

**SUELY MONTEIRO DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DE INTERATIVIDADE DE CARGAS DE LÁTEX PARA USO EM  
MATERIAL DE LINHA VIVA**

Trabalho de Dissertação de Projeto  
apresentado ao curso de Pós-Graduação  
em Engenharia Mecânica e de Materiais  
do CEFET-PR.

Orientador: Dr. Gabriel Pinto de Souza.

CURITIBA

2004

“Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo. Por  
isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

Aos meus filhos,

Bianca e Gabriel

## Agradecimentos

Ao Dr. Gabriel Pinto de Souza, pelos ensinamentos, discussões, apoio, dedicação, confiança e principalmente pela paciência durante a realização deste trabalho.

À Marilda Munaro e Cleuza Wasilkoski pelas análises térmicas dinâmico-mecânicas, discussões e valiosíssimas sugestões.

Ao CEFET e LACTEC por tornarem possível este trabalho.

A Polirubber, especialmente ao Eduardo Clauson, pela confecção dos corpos-de-prova e esclarecimentos.

Ao consultor Eduardo Budenberg pelas discussões.

Aos colegas do LACTEC.

A COPEL que propiciou este trabalho com recursos financeiros do Programa de P&D/ANEEL de acordo com código ANEEL 2866-020/2001.

Aos meus amigos e família, que estão sempre por perto, nas horas boas e nos momentos difíceis.

Enfim, aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste estudo.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO:</b> .....	<b>1</b>
1.1	DIAGNÓSTICO DE PROBLEMAS EM FERRAMENTAS PARA LINHA VIVA .....	4
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>6</b>
2.1	ELASTÔMERO .....	7
2.2	CARGAS .....	10
2.2.1	<i>Atividade Cargas Reforçantes</i> .....	11
2.2.2	<i>Negro de carbono</i> .....	15
2.2.3	<i>Silicatos</i> .....	21
2.3	AGENTES DE VULCANIZAÇÃO .....	22
2.4	AUXILIARES DE PROCESSO .....	24
2.5	AGENTES DE ACOPLAMENTO (SILANOS).....	25
2.6	AGENTES DE PROTEÇÃO .....	25
2.7	PLASTIFICANTES .....	27
2.8	INTRODUÇÃO À TÉCNICA DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA NATURAL .....	28
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
4.1	DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS .....	34
4.1.1	<i>Ensaio reológico</i> .....	34
4.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier</i> .	35

4.1.3	<i>Difração de Raios X</i> .....	37
4.1.4	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i> .....	39
4.1.5	<i>Análise dinâmico mecânica</i> .....	41
4.1.6	<i>Ensaio de Tração à ruptura</i> .....	45
4.1.7	<i>Determinação da dureza</i> .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
5.1	DEFORMULAÇÃO DE MATERIAIS .....	48
5.2	DESENVOLVIMENTO DAS FORMULAÇÕES .....	52
5.2.1	<i>Formulações para estudo</i> .....	54
5.2.2	<i>Estudos Reológicos</i> .....	56
5.2.3	<i>Avaliação das propriedades mecânicas</i> .....	57
5.2.4	<i>Avaliação termogravimétrica</i> .....	61
5.2.5	<i>Análises dinâmico-mecânica</i> .....	63
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>PROPOSTAS FUTURAS</b> .....	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>76</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MANUTENÇÃO EM REDE ENERGIZADA OU “LINHA VIVA” .....	1
FIGURA 2: EXEMPLOS DE EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO PARA MANUTENÇÃO EM REDES ENERGIZADAS.....	2
FIGURA 3: PROCESSAMENTO DA BORRACHA NATURAL .....	8
FIGURA 4: CONFIGURAÇÕES POSSÍVEIS DA UNIDADE MONOMÉRICA DO ISOPRENO. ....	9
FIGURA 5: GRUPAMENTO DE 4 ÁTOMOS DE CARBONO.....	9
FIGURA 6: CONFIGURAÇÕES POSSÍVEIS NA POLIMERIZAÇÃO DO ISOPRENO. ....	10
FIGURA 7: PRODUÇÃO DO NEGRO DE CARBONO <sup>□</sup> .....	15
FIGURA 8: TIPOS DE NEGRO DE CARBONO. A) ESFEROIDAL B) ELIPSOIDAL C) LINEAR D) RAMIFICADO .....	17
FIGURA 9: ESTRUTURA DE UM NEGRO DE CARBONO <sup>[8]</sup> .....	17
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DAS REAÇÕES QUÍMICAS DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS: (A) FORMAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES, (B) REAÇÃO DO RADICAL LIVRE COM O <sub>2</sub> , (C) FORMAÇÃO DO HIDROPERÓXIDO (D) DECOMPOSIÇÃO DO HIDROPERÓXIDO. ....	26
FIGURA 11: DIAGRAMA SIMPLIFICADO COM AS PRINCIPAIS TÉCNICAS DE DEFORMULAÇÃO....	33
FIGURA 12: PRINCÍPIO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	36
FIGURA 13: ESQUEMA DA REFLEXÃO TOTAL ATENUADA DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO. ....	37

FIGURA 14: DESENHO ESQUEMÁTICO DA INTERAÇÃO DE UM FEIXE DE RAIOS X COM A MATÉRIA .....	38
FIGURA 15: ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO.....	40
FIGURA 16: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DMA.....	43
FIGURA 17: PORTA-AMOSTRA DO DMA PARA ENSAIO DE TENSÃO.....	44
FIGURA 18: CORPO-DE-PROVA PARA ENSAIOS MECÂNICOS.....	45
FIGURA 19: CURVA DE TENSÃO - DEFORMAÇÃO.....	46
FIGURA 20: EFEITOS DA TEMPERATURA SOBRE AS CURVAS DE TENSÃO – DEFORMAÇÃO ....	47
FIGURA 21: ESPECTRO DE FTIR DA LUVA DE BORRACHA NATURAL.....	48
FIGURA 22: TERMOGRAMA TÍPICO DE BORRACHA NATURAL.....	50
FIGURA 23: DIFRATOGRAMA COM PRESENÇA DE ZNO E CARGA À BASE DE MG E SI.EM BORRACHA NATURAL.....	51
FIGURA 24: DIFRATOGRAMA COM PRESENÇA DE Ca CO <sub>3</sub> EM BORRACHA NATURAL .....	51
FIGURA 25: CURVAS DE TORQUE DA MISTURA COM SILICATO DE ALUMÍNIO A 125, 150 E 180°C.....	56
FIGURA 26: CURVAS DE TORQUE DA MISTURA COM NEGRO DE CARBONO À 125, 150 E 180°C. .....	57
FIGURA 27: DUREZA SHORE A DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO COMPARATIVAMENTE AS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO.....	59
FIGURA 28: TENSÃO DE RUPTURA DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO COMPARATIVAMENTE AS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO.....	59
FIGURA 29: ALONGAMENTO DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO COMPARATIVAMENTE AS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO.....	60

FIGURA 30: MÓDULO A 100% DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO COMPARATIVAMENTE AS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO. ....	60
FIGURA 31: MÓDULO A 300% DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO COMPARATIVAMENTE AS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO. ....	61
FIGURA 32: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA “SÉRIE SILICATO DE ALUMÍNIO” .....	62
FIGURA 33: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA “SÉRIE NEGRO DE CARBONO” .....	62
FIGURA 34: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE SILICATO DE ALUMÍNIO DE $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	63
FIGURA 35: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE NEGRO DE CARBONO NA FAIXA DE TEMPERATURA DE $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	64
FIGURA 36: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE SILICATO DE ALUMÍNIO NA FAIXA DE TEMPERATURA DE $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ..	64
FIGURA 37: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE NEGRO DE CARBONO NA FAIXA DE TEMPERATURA DE $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	65
FIGURA 38: DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE SILICATO DE ALUMÍNIO DE $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	65
FIGURA 39: DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE NEGRO DE CARBONO DE $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	66

FIGURA 40: DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE SILICATO DE ALUMÍNIO NA FAIXA DE TEMPERATURA DE $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	66
FIGURA 41: DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA À FREQUÊNCIA DE 1 HZ DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA COM DIFERENTES TEORES DE CARGA DE NEGRO DE CARBONO NA FAIXA DE TEMPERATURA DE $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	67
FIGURA 42: FLUÊNCIA DAS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO .....	68
FIGURA 43: CURVA DE FLUÊNCIA DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO .....	68
FIGURA 44: MÓDULO A $-150^{\circ}\text{C}$ DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO COMPARATIVAMENTE AS AMOSTRAS COM SILICATO DE ALUMÍNIO. ....	69
FIGURA 45: CURVAS DE TANGENTE $\delta$ DAS AMOSTRAS DE NEGRO DE CARBONO .....	70
FIGURA 46: CURVAS DE TANGENTE $\delta$ DAS AMOSTRAS DE SILICATO DE ALUMÍNIO .....	70
FIGURA 47: VARIAÇÃO DA TANGENTE $\delta$ COM O AUMENTO DE CARGAS. ....	71
FIGURA 48: VARIAÇÃO DA TANGENTE DELTA AMOSTRA COM 30 PHR DE SILICATO DE ALUMÍNIO COM A TEMPERATURA. ....	72
FIGURA 49: VARIAÇÃO DA TANGENTE DELTA DA AMOSTRA COM 10 PHR DE NEGRO DE CARBONO COM A TEMPERATURA. ....	72

## ÍNDICES DE TABELA

TABELA 1: PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE LUVAS CONFORME NBR 10622 <sup>3</sup> .....	4
TABELA 2: EFEITO DO NEGRO DE CARBONO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS ELASTÔMEROS <sup>[1]</sup> . .....	18
TABELA 3: PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS DIVERSOS NEGRO DE CARBONO .....	21
TABELA 4: PRINCIPAIS TIPOS DE ACELERADORES <sup>2</sup> .....	23
TABELA 5: EVOLUÇÃO DA FORMULAÇÃO DA BORRACHA NATURAL .....	28
TABELA 6: FORMULAÇÃO BÁSICA DE BORRACHA NATURAL .....	30
TABELA 7: DEFORMAÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DA NR.....	49
TABELA 8: RESUMO GERAL DA DEFORMULAÇÃO .....	52
TABELA 9: FORMULAÇÃO DE BORRACHA NATURAL .....	53
TABELA 10: FORMULAÇÕES "SÉRIE NEGRO DE CARBONO" .....	55
TABELA 11: FORMULAÇÕES "SÉRIE SILICATO DE ALUMÍNIO" .....	55
TABELA 12: RESULTADO DAS PROPRIEDADES ORIGINAIS DA "SÉRIE NEGRO DE CARBONO" ..	57
TABELA 13: RESULTADO DAS PROPRIEDADES ORIGINAIS DA "SÉRIE SILICATO DE ALUMÍNIO" ..	58
TABELA 14: PROPRIEDADE TÍPICAS DAS CARGAS UTILIZADAS .....	58

**ABREVIATURAS**

DMA	Análise dinâmico-mecânica
NR	Borracha natural
KV	Quilovolt
ANEEL	Agência nacional de energia elétrica
COPEL	Companhia paranaense de energia
TG	Análise termogravimétrica
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
NBR	Norma brasileira regulamentada
NBR	Borracha nitrílica
SBR	Borracha de butadieno estireno
BR	Polibutadieno
X-NBR	Borracha nitrílica carboxilada
CR	Policloropreno
EPDM	Borracha de etileno propileno com monômero de etileno
V	Volt
DBP	Dibutilftalato
MBT	Mercaptobenzotiol
IIR	Poliisopreno
PHR	Per hundred rubber
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourrier
RMN	Ressonância magnética nuclear
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica

## Resumo

O material mais utilizado em equipamentos de proteção para manutenção de redes de energia elétrica energizadas ou “linha viva” é a borracha natural. Nesse trabalho foram estudadas formulações de borracha natural com diferentes concentrações de carga de negro de carbono e silicato de alumínio. Estas formulações são estudadas a partir da caracterização das propriedades mecânicas de módulo de elasticidade e tangente delta, dureza shore A, tensão x deformação resistência à tração; termogravimetria.

## Abstracts

The natural rubber (NR) is the main material used for manufacturing security equipments to be used as safe tools in energized power line or live–line maintenance. In this study NR compositions were developed with different amounts of carbon black and aluminum silicate. The interaction and activity between the mineral fillers and the NR were monitored by mechanical characterization, such as, storage modulus, tan delta, deformation with temperature under constant stress, hardness shore A and thermogravimetry.

## 1 INTRODUÇÃO:

Para minimizar a frequência de interrupção de fornecimento de energia elétrica, as concessionárias adotam procedimentos de operação de alguns serviços de manutenção em linhas energizadas, ou “linhas vivas” de 13,8 kV e subestações. Essas atividades (Figura 1) de manutenções em redes energizadas são extremamente arriscadas e são realizadas com ferramentas isoladas eletricamente, tais como, luvas, mangas, mantas, bastões, entre outros acessórios (Figura 2), que tem por finalidade impedir a circulação de correntes elétricas que possam causar qualquer dano físico ou representar risco de vida aos operadores.



Figura 1: Manutenção em rede energizada ou “linha viva”.



Figura 2: Exemplos de equipamentos de proteção para manutenção em redes energizadas.

Além do alto risco de vida aos profissionais e do aspecto da segurança, o desligamento de linhas geram penalidades pela ANEEL para a concessionária, gerando descontos na receita da rede elétrica. Mesmo para uma manutenção programada, o desligamento da linha gera um desconto na receita referente à quantidade de tempo (horas) parada multiplicado por um fator 10 (dez). No caso de indisponibilidade não programada, por falha de algum dispositivo da rede elétrica por ex., o fator de multiplicação é 150. Por este as manutenções são realizadas preferencialmente com as linhas energizadas.

A falta de informações técnicas sobre garantia de tempo de vida e desempenho requer avaliações periódicas complexas para garantir a eficiência dessas ferramentas. Para obtenção do nível mínimo de segurança aos usuários é necessário realizar estudos sobre o comportamento e propriedades dos materiais empregados nas ferramentas de linha viva.

O Projeto COPEL/ANEEL 2866-020/2001 – Estudo sobre a qualidade e durabilidade de materiais utilizados em ferramentas para serviços em linha viva desses materiais prevê a avaliação de técnicas e procedimentos de qualificação de ferramentas de linha viva em campo e a investigação do comportamento e propriedades de materiais isolantes empregados na fabricação de ferramentas de linha viva. Para produzir qualquer ferramenta para linha viva é necessário inicialmente obter conhecimentos sobre propriedades dos materiais, quanto à formulação e seu processo de degradação e/ou envelhecimento.

Os componentes da formulação de um material podem alterar drasticamente suas propriedades e com isso alterar o seu desempenho. O elastômero com agentes vulcanizantes, aceleradores, ativadores e antioxidantes forma um composto denominado “goma-pura”. Por razões econômicas e técnicas essas borrachas se empregam raramente. Costumeiramente, as borrachas contêm cargas em proporções muito variáveis e em quantidades superiores aos outros componentes. As borrachas no estado goma-pura, apresentam baixas propriedades mecânicas, assim sendo, é imprescindível a adição de cargas reforçantes às composições <sup>1</sup>.

O negro de carbono ou negro de fumo é a carga mais usada para aumentar o desempenho mecânico de materiais elastoméricos, com a desvantagem de deixar o material com coloração preta. A sílica tem a vantagem da cor clara permitindo que o artefato receba diferentes colorações. Outros materiais empregados como cargas claras em borrachas, como argilas e carbonatos possuem desempenho tecnológicos inferiores. O desempenho e melhoria das propriedades mecânicas estão principalmente relacionados com a interatividade das cargas com o elastômero <sup>2</sup>.

Nesse trabalho foram estudadas formulações de borracha natural com diferentes concentrações de carga ativa e carga inativa. Estes materiais foram estudados a partir da caracterização de suas propriedades mecânicas: análise DMA; dureza shore A; resistência à tração; alongamento e módulo de Young e TG O objetivo é estudar a interação carga-elastômero pela comparação de propriedades e desempenho.

### 1.1 DIAGNÓSTICO DE PROBLEMAS EM FERRAMENTAS PARA LINHA VIVA

Conforme a norma NBR 10622<sup>3</sup>, as luvas de segurança são classificadas de acordo com a classe de isolamento e tipo (I – não resistente à ozônio e II resistente à ozônio), como pode ser observado na tabela na Tabela 1. A formulação para uso nas diferentes classes de tensão elétrica é a mesma variando a espessura do material de acordo com o isolamento especificado. A espessura da ferramenta é função da característica de isolamento e da formulação utilizada na confecção.

Tabela 1: Propriedades elétricas de luvas conforme NBR 10622<sup>3</sup>.

Classe das luvas	Tensão max. de uso (V) em corrente contínua	Tensão máx. de uso (V) em corrente alternada
00	750	500
0	1.500	1.000
1	11.250	7.500
2	25.500	17.000
3	39.750	26.500
4	54.000	36.000

Os ensaios de inspeção visual, tensão elétrica e corrente de fuga realizados em campo (local de uso), indicam alto índice de rejeição de ferramentas utilizadas em manutenção de linha viva devido a problemas de qualidade dos equipamentos. Os ensaios de campo são destrutivos e as ferramentas de proteção têm custo relativamente alto. Mesmo quando novas e armazenadas corretamente, seguindo normas internas da Companhia Paranaense de Energia-COPEL e submetidas a ensaios de fábrica, tem apresentado falhas. Para justificar tais fatos, algumas hipóteses podem ser levantadas:

- as ferramentas fornecidas estão sendo fabricadas com materiais e formulações inadequadas;
- os ensaios e seus procedimentos não estão sendo realizados de maneira correta;
- a armazenagem do material em almoxarifado não segue os critérios normalizados para cada ferramenta, podendo ocorrer ação térmica e de ozônio.

Além disso, as equipes de campo também encontram dificuldades para testar algumas ferramentas específicas, particularmente mangas e lençóis, e ainda existem dúvidas sobre a metodologia utilizada para os ensaios de luvas.

Para avaliar adequadamente os equipamentos e elaborar procedimentos de controle de qualidade e de utilização corretos, aí incluídos os critérios de limpeza, uso no campo e armazenamento, torna-se necessário conhecer o material, sem o que não é possível avaliar os seus mecanismos de envelhecimento, e como estes afetam as suas propriedades mecânicas e elétricas. Além do exposto, como problema adicional, foi constatado que a geometria das ferramentas não permite a retirada de

corpos-de-prova para ensaios elétricos de laboratório, que possibilitariam um estudo abrangente das propriedades do material. Portanto, torna-se importante conhecer quais os tipos de borrachas são utilizadas e como as mesmas reagem a diferentes mecanismos de ataque.

Para suprir esta nova necessidade, que é básica para o entendimento de toda a questão, os trabalhos foram redirecionados do simples estudo da metodologia de ensaios para o estudo dos materiais em si. Para tanto, passou-se a estudar elastômeros de uma maneira geral e foi dado início aos trabalhos para a deformulação e desenvolvimento de novas formulações de borrachas encontradas em ferramentas fornecidas pela COPEL.

## **2 ESTADO DA ARTE**

As formulações são desenvolvidas de modo a garantir as características mínimas de desempenho e durabilidade dos equipamentos. Os materiais usados em uma formulação devem ser selecionados tendo em vista a obtenção das propriedades previstas pela especificação NBR 10622<sup>3</sup>, além de processabilidade, cor, odor, toxicidade, compatibilidade com outros materiais, entre outras <sup>2</sup>.

Os componentes de uma formulação podem ser classificados em diferentes categorias, de acordo com sua função no composto, porém esta classificação não é rígida, uma vez que o mesmo componente pode ter efeito diferente para diferentes elastômeros e são classificados de modo geral como:

- elastômeros e blendas de elastômeros;

- agentes de vulcanização: enxofre, doadores de enxofre, agentes secundários como óxidos metálicos, tiuréias, entre outros;
- ativadores e sistemas de ativação;
- sistemas de aceleração e coagentes;
- sistemas de proteção (antioxidantes e antiozonantes);
- agentes de processamento (plastificantes, auxiliares de fluxo, modificadores de polaridade);
- cargas reforçantes e resinas;
- cargas inertes e diluentes;
- materiais especiais como abrasivos, corantes, antioxidantes e antiozonantes, entre outros.-

## 2.1 ELASTÔMERO

O látex natural é a matéria-bruta extraída da seringueira, principalmente do tipo *Hevea brasiliensi*. A partir da extração o látex poderá tornar-se uma borracha sólida após a evaporação ou, ser preservada líquida para posteriormente tornar-se um artefato de borracha. A Figura 3, esquematiza o processamento da borracha natural desde a extração até embarque do material para processamento.

