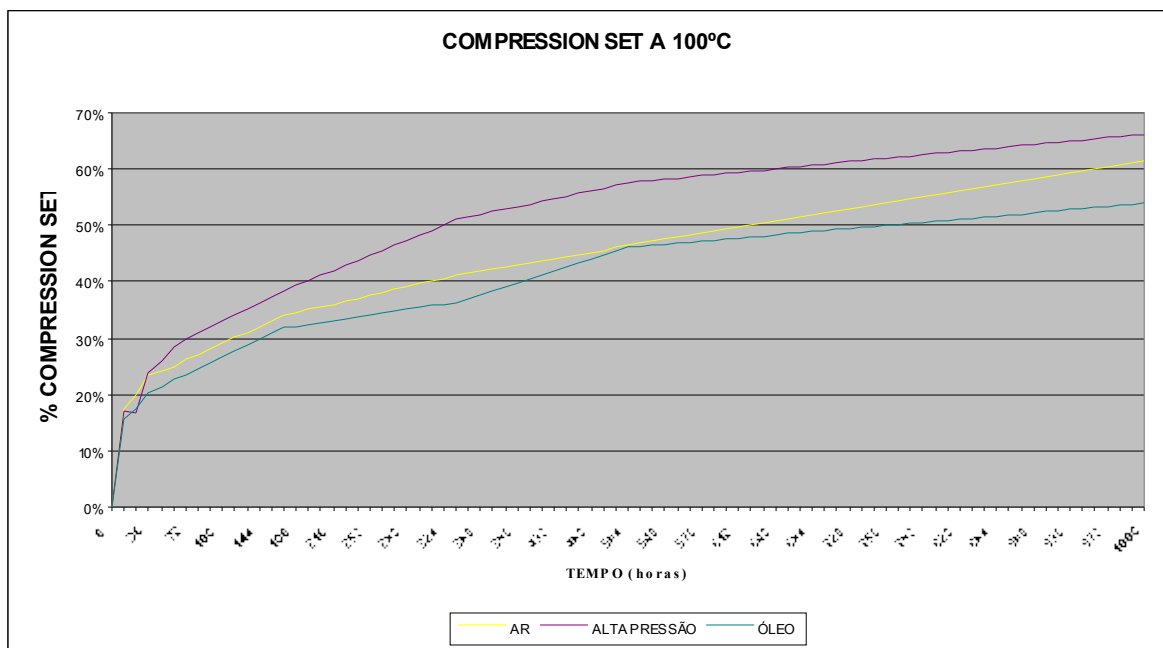


Gráfico 06 – Compression set, teste a 100°C.

Quando a variação de dureza do material é avaliada, gráfico 07, pode-se perceber que o comportamento do material não apresenta similaridade entre os três meios de exposição.

Enquanto no ar ambiente (interior da estufa), o aumento da dureza é praticamente gradual ao longo do tempo, na imersão em óleo tem-se uma condição totalmente diferente, onde se pode verificar até mesmo uma queda da dureza nas primeiras horas de teste. Esta redução na dureza deve-se provavelmente ao fato de ocorrer uma penetração do óleo na estrutura do material.

Ao analisar a variação de dureza nos corpos-de-prova submetidos a envelhecimento sob ar pressurizado, tem-se também um comportamento diferenciado, onde a dureza sofre pequena variação nas primeiras 48 horas, seguindo uma elevação mais acentuada após este período, quando comparada aos demais meios de exposição.

Este comportamento diferenciado entre os meios de exposição e as oscilações no início de teste demonstra que, para pequenos períodos de envelhecimento a dureza não pode ser utilizada com segurança para avaliação das condições do material, mas quando considerarmos períodos de envelhecimento superiores a 72 horas, esta propriedade passa a servir de indicação quanto ao estado do material, lembrando que sua sensibilidade não é comparável ao alongamento e ao compression set.

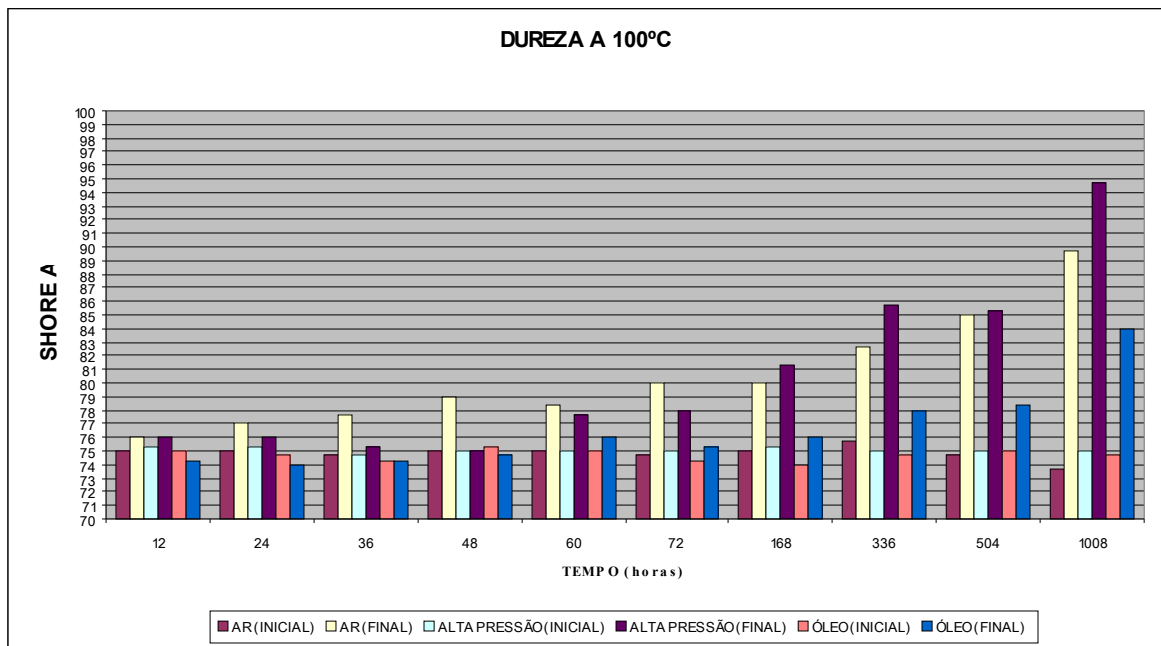


Gráfico 07 – Dureza, teste a 100°C.

Ao serem avaliados os resultados apresentados no gráfico 08, tensão de ruptura, pode-se verificar que a variação nesta propriedade é relativamente pequena, quando se compara os testes realizados em ar atmosférico e ar pressurizado, pode se observar um comportamento muito uniforme nestas condições. Já no caso do teste em imersão em óleo, pode-se observar uma redução gradativa na tensão de ruptura, o que evidencia a influência do óleo nesta propriedade do material.



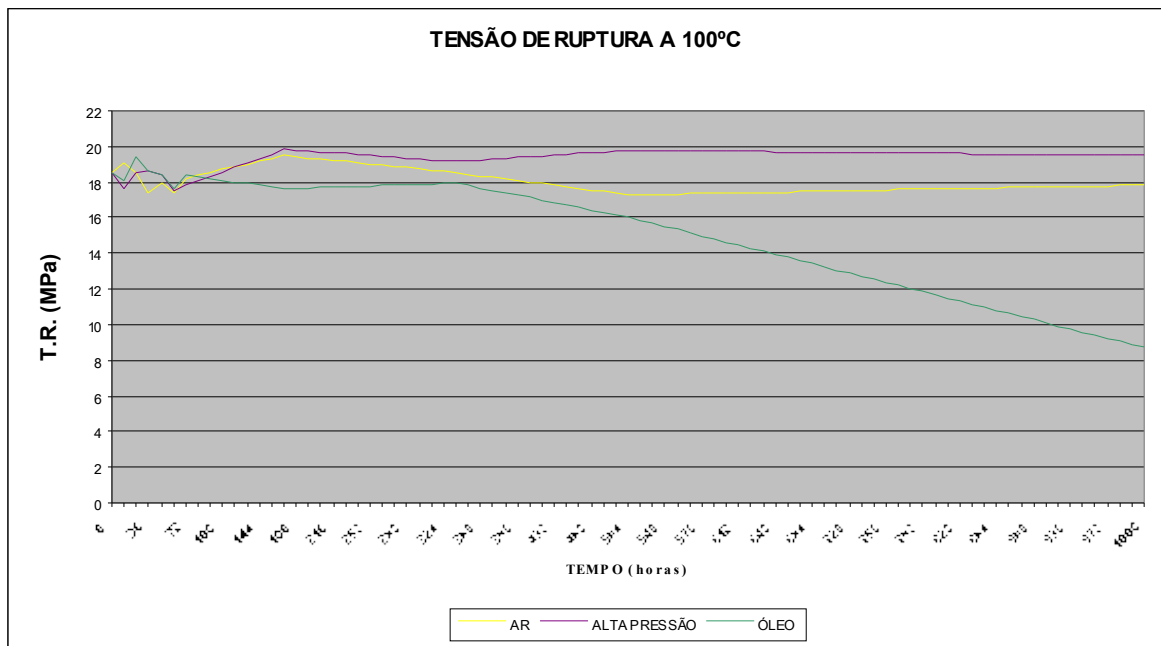


Gráfico 08 – Tensão de ruptura, teste a 100°C.

A evolução do alongamento relativo é mostrada a seguir, no gráfico 09. Nota-se uma grande similaridade entre o comportamento do material quando exposto ao ar e ao óleo, e uma degradação mais acentuada quando exposto à alta pressão. Este comportamento pode ser diretamente associado à propriedade de capacidade de retorno elástico após compressão, apresentada no gráfico 06 (compression set). Isto é possível devido a natureza medida nestas duas propriedades, que se relaciona ao comportamento elástico do material e que demonstra claramente a influência diferenciada da exposição à alta pressão no envelhecimento do material, provavelmente devido ao aumento no potencial de oxidação do mesmo, como citado na literatura (BUDRUGEAC, 1994).