Apenas 10% de todo o látex coletado permanece líquido, sendo os restantes 90% utilizados sob a forma de fardos, mantas ou placas nas mais diversas aplicações, tais como, pneus calçados e artefatos técnicos. A preservação do látex e transporte só é possível após a adição de amônia. Sua utilização na fabricação de

artefatos é feita após concentração por centrifugação, processo que remove parte da água e material protéico .

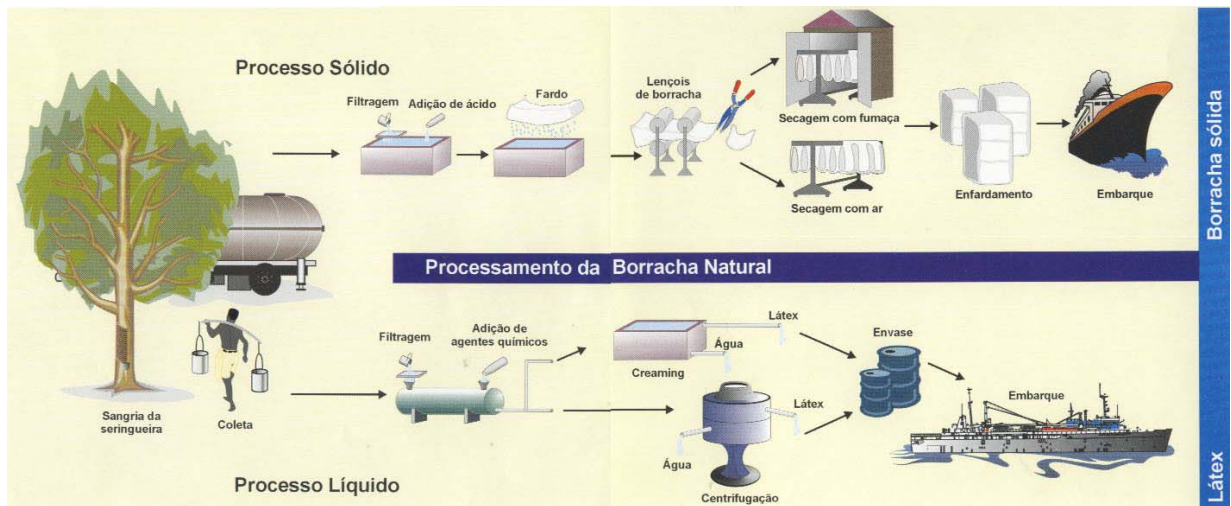


Figura 3: Processamento da borracha natural <sup>4</sup>.

A estrutura e composição química da borracha natural é a cis-1,4 poliisopreno. Existe também na natureza o isômero trans-1,4-poliisopreno que constitui a gutapercha e a balata, materiais termoplásticos, que à temperatura ambiente, são muito mais duros e rígidos que a borracha natural.

Quando átomos de carbono estão unidos por duplas ligações, a possibilidade de rotação em torno da ligação é impedida e por este motivo o plano no espaço fica definido. As duplas ligações que fazem parte da cadeia principal de um elastômero estão ainda unidas ao resto da cadeia, a um grupo metila ou a um átomo de hidrogênio. No caso da borracha natural, estão unidos a dois átomos de hidrogênio e nos polímeros de butadieno a um átomo de hidrogênio, etc. Se estes 2 substituintes estiverem situados do mesmo lado de um plano definido pela dupla ligação, o

composto resultante se denomina cis e se estão orientados em lados opostos, se designa trans conforme configurações da Figura 4 <sup>5</sup>.

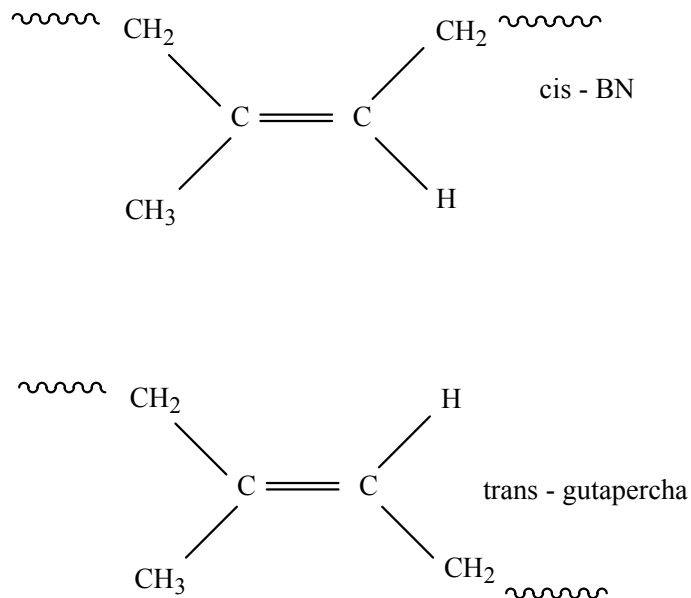


Figura 4: Configurações possíveis da unidade monomérica do isopreno.

Os polímeros sintéticos podem ser obtidos pela polimerização de compostos diênicos, ou seja, compostos que contêm um grupamento de quatro átomos de carbono unidos entre si por duplas ligações e uma ligação simples no meio (Figura 5).

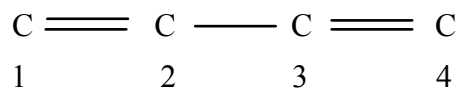


Figura 5: grupamento de 4 átomos de carbono.

A polimerização neste caso, pode ser feita através da junção de compostos nos carbonos 1 e 4 (com deslocamento da dupla para os carbonos 2 e 3) ou através dos carbonos 1 e 2 (ou 3 e 4). Se os demais substituintes forem todos átomos de hidrogênio, como no caso do butadieno, as adições 1,2 e 3,4 serão absolutamente

equivalentes. Porém existem casos como o isopreno ou 2-metil-butadieno, que pode gerar as configurações da Figura 6.

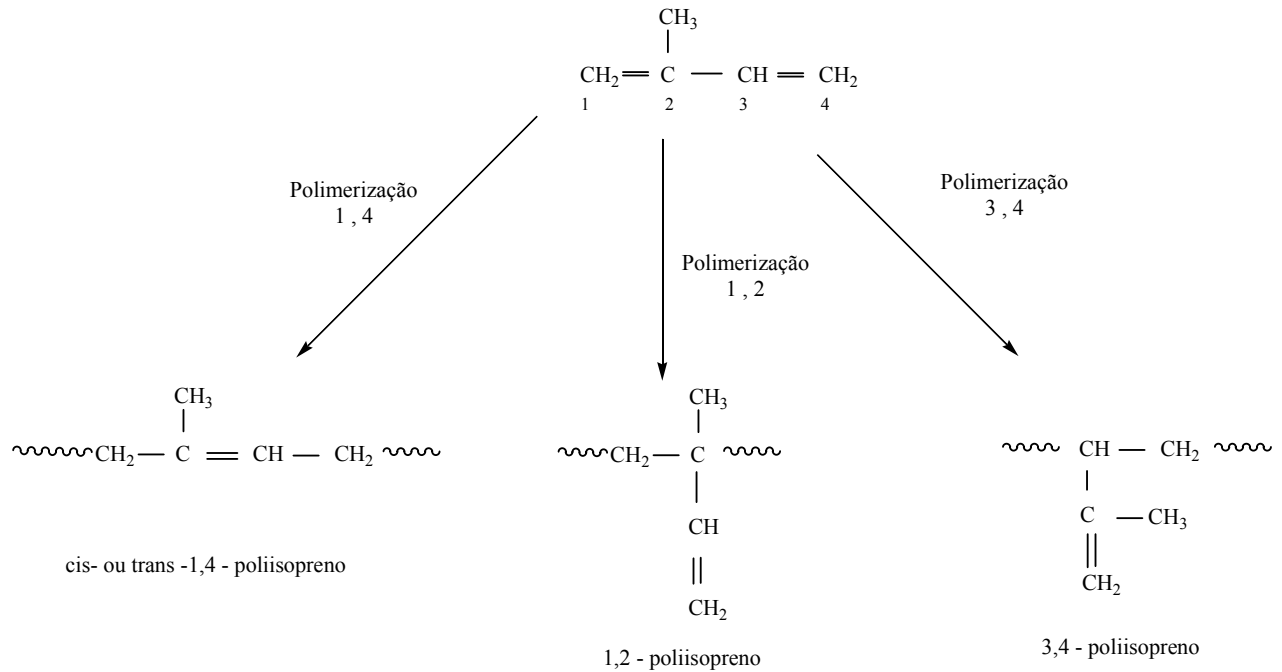


Figura 6: Configurações possíveis na polimerização do isopreno.

A borracha natural possui uma grande reatividade química, tornando possível sua vulcanização por enxofre e aceleradores, por peróxidos e outros agentes vulcanizantes especiais, por radiações de grande energia, entre outros. O mais comum é a vulcanização por enxofre devido à velocidade de vulcanização relativamente alta.

## 2.2 CARGAS

As borrachas no estado goma-pura, apresentam baixas propriedades mecânicas, assim sendo, é imprescindível a adição de cargas reforçantes às

composições. O reforço pode ser definido como a habilidade das cargas de alterar a viscosidade do composto e do vulcanizado e podem ser classificadas em <sup>6</sup>:

*cargas não-reforçantes ou inertes*; utilizadas por razões puramente econômicas, promovendo apenas um pequeno aumento na viscosidade e por outro lado, piora das propriedades mecânicas. usada como enchimento para a redução de custo, por exemplo, talco e caulim;

*cargas reforçantes ou ativas*; utilizados por razões preferencialmente técnicas pois aumentam a viscosidade consideravelmente, aumentando a tensão de ruptura, resistência ao rasgo e abrasão e em alguns casos a resistência à tração. As cargas reforçantes proporcionam considerável melhoria aos elastômeros incrementando as propriedades mecânicas, permitindo considerável melhora nos processamentos de conformação do artefato, (principalmente extrusão) e redução de custos. Ex: fibra de vidro, cargas cerâmicas tratadas.

### **2.2.1 Atividade Cargas Reforçantes**

Segundo Blow e Hepburn<sup>6</sup>, as cargas reforçantes, podem aumentar a resistência à tração de um elastômero amorfo. Para que a carga cause um reforço significativo esta deve possuir uma grande superfície de área específica, ou seja, as partículas devem ter tamanhos menores que 1  $\mu\text{m}$ . Partículas menores possuem maior superfície de área de interação com o elastômero e maior aproximação entre partículas no composto. As cargas mais eficazes no reforço de borrachas são o negro de carbono e sílica . Elas podem ser produzidas em tamanhos a partir de 100  $\text{\AA}$ .

Além da área superficial da carga, a sua estrutura tem um papel importante. Muitas cargas, entre elas especialmente os negros de carbono, possuem a habilidade de formar cadeias de partículas únicas que não são destruídas por influências mecânicas. Estas são chamadas de carga de estrutura primária. A estrutura da carga está relacionada com o formato do agregado determinado pela extensão e forma de aglomeração das partículas primárias. Devido às forças de adsorção, estruturas secundárias de tamanho razoável podem ser formadas por aglomeração, que podem ser destruídas por forças mecânicas.

A magnitude das forças de atração entre as partículas de carga também é importante para o processo de reforço, uma vez que essa força tem que ser superadas durante a deformação do elastômero reforçado com fibra. Um agregado de carga de grande estrutura tem um volume de espaço vazio considerável pelo qual as moléculas do elastômero podem ficar “aprisionadas”. A combinação do elastômero “aprisionado” e carga determinam o reforço, ou seja, a fração do volume efetivo de carga é aumentada (agregados não se quebram em partículas primárias após mistura com a borracha).

Em geral, o reforço é aumentado com o aumento da estrutura do negro de carbono que ocasiona maior interação química com o polímero. Apesar dos efeitos entre carga e elastômero não serem totalmente conhecidos acredita-se que o reforço ocorre devido às forças de interação entre o elastômero e as cargas, desde forças de Van der Waal's até ligações químicas. Estas forças de adesão não estão distribuídas uniformemente sobre a superfície das cargas por serem energeticamente heterogêneos<sup>2</sup>.

A composição química da superfície da carga e sua estrutura são extremamente importantes. As ligações formadas causam, um aumento rigidez na estrutura dificultando a deformação, devido à baixa mobilidade das cadeias do polímero. A reatividade do elastômero também afeta a interação carga-elastômero. Devido a isso, a atividade das cargas é diferente para diferentes elastômeros.

Os centro ativos da superfície das cargas polarizam as duplas ligações das moléculas da borracha onde ocorrem as reações. As cargas podem possuir distintos grupos funcionais químicos ou ligações. Por ex., na superfície do negro de carbono, podem ser formados grupos fenólicos, hidroxílicos, quinona, carboxil, lactona e ligações de hidrogênio entre outras, bem como, radicais livres que pode m reagir quimicamente com as moléculas da borracha.

Quando uma mistura elastômero-carga é extraída com um solvente, por ex. benzeno, o elastômero em forma de gel que faz interface com a superfície da carga não pode mais ser dissolvida enquanto o resto vai para a solução. A fração total de insolúveis FG, consistindo de gel borracha (G) e fração de carga (F), e fração de interface da borracha (gel) pode ser determinada conforme Equação 1 <sup>6</sup>.

$$\text{Interface da Borracha} = \frac{\% FG - \% F}{\% \text{Total de Borracha}} \quad \text{Equação 1}$$

Quanto maior o valor, maior a interface entre borracha e carga, ou seja, maiores são as forças de adsorção.

A área total teórica da superfície pode ser calculada a partir do diâmetro médio da partícula, devendo-se levar em conta a estrutura das partículas que pode ser avaliada através do método de adsorção de nitrogênio.

O tamanho da partícula pode ser determinado por microscopia eletrônica de varredura. Quanto maior a superfície interna da carga, maiores são as possibilidades de reação entre as cargas e as moléculas de borracha, porém também são maiores as chances de que compostos químicos sejam adsorvidos pelas superfícies da carga preferencialmente ao elastômero.

É difícil determinar as forças de atração que conduzem a ligação de uma carga e o grau desta adesão. O uso de métodos de adsorção utilizando óleo ou DBP. Outro método importante para determinar a estrutura do negro de carbono imerso em uma rede de polímero é chamado de valor  $\alpha_F$ . Este valor é determinado pela comparação das isotermas de entrecruzamento de um SBR 1500 padrão utilizando medidas de torque em um reômetro, em um elastômero carregado e sem carga.

As cargas de sílica são freqüentemente tratadas com agentes de acoplamento a base de silano para aumentar a interação química com a borracha.

A atividade das cargas pode variar com o tipo de elastômero, por ex., na BR, SBR e NBR é freqüentemente maior devido à diferença na estrutura e pouca cristalização por estiramento quando comparadas a NR ou ainda com a CR. O efeito da carga ativa é ainda mais pronunciado devido a maior reatividade nestes elastômeros do que com EPDM que tem baixa reatividade. A variação do efeito da carga no NR e SR podem ser explicadas através da teoria de moléculas *over-stressed*. Durante a tração do NR ocorre uma orientação parcial das moléculas, onde algumas são mais orientadas que outras devido ao fenômeno de cristalização induzida por tensão. Quanto menor o tamanho da partícula da carga, pior é o processamento e maior o reforço. O efeito reforçantes de uma carga ativa está

relacionado com o aumento da tensão de ruptura, resistência à abrasão e resistência ao rasgo do elastômero

### 2.2.2 Negro de carbono

O negro de carbono ou negro de carbono é a forma química do carbono praticamente puro, proveniente de óleo raro, subproduto do petróleo. São constituídos por partículas finamente divididas, que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, conforme esquematizado na Figura 7. Apresenta-se sob a forma final de grânulos pretos, sendo utilizado tanto como pigmento como agente de reforço em diversos tipos de indústrias.

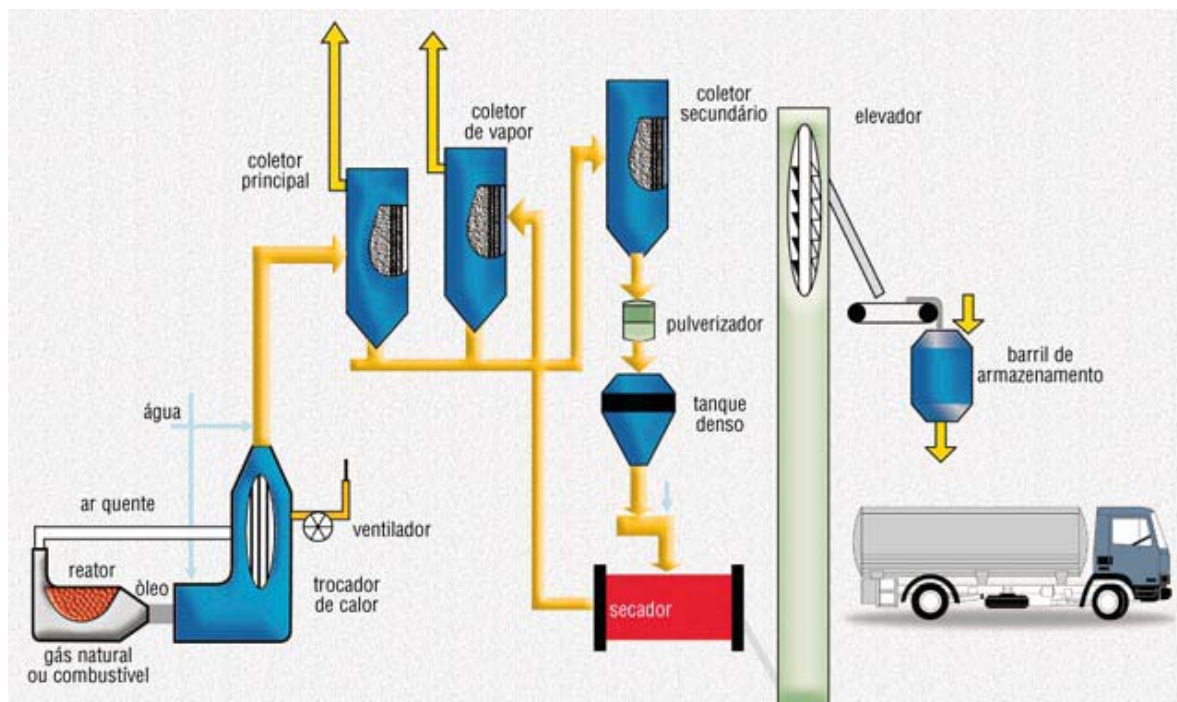


Figura 7: produção do negro de carbono <sup>[7]</sup>.

O negro de carbono possui duas propriedades que definem a maioria absoluta das suas aplicações como elevado poder de germinação e capacidade de reforço em

mistura com as borrachas, elevando substancialmente a resistência mecânica dos elastômeros. Cerca de 1/4 do peso total de um pneu é composto de negro de carbono. Ele é capaz de mudar a vida útil de um pneu de 12.500km para um potencial de 200.000km<sup>7</sup>.

Produzido desde a antiguidade, o negro de carbono só começou a ser fabricado em escala industrial a partir de 1870 para atender as necessidades da indústria de tintas. A descoberta das propriedades reforçantes do negro de carbono na borracha, ocorrida nos primeiros anos do século XX, elevou este produto à condição atual de carga mais importante para a indústria da borracha, sendo mesmo indispensável em muitas aplicações.

A escolha do tipo de negro de carbono (Figura 8) a ser adicionado ao composto basicamente é feita tomando-se como referência 2 parâmetros:

propriedades desejadas dos artefatos;

condições de processamento do composto, bem como, de conformação do artefato.

O tamanho da partícula e a estrutura, do negro de carbono, influencia diretamente no critério de escolha, pois, negros de carbono de finas partículas e alta estrutura, são mais reforçantes, porém de difícil incorporação ao composto, por outro lado, os negros de carbono de grande tamanho de partículas e baixa estrutura são mais facilmente incorporados, porém, menos reforçantes.