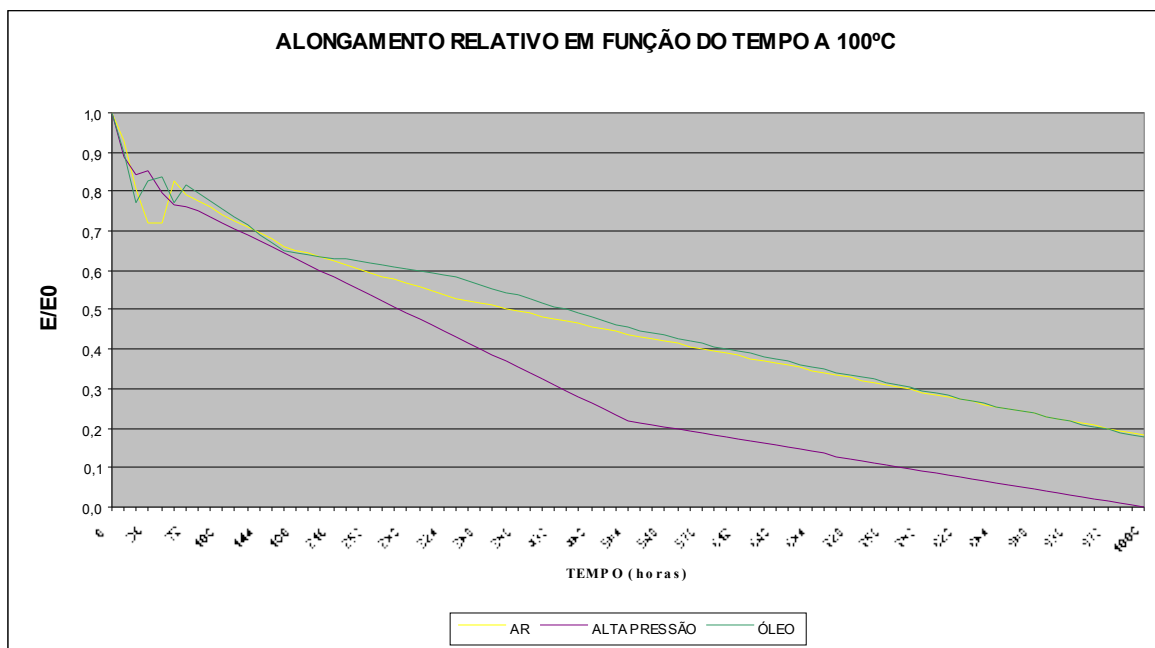


Gráfico 09 – Alongamento relativo, teste a 100°C.

Por fim tem-se a variação do volume, gráfico 10, onde novamente têm-se grandes diferenças de comportamento do material quando são avaliados os três meios de exposição.

Separadamente pode-se verificar que o meio mais agressivo foi o ar a pressão atmosférica, onde a redução no volume foi superior a 5%, em relação ao volume inicial dos corpos-de-prova.

Pode-se ainda observar uma pequena redução no volume dos corpos-de-prova submetidos à alta pressão o que poderia ser explicado pela inibição na evaporação dos componentes voláteis do composto, podendo ainda explicar o comportamento intermediário

dos corpos-de-prova imersos em óleo, onde também teríamos resistência a saída dos componentes voláteis.

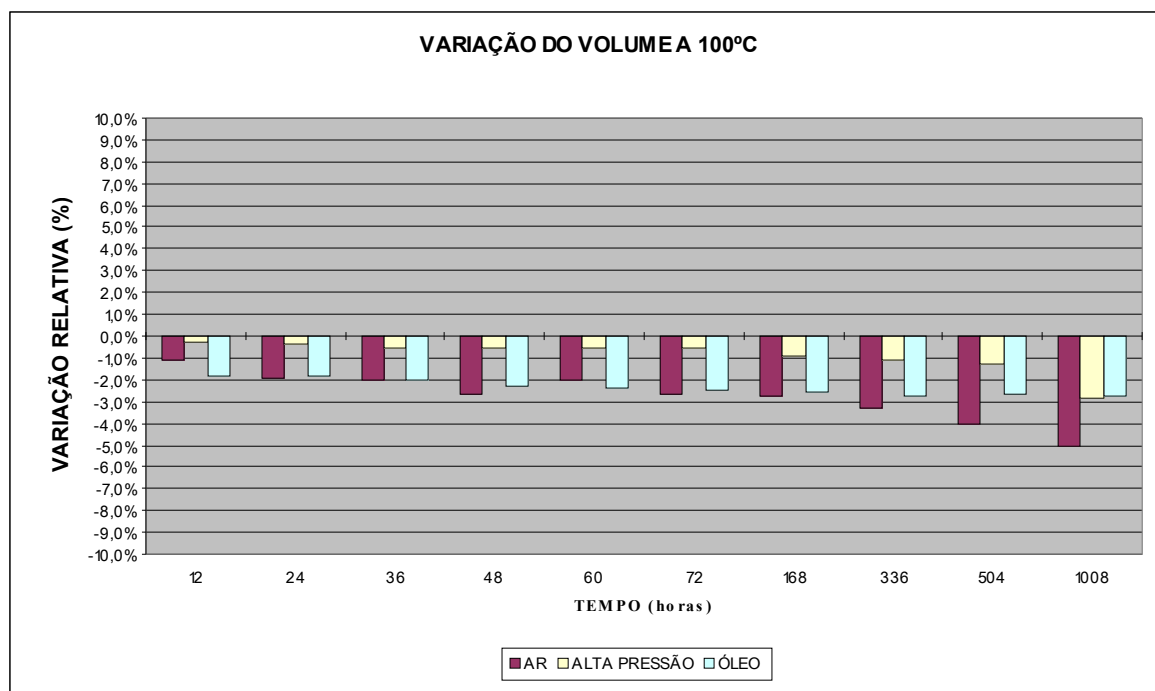


Gráfico 10 – Variação de volume, teste a 100°C.

Vale lembrar que os gráficos com todos os resultados experimentais obtidos neste estudo estão disponíveis para consulta no anexo B.

## 6. CONCLUSÕES

De posse dos resultados obtidos foi possível avaliar a metodologia, proposta bem como os dispositivos criados para viabilizá-la. Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os resultados de testes tradicionais realizados para controle de qualidade de produto, feitos individualmente na empresa Sabó Indústria e Comércio de Autopeças Ltda, os quais são descritos nas diversas normas técnicas relacionadas ao longo do trabalho. Os resultados obtidos possibilitaram concluir neste trabalho:

1. Da comparação dos resultados obtidos com os valores históricos (ensaios realizados para controle de qualidade de produto) existentes na empresa, é possível afirmar que a metodologia é aplicável e representa com grande similaridade os resultados obtidos em testes tradicionais com o mesmo material. Desta forma pode-se concluir, que o objetivo de desenvolver e validar uma metodologia de testes simultâneos (a uma mesma temperatura) foi alcançado com sucesso, pois a metodologia representa com fidelidade os efeitos de degradação do material quando submetido às condições impostas, quer seja pelas normas, quer seja pela aplicação a que se destina. Esta metodologia irá propiciar redução dos recursos necessários, tais como equipamentos e espaço de laboratório, para avaliação de materiais em desenvolvimento. De maneira geral, a empresa deverá realizar os testes tradicionais quando solicitado por clientes ou outros, com o intuito de certificação do material, porém como citado, na fase de desenvolvimento interno, esta metodologia será de grande valia.

2. Foi também alcançado o objetivo de se obter dados experimentais do material ao ser submetido a condições controladas para verificar o efeito de tempo, temperatura e

meio no envelhecimento do mesmo. Com estes dados pode-se prosseguir no estudo do comportamento do material, buscando um aprendizado e possível domínio sobre cada variável de influência na degradação do material, o que permitiria desenvolvimentos com maiores chances de sucesso logo nas fases iniciais.

3. Como primeira análise dos resultados experimentais, pode-se propor a utilização de ensaios de envelhecimento acelerado com o uso de ar pressurizado, que através da metodologia utilizada foi evidenciado como uma ferramenta a ser explorada para determinação do comportamento do material em períodos reduzidos de ensaio. É possível, a partir destes resultados buscar rotinas de testes dinâmicos em bancada, hoje realizados em pressão atmosférica. O ar pressurizado atua como acelerador dos efeitos causados pelo ataque do oxigênio e ozônio nos materiais, propiciando testes de desenvolvimento para novos produtos em períodos reduzidos quando comparados à situação atual. Lembrando ainda que, esta proposição é válida para os desenvolvimentos internos, não se neste momento estendendo para os testes de validação solicitados pelos clientes.

Portanto, a utilização de ar pressurizado em testes dinâmicos, contempla o objetivo de propor novas rotinas de teste, que poderão ser utilizadas para avaliação de protótipos de novos produtos. Atualmente existem testes dinâmicos para avaliação em bancada, com durações superiores a 2000 horas. Primeiramente, o intuito das novas condições de teste não é eliminar tais testes solicitados para validação dos produtos junto aos clientes, mas sim viabilizar a antecipação nos resultados através do uso dos conhecimentos adquiridos em laboratório, com a metodologia criada, ou seja, a metodologia não tem a pretensão de prever com exatidão se determinado produto irá durar determinado tempo sob as condições de teste, mas sim avaliar qualitativamente se o

produto poderá ou não apresentar a durabilidade esperada, permitindo que testes longos sejam empregados apenas em produtos com grande chance de êxito.

4. Foi possível ainda verificar que as propriedades ligadas ao comportamento elástico do material são as mais representativas quando avaliamos o seu envelhecimento. A avaliação da variação do alongamento, bem como a variação do “compression set”, demonstram uniformidade em suas tendências ao longo do período de envelhecimento, permitindo uma clara visualização dos efeitos causados pelas condições de teste.

Por fim, a partir dos corpos-de-prova já ensaiados trabalhos futuros poderão ser realizados, como exemplo tem-se: a avaliação microscópica dos corpos-de-prova para análise do suposto endurecimento em sua camada externa causada provavelmente pela rápida oxidação da mesma; a busca por técnicas que permitam a comparação direta de resultados obtidos em corpos-de-prova, ensaiados em laboratório, e peças submetidas a testes funcionais em bancadas e veículos (hoje apenas a dureza pode ser avaliada em ambos os ambientes com algum grau de relacionamento); e ainda a avaliação da densidade de ligações cruzadas, característica esta intimamente ligada à perda das propriedades elásticas e conseqüente envelhecimento do material elastomérico.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, P.M.M.C. **Polímeros**. Porto: Universidade Fernando Pessoa, 2004. p.1-17.

ANDRADE, C. **Compendio de Nomenclatura Macromolecular**. Zamora: UNLZ, 1995  
apud ALMEIDA, P.M.M.C. **Polímeros**. Porto: Universidade Fernando Pessoa, 2004. p.1-17.

BUDRUGEAC, P. Accelerated thermal ageing of nitrile-butadiene rubber under air pressure. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 47, p.129-132, 1995

CLARK, J.O.E. **Química**. São Paulo: Melhoramentos, 1971.

GUERREIRO, L. **Comportamento de Blocos de Elastômero**. Dissertação de mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 2003.

**ACRYLONITRILE-butadiene rubber (NBR)**. INTERNATIONAL INSTITUTE OF SYNTHETIC RUBBER PRODUCERS. Disponível em < <http://www.iisrp.com> > . Acesso em 2002.

KROSCWITZ, J. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Vol. 17. New York: John Willey & Sons, 1985.

LAYER, R.W. Introduction to Rubber Compounding. In: VANDERBILT, R.T. **The Vanderbilt Rubber Handbook**. 13<sup>a</sup> Ed. Norwalk: Robert F. Ohm, 1990. p.11-21.

MORRELL, P.R.; PATEL, M.; SKINNER, A.R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. **Polymer Testing**. Vol.22, p.651-656, 2003

MORRILL, J.P. Nitrile and Polyacrylate Rubbers. In: MORTON, MAURICE. **Hubber Technology**. 2<sup>nd</sup> ed. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981.p.302-321.

MORTON, MAURICE. Introduction to polymer science. In: MORTON, MAURICE. **Hubber Technology**. 2<sup>nd</sup> ed. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981. p.1-18.

PETROFLEX. **Um pouco da história da borracha**. Disponível em: <[www.petroflex.com.br/perfil\\_borracha.htm](http://www.petroflex.com.br/perfil_borracha.htm)>. Acesso em dezembro de 2004

RUSSEL, J. **Química Geral**. São Paulo: MacGraw Hill, 1981.

SALVADOR, U. **Química Orgânica 3**. São Paulo: Editora Saraiva, 2000. 527p.

STEPHENS, H.L. The Compounding and Vulcanization of Rubber. In MORTON, MAURICE. **Hubber Technology**. 2<sup>nd</sup> ed. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981. p.19-50.

**FÍSICO-QUÍMICA dos Polímeros**. In: Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros. ed. Coordenadoria de Produção Industrial (SUDHEVEA, SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA). Brasília:, 1987. 83p.



**CONTROLE de Qualidade.** In: Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros. ed. Coordenadoria de Produção Industrial (SUDHEVEA, SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA). Brasília:, 1987. 46p.