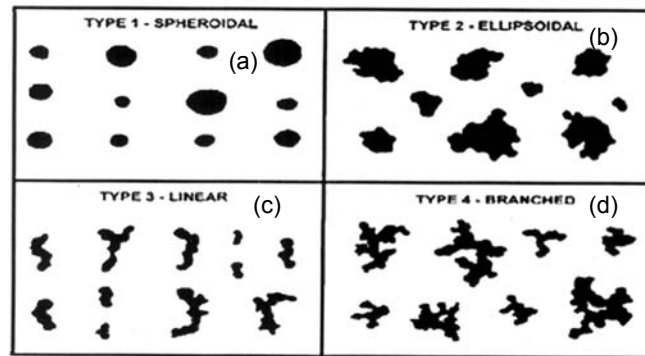


Figura 8: Tipos de negro de carbono. a) esferoidal b) elipsoidal c) linear d) ramificado <sup>8</sup>.

As partículas do negro de carbono tendem a se reunir em aglomerados (Figura 9). Esta tendência de aglomeração é definida como índice de estrutura, quanto maior a aglomeração maior o índice, ou seja, o índice é maior quanto maior o número de partículas fundidas entre si para formar aglomerados e formar uma cadeia.

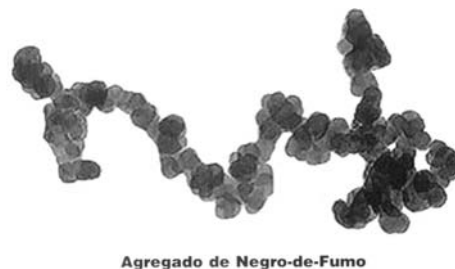


Figura 9: Estrutura de um negro de carbono<sup>[8]</sup>.

A fusão de várias partículas forma agregados primários estáveis, que permanecem como tais na mistura, por melhor que seja a dispersão. Esses aglomerados primários tendem a se agrupar formando agregados secundários ou estrutura secundária. Essa estrutura normalmente é destruída durante a preparação de um composto, de tal forma que no caso de uma dispersão correta, as unidades de negro de carbono geralmente são os aglomerados primários.

Os negros de carbono condutores possuem um alto índice de estrutura por onde ocorre a condução de eletricidade, gerando compostos condutores.

### 2.2.2.1 Influência do negro de carbono nas misturas

Ao diminuir o tamanho de partícula ou aumentar sua superfície específica o poder reforçante do negro de carbono é aumentado, fornecendo vulcanizados com maior resistência à tração, rasgo e abrasão. A dureza e rigidez das misturas também aumentam diminuindo o alongamento na ruptura. A Tabela 2 mostra o efeito do índice de estrutura, tamanho de partícula e a proporção de negro de carbono nos elastômeros.

Tabela 2: Efeito do negro de carbono sobre as propriedades dos elastômeros <sup>[1]</sup>.

	Proporção de negro de carbono ↑	Índice de estrutura ↑	Tamanho de partícula ↓ Superfície específica ↑
Viscosidade	→	→	→
Pré vulcanização	←	←	←
Tempo de incorporação	→	→	→
Facilidade de dispersão	←	→	←
Contração na extrusão	←	←	←
Acabamento liso do perfil extrudado	→	→	→
Dureza	→	→	→
Rigidez (módulo)	→	→	→
Resistência à tração	→←	←	→
Alongamento à ruptura	←	←	←
Resistência ao rasgo	→←		→
Resistência à abrasão	→←	→	→
Resiliência	←		←
Histerese	→	→	→
Condutividade elétrica	→	→	→

↑acréscimo, ↓decréscimo, → aumenta; ← diminui; →← aumenta até um valor máximo para então diminuir progressivamente ao aumentar o teor negro de carbono; | não influencia.

O aumento de resistência mecânica porém, faz com que ocorra o aumento da viscosidade da mistura crua, tornando difícil sua elaboração, aumentando o tempo de incorporação de componentes e a dificultando a correta dispersão do negro de carbono na borracha, condição esta indispensável para um melhor aproveitamento do poder reforçante potencial para que no vulcanizado aumente a histerese (ou seja, a energia absorvida em uma deformação e transformada em calor) ou diminua a resiliência, aumentando a deformação permanente após uma deformação prolongada. Em termos gerais, a borracha fica mais resistente porém menos elástica.

Por outro lado, um menor tamanho de partícula diminui também o rendimento do processo de fabricação, aumentando o preço do produto. Partículas com tamanho da ordem de 20nm não se empregam na indústria de borracha, destinando-se a fabricação de tintas.

#### 2.2.2.2 Processos de produção por tipos

Devido às propriedades peculiares das partículas de negro de carbono, em especial o tamanho e estrutura, as matérias primas mais utilizadas são gases ou líquidos vaporizáveis. O negro de carbono possui especificações bem definidas, que podem ser reproduzidas com regularidade pelo controle das condições do processo de produção. A modificação das condições e do tipo de equipamento tem permitido o desenvolvimento contínuo de uma grande variedade de tipos de negro de carbono. Segundo o processo de produção adotado, o negro de carbono pode ser classificado como <sup>[8]</sup>:

- *lampblack* – negro de carbono produzido por combustão incompleta de petróleo ou resíduo de alcatrão de carvão;
- *channel black* – negro de carbono de canal produzido através da queima de gás natural;
- *thermal black* – negro de carbono térmico produzido pela decomposição térmica do gás natural;
- *furnace black* – negro de carbono de fornalha;
- *acetylene black* – negro de carbono de acetileno obtido da dissociação do acetileno em carbono e hidrogênio<sup>8</sup>.

### 2.2.2.3 Aplicação do Negro de carbono

A maior aplicação do negro de carbono está na indústria automobilística. O fator principal de degradação dos pneus e outros produtos de borracha é o gás ozônio que, quando combinado com a radiação UV, pode vir a desencadear a degradação dos pneus<sup>8</sup>. Para proteger contra esses danos o negro de carbono é misturado com o polímero do pneu. Capturando e absorvendo a radiação ultravioleta, o negro de carbono transforma esta radiação calor que é dissipado sem causar quase nenhum dano ao pneu. Para proteger de danos adicionais os fabricantes de pneus adicionam cera ao composto da fórmula. Os pneus flexionam quando estão em movimento, fazendo com que as moléculas da cera migrem para a superfície. Isto forma uma barreira protetora entre o ar (ozônio e oxigênio) e o polímero do pneu.

### 2.2.2.4 Propriedades e Características

A Tabela 3 apresenta os vários tipos de negros de carbono encontrados no mercado e as principais características que conferem ao elastômero.

Tabela 3: Propriedades e características dos diversos Negro de carbono

Negro de carbono para Borracha	
Propriedade	Tipos de negro de carbono
Alta tensão de ruptura	N-115, N-220, N-234, N-326, N-375
Boa resistência ao rasgamento	N-326
Alto alongamento	N-326, N-660, N-762
Alto módulo	N-234, N-339, N-347, N-375, N-683
Alta resistência	N-660, N-762
Baixo desenvolvimento de calor	N-660, N-762
Resistência dinâmica ao calor	N-326
Resistência dinâmica à rachadura	N-540, N-683
Boa resistência à fadiga	N-540, N-683
Resistência à abrasão	N-115, N-220, N-234, N-339, N-375
Melhor qualidade de extrudados e calandrados mais homogêneos	N-234, N-347, N-550, N-683
Dureza	N-115, N-220, N-234, N-339, N-375
Média condutividade elétrica	N-115, N-220, N-234

### 2.2.3 Silicatos

A “carga branca” (sílicas e silicatos) tem especial importância por produzirem materiais que podem ser coloridos. Os óxidos metálicos, sílicas e silicatos são hidrófilos e pouco compatíveis com a cadeia elastomérica. A relativa facilidade das

cargas brancas serem molhadas pela umidade residual da borracha pode afetar o seu desempenho. Assim, facilmente “hidratadas”, liberam facilmente água durante o tracionamento, particularmente quando submetidas a grande alongamentos, formando vazios, e gerando a quebra prematura de cadeias. Para diminuir ou ainda eliminar o caráter hidrófilo e, portanto, aumentar o caráter hidrófobo é necessário recorrer a um tratamento superficial da partícula com ácido esteárico, estearatos, ácido propiônico, resinas surfactantes e óleos. devido às ligações covalentes com os elastômeros insaturados melhorando a resistência ao rasgo e à tração dos elastômeros.

### 2.3 AGENTES DE VULCANIZAÇÃO

A vulcanização da borracha é processo através da qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações entrecruzadas entre as cadeias poliméricas<sup>9</sup>. A utilização do enxofre como agente de vulcanização marcou o início da tecnologia industrial moderna, tanto nos elastômeros naturais como nos sintéticos. A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos e a Thomas Hancock. Na Inglaterra uma vez que ambos desenvolveram patentes em 1840.

O selênio e o telúrio e seus compostos na forma de ditiocarbamatos podem ser usados como agentes de cura em substituição ao enxofre em vulcanizados com ganhos na resistência ao calor e estado final de cura. As propriedades são melhores porém o custo mais alto, limitando o emprego comercial. A primeira reticulação por peróxido orgânico foi feita por Ivan Ostromislenski em 1915, com o Peróxido de

Dibenzoila<sup>9</sup>. Paralelamente, aperfeiçoaram-se novos aditivos com co-agentes, ativadores e antioxidantes, chegando-se ao atual estágio com os peróxidos modificados e suas vantagens inerentes, onde se obtêm propriedades muito superiores à cura tradicional eliminando-se os efeitos negativos atribuídos à cura com peróxido.

Em 1930, o MBT já era o acelerador mais comumente usado, uma vez que reduzia em minutos as horas usadas nas primeiras vulcanizações. Os artefatos produzidos mostravam melhor resistência ao envelhecimento sendo mais elásticos e resilientes.

Atualmente os aceleradores orgânicos podem ser classificados tanto pela sua composição química como pela ação no composto. Os principais tipos de aceleradores podem ser classificados conforme Tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Principais tipos de aceleradores<sup>2</sup>

Classe	Velocidade
Aldeído – aminas	Lenta
Guanidinas	Média
Tiazóis	Semi-rápida
Sulfenamidas	Rápida, ação retardada
Thiuranos	Muito rápido
Ditiocarbamatos	Super rápido

Através destes grupos de aceleradores ou de suas combinações é possível vulcanizar os tipos mais comuns de elastômeros em praticamente qualquer período de tempo e temperatura. O os aceleradores não produzem o mesmo efeito em

diferentes elastômeros. O TMTD melhora a propriedade de deformação permanente em NR mas, em NBR o efeito é oposto, por exemplo<sup>7</sup>.

Os fatores principais a serem considerados para uma melhor reação entre elastômero e aceleradores estão relacionados à:

- atividade;
- quantidade requerida (custo);
- agente de cura (enxofre);
- tempo de cura (Scorch);
- ação retardada;
- características semelhantes;
- propriedades físicas;
- envelhecimento;
- ação (retardante, acelerante);
- outros ingredientes.

## 2.4 AUXILIARES DE PROCESSO

Os elastômeros apresentam grande facilidade de processamento, seja de mistura do composto ou de conformação dos artefatos. Porém, se necessário, aditivos auxiliares de processo tais como, Parafinas e Ceras de Polietileno podem agilizar a incorporação de outros produtos à mistura.

## 2.5 AGENTES DE ACOPLAMENTO (SILANOS)

A utilização de cargas brancas que possuem menor afinidade com elastômeros que o negro de carbono pode ser melhorada com o uso de agentes de acoplamento . Esse composto tem em sua molécula a capacidade de reagir com os grupos superficiais das cargas, por exemplo, hidroxilas e grupos que reagem com o elastômero durante a vulcanização, criando uma interação carga-borracha. Os mais conhecidos e eficazes são os silanos.

Os efeitos produzidos são uma maior facilidade de incorporação de cargas e dispersão, um aumento do módulo considerável, melhora na resistência ao rasgo e abrasão e das características viscoelásticas (menor deformação permanente por compressão, maior resiliência e menor histerese. Seu emprego é limitado por razões econômicas<sup>1</sup>.

## 2.6 AGENTES DE PROTEÇÃO

Em geral, a reação do oxigênio com elastômeros causa cisão das cadeias e dos entrecruzamentos. Se a cisão predominante for na cadeia durante o envelhecimento, o elastômero pode amolecer ou eventualmente pode se tornar enrijecido. Este é o comportamento usual de NR e IIR vulcanizado. Entretanto, a maioria dos compostos elastoméricos técnicos normalmente endurecem e fraturam durante a oxidação como consequência das reações dominantes de entrecruzamento. A concentração de apenas 1 a 2% de oxigênio reativo normalmente

é suficiente para causar deterioração severa em um elastômero. O mecanismo principal de reação do oxigênio envolve uma reação autocatalítica de radicais livres.

Antioxidantes são empregados para desacelerar a oxidação e são divididos em duas classes com diferentes funções. O primeiro tipo é chamado antioxidante preventivo, reage com hidroperóxidos para formar produtos sem radicais. No processamento o antioxidante é oxidado. O segundo tipo é o antioxidante que quebra a cadeia, destrói radicais peróxidos que poderiam se propagar. Os agentes de proteção pertencem às famílias das aminas aromáticas, fenóis, fosfitos e quinolinas<sup>6</sup>.

Na reação de degradação, ligações químicas dos polímeros quebram, formando radicais livres, por aquecimento, radiação ionizante, esforço mecânico e reações químicas. O radical livre reage com oxigênio transformando-o em radical peróxi, o qual por abstração do hidrogênio de outra cadeia polimérica, passa a molécula de hidroperóxido e um novo radical livre é formado na cadeia. O grupamento hidroperóxido é pouco estável e se decompõe em dois novos radicais, um hidroxílico e outro hidrocarboxílico, que atacam duas novas posições no polímero aumentando a taxa de degradação do matéria [ <sup>10</sup>, <sup>11</sup>], como mostra a Figura 10.

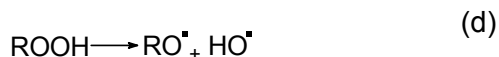
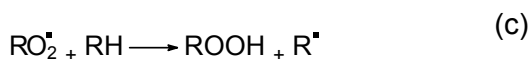
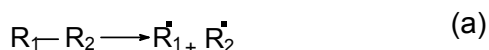


Figura 10: Representação das reações químicas de degradação de polímeros: (a) formação dos radicais livres, (b) reação do radical livre com O<sub>2</sub>, (c) formação do hidroperóxido (d) decomposição do hidroperóxido.

## 2.7 PLASTIFICANTES

Óleos parafínicos e naftênicos são os tipos normalmente utilizados. Atuam como auxiliares de processo, extensores (para reduzir o custo) com o objetivo de se alcançar algumas propriedades especiais no composto cru ou pós-vulcanizado, tais como, resistência à flexão a baixas temperaturas, diminuir a deformação por compressão, melhorar a resiliência, reduzir a flamabilidade, dureza e módulo. A adição de plastificante reduz a viscosidade melhorando a dispersão e incorporação das cargas durante a mistura<sup>2</sup>.

Plastificantes aromáticos raramente são usados, sua aplicação restringe-se a compostos vulcanizados por enxofre, e em mínimas quantidades, de até 15 PHR, quando se deseja alguma pequena melhoria na pegajozidade (*tack*), ou da alimentação extrusora. Os plastificantes naftênicos, são bastante voláteis a altas temperaturas o que exige uma cuidadosa seleção de uso e devem ser compatíveis com o elastômero. A volatilidade pode ser melhorada se combinados os óleos naftênicos com óleos parafínicos na composição. Plastificantes a base de ésteres e outros devem ser compatíveis com elastômeros. O uso se restringe a teores máximos de 5 PHR, sendo empregado somente quando o composto exigir resistência ao frio.

A escolha do tipo do plastificante para um determinado composto de borracha vai depender da compatibilidade entre o polímero e o plastificante, sua volatilidade durante o processamento, não deve interferir na cura do composto, resistentes à extração por solventes, óleos, graxas (artefatos vulcanizados), resistentes à descoloração e sem tendência ao manchamento, não perder propriedades físico-

químicas do artefato vulcanizado e segurança de manuseio e toxicidade do artefato final.

Os plastificantes podem ser basicamente classificados em dois grupos:

- plastificantes de ação química (peptizantes);
- plastificantes de ação física: lubrificante, diluente, encapsulante (homogeneizante), solvente, melhoria na pegajozidade e plastificantes específicos.

## 2.8 INTRODUÇÃO À TÉCNICA DE FORMULAÇÃO DE BORRACHA NATURAL

Antes da descoberta pela vulcanização com enxofre todos os artefatos até então fabricados com borracha natural, tais como, borracha de apagar, tecidos impermeáveis e luvas, entre outros, possuíam basicamente a composição mostrada na Tabela 5a <sup>12</sup>:

Tabela 5: Evolução da formulação da borracha natural

				1	Ácido esteárico
				1	Mercaptobenzotiol
			2	-	Tiocarbanilida
		5	5	5	Óxido de zinco
	8	8	8	8	Enxofre
100	100	100	100	100	Borracha natural
100	108	113	115	115	Total
(1800)	(1840)	(-)	(1900)	(1920)	Período (ano)

A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado<sup>13</sup>. Todavia, o composto ainda apresentava pouca resistência à deterioração, inchamento em líquidos e era muito sensível a temperaturas elevadas. As composições endureciam no frio e ficavam pegajosas no calor e o tempo de vulcanização continuava longo, cerca de 5 horas a 140 °C, mesmo após a adição de aceleradores inorgânicos, entre 1840 e 1900, óxidos metálicos de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo.

Apesar de melhores propriedades físicas, o material permanecia estável numa faixa maior de temperatura e era mais resistente ao inchamento em líquidos porém com baixa resistência ao envelhecimento. Os inconvenientes de se usar somente o enxofre durante a vulcanização foram reconhecidos por Goodyear e outros.

Oenslager, em 1906, observou que a anilina acelerava o processo de vulcanização porém, com o inconveniente de ser extremamente tóxica. A partir dessa observação utilizou o dissulfeto de carbono, surgindo assim, o primeiro acelerador a tiocarbanilida. Os óxidos orgânicos, carbonatos e outros materiais, tiveram um papel bastante importante, porque aumentavam a velocidade de vulcanização e diminuíam a temperatura de cura, reduziam o afloramento de enxofre e melhoravam a resistência ao envelhecimento.

A combinação do óxido de zinco e a tiocarbanilida, permitiu a redução do enxofre e a diminuição do ciclo de vulcanização em 50%. A vulcanização em presença de aceleradores orgânicos passou a ser mais simples e o processo mais eficiente produzindo vulcanizados transparentes ou coloridos. As propriedades físicas máximas do composto passaram a ser obtidas em somente 3 horas a 140 °C. O efeito ativador do óxido de zinco é mantido até hoje como técnica de formulação.

Era inevitável que este processo, originasse experiências com outros derivados da tiocarbanilida, Em 1921, surgiu o MBT, que se tomou o primeiro acelerador comercial, devido a vantagens na técnica de composição, tais como: melhores características de envelhecimento, redução do nível de enxofre, tempos de vulcanização ainda mais curtos, melhores características de processamento e estocagem, melhores propriedades físicas, melhores características em relação à luz e menor toxicidade.

A inclusão de um ácido graxo (estearina), em torno de 1920, ativava ainda mais o processo de aceleração com aceleradores orgânicos e gerou a formulação que vulcaniza após 21 minutos á 140°C.

A formulação básica de borracha natural atualmente, segue os seguintes princípios básicos de formulação, contendo basicamente os elementos descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Formulação básica de borracha natural

<b>Componente</b>	<b>PHR</b>
Elastômero	100
Auxiliar de processo	2
Sistema de ativação, ácido graxo, óxido metálico	2 a 5
Antioxidante	1
Agente de vulcanização	1
Aceleração: primário, secundário	1 a 0,1
<b>TOTAL</b>	<b>113,85</b>

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho está inserido no P&D COPEL/ANEEL 2866-020/2001 – Estudo sobre a qualidade e durabilidade de materiais utilizados em ferramentas para serviços em linha viva, cujos principais objetivos são:

Investigar os materiais utilizados pelos fabricantes, suas propriedades elétricas e mecânicas, saber se esses materiais são adequados para a finalidade a que se propõem.

Desenvolver em laboratório, diferentes formulações para estudar o comportamento mecânico, através da variação da quantidade e tipo de carga. Estudar a interatividade entre cargas e elastômero a partir da temperatura de congelamento do material até temperatura ambiente.

Conhecer os mecanismos de envelhecimento dos materiais em uso ou propostos, para só então se definir os melhores ensaios e a melhor maneira de utilização e conservação dos materiais e posteriormente definir os critérios de descarte das ferramentas para uso em linha viva.