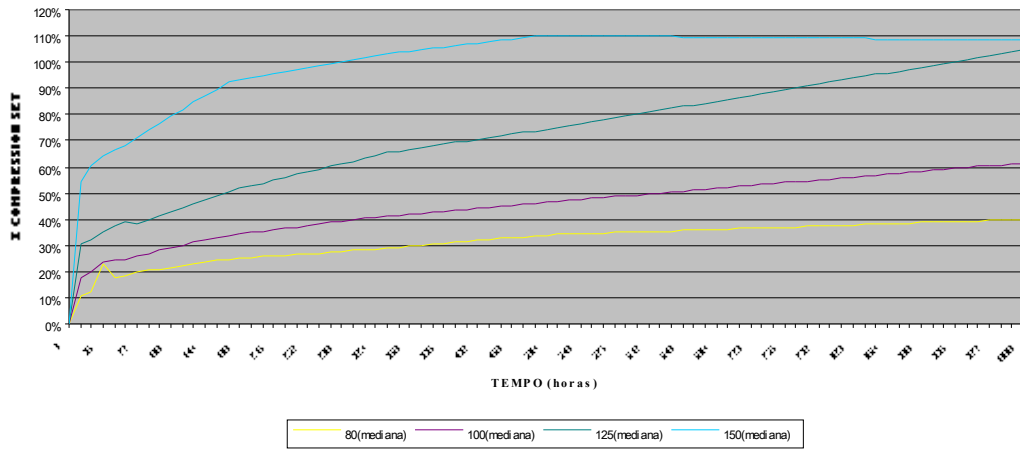
VAN VLACK, L.H. **Princípios da Ciência dos Materiais.** São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1970. 427P.

WISE, R.W. Processing and Vulcanization Tests. In: MORTON, MAURICE. **Hubber Technology.** 2<sup>nd</sup> ed. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1981. p.87-113

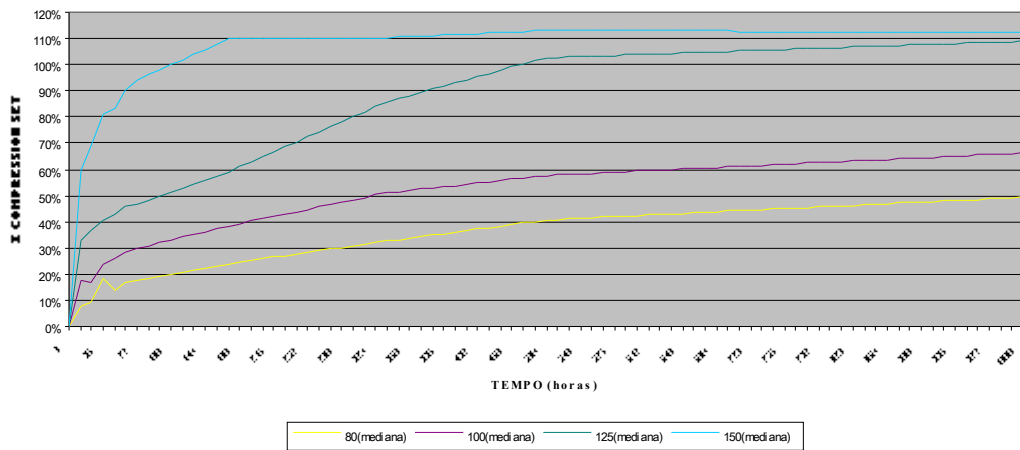


## **ANEXO B – GRÁFICOS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS**

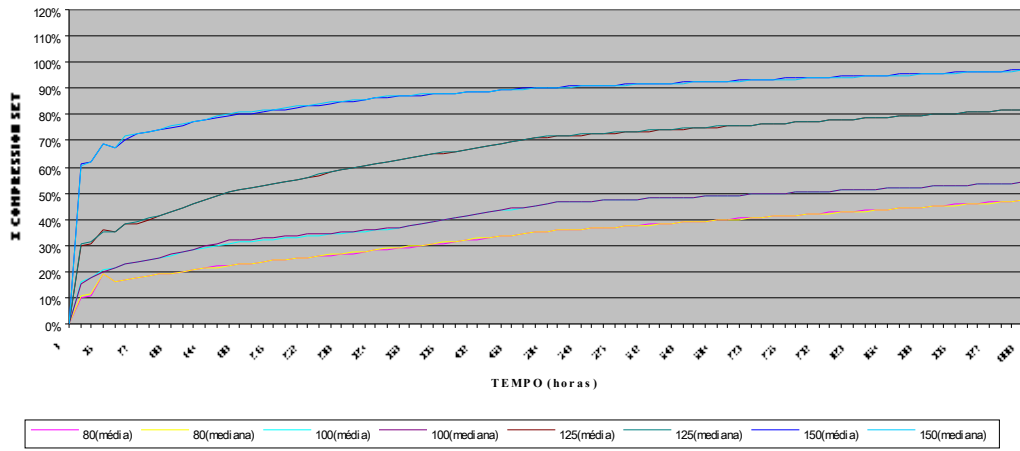
COMPRESSION SET (teste em ar)



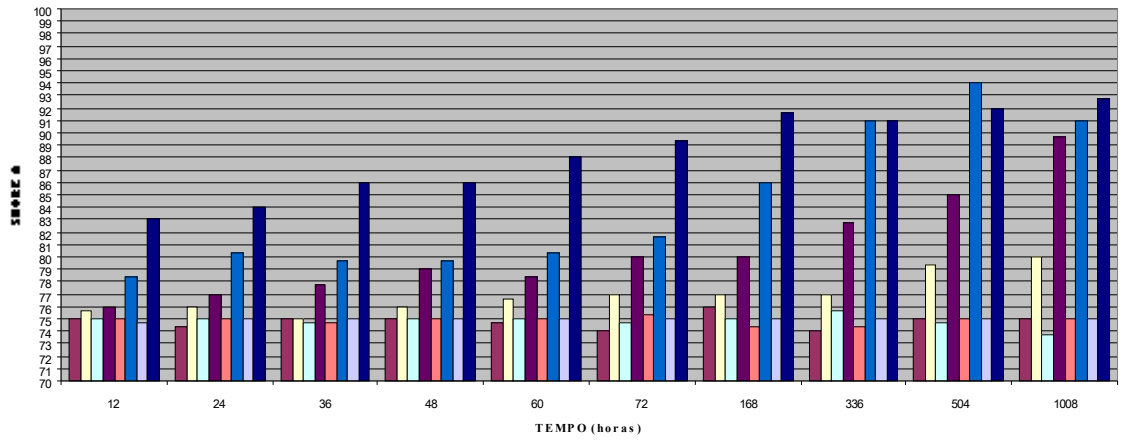
COMPRESSION SET (teste em alta pressão)



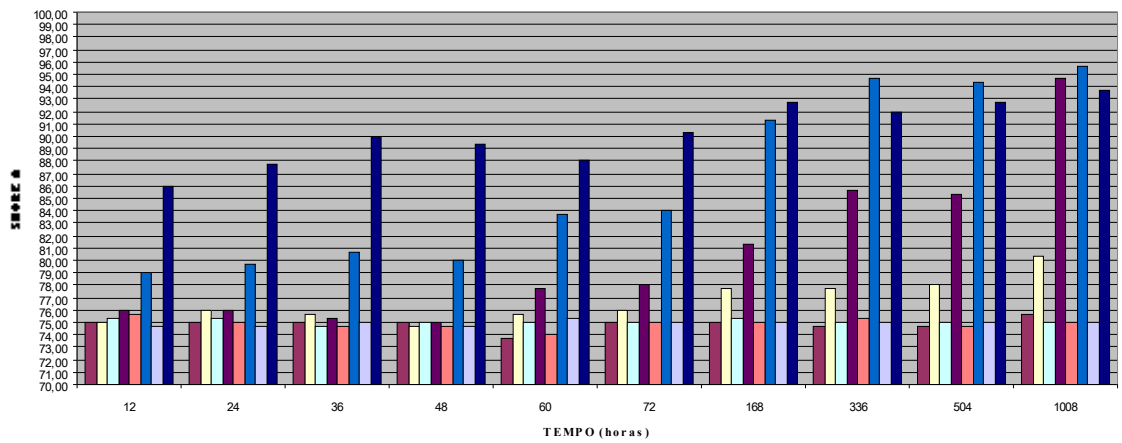
COMPRESSION SET (teste em óleo)