Uma vez resolvidas às questões básicas, pretende-se, conforme previsto no projeto, o desenvolvimento e/ou aquisição de equipamentos de ensaios adequados para testar as ferramentas de linha viva.

Neste estudo será estudada a interatividade entre cargas ativa e de baixa atividade com o principal elastômero (borracha natural) utilizado como material base dos acessórios para uso em linha viva, através da caracterização mecânica dos mesmos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Luvas de fabricantes renomados no mercado foram deformuladas com o objetivo de se avaliar a composição utilizada. O processo de deformulação é uma técnica para identificar a composição química e a respectiva quantificação do material elastomérico em estudo. O método de análise dos materiais empregados no setor elétrico é destrutiva e está apresentado esquematicamente na Figura 11. Para obter informações sobre a composição do material utilizam-se inúmeras técnicas experimentais de análise química para identificar a composição da formulação do elastômero. A composição química do elastômero é complexa, pois envolve a adição de diversas substâncias químicas, tais como:

- cargas: melhoram as propriedades mecânicas e elétricas;
- aditivos: a ação de agentes de intempéries sobre o elastômero é minimizada através do uso de antioxidantes, antiozonantes, negro de carbono, entre outras substâncias;
- plastificantes: facilitam o processamento da mistura;
- vulcanizantes: proporcionam quebra de ligações químicas entre átomos do elastômero e em criam pontos de ligação entre as cadeias (vulcanização).

Algumas destas substâncias podem ser reduzidas ao longo do processamento e do uso da ferramenta e desta forma, não serem detectadas com facilidade.

A amostra de elastômero foi retirada da ferramenta de linha viva usada porém em bom estado e analisada para identificação através da técnica de espectroscopia FTIR, para identificação do polímero (elastômero). Através da técnica de TG podem-

se qualificar os componentes da formulação. A técnica de DSC indicou a temperatura de fusão e oxidação do elastômero e através da técnica de DMTA é possível se obter as propriedades mecânicas da amostra do elastômero.

O diagrama da Figura 11 apresenta a técnica de calcinação para separação da parte inorgânica da parte orgânica de uma formulação de borracha. Esta consiste em aquecer o composto até a queima do material orgânico (elastômero, plastificantes e aditivos). O resíduo desta queima pode ser quantificado através de balança analítica e analisado pela técnica de DRX para identificação dos materiais inorgânicos presentes.

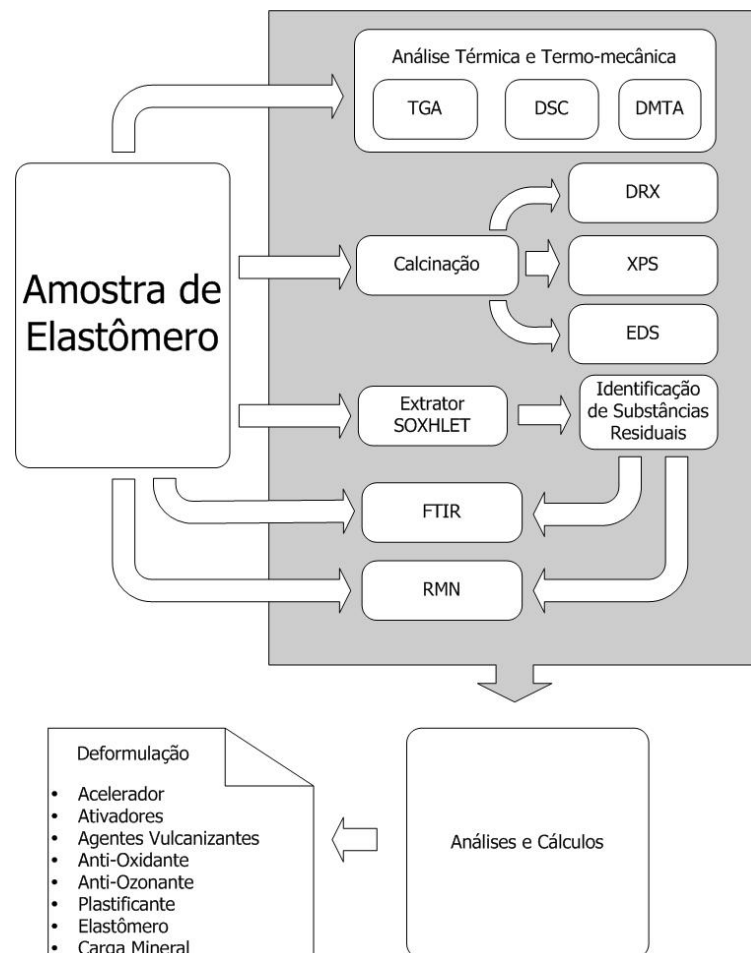


Figura 11: Diagrama simplificado com as principais técnicas de deformulação.

Em um extrator soxhlet com solvente adequado, são extraídos os aditivos e plastificantes que são identificados pela técnica de FTIR ou através da RMN.

O resultados das análises qualitativas e quantitativas permitem determinar a provável formulação (composição química da massa inicial) do elastômero.

#### 4.1 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

##### 4.1.1 Ensaio reológico

As curvas reométricas representam o comportamento do composto de borracha durante o processo de cura, quando uma amostra do composto é submetida a esforços de cisalhamento de pequenas amplitudes, constantes e alternadas segundo um ciclo senoidal, a uma temperatura constante, onde é medida a resistência oferecida pelo composto tais esforços e sua variação em função do tempo.<sup>14, 15</sup>.

Através desse ensaio é possível obter uma série de informações importantes, tais como: torque mínimo que dá indicação da viscosidade da mistura, o torque máximo que é proporcional à rigidez do vulcanizado e a diferença entre o torque mínimo e máximo, que dá idéia do grau de reticulação alcançado e o tempo (TS2) ou Scorch Time, que é o ponto onde o composto deixa de ser predominantemente plástico para tornar-se predominantemente elástico, determinando assim o tempo de vida útil para dar a forma desejada ao composto, a partir desse ponto inicia-se irreversivelmente o processo de cura, esse indicador é obtido através do cálculo: soma-se 2 unidades (no caso libras/pol), ao torque mínimo, plota-se na curva/

gráfico e obtém-se o tempo no eixo X (eixo do tempo). O ensaio também fornece o tempo ótimo de cura, considerado 90% do torque máximo e o tempo médio de cura e é indicativo da interação do sistema de aceleração do composto.

Conforme a norma de ensaio ASTM D 2084, uma determinada quantidade do composto curável é acondicionada na cavidade do reômetro para avaliação das alterações reológicas do material a uma dada temperatura. A borracha natural deve ser criteriosamente formulada devido as possíveis interferências negativas das cargas nas propriedades reológicas e dinâmicas. Conforme demonstrado nas tabelas acima, com tempos característicos da curva reológica variando linearmente com o aumento de temperatura.

#### **4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.**

A radiação de infravermelho emitida pela fonte passa por um espelho e é refletida, atravessando um divisor de feixe (beam splitter), onde é dividida parte indo para um espelho móvel e parte para um espelho fixo (Figura 12). Ambos os feixes se juntam novamente e passam pela amostra e a radiação que é transmitida chega ao detector, registrando-se o interferograma. O espectro é obtido (Figura 13) por cálculo matemático (Transformada de Fourier) a partir dos dados coletados no interferograma e é característico da substância.

Quando a radiação atravessa a amostra interage com ela, fazendo com que as moléculas vibrem e cada grupo funcional tem sua forma de vibração diferenciada, sendo observada em forma de bandas em regiões distintas do espectro obtido. Dessa forma é possível identificar quais grupos funcionais químicos estão presentes na

amostra que está sendo analisada, fazendo o assinalamento das bandas de absorção de radiação presentes.

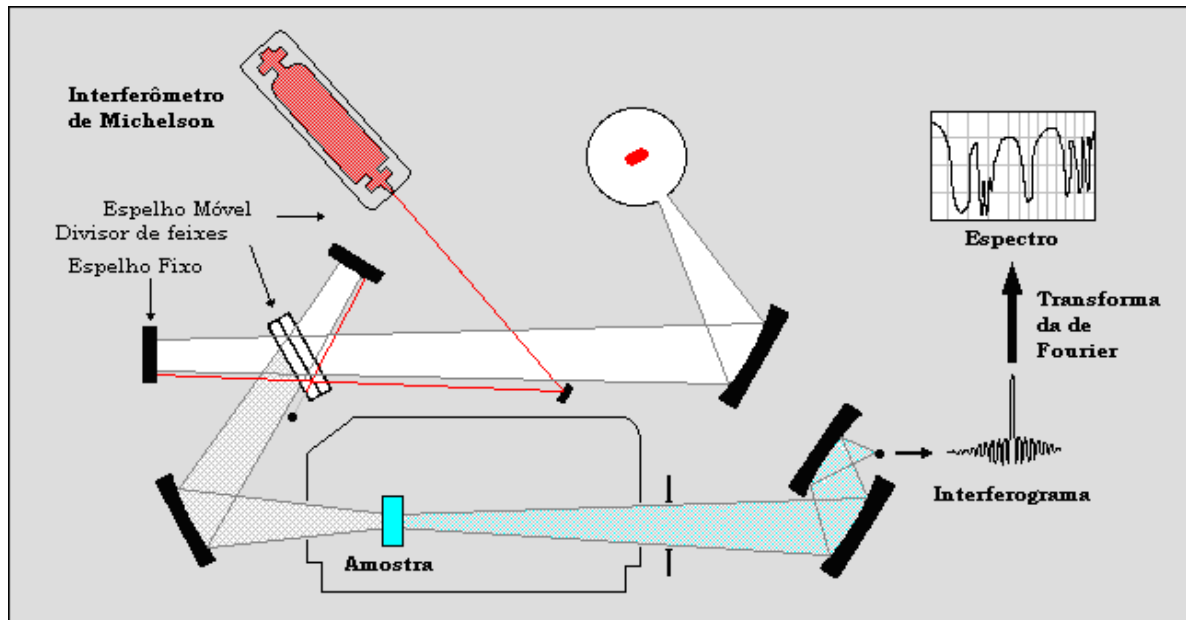


Figura 12: Princípio da Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Pela técnica de transmitância representada na Figura 12, a radiação Infravermelha atravessa a amostra, tendo como caminho óptico a espessura do material. Na técnica de Reflectância Total Atenuada a radiação de Infravermelho incide em um cristal de alto índice de refração (ATR), num ângulo tal que promova reflexões internas totais. Este ângulo deve ser superior ao ângulo crítico ( $\theta_c$ ) para que ocorra a reflexão interna.

Quando a amostra é pressionada contra este cristal deve manter um bom contato com o mesmo, parte desta radiação é evanescente, atenuada nas primeiras camadas superficiais da amostra (cerca de  $2 \mu\text{m}$ ).

Na Figura 13 observa-se um esquema de como a atenuação da radiação de infravermelho ocorre para dentro da amostra.

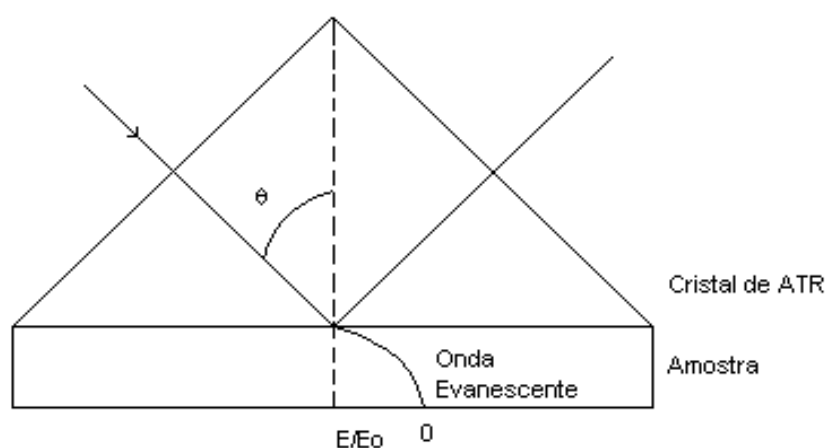


Figura 13: Esquema da reflexão total atenuada da radiação na região de Infravermelho.

O elastômero base foi identificado pela técnica de Reflectância total atenuada (ATR) no FTIR<sup>16</sup>. Utilizou-se um equipamento BOMEN modelo DA 8.

#### 4.1.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X é uma ferramenta de identificação da parte inorgânica de uma formulação de borracha. Um feixe de Raios X, com determinada frequência, incidindo sobre um átomo isolado, excitará os elétrons deste átomo, fazendo-os vibrar com a mesma frequência do feixe incidente. Com a vibração, Raios X serão emitidos em todas as direções e, também, com a mesma frequência do feixe incidente. Se, mais átomos encontram-se regularmente espaçados no reticulado cristalino e o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza deste espaçamento, haverá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. Só ocorrerá reflexão se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ .

Assim, conforme representação esquemática da Figura 14, se o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância SQ+QT a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos, a condição para a interferência construtiva será dada pela Equação 2.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Equação 2}$$

onde  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

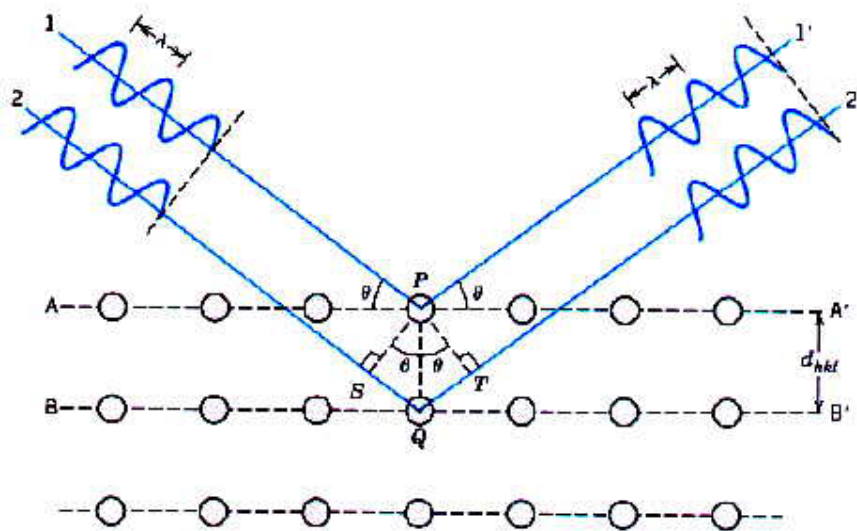


Figura 14: Desenho esquemático da interação de um feixe de raios X com a matéria <sup>17</sup>.

Esta é a equação de Bragg e os ângulos nos quais ocorre a difração, são os ângulos de Bragg. Na condição em que a lei de Bragg é satisfeita resulta um feixe difratado de grande intensidade que pode ser facilmente detectado por um contador de radiação ou com um filme fotográfico. Neste método a radiação incidente monocromática, incide na amostra com o ângulo de incidência variando durante a análise, desde baixos até altos ângulos.

#### 4.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria é uma técnica que permite a determinação de variações de massa de um material em função de sua temperatura e das condições ambientais a que este material é submetido. Esta técnica é amplamente utilizada nos estudos e pesquisas de materiais poliméricos.

A instrumentação (Figura 15) consiste em uma microbalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle da atmosfera dentro do forno permitindo:

- determinar a temperatura de uma transformação química e medir a variação de massa envolvidas na reação;
- realizar estudo de composição química em matérias compostos ou combinados de materiais orgânicos e minerais;
- determinar parâmetros e condições de estabilidade térmica dos materiais.

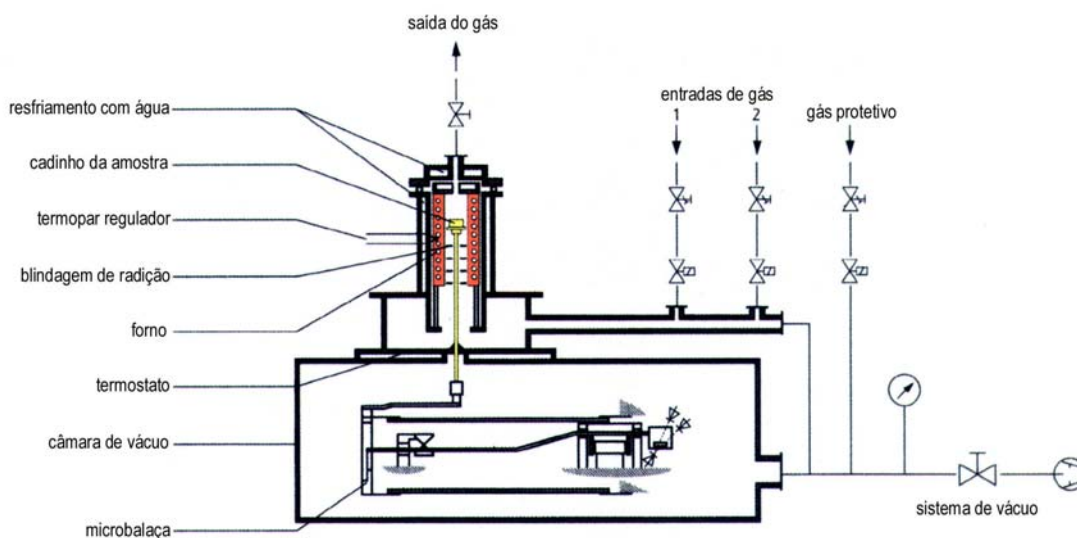


Figura 15: Analisador termogravimétrico.

O ensaio foi realizado em balança termogravimétrica TG 209 NETZSCH, baseado na norma ASTM 6370<sup>18</sup>, com o seguinte procedimento: foram medidos cerca de 16 mg de amostra e aquecidos a partir de 20°C, em atmosfera de nitrogênio (inerte), a uma taxa de 20°C/min até 550°C, para que todo polímero fosse pirolisado. A seguir, foi introduzida atmosfera de oxigênio, para queima dos resíduos de carbono que não pirolisam até 550°C. Com a mesma taxa de aquecimento adotada anteriormente, a temperatura foi elevada até 900°C, promovendo a decomposição do negro de carbono, que é totalmente eliminado, permanecendo somente as cinzas (material inorgânico). Pela perda de massa entre 570°C até 900°C, calcula-se o teor de negro de carbono na amostra. O valor do teor de cinzas é obtido da porcentagem do resíduo final da queima.

#### 4.1.5 Análise dinâmico mecânica

O DMA é uma técnica na qual as respostas elástica e mecânica de uma amostra sob carga oscilante são monitoradas em relação à temperatura, tempo e frequência. Os equipamentos modernos utilizam um conjunto de frequências fixas desde 0,01 a 100 Hz e com variação de temperatura desde -170°C até 630°C.

Atualmente, existem equipamentos que viabilizam medidas de propriedades mecânicas de uma amostra com uma carga oscilante em função da temperatura, tempo e frequência, onde é possível determinar módulo de elasticidade, viscosidade, coeficiente de dilatação e fluência, além de temperaturas de transições de fase.

Os polímeros são materiais viscoelásticos pois comportam-se simultaneamente como sólidos elásticos e líquidos viscosos. O comportamento mecânico dos elastômeros varia em função da temperatura, tempo de aplicação do esforço, tipo e intensidade da carga aplicada, temperatura, taxa de aquecimento e frequência de aplicação do esforço. Transformações estruturais (por exemplo, transição vítrea e relaxações secundárias) são observadas através de consideráveis variações das propriedades térmicas e mecânicas, as quais são demonstradas com o DMA <sup>19</sup>.

A realização de ensaios dinâmico-mecânicos de tração, compressão e flexão apoiada em dois pontos, aplica-se sobre a amostra uma força estática a qual a sustenta ou a mantém em contato com a haste, e uma força alternada responsável pela determinação da viscoelasticidade do material. Portanto, o módulo da força estática deverá ser maior que o módulo da força dinâmica <sup>20</sup>.