### DUREZA (teste em ar)

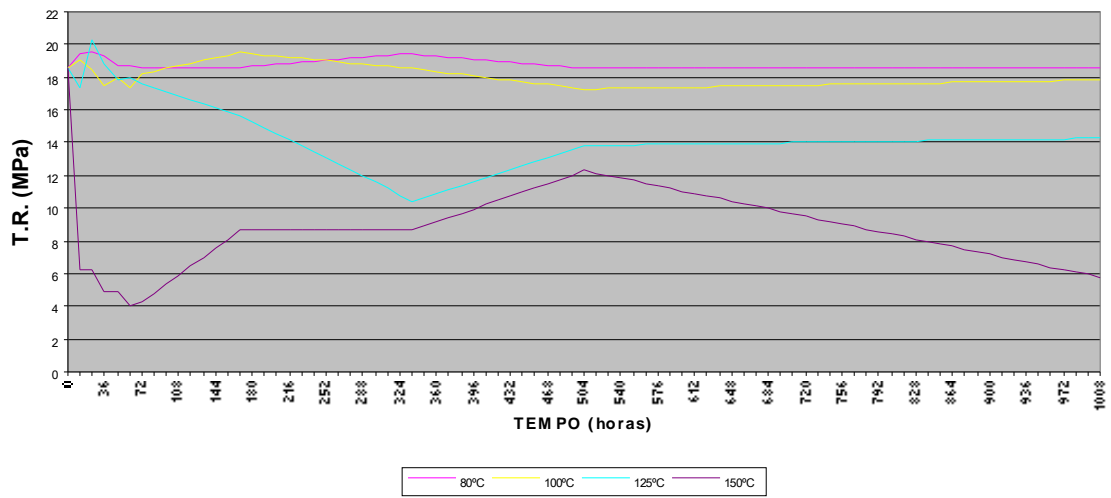


### DUREZA (teste em alta pressão)

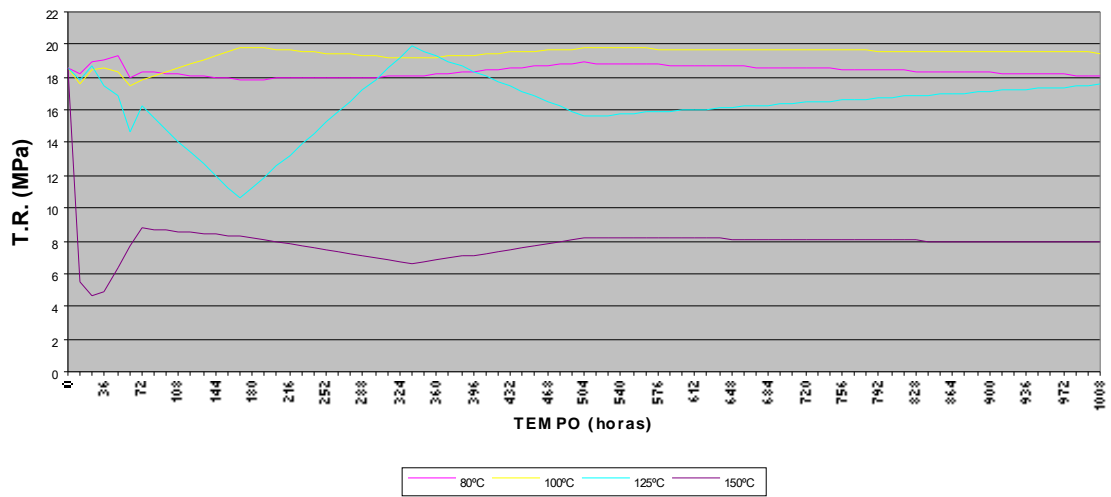




### TENSÃO DE RUPTURA (teste em ar)

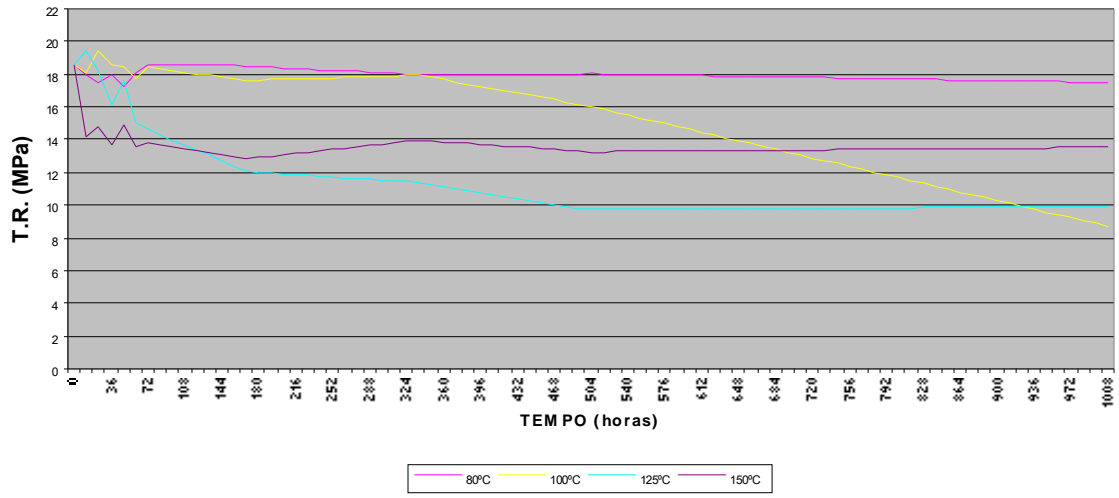


### TENSÃO DE RUPTURA (teste em alta pressão)

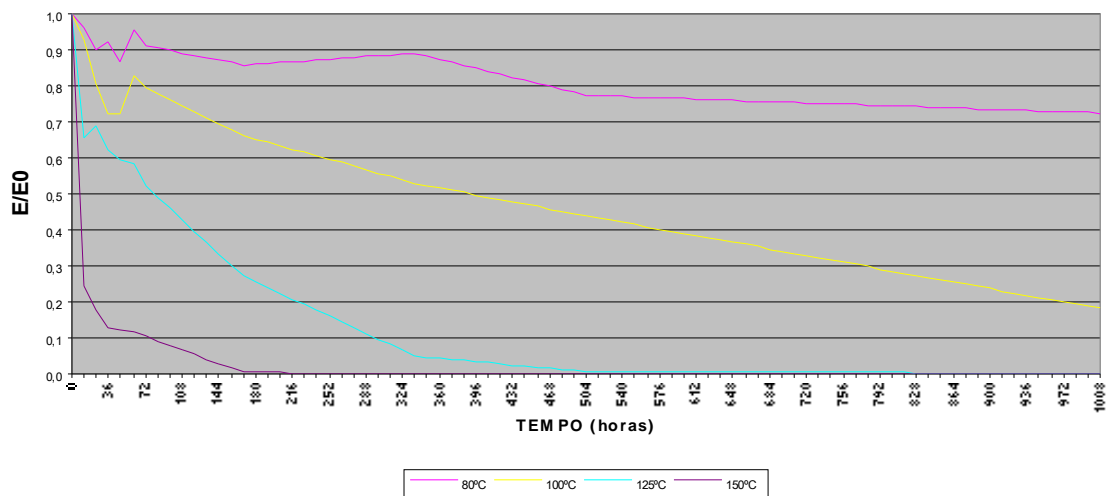




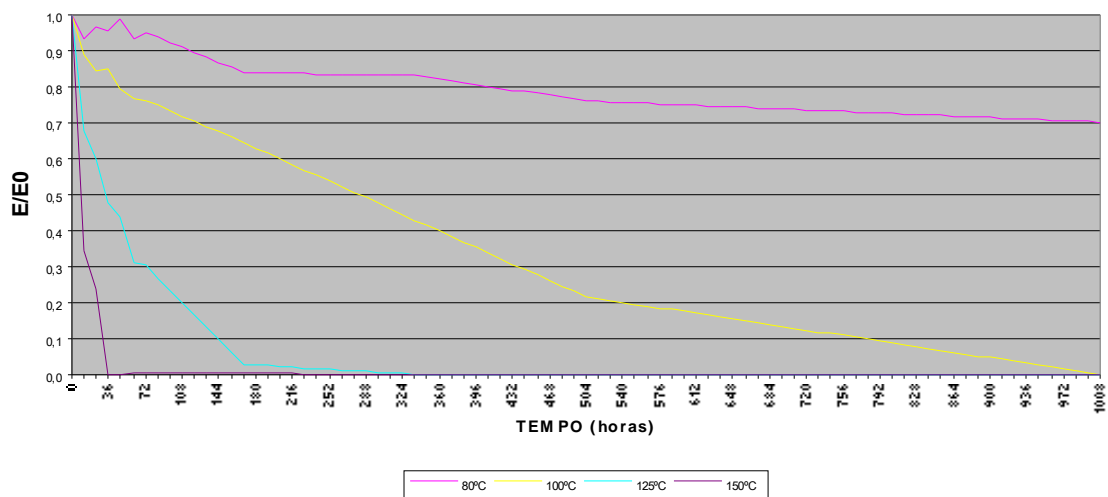
TENSÃO DE RUPTURA (teste em óleo)