Ao submeter à amostra a uma força alternada mede-se a deformação simultaneamente. Para a propriedade viscoelástica linear, quando o equilíbrio é

restabelecido, ambas, força e deformação variam senoidalmente (Equação 3), mas a deformação está atrasada em relação à força (Equação 4), então:

$$F = F_0 \cos(\omega t) \quad \text{Equação 3}$$

$$e = e_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 4}$$

onde,

F = Força

F<sub>0</sub> = Força inicial

e = deformação

e<sub>0</sub> = deformação inicial

t = tempo

ω = frequência angular

δ = atraso de fase

A relação tensão-deformação pode ser definida por E'/E'', onde E' (módulo de Elasticidade) corresponde à tensão em fase com a deformação, e E'' (módulo de perdas) onde a tensão está a 90° fora de fase com a deformação( Equação 5 - 6).

$$E' = \frac{\sigma_0}{e_0} \cos \delta \quad \text{Equação 5}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{e_0} \sin \delta \quad \text{Equação 6}$$

$$E^* = E' + E'' \quad \text{Equação 7}$$

sendo

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$\sigma_o$  = tensão

O módulo de Elasticidade ( $E'$ ) define a energia armazenada em uma amostra pela deformação aplicada; o módulo de perda ( $E''$ ) define a energia dissipada.

A Figura 16 apresenta um esquema genérico básico dos equipamentos utilizados em laboratório.

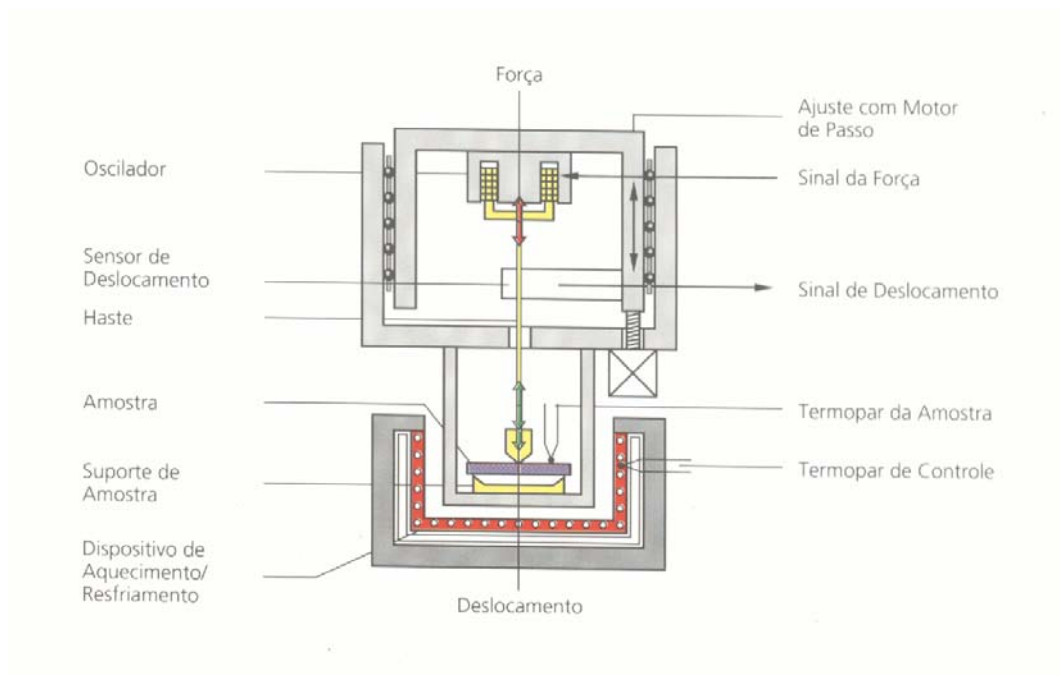


Figura 16: Ilustração esquemática do DMA

Para avaliação das propriedades mecânicas foi usada a técnica dinâmico-mecânica no modo de tensão por ser preferencial para medidas de borracha através de ensaios normalizados pela ASTM <sup>21-25</sup>. A extremidade inferior da amostra é mantida fixa e a extremidade superior é presa por uma haste oscilante (Figura 17).

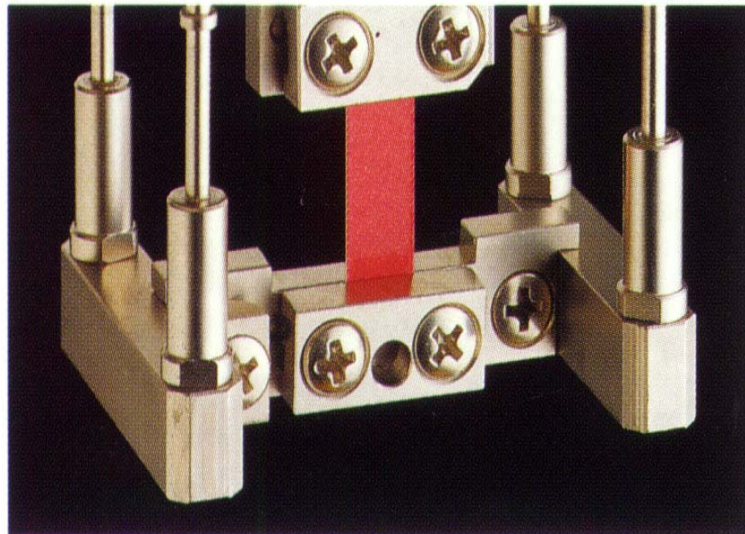


Figura 17: Porta-amostra do DMA para ensaio de tensão.

Neste ensaio, a amostra é submetida a duas forças, uma estática e outra dinâmica. Estas forças aplicadas à amostra deverão ter em vista que todo o ensaio deverá ocorrer na região elástica (linear) da curva tensão x deformação.

Com o intuito de definir os valores das forças a serem aplicadas, experiências exploratórias foram realizadas onde ficaram definidas a força dinâmica de 1,8 N e força estática de 2,0 N.

As amostras foram retiradas de placas de aproximadamente 2 mm de espessura e possuíam secção transversal de 8 mm<sup>2</sup>.

Nestas análises, as temperaturas de ensaio variaram de -150°C até  $\cong$  100°C. e, de -120°C até  $\cong$  100°C, com taxa de aquecimento de 2°K/min, sob atmosfera de nitrogênio à freqüência de 1 Hz. Nestas análises, as temperaturas de ensaio variaram de -150°C até  $\cong$  100°C. e, de -120°C até  $\cong$  100°C, com taxa de aquecimento de 2°K/min, sob atmosfera de nitrogênio. Nestas condições de ensaio, analisou-se as amostras com 5, 10 e 15 PHR de negro de carbono e uma referência sem carga e, com 20, 30 e 40 PHR e sem carga, totalizando 16 amostras.

Nestas condições de ensaio, analisou-se as amostras com 5, 10 e 15 PHR de negro de carbono e uma referência sem carga e, com 20, 30 e 40 PHR e sem carga, totalizando 16 amostras.

#### 4.1.6 Ensaio de Tração à ruptura

O ensaio de tração no ponto de ruptura mede resistência à ruptura dos materiais e alongamento na ruptura. Neste ensaio 5 corpos-de-prova preparados conforme a norma ASTM D 412-92, corpo-de-prova tipo C <sup>26</sup> na forma de gravatas foram submetidos ao ensaio de tração à ruptura, alongamento, módulo a 100 e 300%, em equipamento Instron 4467, com célula de carga 100 kN, velocidade do travessão de 250 mm/min e  $L_0$  de 10 mm, a temperatura ambiente.

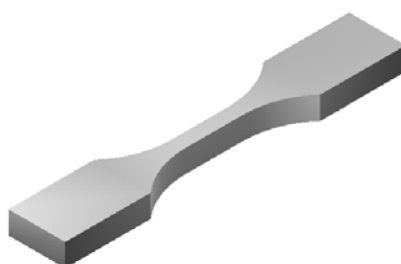


Figura 18: corpo-de-prova para ensaios mecânicos.

Os corpos-de-prova foram retirados de placas das composições com faca de corte conforme modelo descrito a norma ASTM D, 412 modelo C do corpo-de-prova, mostrado na Figura 18. As propriedades físicas foram determinadas através de ensaios normalizados. Os resultados da série negro de carbono são apresentados na Tabela 12 e os resultados da série silicato de alumínio na Tabela 13. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente média de 23°C e umidade relativa de 50%.

Os polímeros, mostram um comportamento intermediário entre os sólidos elásticos e os líquidos viscosos. Estes materiais tem um comportamento viscoelástico e a sua interpretação é descrita pela combinação das leis de Hooke e a lei de Newton<sup>27</sup>. A lei de Hooke diz que a tensão aplicada é proporcional à deformação resultante, mas é independente da taxa de variação da deformação com o tempo. Já a lei de Newton diz que a tensão aplicada é proporcional à taxa de variação da deformação. Quando uma amostra com comportamento viscoelástico é submetida a um esforço de extensão numa taxa uniforme, e a sua elongação resultante é medida, obtém-se uma curva de tensão versus deformação, como se pode observar na Figura 19<sup>27</sup>.

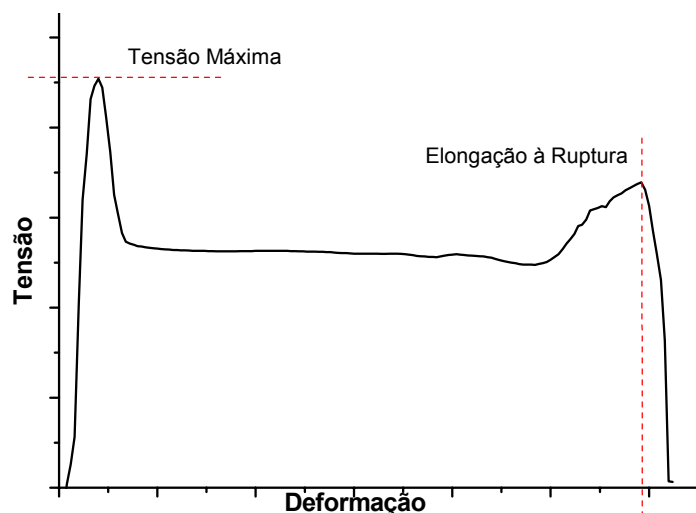


Figura 19: Curva de Tensão - Deformação

Os efeitos da temperatura sobre as curvas de Tensão – Deformação podem ser observados no gráfico da Figura 20. Assim, quando a temperatura aumenta o módulo de elasticidade de Young decresce, o ponto de escoamento viscoso é menor, e de uma forma geral o máximo da elongação aumenta.

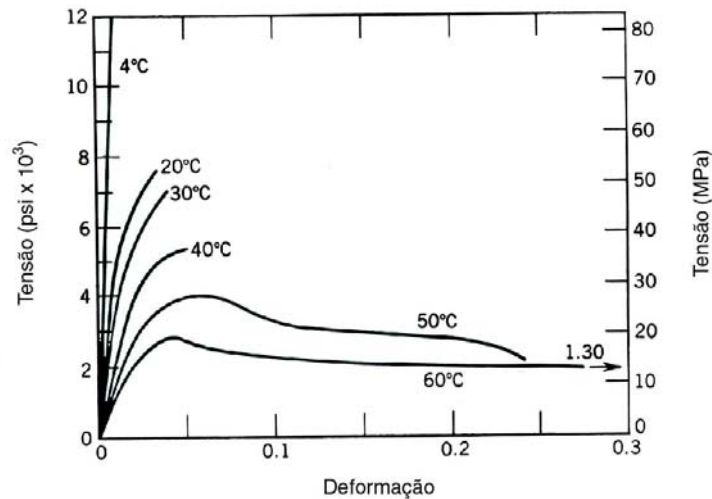


Figura 20: Efeitos da temperatura sobre as curvas de Tensão – Deformação<sup>28</sup>

#### 4.1.7 Determinação da dureza

As medidas foram realizadas com auxílio de Durômetro HPE-A Bareiss, conforme a norma ASTM D 2240<sup>29</sup>, utilizando carga de 1 kgf. A leitura do medidor do durômetro é realizada 5 segundos após a estabilização do indicador do aparelho, a temperatura ambiente. Este método determina a resistência do material à penetração de um tipo específico de indentador, que é forçado sobre a amostra com uma força específica por um determinado tempo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DEFORMULAÇÃO DE MATERIAIS

Na primeira parte dos estudos de elaboração de formulação para materiais de uso em linha viva foram selecionadas amostras comerciais, sendo uma amostra nacional identificada por A e importadas de três fabricantes, identificados na tabela como B, C e D, para serem deformuladas com o objetivo de investigar os componentes das formulações convencionalmente utilizados pelos fabricantes deste tipo de materiais.

O elastômero base foi identificado por FTIR através da norma ASTM D 2704-94<sup>29</sup> e o espectro pode ser observado na Figura 21 e as principais bandas de absorção e a deformação ocorrida estão identificadas na Tabela 7.

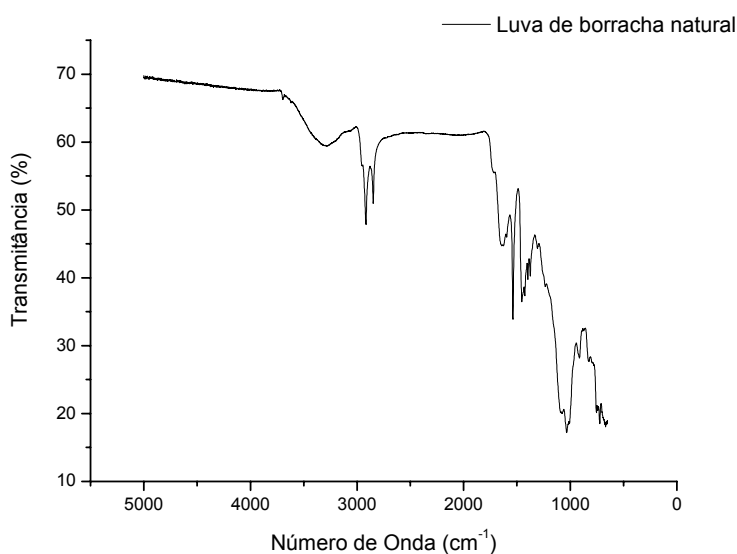


Figura 21: Espectro de FTIR da luva de borracha natural.

Tabela 7: Deformação das principais bandas da NR.

<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupamento</b>
2954	CH <sub>3</sub> , estiramento assimétrico
2917	CH <sub>2</sub> , estiramento assimétrico
2848	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> , estiramento simétrico
1660	C=C, estiramento
1455	CH <sub>2</sub> , deformação angular tipo flexão
1375	CH <sub>3</sub> , deformação
722	CH <sub>2</sub> , deformação angular tipo balanço

Os principais componentes das amostras foram identificados e quantificados através de técnicas analíticas de precisão. Nesse estudo foi utilizado um equipamento de Termogravimetria TG de fabricação NETZSCH modelo 209. Neste ensaio a amostra é aquecida e pesada simultaneamente, desde temperatura ambiente até 900°C, sob atmosfera de oxigênio. Na análise termogravimétrica parte de uma quantidade de 100% da amostra ao ser aquecida vai perdendo seus componentes e essas perdas são representadas pela inclinação da curva até a formação de um patamar. A diferença entre dois patamares corresponde à quantidade de um grupo de componentes naquela faixa de temperatura e a Figura 22 mostra um termograma típico para borracha natural e a identificação e quantificação dos principais componentes.

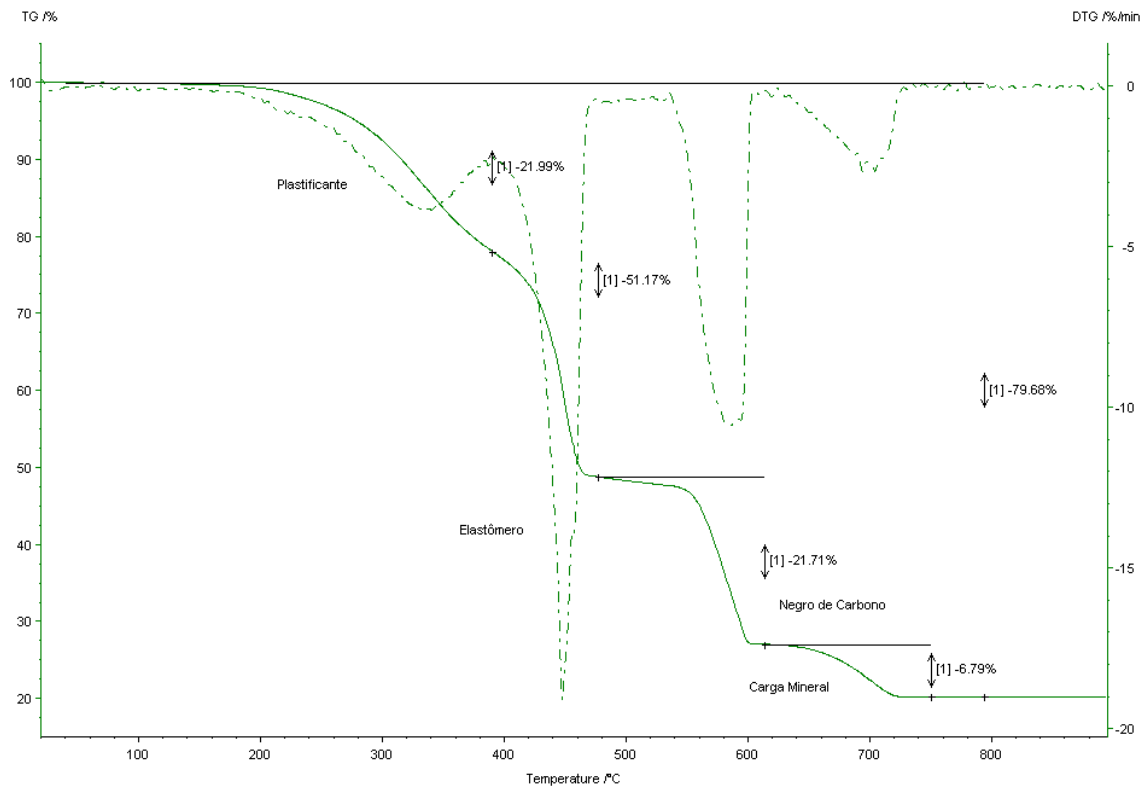


Figura 22: Termograma típico de borracha natural.

A estrutura cristalina de um componente inorgânico ou carga mineral é característica e pode ser identificada através da comparação com banco de dados ICDD (International Centre for Diffraction Data). Os ensaios foram realizados em Difratorômetro de Raios-X de marca PHILIPS, modelo X'Pert com radiação do cobre  $K\alpha$ ). As Figura 23 e Figura 24 mostram difratogramas típicos de cargas comumente encontradas em elastômeros. Devido às limitações da técnica de difração de Raios X, fases amorfas e fases cristalinas inferiores 5 % não são prontamente detectáveis por esta técnica.

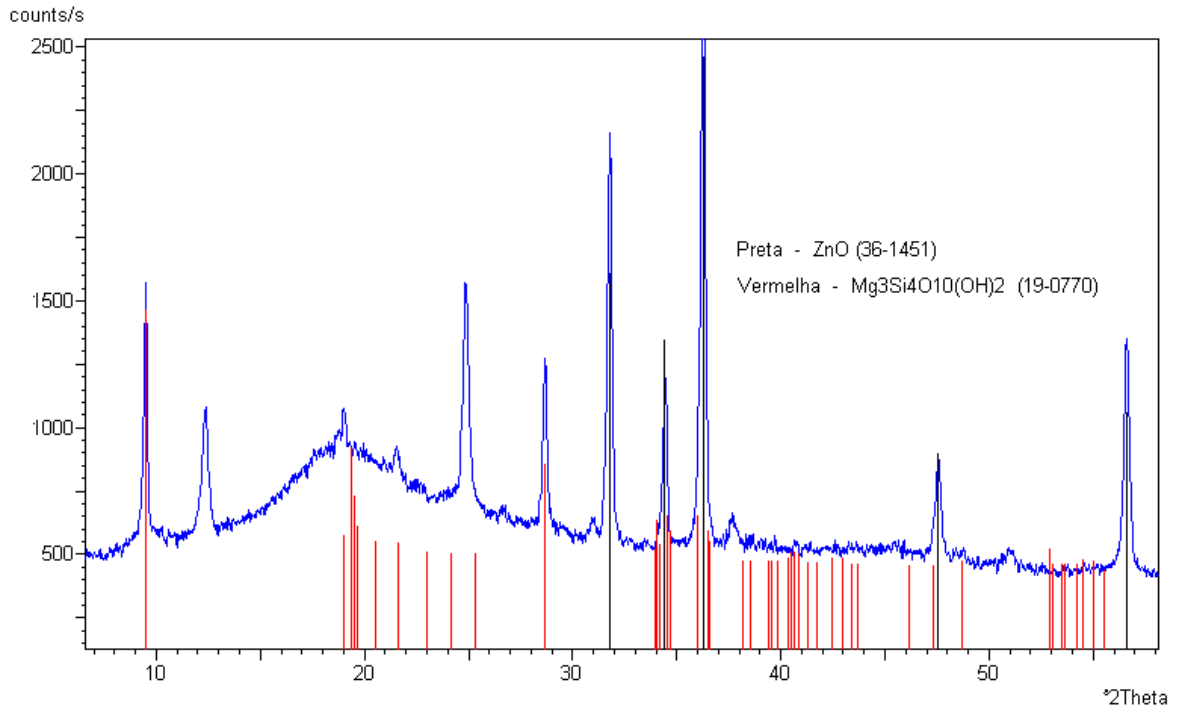


Figura 23: Difratoograma com presença de ZnO e carga à base de Mg e Si em borracha natural.