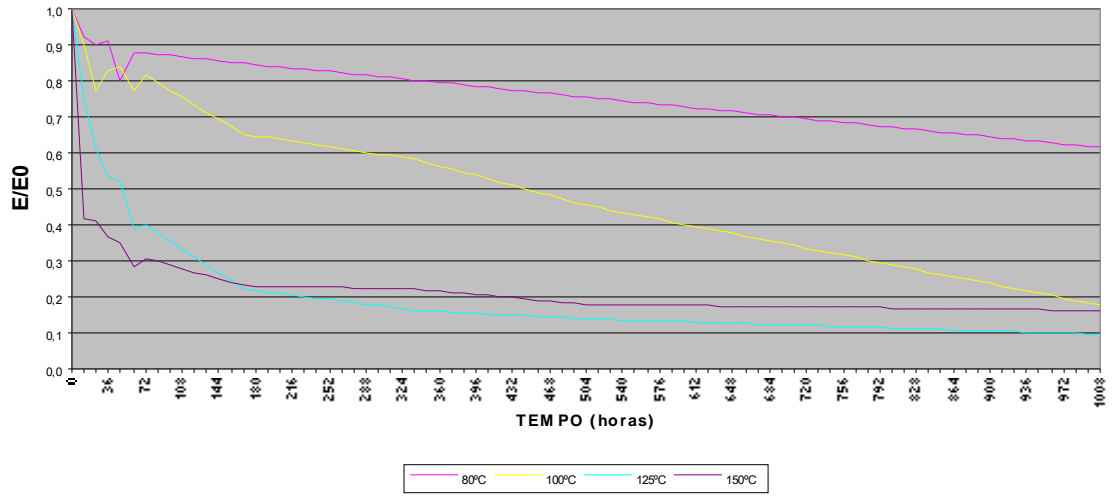
ALONGAMENTO RELATIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO (teste em ar)



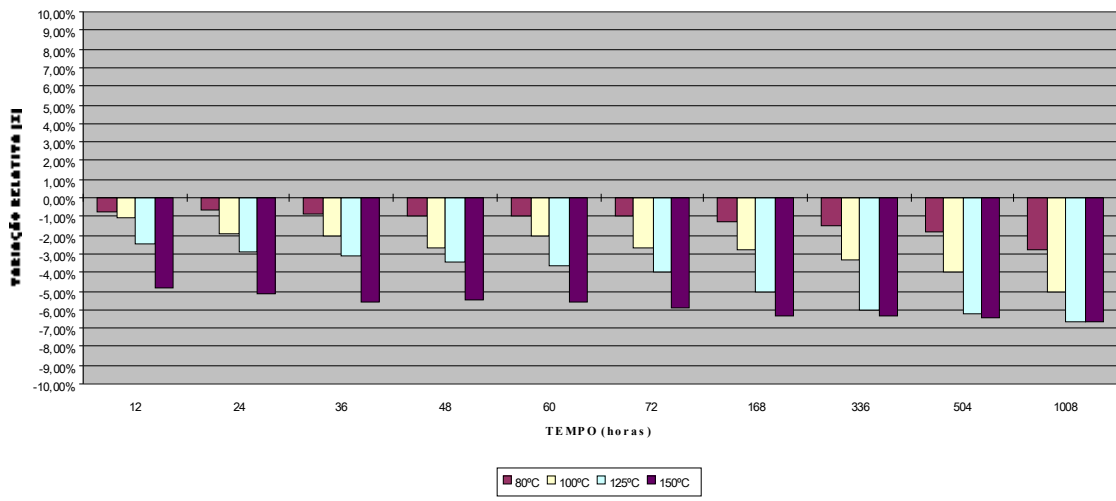
ALONGAMENTO RELATIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO (teste em alta pressão) MEDIANA



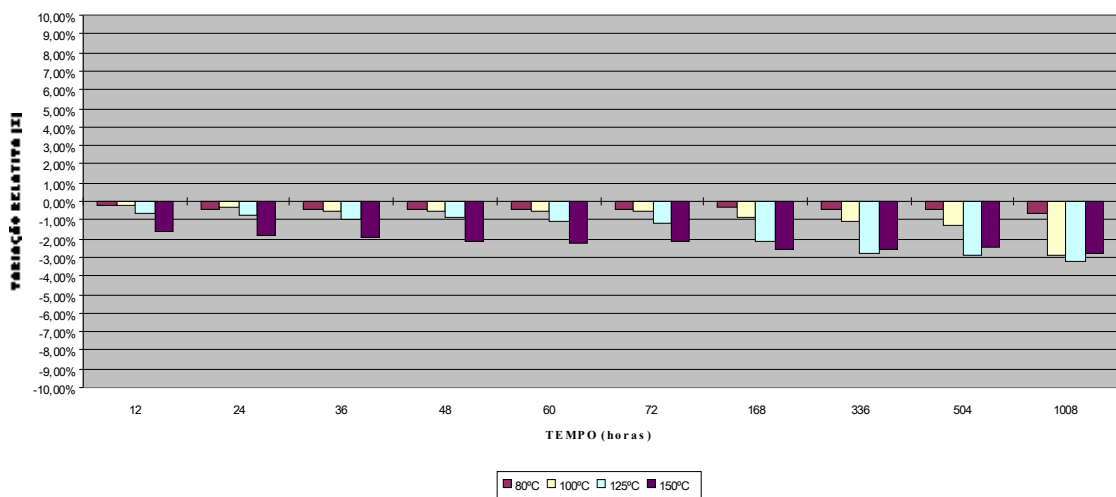
ALONGAMENTO RELATIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO (teste em óleo) MEDIANA



VARIAÇÃO DO VOLUME (teste em ar)



VARIAÇÃO DO VOLUME (teste em alta pressão)



### VARIAÇÃO DO VOLUME (teste em óleo)