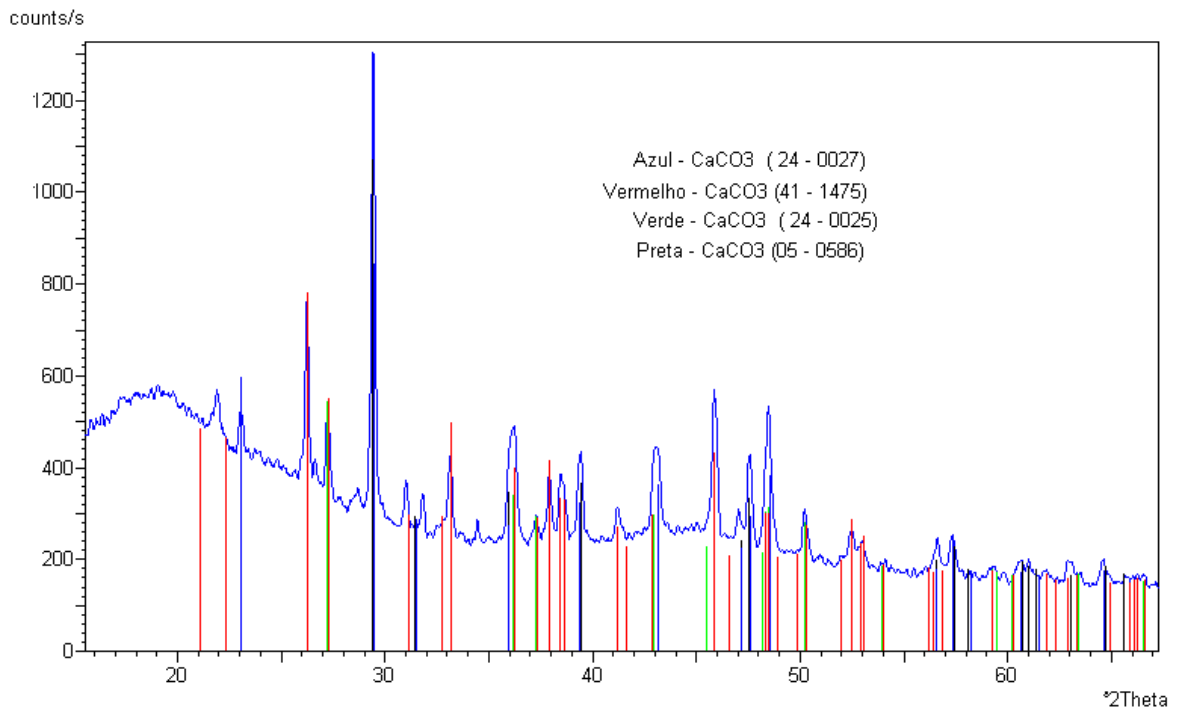


Figura 24: Difratoograma com presença de Ca CO<sub>3</sub> em borracha natural

O conjunto de resultados obtidos pelas técnicas analíticas de TGA e FTIR e Raios-X permitiram restabelecer a composição original dos materiais comumente usado na confecção de ferramentas para linha viva <sup>30</sup>. Os resultados médios dos valores obtidos através das técnicas resultados estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8: Resumo geral da deformulação

<b>Descrição</b>	<b>Elastômero</b>	<b>Plastificantes e Aditivos</b>	<b>Cargas Minerais</b>
Luva Classe 4, Fabricante A	86,00	3,00	11,00
Luva Classe 2, Fabricante A	86,00	3,00	11,00
Manga Classe 2, Fabricante A	86,00	3,00	11,00
Luva Classe 2, Fabricante B	77,00	13,00	10,00
Luva Classe 0, Fabricante C	89,00	7,00	4,00
Luva Classe 4, Fabricante C	90,00	7,00	3,00

## 5.2 DESENVOLVIMENTO DAS FORMULAÇÕES

Os resultados das deformulações dos materiais provenientes das amostras de ferramentas de linha viva serviram de base para o desenvolvimento das formulações a base de borracha natural (NR).

Os cálculos foram realizados considerando-se a porcentagem de elastômero base encontrada pela técnica de TG, como sendo 100 PHR e a partir daí foi feito uma correlação dos outros componentes encontrados no termograma e difratograma de raios-X com o objetivo de se obter a quantidade dos componentes em PHR.

Com base na análise dos resultados obtidos nas deformulações e, considerando a exposição do material a agentes de intempéries e solventes durante o

uso de luvas na operação em linha viva, por exemplo, novas propostas de formulações procuraram a combinação adequada entre a borracha natural e componentes compatibilizando cargas e aditivos, agentes de processo, plastificantes, entre outros componentes.

A Tabela 9 representa portanto, a compilação dos dados obtidos através do estado da arte, conhecimento técnico do material, e a deformulação das amostras conhecidas. Esse conjunto de dados gerou uma formulação básica de referência para o estudo das propriedades mecânicas deste material. Numa parte dessa composição foram adicionadas quantidades diferentes de negro de carbono e no restante, quantidades diferentes de silicato de alumínio calcinado.

Tabela 9: Formulação de Borracha Natural

<b>Materiais</b>	<b>PHRS</b>
Borracha Natural	100,00
Plastificante	5,00
Carga mineral	15,00
ZnO	5,00
Antioxidante	2,00
Estearina	1,00
Agente de cura	3,50

A partir desta formulação básica, foram elaborados padrões com 5, 10 e 15 PHR de negro de carbono (carga preta) e 20, 30, e 40 PHR de silicato de alumínio (carga branca) tendo como referência as quantidades encontradas nas formulações comerciais.

### 5.2.1 Formulações para estudo

As formulações descritas na Tabela 10 e Tabela 11 se equivalem, variando o tipo de carga, negro de carbono ou silicato de alumínio, e a quantidade das mesmas. A série de amostras “negro de carbono” tem como carga mineral o negro de carbono nas concentrações de 5, 10 e 15 PHR e sem carga para referência (Tabela 10). As amostras série “silicato de alumínio” contêm 20, 30 e 40 PHR de carga de silicato de alumínio e referência sem carga (Tabela 11).

Os corpos-de-prova foram preparados a partir da mistura dos componentes selecionados conforme disponibilidade e maior demanda comercial, em moinho padrão, conforme a seqüência abaixo e após repouso de 16 horas, foram realizados em fábrica os ensaios reométricos conforme ASTM D 2084-95<sup>14</sup>, para determinação de tempo e temperatura de cura das formulações:

- plastificação ou mastigação da borracha natural por 5 minutos na temperatura média de 50° C e abertura dos cilindros de 0,5 mm;
- adição de Banox H, antioxidante;
- adição de óxido de zinco, ativador de reticulação e dispersante de calor e em seguida ácido esteárico, retardador de cura para o peróxido;
- adição de Struktol WB 212, agente de processo – mistura, moldagem;
- adição de carga mineral (branca - Itasil ou negro de carbono - N-762);
- adição de aceleradores e enxofre (Flexpar 848, TMTD e MBT);
- homogeneização, através de 10 passagens da mistura pelo cilindro.

Tabela 10: Formulações "Série negro de carbono"

<b>Componentes/Composto</b>	<b>0</b>	<b>5 PHR</b>	<b>10 PHR</b>	<b>15 PHR</b>
SVRCV60	100,0	100,0	100,0	100,0
Banox H	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0
Struktol WB-212	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Negro de carbono N-762</b>	-	<b>5,0</b>	<b>10,0</b>	<b>15,0</b>
Flexpar 848	5,0	5,0	5,0	5,0
Enxofre	1,0	1,0	1,0	1,0
TMTD	1,0	1,0	1,0	1,0
MBT	0,5	0,5	0,5	0,5
Total	116,5	121,5	126,5	131,5

Tabela 11: Formulações "Série silicato de alumínio"

<b>Componentes/formulação</b>	<b>0</b>	<b>20 PHR</b>	<b>30 PHR</b>	<b>40 PHR</b>
SVRCV60	100,0	100,0	100,0	100,0
Banox H	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0
Struktol WB-212	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Itasil 2115-A</b>	-	<b>20,0</b>	<b>30,0</b>	<b>40,0</b>
Flexpar 848	5,0	5,0	5,0	5,0
Enxofre	1,0	1,0	1,0	1,0
TMTD	1,0	1,0	1,0	1,0
MBT	0,5	0,5	0,5	0,5
Total	116,5	136,5	146,5	156,5

## 5.2.2 Estudos Reológicos

A adição de até 40PHR de cargas minerais parece não alterar significativamente os parâmetros reológicos, ou seja, os tempos característicos da curva reológica variam linearmente com o aumento de temperatura. A aceleração do processo de cura por aumento de temperatura tem influência sobre as propriedades finais do composto, diminuindo o desempenho dinâmico e tornando o material mais suscetível à degradação<sup>1, 2</sup>.

Normalmente, a temperatura de vulcanização do composto de borracha natural é em torno de 145 °C. Nesta temperatura, as melhores propriedades dinâmicas nos artefatos são alcançadas, devido à formação de ligações monossulfídicas, mais estáveis e resistentes à degradação termo-oxidativa que as ligações polisulfídicas, formadas em curas à altas temperaturas<sup>32</sup>.

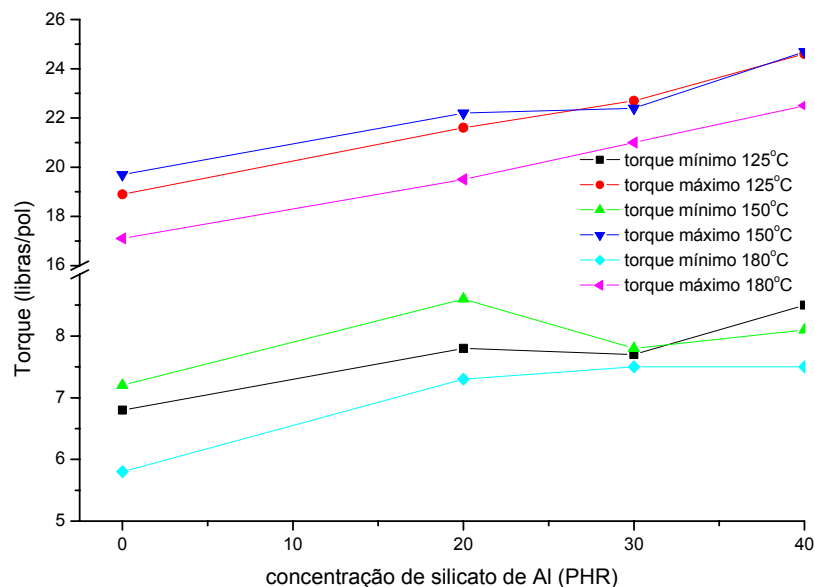


Figura 25: curvas de torque da mistura com silicato de alumínio a 125, 150 e 180°C.

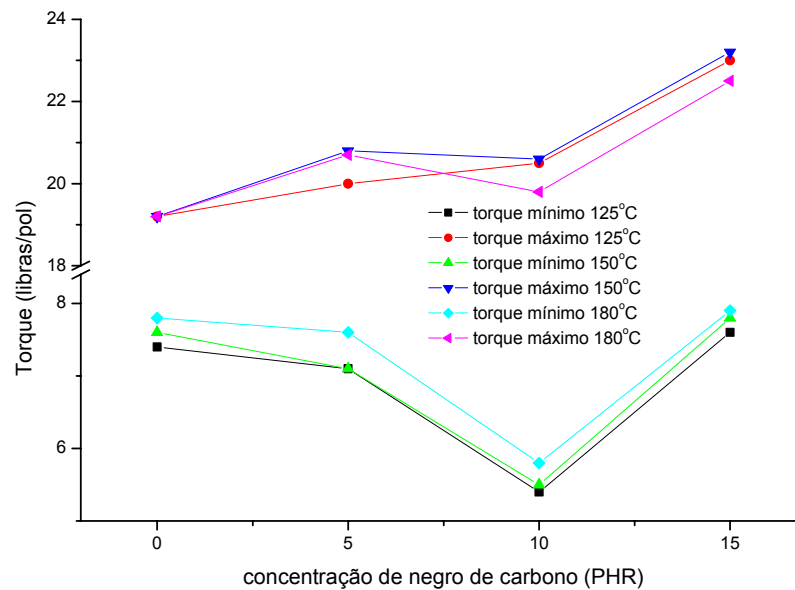


Figura 26: curvas de torque da mistura com negro de carbono à 125, 150 e 180°C.

### 5.2.3 Avaliação das propriedades mecânicas

A partir do tempo e temperatura de cura ótimos (TC90) e temperatura de 150°C, a avaliação da interação carga-polímero foi estudada através das propriedades mecânicas de dureza, tração à ruptura, módulo de elasticidade a 100 e 300%, alongamento à ruptura (Tabela 12 e Tabela 13), fluência (análise dinâmico-mecânica)<sup>31 32</sup>.

Tabela 12: Resultado das propriedades originais da "Série negro de carbono"

Ensaio/ formulação	0	5 PHR	10 PHR	15 PHR	Norma
Dureza Shore A, unidades	37	40	42	45	ASTM D 2240-97
Tensão de ruptura, MPa	8,76	16,52	15,83	22,7	ASTM D 412-98 <sup>a</sup> , corpo de prova F.
Alongamento de ruptura, %	700	680	660	700	
Módulo a 100%, MPa	0,62	0,7	0,67	0,89	
Módulo a 300%, MPa	1,43	1,74	2,16	2,77	

Tabela 13: Resultado das propriedades originais da "Série silicato de alumínio"

Ensaio/ formulação	0	20 PHR	30 PHR	40 PHR	Norma
Dureza Shore A, unidades	37	42	45	50	ASTM D 2240-97
Tensão de ruptura, MPa	12,04	20,45	20,58	10,68	ASTM D 412-98 <sup>a</sup> , corpo de prova F.
Alongamento de ruptura, %	660	680	620	600	
Módulo 5 PHR0%, MPa	0,53	0,82	0,94	1,14	
Módulo a 300%, MPa	1,38	2,47	3,02	4,04	

As propriedades típicas das cargas<sup>33, 34</sup> (Tabela 14), devem ser observadas e ressaltam que, a densidade do silicato de alumínio é quatro vezes menor que a do negro de carbono, ou seja, para uma mesma quantidade em PHR (massa), o volume de silicato de alumínio ocupado no material é quatro vezes superior. No corpo-de-prova de ensaio do material, a proporção em volume de elastômero deve ser menor na amostra com silicato de alumínio do que na amostra com negro de carbono.

Tabela 14: Propriedade típicas das cargas utilizadas

Carga	Densidade, g/cm <sup>3</sup>	Diâmetro médio, µm
Negro de carbono	1,9	0,054
Silicato de alumínio	0,59	2,000

Alguns parâmetros de caracterização mecânica seguem a proporção volumétrica elastômero/carga. A dureza shore A das amostras com silicato de alumínio cresce com o aumento de carga, enquanto, a dureza shore A das amostras com negro de carbono é mais estável (Figura 27).

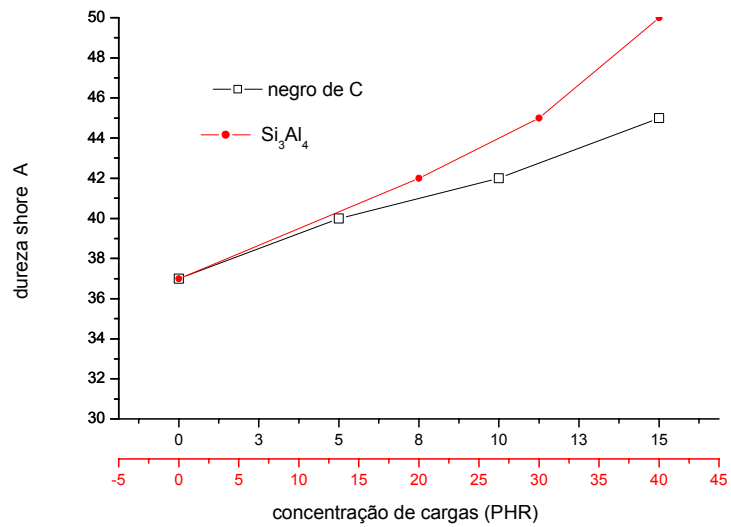


Figura 27: Dureza shore A das amostras com negro de carbono comparativamente as amostras com silicato de alumínio.

Nas amostras com silicato de alumínio a tensão de ruptura aumenta no início e estabiliza a seguir e o alongamento tende a cair. Por outro lado, nas amostras com negro de carbono a tensão de ruptura aumenta e o alongamento apresenta um comportamento mais estável (Figura 28 e Figura 29).

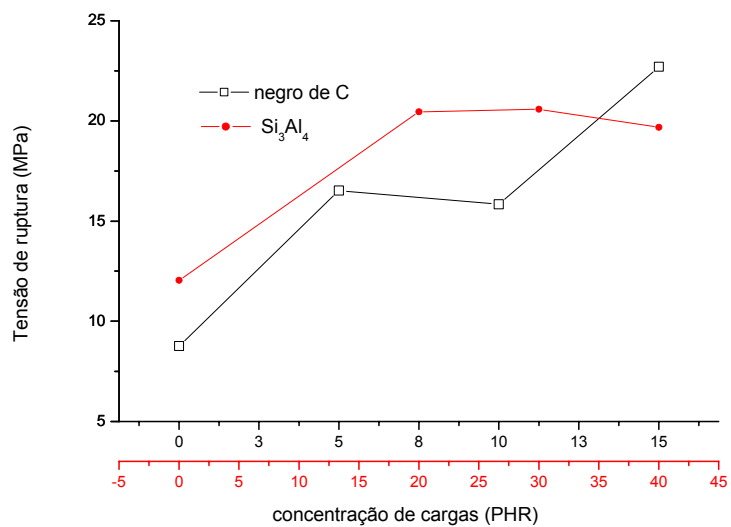


Figura 28: Tensão de ruptura das amostras com negro de carbono comparativamente as amostras com silicato de alumínio.

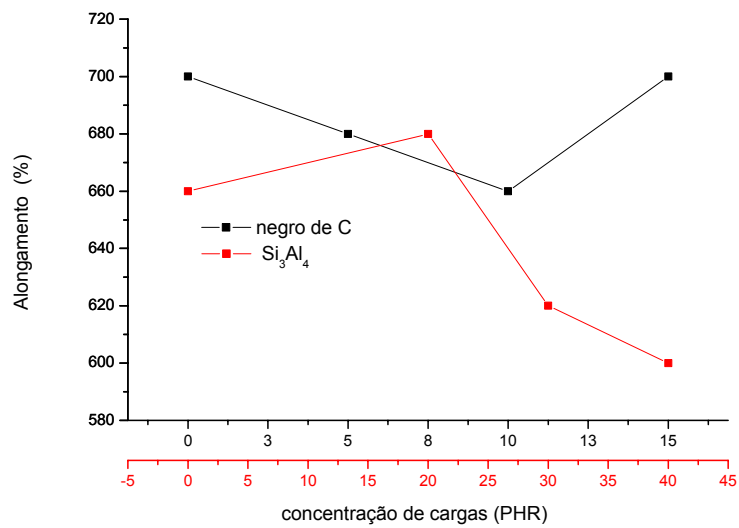


Figura 29: Alongamento das amostras com negro de carbono comparativamente as amostras com silicato de alumínio.

O comportamento de módulo de elasticidade (Figura 30 e Figura 31) e dureza (Figura 27) refletem melhor a proporção volumétrica carga/elastômero para o silicato de alumínio que para o negro de carbono. O módulo, assim como, a dureza aumenta devido ao menor volume de elastômero para deformação.

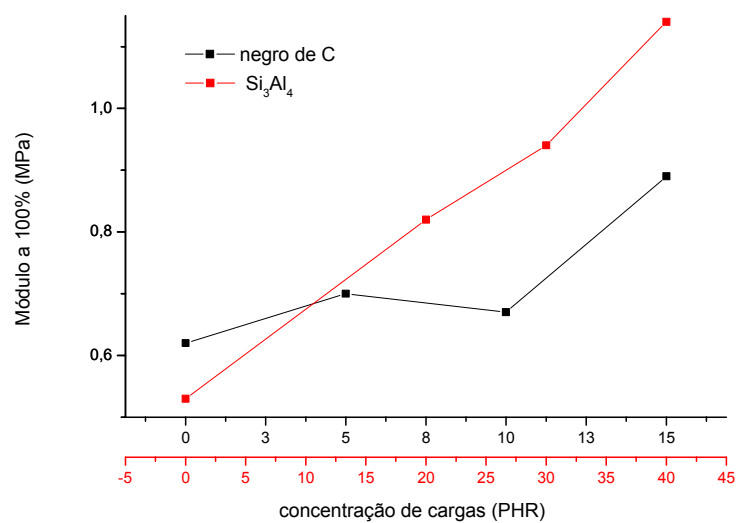


Figura 30: Módulo a 100% das amostras com negro de carbono comparativamente as amostras com silicato de alumínio.

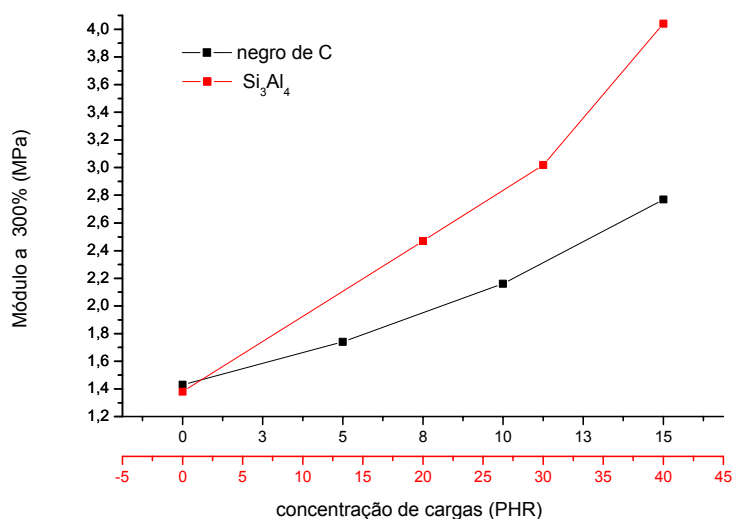


Figura 31: Módulo a 300% das amostras com negro de carbono comparativamente as amostras com silicato de alumínio.

#### 5.2.4 Avaliação termogravimétrica

A Figura 32 apresenta as curvas de TG da “série silicato de alumínio” e mostram que, o aumento da concentração de carga, melhora a estabilidade térmica. O teor de cinzas é proporcional ao teor em PHR adicionado na formulação. O valor da ordem de 5,5% encontrado na curva sem carga, é resultante dos materiais inorgânicos de processamento. Normalmente, o aumento de carga em uma formulação, tende a aumentar a estabilidade térmica da borracha porque forma uma espécie de barreira contra degradação.

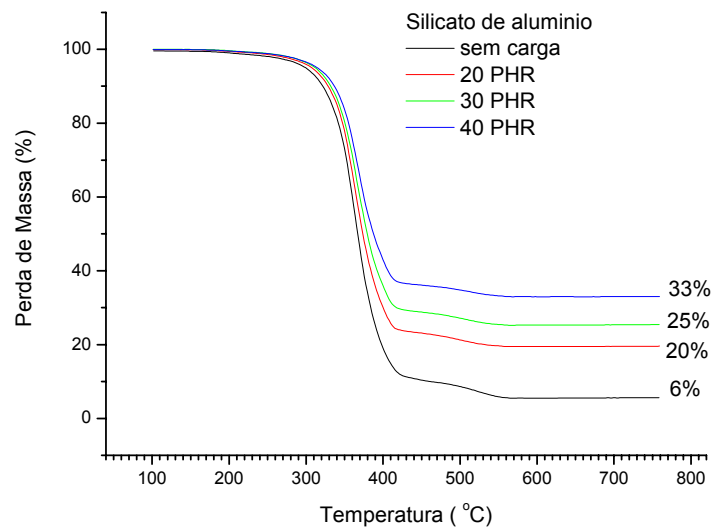


Figura 32: Curvas termogravimétricas da “Série silicato de alumínio”

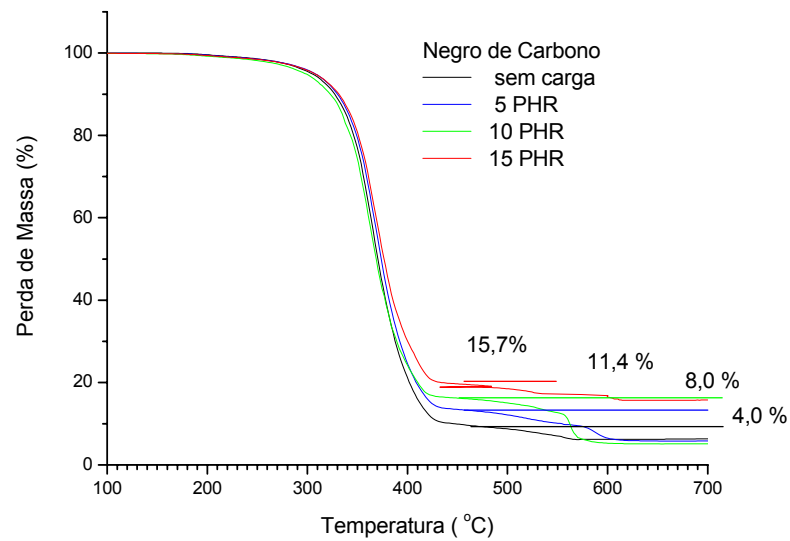


Figura 33: Curvas termogravimétricas da “série negro de carbono”

Nas formulações com negro de carbono a variação de estabilidade térmica não é tão evidente, provavelmente devido ao menor volume de carga. As concentrações de negro de carbono obtidas nas curvas termogravimétricas são proporcionais às quantidades em PHR da carga (Figura 33). O valor em torno de 4% da amostra em

branco encontrado, refere-se a combustão incompleta dos materiais orgânicos no primeiro segmento de pirólise.

### 5.2.5 Análises dinâmico-mecânica

A Figura 34 e Figura 35 apresentam as curvas de módulo elástico ou módulo de armazenamento,  $E'$  versus temperatura com início em  $-120$  °C, das amostras com silicato de alumínio e negro de carbono respectivamente. As curvas  $E'$  versus temperatura com início em  $-150$  °C das amostras com silicato de alumínio e negro de carbono estão demonstradas na Figura 36 e Figura 37.

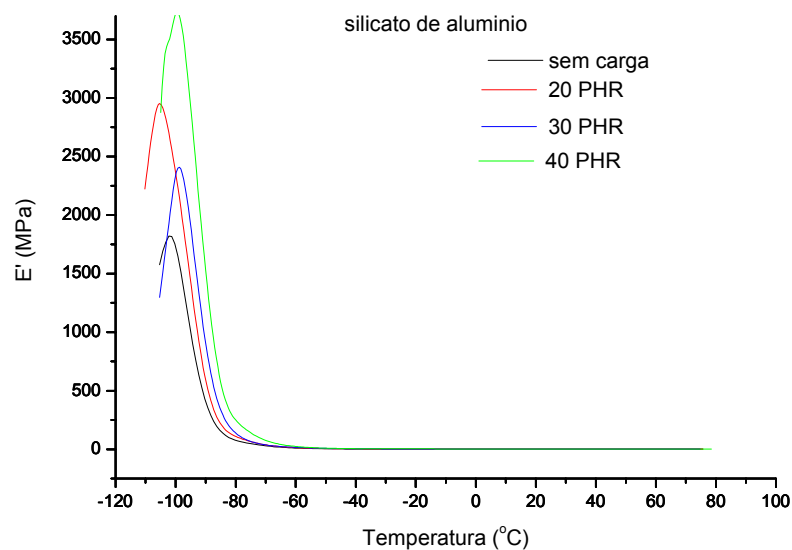


Figura 34: Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de silicato de alumínio de  $-120$  °C e  $100$  °C.

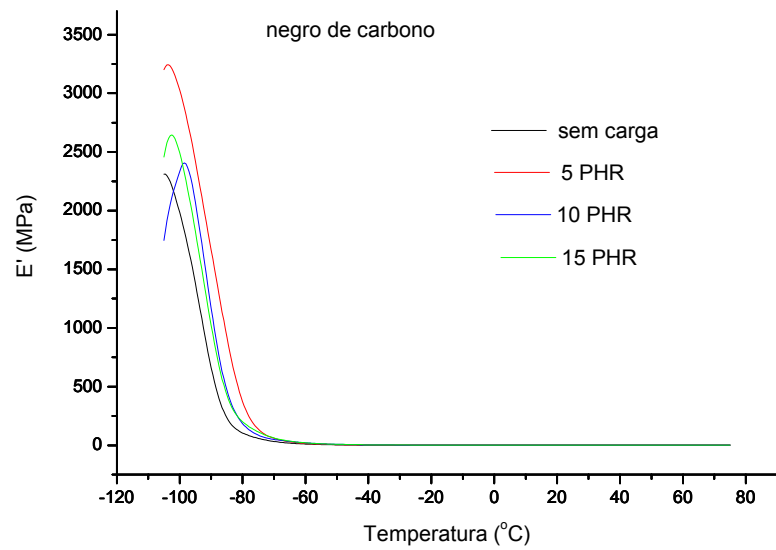


Figura 35: Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de negro de carbono na faixa de temperatura de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

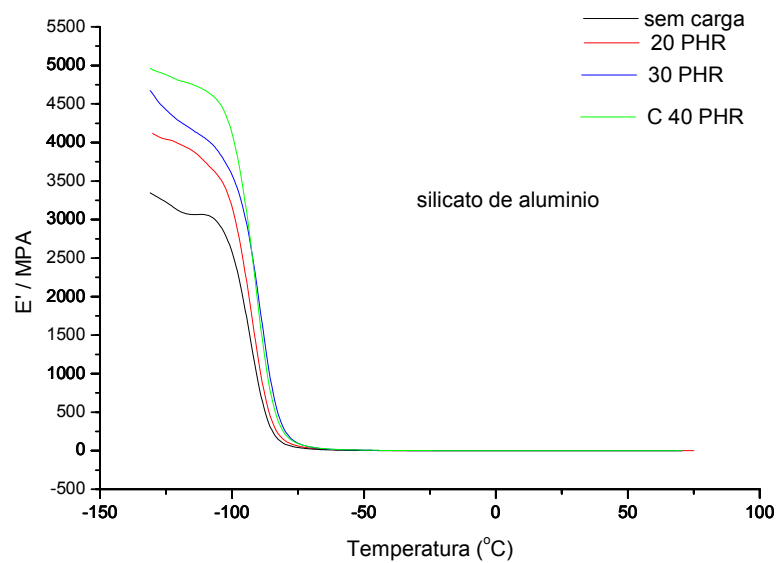


Figura 36: Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de silicato de alumínio na faixa de temperatura de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

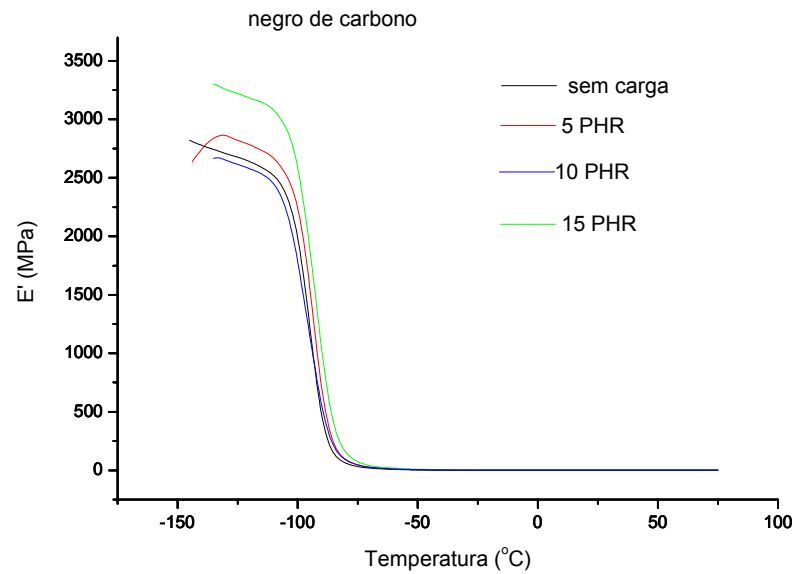


Figura 37: Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de negro de carbono na faixa de temperatura de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A deformação ( $\Delta S$ ) com a temperatura foi estudada a partir  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  nas composições de silicato de alumínio e negro de carbono (Figura 38, Figura 39), assim como, a partir de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  em ambas amostras (Figura 40, Figura 41).

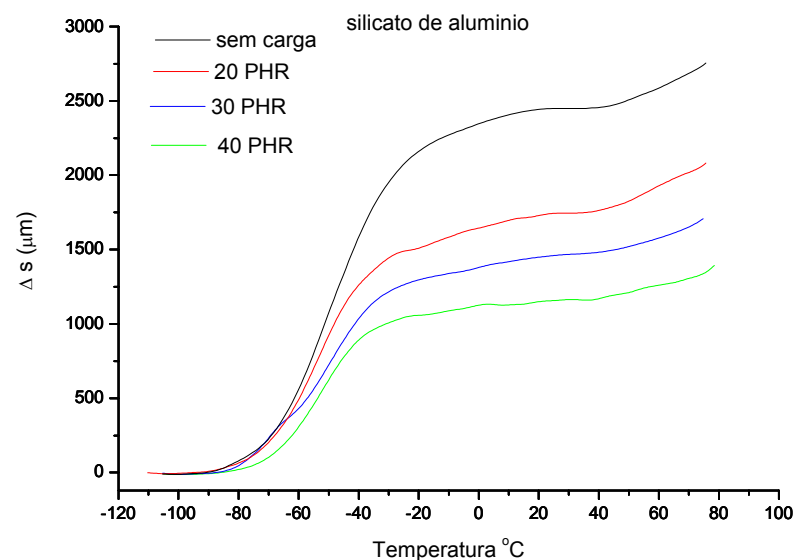


Figura 38: Deformação em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de silicato de alumínio de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

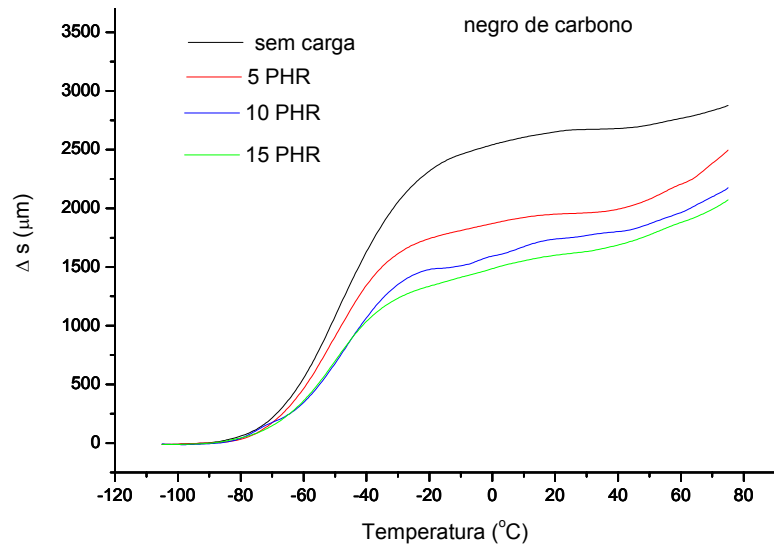


Figura 39: Deformação em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de negro de carbono de  $-120^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ .

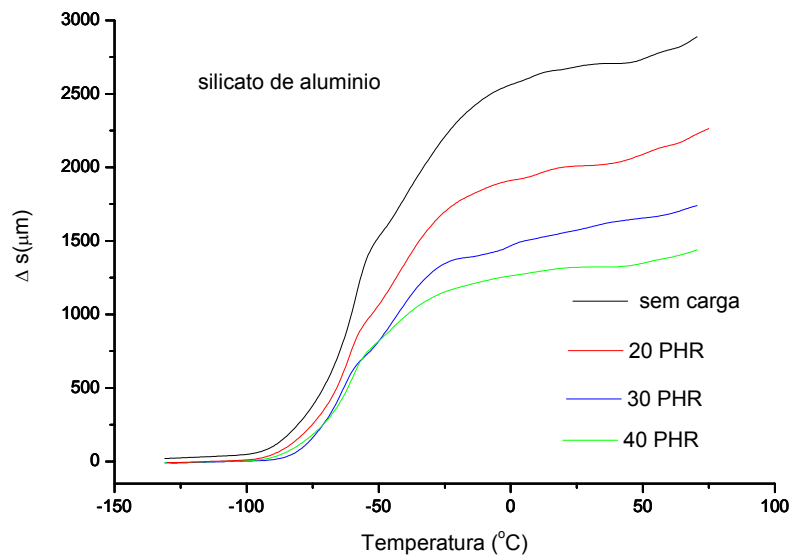


Figura 40: Deformação em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de silicato de alumínio na faixa de temperatura de  $-150^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ .

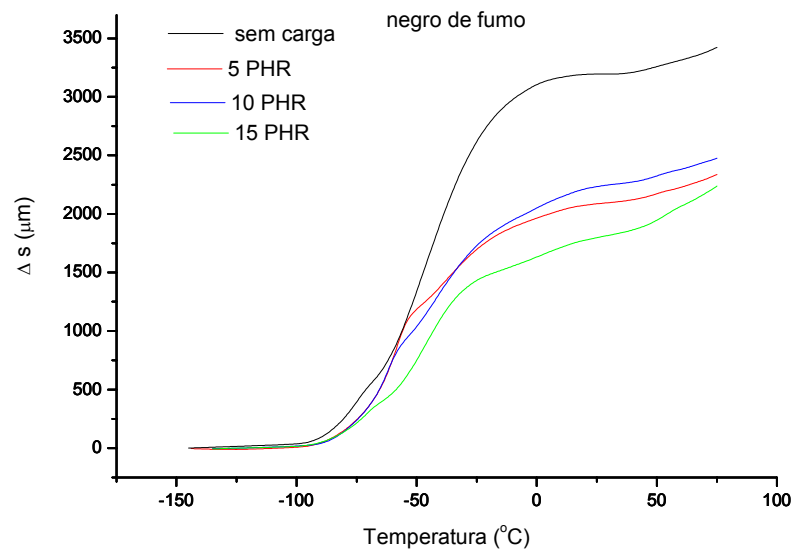


Figura 41: Deformação em função da temperatura à frequência de 1 Hz de formulação de borracha com diferentes teores de carga de negro de carbono na faixa de temperatura de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Na deformação (fluência) até  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para cada curva referente as diferentes concentrações de silicato de alumínio, iniciadas a  $-120$  e  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pode se observar que, a fluência cai linearmente com o aumento da concentração de carga (Figura 42). No caso das amostras com negro de carbono (Figura 43), a queda em princípio é abrupta, praticamente se estabilizando a seguir. Pode-se observar nos 2 casos que, para amostras congeladas ( $-150^{\circ}\text{C}$ ) a fluência é maior que nas amostras não congeladas ( $-120^{\circ}\text{C}$ ) (Figura 42, Figura 43), ou seja, a retração das amostras é proporcional a diferença de temperatura.

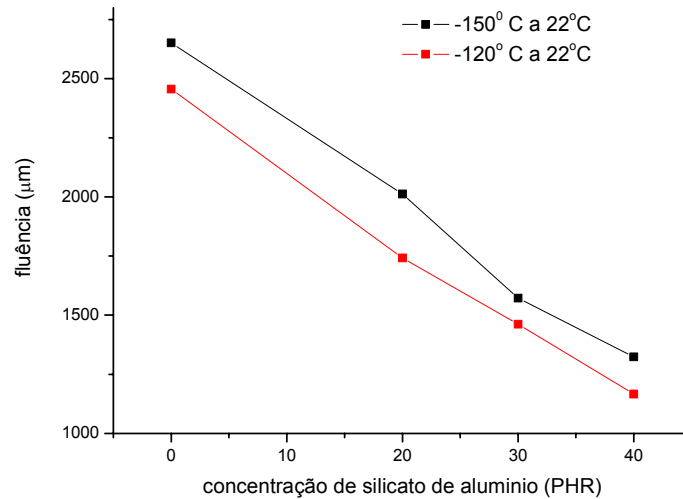


Figura 42: Fluência das amostras com silicato de alumínio

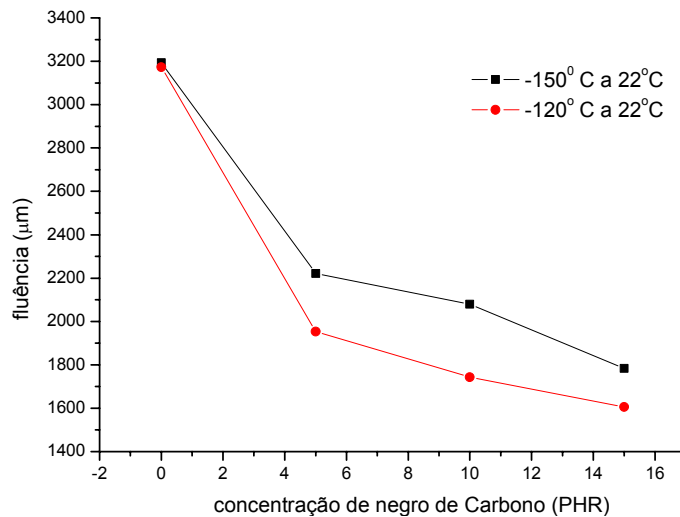


Figura 43: Curva de fluência das amostras com negro de carbono

O módulo aumenta com a concentração de cargas devido à estrutura rígida, ou seja, a quantidade de carga adicionada no material flexível, é inversamente proporcional à quantidade de elastômero. Na transição vítrea (neste caso,  $-150^\circ\text{C}$ ) a mistura com menos carga, tem menor variação de módulo. (Figura 44). O composto com silicato de alumínio sofre uma variação no congelamento proporcional a concentração de carga. A curva do negro de carbono permanece mais estável, provavelmente, devido a maior interação do polímero com a carga.

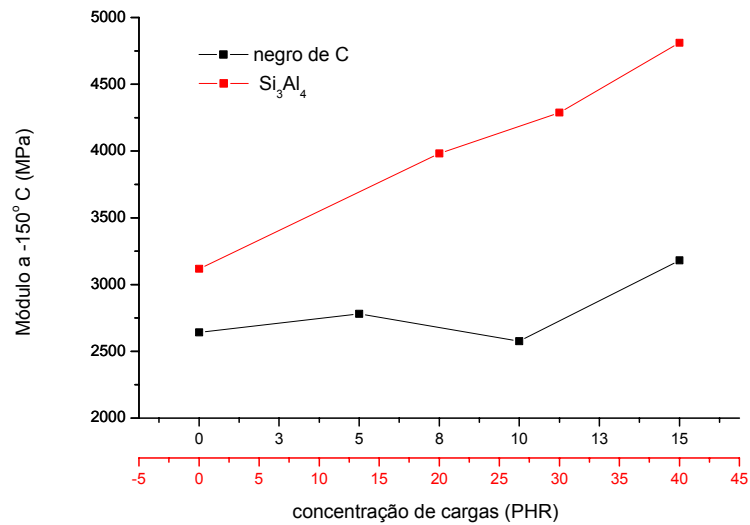


Figura 44: módulo a -150°C das amostras com negro de carbono comparativamente as amostras com silicato de alumínio.

A dependência da razão de perdas mecânicas ( $\tan \delta$ ), relação entre módulo de armazenamento e módulo de perdas, com a concentração de carga pode ser um indicativo da atuação da carga no elastômero. Uma avaliação da interação carga com a matriz polimérica através deste parâmetro, mostra que, o negro de carbono atua reduzindo o deslocamento de fase (Figura 45, Figura 47). No caso das amostras com silicato de alumínio a razão de perdas tem um comportamento mais estável com o aumento de concentração (Figura 46, Figura 48). Observa-se nas curvas que o amortecimento para o negro de carbono é menor que para as amostras com silicato.

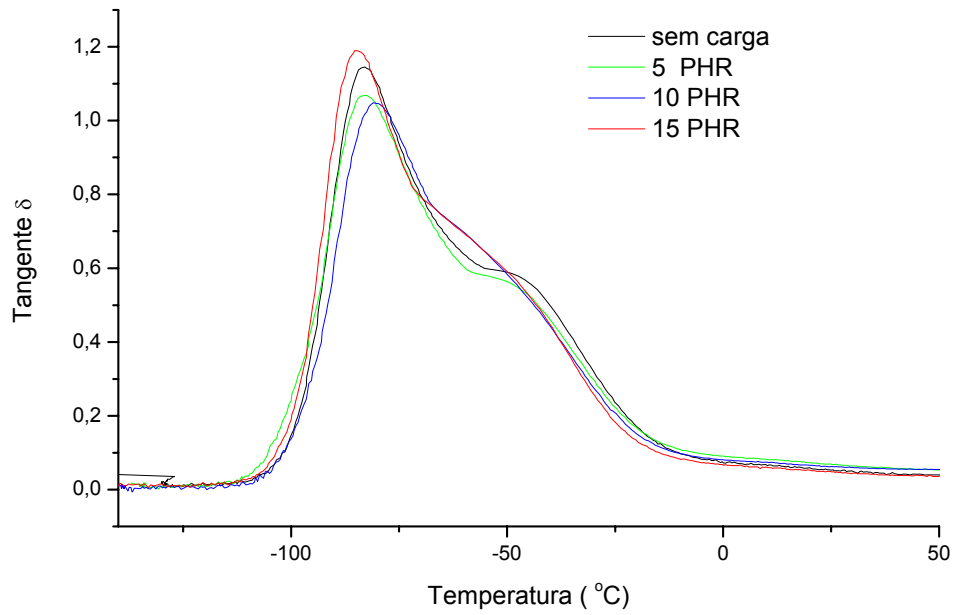


Figura 45: curvas de tangente  $\delta$  das amostras de negro de carbono

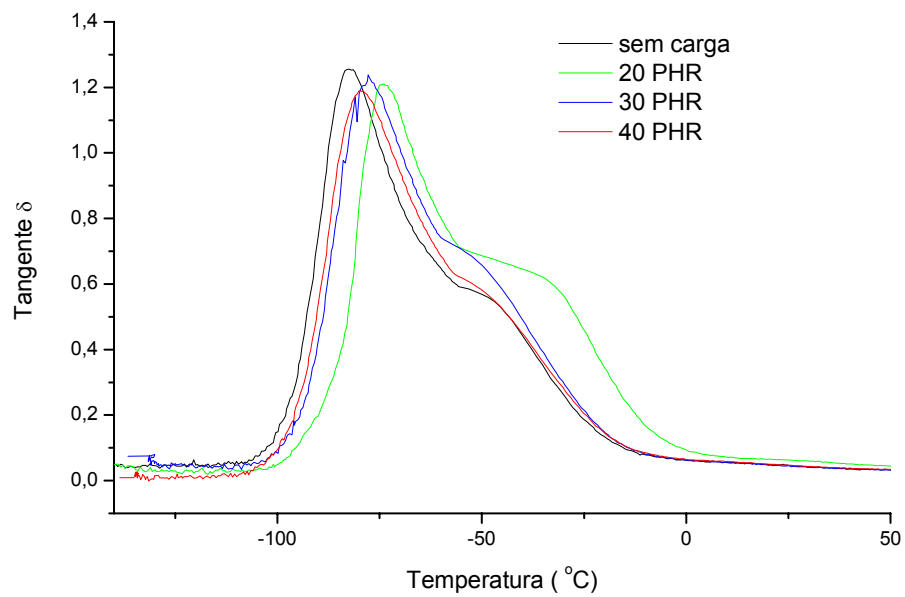


Figura 46: curvas de tangente  $\delta$  das amostras de silicato de alumínio

A Figura 47 mostra a variação da razão de perdas mecânicas com a temperatura, onde a transição de fase é caracterizada pela temperatura de máximo

destas curvas. A interpretação clássica deste parâmetro associa o valor da razão de perdas à viscosidade dinâmica do material, deste ponto de vista o negro de carbono reduz a mobilidade entre as cadeias poliméricas, reduzindo o amortecimento do material, ou seja, o tempo de resposta em deformação é menor com o aumento da concentração do negro de carbono, o mesmo não acontecendo para a carga de silicato de alumínio.

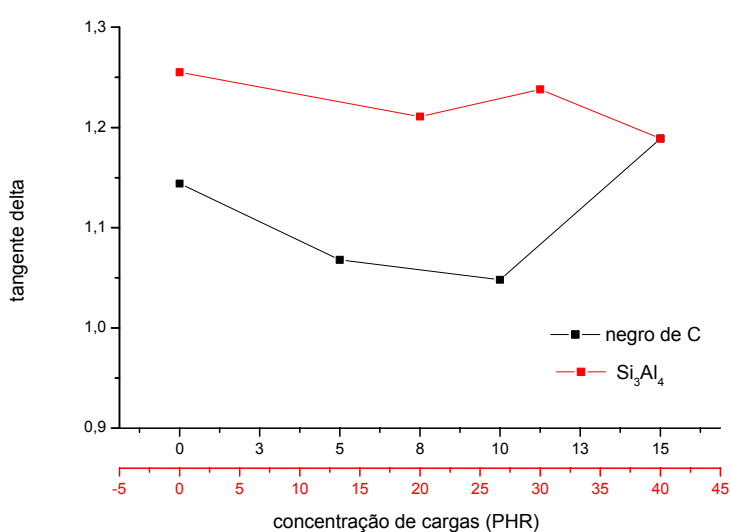


Figura 47: variação da tangente  $\delta$  com o aumento de cargas

Nas curvas descritas por tan delta (Figura 48 e Figura 49), nos dois ensaios iniciados a diferentes temperaturas (-120 °C e -150 °C), observa-se que, estes se comportam de modo diferenciado à baixas temperaturas. Para o ensaio iniciado em -150 °C, têm-se baixos valores para o amortecimento na temperatura de -110 °C, indicando o congelamento de algum modo vibracional. Ao passo que, no ensaio iniciado à -120°C este modo vibracional não foi congelado, isto é demonstrado pelo elevado valor de tan delta à -110°C. Esse efeito se refere ao congelamento da estrutura do polímero independente do tipo de carga.

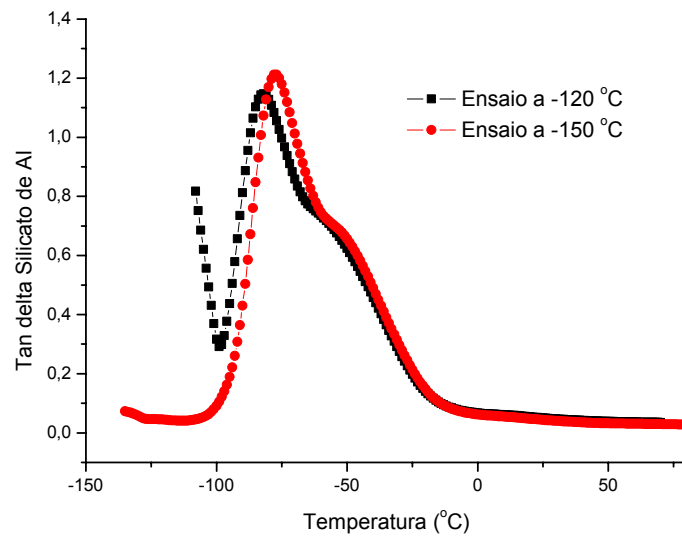


Figura 48: Variação da tangente delta amostra com 30 PHR de silicato de alumínio com a temperatura.

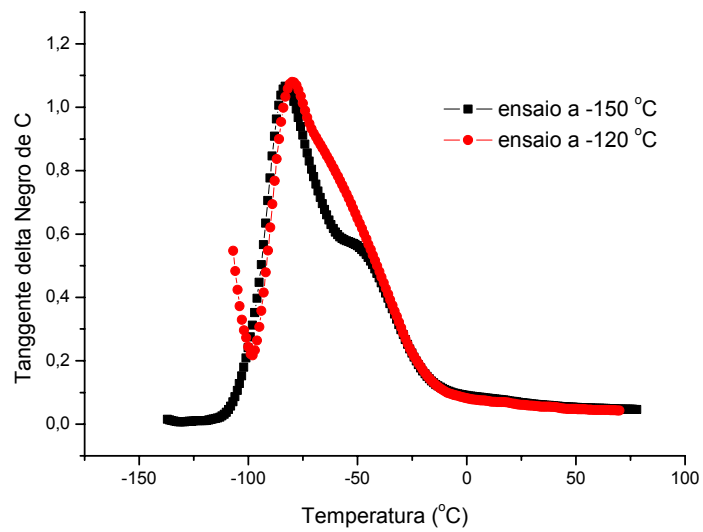


Figura 49: Variação da tangente delta da amostra com 10 PHR de negro de carbono com a temperatura.

## 6 CONCLUSÕES

Os elastômeros atualmente utilizados em equipamentos de proteção para manutenção de “linha viva”, foram desenvolvidos de acordo com a necessidade do setor elétrico, ou seja, os materiais disponíveis no mercado possuem as características mínimas necessárias para esse tipo de aplicação.

O conhecimento do processamento clássico da borracha natural associado às características necessárias para as ferramentas de proteção, permite estudar e atualizar estes materiais com novos componentes, tais como, cargas, aditivos, agentes de processo, entre outros, que são constantemente desenvolvidos pela indústria química. Portanto, o desenvolvimento dos materiais deve partir da deformulação de referências que apresentem bom desempenho, e de complementação com estudo do estado da arte.

As técnicas utilizadas para a caracterização destes materiais utilizam instrumentos cada vez mais eficientes, em precisão e resolução, que são capazes de avaliar a qualidade e, quantificar as composições químicas dos mesmos.

A avaliação da influência de cargas na composição dos materiais através da comparação dos parâmetros de caracterização das propriedades mecânicas deve ser reformulada para evidenciar a interação carga-elastômero, devido ao elevado percentual normalmente utilizado em elastômeros.

As características mecânicas dos elastômeros parecem ser fortemente influenciadas pela proporção volumétrica de seus componentes. A interpretação dos resultados obtidos deve levar em conta, o volume efetivo de elastômero no corpo-de-prova. Neste estudo observou-se que o material com carga de silicato segue a

influência do percentual utilizado na formulação. O material com negro de carbono devido a maior densidade da carga, ocupa menor volume no corpo de prova. Assim, uma avaliação dos parâmetros de caracterização convencionalmente utilizados pode não refletir a interação carga-elastômero como observado pelo ensaio do DMA. Portanto, uma revisão do cálculo destes parâmetros deve levar em consideração a fração volumétrica de cada componente no composto.

Os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos convencionais mostraram que, as amostras com silicato de alumínio ficaram mais rígidas, com redução da tensão e alongação na ruptura indicando baixa interação com o elastômero. Enquanto que, na série com negro de carbono o aumento da dureza foi menor, e o alongamento e módulo permaneceram praticamente estáveis, indicando maior interação entre carga e polímero. Por outro lado, a análise dinâmico-mecânica demonstrou que as amostras com silicato de alumínio apresentaram maior tangente delta ou maior amortecimento e maior módulo de elasticidade. Esse comportamento é contraditório ao da expectativa de que o material mais duro teria menor tempo de resposta.

## 7 PROPOSTAS FUTURAS

Avaliação do desempenho das formulações desenvolvidas quando submetidas à radiação ultravioleta e ozônio através do acompanhamento dos parâmetros elétricos, mecânicos e térmicos dos materiais

Envelhecimento com multiestressamento de amostras para verificar o sinergismo ou antagonismo dos mecanismos de degradação atuando em conjunto.

Definição e desenvolvimento de ensaios para definir os critérios de descarte das ferramentas para uso em linha viva.

Fornecimento de subsídios para elaboração de especificação e controle de materiais de linha viva.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Royo, Joaquín. 2ª ed. **Manual de Tecnologia del Caucho**. Madri, Consorcio Nacional de Industriales del Caucho.
- 2 Hofmann, W. **Rubber technology**, New York, Hanser Publishers, 1924.
- 3 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Luvas Isolantes de Borracha NBR 10622**.
- 4 Borracha Atual. Ano VI- nº 30, págs. 8 e 9, set/out 2000. Ed. **Borracha Atual Ltda**.
- 5 B. Ploenpit; P. Worapong. Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their blends: cure characteristics and crosslink distribution. **European Polymer Journal** 37 (2001) 417 – 427.
- 6 Blow, C M; Hepburn, C. **Rubber technology and Manufacture**, London, British Library Cataloguing in Publication Data, 1982.
- 7 Borracha Atual. Ano VII- nº 45, set/out 2003. Ed. **Borracha Atual Ltda**.
- 8 Borracha Atual. Ano VII- nº 33, mar/abr 2001. Ed. **Borracha Atual Ltda**.
- 9 Costa, H. M; Visconte, L. Y.; Nunes, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Ciência e Tecnologia de Polímeros**, vol. 13, nº 2, p. 125-129, 2003.
- <sup>10</sup> Modern plastics magazine. **Plastics Handbook**, New York: MacGraw-Hill, Inc., 1994, 237 p.
- <sup>11</sup> RABEK, J.F., **Photodegradation of polymers – Physical Characteristics and applications**. Springer-verlag, Berlin 1996. 212 p.
- 12 Mausser, R. F. **The Vanderbilt Latex Handbook**, 3rd edition, New York. R T. Vanderbilt, Inc company, 1987.
- 13 Costa, H. M., Visconte, L. L. Y., Nunes, R. C. R. Nunes, Furtado, R. G. F. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Ciência e Tecnologia** , vol. 13, nº 2, p. 125-129, 2003.
- 14 American society for testing and materials, **Test method for rubber property. Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter D 2084 – 95**.

- 15 Kowalsi, E. L. Oliveira, S. M.; Souza. G.P.; Tomioka, J; Rúvolo, A. Robert, R. **Dielectric Spectroscopy on natural rubber flatted with different temperature and time vulcanization.** 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, Japan, june1-5, 2003.
- 16 American society for testing and materials, **Practice for rubber chemicals – Determination of Infrared Absorption Characteristics** D 2704-94.
- 17 Cullity, B. D. **Elements of x-ray diffraction.** 2nd ed. Addison-Wesley Inc, 1978.
- 18 American society for testing and materials; **Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA)** D6370-99.
- 19 Murayama, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material.** Amsterdam: Elsevier, 1978.
- 20 Ward, I. M.; Hadley, D. W. **Mechanical properties of solid polymers.** England: John Wiley & Sons Ltd, 1993.
- 21 American society for testing and materials , **Standard Test Method for Storage Modulus Calibration of Dynamic Mechanical Analyzers** E2254-03.
- 22 American society for testing and materials, **Practice for Plastics: Dynamic mechanical. Properties: Determination and Report of Procedures** D4065-01.
- 23 American society for testing and materials, **Terminology: Plastics: Dynamic mechanical. Properties** D4092-01.
- 24 American society for testing and materials, **Standard Test Method for Plastics: Dynamic mechanical. Properties: In Tension** D5026-95a.
- 25 American society for testing and materials, **Standard Test Method for Temperature Calibration of Dynamic Mechanical Analyzers** E1867-01.
- 26 American society for testing and materials, **Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers – Tension** D 412-92.

- 27 Nielsen, L.; Landel, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. ed., New York: Marcel Dekker, 1984.
- 28 Callister, William D. Jr, **Materials Science and Engineering and Introduction**, 4a. edição, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1977.
- 29 American society for testing and materials, **Test method for rubber property – Durometer Hardness 2240 – 95**.
- 30 Markovic, M et alli. Characterization of elastomers compound by thernal analysis. **Thermochimica Acta** (1988) 87-95.
- 31 Martins, A. F. et al. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. **Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 3, p.147-152, 2002.
- 32 Martins, A. F. et al. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. **Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p.130-134, 2003.
- 33 Catálogo silicato. **Itatex Especialidades Minerais**. Ficha de Produto Itasil 2115. Documento FO-044
- 34 Catálogo Negro de Carbono. **Cabot Special Blacks**. Cabot Corporation.